

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL
MATERIAUX, MATIERES, MOLECULES EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2012

Optimisation et caractérisation des propriétés de transport
de nouveaux électrolytes céramiques pour pile à
combustible conductrice protonique et anionique dérivés de
 $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ (BIT02)

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences des matériaux
Spécialité : Physico-chimie du solide

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Angélique JARRY

Le 1^{er} octobre 2012, devant le jury ci-dessous

Président	M. Guy OUVRARD, professeur, IMN, Nantes
Rapporteurs	Mme. Rose-Noëlle VANNIER, professeur, UCCS, Lille M. Gilles TAILLADES, maître de conférences HDR, ICGM, Montpellier
Examineurs	M. Philippe KNAUTH, professeur, LCP-Marseille M. Werner PAULUS, professeur, ICGM, Montpellier M. Eric QUAREZ, chargé de recherche, IMN, Nantes M. Olivier JOUBERT, professeur, IMN, Nantes

Directeur de thèse : M. Olivier JOUBERT, professeur, IMN, Nantes

Co-encadrant : M. Eric QUAREZ, chargé de recherche, IMN, Nantes

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu le personnel de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel qui m'a permis de mener à bien ce projet et plus particulièrement son directeur, Monsieur Guy Ouvrard, Professeur à l'Université de Nantes, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury et m'a témoigné sa confiance en m'accueillant dans son laboratoire.

Je remercie également Gilles Taillades, chargé de recherche HDR à l'Université de Montpellier, et Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'Université de Lille, pour avoir accepté de juger mon travail aux cours de ces trois années en faisant partie de mon comité de suivi de thèse et en tenant le rôle de rapporteur. Merci pour leur intérêt porté à ce travail et pour leurs judicieuses remarques.

Je remercie également Philippe Knauth, Professeur à l'Université d'Aix en provence, pour avoir accepté d'être examinateur, pour ces remarques de qualité, sa bonne humeur et sa sympathie.

J'adresse également de vifs remerciements à mon premier mentor en cristallographie, Werner Paulus, Professeur à l'Université de Montpellier à présent, pour m'avoir transmis sa passion du métier, pour son humour et sa joie de vivre, pour ses conseils toujours pertinents et pour avoir accepté d'être examinateur.

Je remercie mon directeur de thèse Olivier Joubert, Professeur à l'Université de Nantes, et mon co-encadrant Eric Quarez, chargé de recherche à l'IMN, pour le financement de ce projet qu'ils m'ont confié, pour m'avoir fait bénéficier des équipements de l'équipe PAC et pour les corrections apportées à ce manuscrit.

Je souhaite tout particulièrement remercier mon chef d'équipe Dominique Guyomard, Directeur de recherche à l'IMN, pour sa disponibilité malgré ses nombreuses responsabilités, pour ses précieux conseils, sa patience et sa sagesse. Ma sincère reconnaissance pour avoir plus que fortement contribué à ce que je puisse enrichir mon expérience au sein du prestigieux Laboratoire National Lawrence Berkeley sous la direction de Robert Kosteki sur des batteries.

Je souhaite bien évidemment remercier Mayte Caldès, chargé de recherche à l'IMN, pour son enthousiasme, son dynamisme, sa gaieté, sa bienveillance, son soutien, son humour, ses conseils, son écoute, sa sympathie et pour m'avoir fait bénéficier de ses grandes compétences en chimie du solide.

Je souhaite aussi remercier Messaoud Benamira et Kostiantyn Kravchik, post-doc à l'IMN, pour leur patience, leur sagesse et leurs conseils scientifiques ou humains toujours justes et pour tous ces fous rires que nous avons eus.

Merci aussi à Mireille Richard, Jean le Bideau et Emmanuel Fritsch, chercheurs passionnés et passionnants, pour toutes ces discussions animées et vos recommandations perspicaces.

Ce travail est également le fruit d'une collaboration et j'aimerais en remercier tous ses intervenants sans pouvoir être exhaustive.

Je pense à Pierre-Emmanuel Petit, responsable de l'équipement diffraction des rayons-X à l'IMN, sans qui je n'aurais pu effectuer toutes ces expériences en température et qui m'a fait bénéficier de son savoir en matière de grands instruments et de cristallographie. Je pense également à Philippe Deniard, Directeur de recherche au CNRS, avec qui j'aurais aimé collaborer plus et qui m'a permis de suivre la formation diffraction perfectionnement pour appréhender la fonction de distribution de paires et ses subtilités.

Je pense à Mayte Caldès pour son aide plus que précieuse lors des caractérisations microstructurales par diffraction des électrons.

Je pense à Jean Marc Zanotti, responsable de Mibémol et bientôt de Fa Dièse au LLB, qui m'a inculqué les rudiments du QENS et qui a su garder sa bonne humeur malgré les soucis

techniques de la dernière expérience du run sur Mibémol. Merci pour m'avoir appris à utiliser QENSH, pour tes conseils et toutes ces riches discussions que nous avons eues.

Je pense également à Emanuelle Suard, co-responsable de D2B à l'ILL, et à Florence Porcher, co-responsable de 3T2 au LLB. Merci pour leur aide lors des expériences de diffraction de neutrons, leur sympathie et leurs petites astuces concernant l'utilisation de Fullprof.

Je pense à Nicolas Dupré, chargé de recherche à l'IMN, qui a effectué les expériences de RMN du proton ou du deutérium. Merci pour ta pédagogie, ton humour à toute épreuve et tes grandes trouvailles qui m'ont toujours fait beaucoup rire.

Je pense à Bernard Humbert, Professeur à l'université de Nantes, pour son aide concernant les expériences et l'interprétation des résultats de la spectroscopie infra-rouge.

Je pense à Patrick Judeinstein, Directeur de recherche à l'université d'Orsay, pour les expériences de RMN à champ de gradient pulsé.

Je pense à Jean-Yves Mevellec pour son aide concernant les expériences de diffusion Raman et ses conseils.

Un merci tout particulier à Khadija Hakouk, doctorante à l'IMN, qui m'a aidé pour les expériences UV mais qui a aussi, grâce à sa bonne humeur, son humour, son intelligence, sa gentillesse et sa douceur, contribué à rendre mon séjour à l'IMN plaisant.

En dehors de ce travail de thèse j'ai également eu la chance de pouvoir effectuer une mission complémentaire d'enseignement à Polytech Nantes. Je souhaite remercier Franck Tancret, Directeur du département Matériaux Polytech Nantes, pour m'avoir fait confiance et m'avoir confié la tâche d'encadrer les étudiants lors des TP Matériaux durant ces trois années. Je souhaite remercier Olivier Crosnier, Maître de conférence à l'université de Nantes, Michèle Carette, Maître de conférence à l'université de Nantes, Guy Louarn, Directeur adjoint de l'IMN, Martine Bleis, secrétaire du département matériaux, et le LGMPA dans son ensemble pour m'avoir aidé dans cette mission et pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer. Je souhaite remercier aussi Sylvie Harel, Maître de conférence à l'université de Nantes et

reponsable du master 2 Energies Nouvelles et Renouvelables, qui m'a permis d'encadrer des étudiants lors de micro-projets et Chris Ewels pour m'avoir encouragé à initier des lycéens lors de journées découvertes du milieu de la recherche. Je remercie également Brendan Goumon, stagiaire d'IUT de Saint Nazaire, pour son travail pendant ses trois mois de stage sur les nouveaux conducteurs protoniques.

Je remercie aussi Alain Lafond, directeur adjoint de l'école doctorale 3MPL, pour ses conseils, pour m'avoir initié au fonctionnement d'une telle structure et fait confiance en tant que représentante des étudiants au conseil de l'école doctorale 3MPL.

Je remercie également tout le personnel administratif et technique de l'IMN pour leur disponibilité et leur grande efficacité au cours de ces trois années plus particulièrement Marthine Heukem, Mauricette Chabot, Therese Hizembert, Guylaine Nicolas, Richard Baschera, Didou Hulbert, Catherine Rochas, Isabelle Barbin, Alain Bleteau, Virgile Leroux, Julie Bonneton, Franck Petit-gas et Jean François Berthelot.

Durant ces trois années, j'ai passé beaucoup de temps au sein de l'IMN et certains diront qu'au fil du temps, j'ai été amenée à voguer dans les différents couloirs et à communiquer profusément ce qui m'a permis de rencontrer un grand nombre de personnes fort intéressantes et qui resteront gravées dans ma mémoire de par leur sympathie, leur humour et leur sagacité. Je vous remercie pour votre présence et vos encouragements qui m'ont plus que grandement aidée à terminer ce projet. Vous m'excuserez mais pour ne pas écrire dix pages de remerciements je ne décrirai pas en détail pour chacun d'entre vous les raisons de ma reconnaissance. Je pense tout particulièrement, en dehors des personnes citées ci-dessus et ci-dessous, à Quentin Simon mais aussi à Luc Brohan, Marie-Paule Besland, Patrick Soudan, Philippe Léone, Agnès Granier, Bernard Lestriez, Xavier Rocquefelte, Catherine Deudon, Philippe Moreau, Henri Wilhelm, Karine Triballier, Gaël Donval, Driss Mazouzi, Yassine Oumellal, Mohamed Abdelnaby, Kevin Galliez, Hélène Terisse, Vincent Fernandez, Jonathan Hamon, Cédric Michelet, Khalid Ahmed, Magali Gauthier, Nathalie Delpuech, Manuella Cerbelaud, Laure Delaverne, Benoit Chavillon, Audrey Bouvrée, Aurélie Guyomard-Lack, Adèle Renaud, Rhallabi Ahmed, Frédéric Reisdorffer, Thierry Brousse, Pierre-Yves Jouan, Camille Douard, Christophe Cardianud, Frédéric Christien, Philippe Poizot et tant d'autres.

Je souhaite adresser de fortes pensées tout particulièrement à Nela Buchtova, Lénéac Madec, Pierre-Emmanuel Delannoy et Claudia Ramirez en vous souhaitant bonne chance pour votre soutenance qui arrive bientôt et en vous souhaitant le meilleur pour la suite. Une pensée aussi pour Léonard Thommy et notre petit génie Rémi Castaing, que votre générosité soit remerciée et vous porte chance. Je ne peux passer à côté de mon ancien voisin de bureau et d'étage, Nicolas Besnard, merci pour ta bonne humeur et tes sauvetages de dernière minute, bonne chance pour ta thèse. Et enfin mes encouragements vont à notre charmante bretonne naviguant entre Quimper et Nantes : Margaud Lecuyer. Merci pour ton aide et pour avoir partagé ces bons moments pendant les pauses déjeuners.

Je souhaite également remercier ma famille et mes amis qui me soutiennent depuis de très nombreuses années. Merci pour leur affection, leur honnêteté et leur humour qui m'ont bien souvent permis de prendre du recul et de rire de la plupart des situations. Votre soutien durant ces trois années aura été des plus précieux. Je pense plus particulièrement à toi Papa, Maman, Dominique et à toi David, Victor, Elise, Samuel, Maxim et Alex.

Merci à vous tous. Vous allez me manquer du côté de Berkeley. Au plaisir de vous revoir en France ou ailleurs.

Tables des matières

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Nouveaux électrolytes pour piles à combustible conductrices protoniques 4

I.1. Les piles à combustible : Généralités..... 5

I-1-1. Principe de fonctionnement..... 5

I-1-2. Les différentes piles 6

I-1-3. Le cahier des charges de la PCFC..... 7

I.2. L'électrolyte pour PCFC..... 9

I-2-1. Les mécanismes d'hydratation et de conduction protonique et anionique 9

I-2-2. Les principaux systèmes d'électrolytes pour PCFC 12

I-2-3. Approche pour combiner stabilité chimique et conductivité protonique élevée 21

I.3. Démarche scientifique pour sélectionner les meilleurs candidats..... 24

I-3-1. La synthèse..... 24

I-3-2. Identification de la phase 24

I-3-3. Caractérisation du phénomène d'hydratation 25

I-3-4. Affinement des paramètres de maille des phases anhydres et hydratées. 27

I-3-5. Le frittage 29

I-3-6. Détermination des niveaux de conductivité protonique et anionique 29

I-3-7. Diffusion des porteurs de charge protonique 33

I-3-8. Test de stabilité vis-à-vis de CO₂ 33

I-3-9. Caractérisation de la morphologie des grains et des pastilles 33

Chapitre 2 : Optimisation des propriétés de transport de nouvelles phases dérivées de

Baln_{0,8}Ti_{0,2}O_{2,6}..... 36

Introduction : Les phases Baln_{1-x-y}Ti_xM_yO_{2,6+δ} avec M = Ln, Sc, Zr, Ga, Y (0.2 ≤ x + y ≤ 0.8) 37

II.1 Zr → In, Ti : Les phases Baln_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2,5+(x+y)/2}..... 38

I-1-1. Introduction 38

I-1-2. Synthèse des phases Baln_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2,5+(x+y)/2} 38

I-1-3. Composés anhydres Baln_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2,5+(x+y)/2} et hydratés Baln_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2+x+y}(OH)_{1-x-y} (x+y≤0.5) 42

I-1-4. Réactivité chimique vis-à-vis de CO ₂	51
I-1-5. Conductivité ionique des phases BaIn _{1-x-y} Ti _x Zr _y O _{2.5+(x+y)/2-n} (OH) _{2n}	52
I-1-6. Conclusion sur les phases BaIn _{1-x-y} Ti _x Zr _y O _{2.5+(x+y)/2}	56
II.2. M → In: Les phases BaIn_{0.6}Ti_{0.2}M_{0.2}O_{2.6+δ} avec M = Ln (Ce→Lu), Ga, Y	57
I-2-1. Introduction	57
I-2-2. Synthèse	58
I-2-3. Composés anhydres BaIn _{0.6} Ti _{0.2} Ln _{0.2} O _{2.6} □ _{0.4} et hydratés BaIn _{0.6} Ti _{0.2} Ln _{0.2} O _{2.2} (OH) _{0.8}	58
I-2-4. Réactivité chimique vis-à-vis de CO ₂	65
I-2-5. Conductivité ionique des phases BaIn _{0.6} Ti _{0.2} Ln _{0.2} O _{2.6-n} (OH) _{2n}	67
I-2-6. Conclusion sur les phases BaIn _{0.6} Ti _{0.2} Ln _{0.2} O _{2.6+δ}	71
II.3. Sc → In : Les phases BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.6} avec (x ≤ 0.3)	72
I-3-1. Introduction	72
I-3-2. Synthèse	72
I-3-3. Composés anhydres BaIn _{0.8-x} Ti _{0.2} Sc _x O _{2.6} □ _{0.4} et hydratés BaIn _{0.8-x} Ti _{0.2} Sc _x O _{2.2} (OH) _{0.8} (x≤0.2)	73
I-3-4. Conductivité ionique des phases BaIn _{0.8-x} Ti _{0.2} Sc _x O _{2.2} (OH) _{2.6-n} (OH) _{2n}	79
I-3-5. Conclusion sur les phases BaIn _{0.8-x} Ti _{0.2} Sc _x O _{2.6}	80
II.4. Conclusion sur l'optimisation des phases	81

**Chapitre 3 : compréhension des mécanismes d'hydratation de BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.6-n}(OH)_{2n} :
détermination structurale et étude vibrationnelle des liaisons.....88**

III.1. Introduction	90
III.2. Détermination structurale de BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.6-n}(OH)_{2n} par diffraction des neutrons, des rayons-X et des électrons.....	92
III-2-1. Introduction	92
III-2-2. Etude de l'évolution du volume de maille lors de la déshydratation de BaIn _{0.6} Ti _{0.2} Yb _{0.2} O _{2.6-n} □ _{0.4-n} (OH) _{2n}	96
III-2-3. Etude de la structure atomique de BaIn _{0.6} Ti _{0.2} Yb _{0.2} O _{2.6} □ _{0.4} à température ambiante	97
III-2-4. Etude de la structure atomique de BaIn _{0.6} Ti _{0.2} Yb _{0.2} O _{2.6-n} □ _{0.4-n} (OD) _{2n} entre 400 et 600°C pour la phase sèche et partiellement hydratée	100
III-2-5. Etude de la structure atomique de BaIn _{0.6} Ti _{0.2} Yb _{0.2} O _{2.2} (OD) _{0.8} à basse température	103
III.3. Etude vibrationnelle des liaisons et de l'environnement des protons dans BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.6-n}(OH)_{2n} par des méthodes spectroscopiques	116

III-3-1. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	116
III-3-2. La spectroscopie de neutrons pour l'étude de la dynamique des protons	119
III-3-3. La spectroscopie d'infra rouge, Raman à l'ultraviolet	127
III.4. Conclusion de la détermination structurale et de l'étude vibrationnelle des liaisons dans BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.6-n}(OH)_{2n}.....	131
 Conclusion générale.....	132
 Références bibliographiques	138
 Annexes.....	144

Abréviations et symboles

$V_o^{\bullet\bullet}$	lacune d'oxygène (notation de kroger-vink)
O_o^x	oxygène du réseau (notation de kroger-vink)
OH_o^{\bullet}	groupement hydroxyle (notation de kroger-vink)
$p(H_2O)$	pression partielle d'eau
$\vec{k}_0 - \vec{k}_1$	transferts de moment noyau atome-neutron
θ	demi-angle de déviation du faisceau de rayons X ou de neutrons
λ	longueur d'onde
\square	Lacune en oxygène
δ	Variation de la stœchiométrie en oxygène
ΔG°	enthalpie libre standard d'hydratation
ΔH°	enthalpie standard d'hydratation
ΔS°	entropie standard de la réaction d'hydratation
ΔEN	différence d'électronégativité entre le site A et B de la pérovskite
ASR	Résistance spécifique de surface
ATG	Analyse thermogravimétrique
b-	longueur de diffusion de neutron par les atomes incohérente pour un spin de -1/2 en fm
b+	longueur de diffusion de neutron par les atomes cohérente pour un spin de +1/2 en fm
BCY	$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$
Bij	Facteur d'agitation thermique anisotropique des atomes
BIT02	$BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6}$

BITx	BaIn _{1-x} Ti _x O _{3-s}
C	Compacité relative en %
chi ²	Facteur d'accord lié au rapport au carré du profil pondéré sur le profil calculé $S^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$
D _H ⁺	coefficients de diffusion des protons
DRX	Diffraction des rayons X
E ₀ – E ₁	transferts d'énergie noyau atome-neutron
EIS	Spectroscopie d'impédance complexe
FTIR	Infra rouge à Transformée de Fourier
g(ω)	Densité d'états vibrationnels
IR	Rayon ionique
K	constante d'équilibre de la réaction d'hydratation
LAMOx	(La _{2-x} A _x)(Mo _{2-y} B _y)O ₉ avec A = Sr, Ba, K et B = Re, S, W, Cr, V
MAS	Rotation à l'angle magique
MEB	Microscopie électronique à balayage
n	nombre de porteurs de charge protonique
NC	Pas de conditions
Np	Nombre de pics
Ox	stœchiométrie en oxygène
PCFC	Pile à combustible conductrice protonique
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons
QENS	Diffusion des neutrons quasi-élastique
R	Constante universelle des gaz parfaits

RB	Facteur d'accord R bragg prenant en compte l'intensité intégrée observée des réflexions
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
S (Q, ω)	Facteur de structure dynamique
S.O.F	Taux d'occupation des sites cristallographiques
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide
t	facteur de Goldschmidt
T	Température
TEC	Coefficient d'expansion thermique
tH^+	nombre de transport protonique
U	Facteur d'agitation thermique isotropique des atomes
V	Volume de maille
YSZ	$Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$
σ^{coh}	Section efficace cohérente ($\sigma = 4\pi b^2$)
σH^+	conductivité protonique
σ^{inc}	Section efficace cohérente incohérente ($\sigma = 4\pi b^2$)
σO^{2-}	conductivité anionique
σT	conductivité totale
ω	Energie échangée noyau atome-neutron

Introduction générale

Le changement climatique induit par les émissions de gaz à effet de serre nécessite de diminuer l'utilisation des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) et de développer d'autres technologies de production d'énergie propres et économiques. La pile à combustible fonctionnant à partir de l'oxygène de l'air et d'un combustible tel que l'hydrogène offre une alternative intéressante pour la production d'électricité. Ne rejetant que de l'eau et permettant d'obtenir un courant continu avec un rendement de l'ordre de 65%, cette technologie pourrait être une des solutions énergétiques majeures de demain une fois les barrières technologiques et économiques franchies.

Parmi les différents types de piles à combustible, la technologie PCFC, avec son électrolyte céramique conducteur protonique et sa température d'utilisation de 400-600°C apparaît comme un parfait compromis entre les deux technologies de piles les plus connues (SOFC et PEMFC) puisqu'elle évite notamment la dilution du combustible H_2 et l'utilisation d'un catalyseur tel que le platine.

La présente étude se focalise dans un premier temps sur l'optimisation des propriétés de transport de ce qui constitue le cœur de la pile PCFC, à savoir l'électrolyte. Le problème majeur à ce jour reste l'amélioration de la conductivité protonique tout en conservant une bonne stabilité chimique vis-à-vis des impuretés présentes dans les gaz combustible ou comburant (principalement CO_2) aux températures de fonctionnement [1]. Ceci vient du fait que les matériaux les plus utilisés en tant que conducteurs protoniques sont des oxydes, lacunaires en oxygène, qui doivent présenter une forte basicité pour incorporer des protons par réaction avec la vapeur d'eau, les rendant ainsi sensibles aux gaz acides tels que CO_2 .

Depuis la découverte des premiers conducteurs protoniques dérivés de $SrCeO_3$ [2] dans les années 1980, de nombreux chercheurs ont substitué ce composé de type pérovskite avec des éléments moins basiques tels que Zr, Y, Ga ou Ln [1, 3-6] afin de stabiliser le matériau sous CO_2 . Les électrolytes pour PCFC les plus étudiés restent à ce jour les dérivés de pérovskite, $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ [3] et $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ [1], montrant un niveau de conductivité protonique élevé mais affichant respectivement une faible stabilité vis-à-vis de CO_2 et une température de frittage élevée.

Des dérivés de $\text{BaInO}_{2.5}$ ont également été considérés notamment dans les travaux antérieurs au sein de l'équipe de l'IMN sur les composés de type $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-s}$ (BITx) [7]. Au cours des thèses d'Arnaud Magrez (IMN 2005) et de Thibault Delahaye (IMN 2006), deux compositions principales sont apparues, BIT07 ($\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$) bon conducteur par ions O^{2-} stable à haute température sous H_2 et BIT02 ($\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}$) bon conducteur protonique mais moins stable que BIT07. Ce dernier servira de base de départ à cette thèse. Ce composé présente une structure de type pérovskite cubique désordonnée aux températures de fonctionnement et un bon niveau de conductivité protonique, équivalent à $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ à 400°C , accompagnée d'une stabilité chimique accrue [7]. Plus récemment, une étude sur l'influence de la substitution de In par Y, Sc, Ga, Lu, Ce ou Zr sur les propriétés de cette phase a été effectuée lors de la thèse de Samuel Noirault (IMN 2008) et a permis de mettre en place un protocole d'analyse systématique.

L'objectif de cette étude est dans un premier temps de comprendre comment par des critères simples nous pouvons prédire les propriétés de conductivité et de stabilité d'un matériau de type pérovskite lacunaire. Des nouvelles compositions dérivées de BIT02 ont été choisies en fonction des éléments substituants et des principaux facteurs susceptibles d'influer sur ses propriétés, à savoir le facteur de Goldschmidt, la basicité et la stœchiométrie en oxygène des compositions visées. Cette approche ainsi que le protocole d'analyse standard sont décrits dans le premier chapitre.

Les résultats de nos prédictions sont exposés dans le chapitre deux. Ainsi les propriétés de transport, telles que les niveaux de conductivité anionique et protonique, la réactivité avec l'eau, le dioxyde de carbone et l'évolution de la structure cristallographique lors de l'hydratation de trois familles de matériau, $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+\delta}$ ($x+y \leq 0.5$), $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Ho}, \text{Lu}$) et $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6}$ ($x \leq 0.3$) sont ainsi examinées selon le protocole défini dans le chapitre un.

Bien que les fortes corrélations entre les éléments substituants, la structure et les propriétés de transport dans ce type de matériaux soient déjà connues [1], une meilleure compréhension fondamentale est nécessaire pour augmenter les chances d'améliorer les performances de l'électrolyte. En effet, malgré de nombreuses études récentes sur le sujet [8-12], comme par exemple la modélisation des phénomènes de diffusion protonique dans

$\text{BaIn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{2.625}(\text{OH})_{0.75}$ lors de la thèse de Karsten Rasim (IMN 2011), des aspects déterminants sont encore incertains tels que la modification du réseau hôte de la pérovskite due à l'incorporation de protons, la réversibilité des modifications structurales induites, le nombre réel des espèces protoniques au sein de la structure et non en surface mais aussi la nature des espèces chimiques mises en jeu (OH^- ou H^+), leur localisation et leur dynamique aux températures de fonctionnement et bien sûr l'influence de tous ces paramètres sur les performances et la durée de vie des piles.

Dans le troisième chapitre nous chercherons donc à répondre à une partie de ces questions, par une caractérisation structurale fine en température lors du phénomène d'hydratation du meilleur candidat, $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$, découvert dans cette thèse. Une combinaison de diverses techniques expérimentales complémentaires permettant d'étudier en température la structure cristallographique statique ou dynamique du matériau à longue distance (diffraction des rayons-X et des neutrons, ATG, diffusion des neutrons) ou à un niveau local (RMN ^1H , spectroscopies infra-rouge, diffraction électronique) a été utilisée ici.

Chapitre 1 :

Nouveaux électrolytes pour piles à combustible conductrices protoniques

I.1. Les piles à combustible : Généralités

I-1-1. Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'un combustible (hydrogène ou hydrocarbures) et d'un comburant (oxygène) en énergie électrique grâce à des réactions d'oxydo-réduction prenant place aux électrodes. Ces électrodes sont séparées par un électrolyte permettant la diffusion des ions mobiles, principalement H^+ et/ou O^{2-} , mais stoppant les électrons, les forçant à circuler dans un circuit externe créant ainsi l'énergie électrique (Fig. 1).

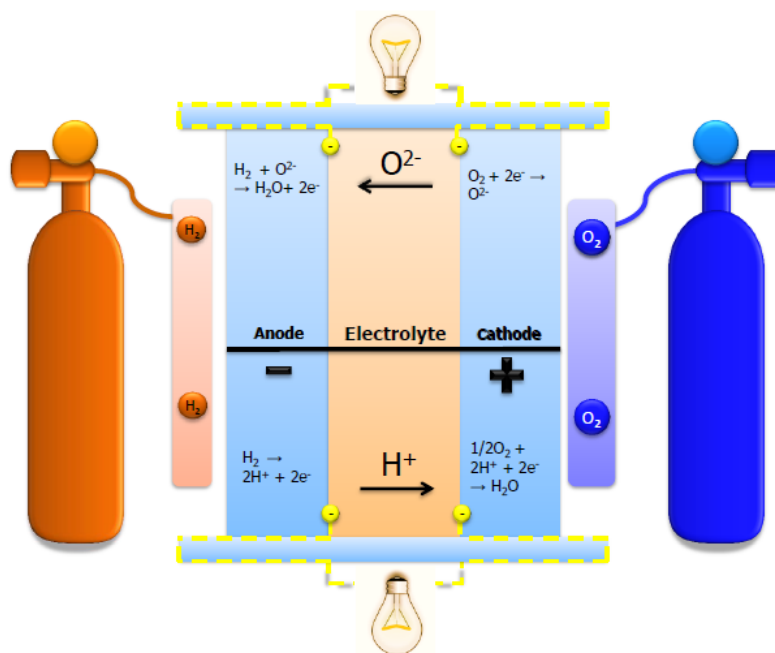


Figure 1 : Schéma d'une pile à combustible basée sur un électrolyte conducteur d'ions H^+ et O^{2-}

Ce système transportable et silencieux fonctionne en continu et la tension thermodynamique théorique à courant nul de la cellule anode/électrolyte/cathode est de 1.23 V. Sous courant, la tension à l'équilibre chute aux alentours de 0.7V, à cause des phénomènes de polarisation liés à la cinétique de réaction aux électrodes et à la chute ohmique à travers l'électrolyte. A ce point de fonctionnement, le rendement électrique est donc d'environ 50%, le reste étant dissipé en chaleur récupérable soit pour faire de l'électricité via une turbine (le rendement électrique augmente jusqu'à 85%) soit pour simplement faire de l'eau chaude (chaudière de cogénération). Ce système rejette aussi de l'eau, formée par recombinaison des

atomes d'oxygènes, des protons et des électrons. Il est par conséquent écologiquement propre. Néanmoins pour obtenir une puissance électrique suffisante des empilements de cellules élémentaires séparées par des interconnecteurs, plus communément appelés « stack », sont réalisés. Les assemblages en parallèle permettent d'augmenter la puissance totale et ceux en série la tension. Récemment une puissance de 1MW a été obtenue pour un assemblage de 12600 piles à membrane échangeuse de protons (PEM) de 10kW occupant la moitié d'un container de camion [13]. Le coût de 200 euros le MWh a été annoncé contre 50 euros pour l'électricité provenant du nucléaire actuellement [13].

I-1-2. Les différentes piles

Outre les piles PEM, les plus abouties aujourd'hui, et les SOFC, objet de nombreuses études, il existe différents types de piles présentées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1: Les principales piles à combustible selon les types d'électrolyte (11), d'ions mobiles (12), de combustibles (13), de température de fonctionnement (14), de rendement électrique (15), de maturité (16) et de domaine d'utilisation (17)

	AFC (Alkaline Fuel cell)	PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	PCFC (Protonic Conducting Fuel Cell)
Electrolyte	KOH	Polymère	H ₃ PO ₄	Carbonate de métaux alcalins	Céramique	Céramique
Ion mobile	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	Co ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺
Combustible	H ₂ /O ₂	H ₂ /O ₂	H ₂ /O ₂	H ₂ /O ₂	H ₂ /O ₂ ou CH ₄ /O ₂	H ₂ /O ₂
Température	60-90°C	60-100°C	200°C	650°C	600-1050°C	400-600°C
Rendement électrique	65%	60%	55%	55%	65%	65%
Maturité	Commercialisé	Commercialisé	Développement	Développement	Développement	Développement
Domaine	Portable et transport	Portable, transport, stationnaire	Transport, stationnaire	stationnaire	stationnaire	Transport, stationnaire

Les piles à oxydes solides SOFC et PCFC ont l'avantage d'être tout solide et de présenter des rendements électriques importants. Leur température de fonctionnement permet d'utiliser de l'hydrogène issu du reformage sans avoir à le purifier fortement. Le reformage est aussi possible in situ à cette température permettant ainsi l'utilisation directe d'hydrocarbures comme le gaz naturel. Elles nécessitent néanmoins l'utilisation d'interconnecteurs et de joints d'étanchéité adaptés aux hautes températures qui restent coûteux et présentent actuellement une mauvaise résistance au cyclage redox. A l'opposé, c'est-à-dire à basse température, on retrouve un autre type de PAC tout solide, les PEMFC fonctionnant grâce à la diffusion de l'ion hydrogène qui, du fait de sa taille très inférieure à l'anion oxygène, nécessite moins d'énergie pour migrer. L'eau se forme à la cathode, évitant ainsi la dilution du combustible. Les PEMFC possèdent une membrane polymère qui doit toujours être humidifiée, ne supportant pas une température supérieure à 200°C maximum. La basse température de fonctionnement permet un démarrage rapide mais induit une faible cinétique de réaction. Elles requièrent par conséquent l'utilisation d'un catalyseur. Actuellement le platine semble incontournable et, outre son coût important, est facilement empoisonné par le monoxyde de carbone contenu dans l'hydrogène issu d'un reformeur. La technologie PCFC, avec son électrolyte céramique conducteur protonique et sa température d'utilisation de 400-600°C apparaît donc comme le parfait compromis de ces deux technologies. En effet, cette gamme de température de fonctionnement, inférieure à celle des SOFC standards, permettrait d'allonger de manière très significative la durée de vie de la pile tout en évitant la dilution de l'hydrogène et les chutes de performances résultantes.

I-1-3. Le cahier des charges de la PCFC

I-1-3-1. Les électrodes

Pour respecter le cahier des charges d'un système pile à combustible de type PCFC les matériaux d'électrode doivent présenter une bonne compatibilité chimique et mécanique avec l'électrolyte d'où des coefficients de dilatation thermique similaires, le plus souvent faibles, de l'ordre de 10^{-5} K^{-1} . Une conductivité électronique supérieure à 100 S.cm^{-1} et une activité électrocatalytique élevée sont souhaitées. Il est essentiel aussi que les électrodes possèdent une inertie chimique vis-à-vis des autres composants et des gaz associée à une porosité suffisante pour permettre l'acheminement des gaz. La conductivité électronique du matériau de cathode étant généralement plus faible, l'épaisseur de la cathode doit être comprise entre 10 et 40 μm tandis

que du côté combustible, une épaisseur de 300 μm assure, en configuration anode support, la tenue mécanique du système. La production d'eau ayant lieu à la cathode, un composé conducteur mixte électronique et protonique est préférable à un conducteur mixte électronique anionique pour éviter une forte concentration d'eau à l'interface cathode-électrolyte et la délamination. De nombreuses études se focalisent actuellement sur la recherche de ces nouveaux matériaux MIEC conducteur mixte électronique et protonique. L'anode pose moins de problème, ce qui n'est pas le cas dans les SOFC, et est généralement constituée de nickel, très bon conducteur électronique, et d'un bon conducteur protonique, généralement le même matériau que l'électrolyte. La résistance spécifique de surface (ASR) permet de rendre compte de la cinétique des réactions chimiques. Elle doit être la plus faible possible ($< 0.15 \Omega \text{ cm}^2$) pour éviter les surtensions et permettre des performances raisonnables.

I-1-3-2. L'électrolyte

Les matériaux d'électrode ne sont pas l'objet de cette étude qui se focalise sur l'optimisation des propriétés de ce qui constitue le cœur de la pile PCFC, à savoir l'électrolyte. L'électrolyte doit ainsi présenter un bon niveau de conductivité protonique dans une gamme de température comprise entre 400 et 600°C supérieure à $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ et idéalement avoisinant $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Dans la gamme de température au-delà de 600°C, les SOFC présentent déjà des performances tout à fait acceptables pour l'application pile à combustible. Contrairement aux électrodes, l'électrolyte doit être un isolant électronique pour éviter tout court-circuit. Il doit être stable à la fois sous atmosphère réductrice et oxydante, c'est à dire présenter une stabilité élevée dans une gamme de pressions partielles d'oxygène importante (10^{-20} à 10^{-1} atm). Il doit également montrer une bonne compatibilité chimique et mécanique avec les électrodes, et pouvoir être facilement assemblé sous forme de couche mince (afin de minimiser les pertes ohmiques) et se densifier à relativement basse température ($< 1400^\circ\text{C}$) pour limiter les coûts de fabrication de la pile provenant pour les deux tiers des traitements thermiques.

I-1-3-3. Résumé du cahier des charges de la PCFC

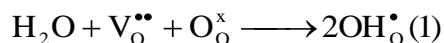
Tableau 2 : les caractéristiques idéales d'une PCFC entre 400 et 600°C pour chaque constituant de pile

Constituants	Electrolyte	Anode	Cathode
Conductivité protonique	$> 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	Préférable	Préférable
Conductivité électronique	Nulle	$>10-100 \text{ S cm}^{-1}$	$>100 \text{ S cm}^{-1}$
Résistance Spécifique de Surface (ASR)	$< 0.15 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$	$< 0.15 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$	$< 0.3 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$
Activité catalytique	-	Elevée	Elevée
Stabilité chimique (atm)	$10^{-20} < \text{PO}_2 < 10^{-1}$	10^{-20}	10^{-1}
Microstructure	Dense (C > 95%)	Poreuse	Poreuse
Epaisseur (μm)	~ 10	~ 300	~ 30
Coefficient d'expansion thermique (K)	Similaires à $\pm 20\%$ et habituellement $\sim 10^{-5}$		

I.2. L'électrolyte pour PCFC

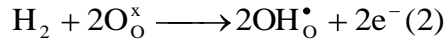
I-2-1. Les mécanismes d'hydratation et de conduction protonique et anionique

Pour qu'un oxyde puisse incorporer des protons au sein de sa structure il doit posséder soit des lacunes en oxygène soit un élément susceptible de se réduire. Dans le premier cas, une molécule d'eau réagit avec une lacune du matériau et un oxygène du réseau pour former 2 groupements hydroxyle selon la réaction suivante :

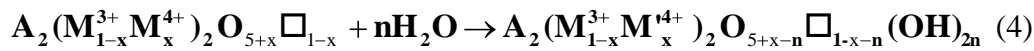
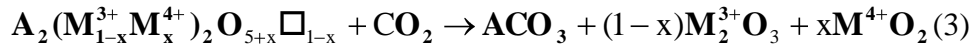


Où $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$: lacune d'oxygène, O_O^x un oxygène du réseau et $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ un groupement hydroxyle selon la notation de Kröger-Vink.

Dans le 2^{ème} cas, une molécule d'hydrogène réagit avec deux oxygènes du réseau pour former aussi deux groupements hydroxyles selon la réaction suivante :



Cependant cette réaction implique la réduction d'un élément par les électrons ce qui amènerait de la conductivité électronique. Seule la réaction (1) sera donc considérée. Dans ce cas il faut que l'oxyde présente une basicité importante pour réagir avec l'eau mais suffisamment faible pour éviter la réaction avec des gaz acides. La basicité est reliée aux électronégativités des éléments, plus celles-ci sont faibles, plus les oxygènes et les lacunes de la structure seront susceptibles de réagir avec l'eau. Cette réaction exothermique est favorisée thermodynamiquement à basse température, jusqu'à 400 ou 700°C, selon la composition du matériau. Une trop haute basicité implique une potentielle réactivité avec des gaz tels que CO₂ pour former des carbonates ce qui nuit aux performances de l'électrolyte [14]. Cette réaction (3) a une cinétique lente aux basses températures mais au-delà de 500°C elle entre en compétition avec l'hydratation (4).



Le mécanisme de conduction protonique est encore aujourd'hui sujet à controverse [10],[15, 16]. Les protons ayant un faible rayon ionique et un fort pouvoir polarisant forment des liaisons covalentes avec leur environnement, notamment avec l'oxygène. Les deux principaux mécanismes connus à ce jour sont le mécanisme véhiculaire et celui de Grothuss (Fig. 2)[17]. Le premier considère que le proton reste lié à un oxygène étant lui-même mobile, le proton se déplace ainsi dans la structure via un « véhicule », par groupement hydroxyle.

Le mécanisme de Grothuss, le plus commun pour les oxydes solides, considère que le proton est libre et se déplace par saut d'un oxygène à un autre après une réorientation rapide du groupement hydroxyle et rupture préalable des liaisons hydrogènes. Les ions oxygène sont eux aussi mobiles dans ces structures et se déplacent via les lacunes.

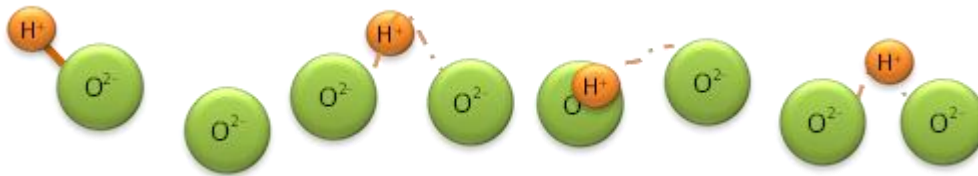


Figure 2 : mécanisme de Grothuss

Pour assurer un niveau de conductivité élevé, les protons doivent être en nombre suffisant mais aussi posséder une mobilité importante. Une compétition entre ces deux aspects existe en température : plus la température augmente et plus la mobilité s'accroît selon une loi d'Arrhenius $\mu = \mu_0 \exp \frac{-Ea}{KT}$. Le nombre de porteurs de charge protonique (n) quant à lui diminue quand la température augmente (Fig. 3a). La conductivité protonique passe donc par un maximum correspondant à la température où la réaction (1) devient thermodynamiquement non favorable. L'oxyde se déshydrate générant des lacunes d'oxygène qui sont à cette température très mobiles. Ainsi au-delà de cette température, la conductivité totale devient progressivement majoritairement anionique ($tH^+ < 0.5$). On cherche donc à stabiliser les protons aux plus hautes températures pour que le nombre de transport protonique reste élevé à la plus haute température possible. A basse température et jusqu'aux températures intermédiaires, aux alentours de 400°C, la conductivité protonique est donc prédominante tandis qu'aux plus hautes températures vers 600°C la conductivité anionique prédomine (Fig. 3b).

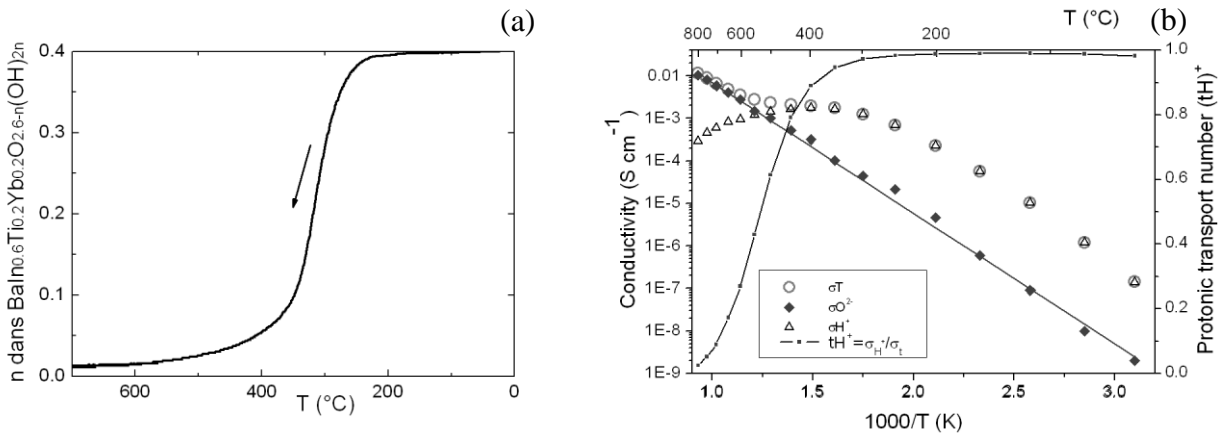


Figure 3 : Evolution en température du nombre de protons (n), de la conductivité protonique (σH^+), de la conductivité anionique (σO^{2-}), de la conductivité totale (σT) et du nombre de transport protonique (tH^+) dans un électrolyte standard

Les phénomènes liés à la conductivité protonique impliquent aussi l'hydratation et sont relativement complexes et il est difficile de déterminer sans ambiguïté la contribution de chacune des espèces et leur chemin de diffusion à travers le matériau. Une étude fondamentale des mécanismes de conduction est nécessaire pour mieux appréhender les différents phénomènes mis en œuvre et espérer améliorer les niveaux de conductivité. Dans la thématique piles à

combustible de l'IMN une étude a déjà été réalisée sur la modélisation des chemins de diffusion protonique (thèse de K. RASIM, 2011) et nous souhaitons au cours de cette thèse, améliorer nos connaissances dans les mécanismes d'hydratation tout en optimisant les propriétés de conductivité et de stabilité des matériaux.

I-2-2. Les principaux systèmes d'électrolytes pour PCFC

Compte tenu du cahier des charges d'un électrolyte pour PCFC de nombreux matériaux ont été envisagés avec plus ou moins de réussite et le paragraphe suivant se limitera à la description des principaux candidats. La conductivité étant notamment dépendante de la présence de lacunes en oxygène, les matériaux doivent par conséquent cristalliser dans des systèmes les accommodants. Les deux catégories les plus étudiées adoptent une structure de type fluorine ou de type pérovskite.

I-2-2-1. Les composés de types fluorine et autres phases

De nombreux électrolytes très bon conducteurs par ions O^{2-} présentent la structure de type fluorine telle que YSZ ($Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$) ou les phases dérivées de CeO_2 par substitution du Cerium par du gadolinium (GDC ou CGO) ou par du samarium (SDC). Mais celles-ci affichent un niveau de conductivité protonique beaucoup trop faible pour être considérées comme des candidats potentiels [18, 19].

Les pyrochlores $A_2B_2O_7$ dérivés de la structure de type fluorine et plus particulièrement $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ et $Gd_{2-y}Ln_yZr_2O_7$ avec $Ln = Sm, Nd$ et La et $La_{1.95}Ca_{0.05}Zr_2O_{7-s}$ sont moins bons conducteurs anioniques que les précédents mais présentent des niveaux de conductivité protonique intéressants qui restent cependant bien en deçà du cahier des charges [19].

Les orthophosphates, orthoniobates ou orthotantalates de formules ABO_4 avec ($A = La, Nd, Sm, Gd, Er$) ont connu un certain engouement compte tenu de leur stabilité thermique et chimique accrue et ce malgré un faible niveau de conductivité protonique ($<10^{-3} S cm^{-1}$ à $600^\circ C$) [20].

Le tungstate de lanthane $La_{5.7}WO_{12.8}$ possède également des propriétés intéressantes avec une conductivité protonique de l'ordre de $10^{-3} S cm^{-1}$ à $600^\circ C$ et demande à être étudié plus en détail [21].

I-2-2-2. Les composés dérivés de la structure pérovskite

Les composés de type pérovskite du fait de leur grande flexibilité structurale, de leur tolérance vis-à-vis des lacunes en oxygène accompagnée de leur très bonne stabilité thermique et chimique et de leur capacité à conduire les ions sont des matériaux de choix en tant que conducteurs protoniques et ont beaucoup attiré l'attention des chercheurs [22-24]. Les possibilités sont quasiment infinies tant la structure peut accommoder différentes tailles et stœchiométrie de cations.

La formule générale est ABO_3 , où les sites A sont principalement occupés par des alcalino-terreux tels que Ba, Sr et Ca ou une terre rare comme La et les sites B par des éléments tétravalents comme Ce, Zr ou Ti. La pérovskite idéale cubique est constituée d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres BO_6 connectés par les sommets où le cation A est en coordination 12 d'oxygène.

Les pérovskites s'écartent néanmoins fréquemment de cette structure cubique idéale et Goldschmidt a défini un facteur de tolérance (t) relié aux rayons ioniques des cations et de l'oxygène pour prédire la symétrie et la stabilité potentielle d'un composé (Fig. 4).

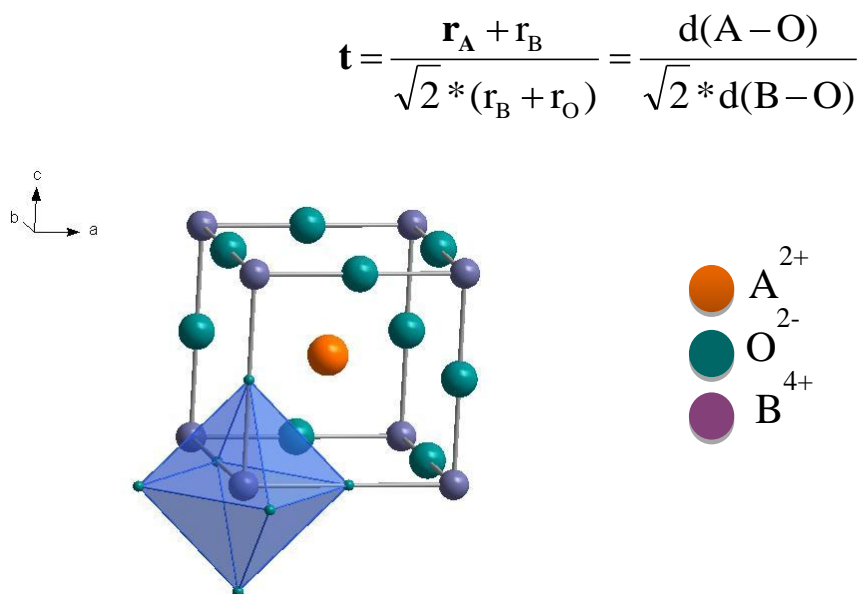


Figure 4 : Structure de type pérovskite idéale ABO_3 cristallisant dans le groupe d'espace $Pm-3m$ avec $a = 4-5 \text{ \AA}$

Des composés stables cristallisant dans les systèmes cubique, quadratique, rhomboédrique hexagonal ou orthorhombique peuvent être obtenus. La symétrie cubique est observée pour des valeurs de t proche de 1 alors que la symétrie orthorhombique pour des valeurs inférieures à 0.9.

Par ailleurs en diminuant le degré d'oxydation moyen sur le site B, en substituant un élément tétravalent par un trivalent par exemple, on peut réduire le nombre de ligands en oxygène et/ou introduire des lacunes désordonnées favorisant ainsi l'apparition d'une conductivité anionique (et éventuellement protonique si le matériau réagit avec la vapeur d'eau). Pour des taux de lacunes importants un ordre peut s'instaurer. Ainsi lorsque le nombre de lacunes est équivalent à 1/6 en oxygène, on est en présence du composé de type Brownmillerite $A_2B_2O_5$ possédant une structure ordonnée de type orthorhombique avec selon l'axe d'empilement, un enchaînement de plans d'octaèdres BO_6 et de plans contenant des feuilletts de tétraèdres BO_4 (Fig. 5).

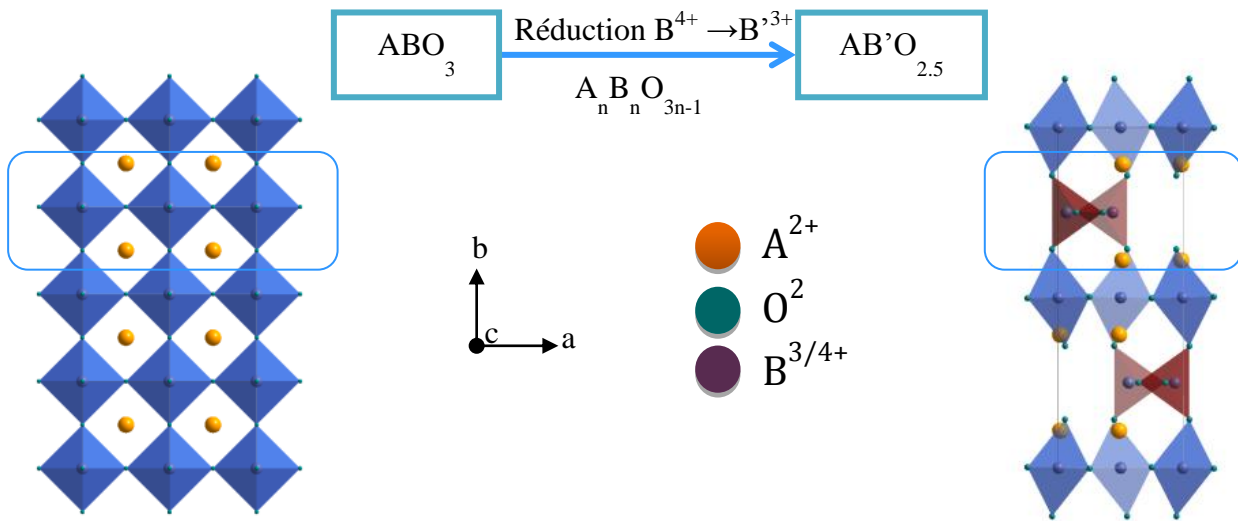


Figure 5 : De la pérovskite cubique à la brownmillerite orthorhombique.

La mise en ordre des lacunes ne favorisant pas la conduction ionique [25] les stœchiométries en oxygène seront choisies en conséquence pour permettre la présence de lacunes en oxygène désordonnées. La figure 6 illustre les relations structurales en fonction du taux d'oxygène entre les différentes phases selon un feuillet potentiellement lacunaire en oxygène. La pérovskite, les phases intermédiaires potentielles telles que $SrCoO_{2.75}$ [26] ainsi que la

Brownmillerite sont représentées. Dans le cas de cette dernière une mise en ordre des lacunes selon la direction $[110]$ de la pérovskite cubique est observée, formant ainsi des canaux.

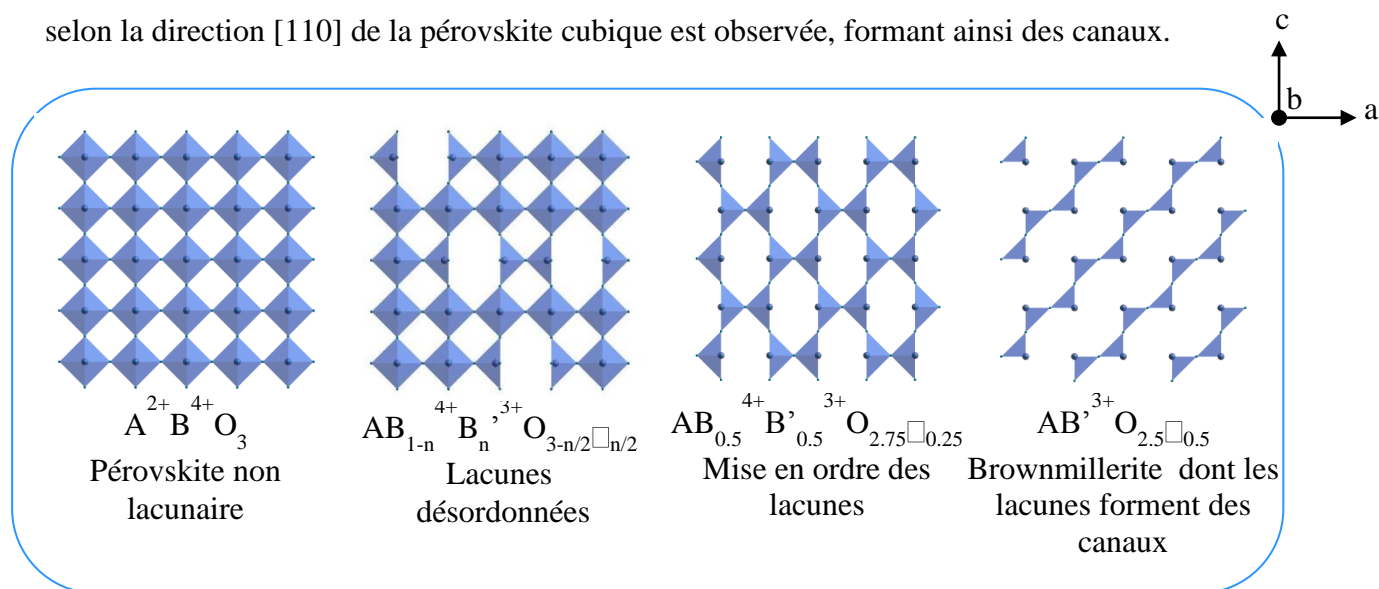


Figure 6 : Représentation des modèles structuraux entre la Pérovskite et la Brownmillerite en fonction du taux de lacunes d'oxygène.

Depuis la découverte des premiers conducteurs protoniques dérivés de la pérovskite $SrCeO_3$ en 1981 par Iwahara [2], de nombreux chercheurs ont tenté d'améliorer les propriétés des électrolytes par des substitutions cationiques, notamment en essayant d'augmenter la conductivité protonique tout en conservant une bonne stabilité chimique vis-à-vis des combustibles (O_2 , H_2 , CO_2) aux températures de fonctionnement des piles à combustible [1]. Les éléments substituants principaux sur le site A sont Ba [27-29], La, [30-32], Sr [33-36] et sur le site B Ce [3, 37-39], Zr [22, 40-42], Y [40, 43-45], In [1, 46, 47], Yb [5, 6, 48-50], Ga [31, 47, 51], Sc [50, 52, 53], Nd [54, 55], Gd [48, 55, 56], Sm [54], Sn [57-59] (cf tableau 3). A ce jour, les électrolytes pour PCFC de référence sont les pérovskites $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ [3] et $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ [1] affichant des conductivités protoniques élevées mais présentant respectivement une faible stabilité vis-à-vis du CO_2 et une température de frittage élevée accompagnée d'une résistance très importante aux joints de grains. A l'IMN, un composé prometteur dérivé de la Brownmillerite $Ba_2In_2O_5$ [60], $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6}$ a été étudié pour sa conductivité protonique élevée [61] et servira de base à ce travail de thèse.

Pour essayer de déterminer les éléments substituants permettant d'améliorer les propriétés de l'électrolyte $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}$, une étude bibliographique rassemblant les niveaux de conductivité des dérivés de pérovskite conducteurs protoniques en fonction des éléments substituants et de leur stœchiométrie respective a été effectuée (Tableau 3). A partir du rayon ionique et de l'électronégativité de chaque élément, la différence d'électronégativité entre le site A et B de la pérovskite (ΔEN) et le facteur de Goldschmidt (t) pour chaque composé ont été calculés (Fig.7 et Tableau 3).

Bien qu'il soit délicat de comparer directement les valeurs de conductivité des électrolytes puisque les compacités et les conditions de mesures sont parfois différentes, des tendances se sont dégagées et ont confirmé l'influence très forte de la nature des éléments substituants, de la stœchiométrie en oxygène, du facteur de Goldschmidt et de la basicité illustrée par ΔEN sur le niveau de conductivité protonique des composés (Tableau 3 et figures 8 et 9).

Ainsi la substitution du baryum par du lanthane entraîne une diminution de la basicité et du nombre de lacunes et donc de la conductivité (Fig. 8) mais engendre une meilleure stabilité chimique [19]. Les composés contenant un taux élevé de zirconium ou de titane sont plus stables vis-à-vis de CO_2 que les cérates mais présentent des conductivités plus faibles [1]. Les substitutions sur le site B par des éléments possédant des petits rayons ioniques voisins tels que In par Y, Ln (Sm→Lu), Sc ou Zr favorisent également un bon niveau de conductivité protonique en évitant la création de distorsions cristallographiques importantes. Par ailleurs de faibles taux de substitution peuvent suffire à améliorer de manière très significative la conductivité même si le plus souvent un nombre trop important d'éléments différents produit l'effet inverse.

A noter que $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, possédant un très haut niveau de conductivité, présente une basicité élevée due aux électronégativités faibles du cérium et de l'yttrium mais peu de lacunes en oxygène et cristallise dans le système orthorhombique. La basicité, la stœchiométrie en oxygène et le facteur de Goldschmidt affectent grandement les propriétés de l'électrolyte et même si une combinaison adéquate des trois est nécessaire (Fig. 9), le facteur chimique (c'est à dire la basicité) semble être celui qui a le plus d'influence sur la conductivité. Un équilibre doit cependant être trouvé, le problème majeur actuel étant d'avoir un composé qui possède à la fois les niveaux de conductivité et la stabilité recherchés, l'amélioration de l'un se faisant souvent au détriment de l'autre [25, 62, 63]. Le choix des éléments substituants et de leur stœchiométrie est

donc de première importance puisque ce sont ceux-ci qui vont déterminer les propriétés finales du composé.

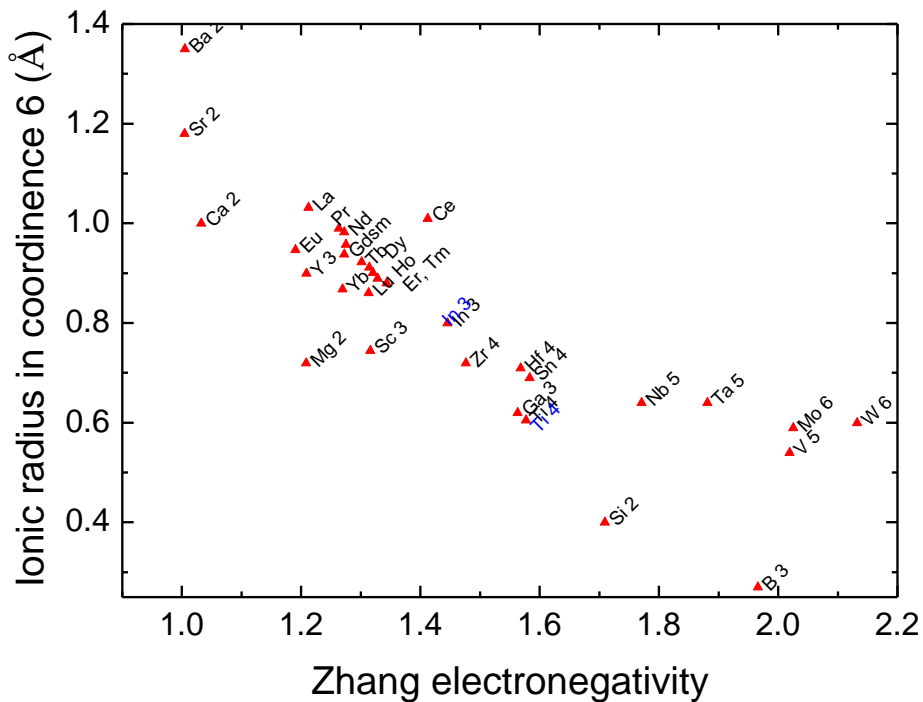


Figure 7: Caractéristiques des éléments susceptibles d'être présents dans les composés conducteurs protoniques : Rayon ionique (Shannon) en coordination 6 en fonction de leur électronégativité (Zhang) et indication sur le degré d'oxydation.

Tableau 3 : Niveaux de conductivités à 700°C et à 400°C expérimentales de conducteurs protoniques de structure pérovskite ou dérivée. Le facteur de Goldschmidt (t), la stœchiométrie en oxygène (O_x) et la différence d'électronégativité entre le site A et B (ΔEN) des composés sont également indiqués.

Composition	t	O_x	ΔEN	σ à 700°C S cm ⁻¹	σ à 400°C S cm ⁻¹	Référence
BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} • 0.05	0.891	2.950	0.387	1.60 10 ⁻²	2.00 10 ⁻³	[1]
BaCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{2.95} • 0.05	0.892	2.950	0.393	1.60 10 ⁻²	2.50 10 ⁻⁴	[48]
BaCe_{0.85}Gd_{0.15}O_{2.925} • 0.0725	0.891	2.925	0.386	2.50 10 ⁻³	2.50 10 ⁻⁴	[48]
BaCe_{0.85}Nd_{0.15}O_{2.925} • 0.0725	0.888	2.925	0.386	1.50 10 ⁻²	2.50 10 ⁻³	[48]
BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{2.95} • 0.05	0.902	2.950	0.393	1.50 10 ⁻²		[42]
SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{2.95} • 0.05	0.841	2.950	0.394	2.0 10 ⁻³		[64]
BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} • 0.05	1.002	2.950	0.444	2.50 10 ⁻³	2.50 10 ⁻⁴	[42]
BaZr_{0.9}Sc_{0.1}O_{2.95} • 0.05	1.010	2.950	0.455	5.40 10 ⁻⁴	1.00 10 ⁻⁴	[65]
BaZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{2.95} • 0.05	1.004	2.950	0.450	4.40 10 ⁻⁴	4.20 10 ⁻⁵	[66]
Ba_{0.9}La_{0.1}InO_{2.55} • 0.45	0.969	2.550	0.419	5.69 10 ⁻³	2.29 10 ⁻⁴	[32]
Ba_{0.8}La_{0.2}InO_{2.60} • 0.40	0.964	2.600	0.399	4.96 10 ⁻³	1.79 10 ⁻⁴	[32]
Ba_{0.6}La_{0.4}InO_{2.70} • 0.30	0.954	2.700	0.357	1.26 10 ⁻²	2.79 10 ⁻⁵	[32]
La_{0.9}Sr_{0.1}InO_{2.95} • 0.05	0.924	2.950	0.254	4.11 10 ⁻³	1.37 10 ⁻⁴	[67]
La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95} • 0.05	0.948	2.950	0.125	1.03 10 ⁻²	5.47 10 ⁻⁴	[68]
La_{0.9}Sr_{0.1}LuO_{2.95} • 0.05	0.898	2.950	0.122	1.43 10 ⁻³	8.47 10 ⁻⁴	[67]
Ba_{0.7}Sr_{0.1}La_{0.2}InO_{2.60} • 0.40	0.958	2.600	0.399	3.90 10 ⁻³		[69]
Ba_{0.5}Sr_{0.2}La_{0.3}InO_{2.65} • 0.35	0.948	2.650	0.378	9.00 10 ⁻³		[69]
BaInO_{2.50} • 0.50	0.974	2.500	0.440	2.00 10 ⁻⁴	1.00 10 ⁻⁵	[24]
BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.60} • 0.40	0.991	2.600	0.466	2.04 10 ⁻³	1.40 10 ⁻³	[61]
BaIn_{0.7}Ti_{0.3}O_{2.65} • 0.35	1.001	2.650	0.480	2.17 10 ⁻³	4.06 10 ⁻⁴	[70]
BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85} • 0.15	1.040	2.850	0.532	4.35 10 ⁻³	4.15 10 ⁻⁵	[70]
BaIn_{0.7}Sc_{0.3}O_{2.50} • 0.50	0.981	2.500	0.401	1.52 10 ⁻²	4.23 10 ⁻³	[52]
BaIn_{0.7}Y_{0.3}O_{2.50} • 0.50	0.960	2.500	0.369	7.52 10 ⁻³	1.30 10 ⁻³	[52]
BaIn_{0.7}Lu_{0.3}O_{2.50} • 0.50	0.965	2.500	0.400	1.49 10 ⁻³	1.72 10 ⁻⁴	[71]
BaIn_{0.75}Sc_{0.25}O_{2.50} • 0.50	0.980	2.500	0.408	1.58 10 ⁻²	1.58 10 ⁻³	[52]
BaIn_{0.75}Ga_{0.25}O_{2.50} • 0.50	0.994	2.500	0.470	3.09 10 ⁻³	1.67 10 ⁻⁴	[71]
BaIn_{0.75}Y_{0.25}O_{2.50} • 0.50	0.962	2.500	0.381	1.09 10 ⁻²	1.19 10 ⁻³	[52]
BaIn_{0.75}Lu_{0.25}O_{2.50} • 0.50	0.967	2.500	0.407	3.13 10 ⁻³	3.88 10 ⁻⁴	[71]
BaIn_{0.75}Yb_{0.25}O_{2.50} • 0.50	0.966	2.500	0.396	2.95 10 ⁻³	1.56 10 ⁻⁵	[71]
BaIn_{0.8}Y_{0.2}O_{2.50} • 0.50	0.965	2.500	0.393	1.18 10 ⁻²	1.16 10 ⁻⁴	[52]
BaIn_{0.8}Lu_{0.2}O_{2.50} • 0.50	0.968	2.500	0.414	1.67 10 ⁻³	1.39 10 ⁻⁴	[71]
BaIn_{0.85}Sc_{0.15}O_{2.50} • 0.50	0.977	2.500	0.421	1.58 10 ⁻²	1.46 10 ⁻⁴	[52]
BaIn_{0.85}Y_{0.15}O_{2.50} • 0.50	0.967	2.500	0.405	1.44 10 ⁻³	9.56 10 ⁻⁵	[52]
BaIn_{0.9}Zr_{0.1}O_{2.55} • 0.45	0.977	2.550	0.443	1.62 10 ⁻²	5.06 10 ⁻⁴	[72]
BaIn_{0.6}Zr_{0.4}O_{2.70} • 0.30	0.988	2.700	0.452	2.56 10 ⁻³	1.47 10 ⁻⁴	[71]
BaIn_{0.65}Sc_{0.35}O_{2.50} • 0.50	0.982	2.500	0.395	1.37 10 ⁻²	5.60 10 ⁻³	[52]
BaIn_{0.5}Sn_{0.5}O_{2.875} • 0.15	0.999	2.750	0.509	2.50 10 ⁻³	2.50 10 ⁻⁴	[73]
Ba_{0.8}La_{0.2}In_{0.7}Y_{0.3}O_{2.60} • 0.40	0.950	2.600	0.328	4.81 10 ⁻³	6.58 10 ⁻⁵	[71]
Ba_{0.7}La_{0.3}In_{0.7}Sc_{0.3}O_{2.65} • 0.35	0.966	2.650	0.339	4.41 10 ⁻³	2.96 10 ⁻⁵	[71]

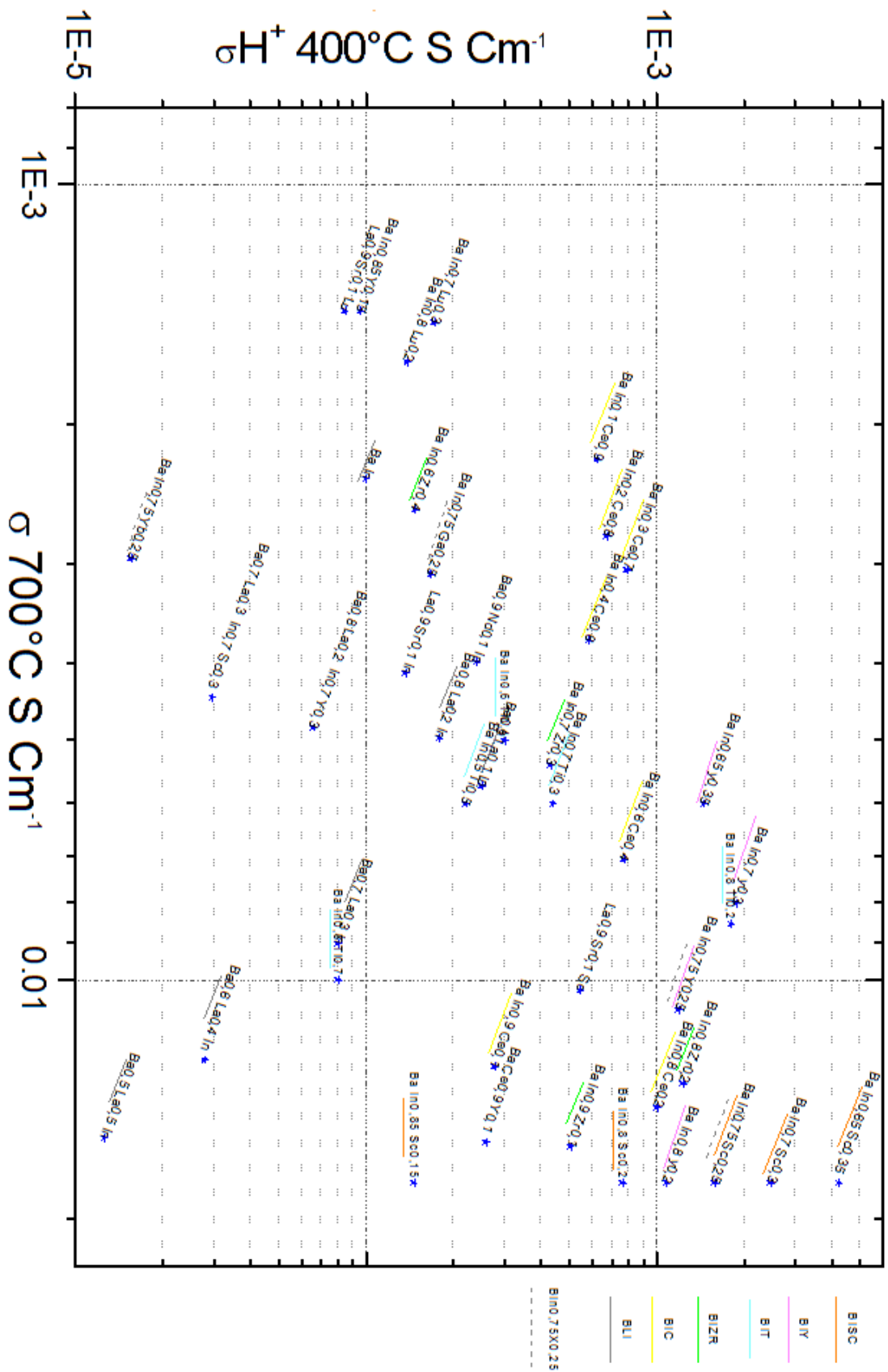


Figure 8 : Conductivité à $400^\circ C$ en fonction de celle à $700^\circ C$ pour les dérivés d'indates de baryum

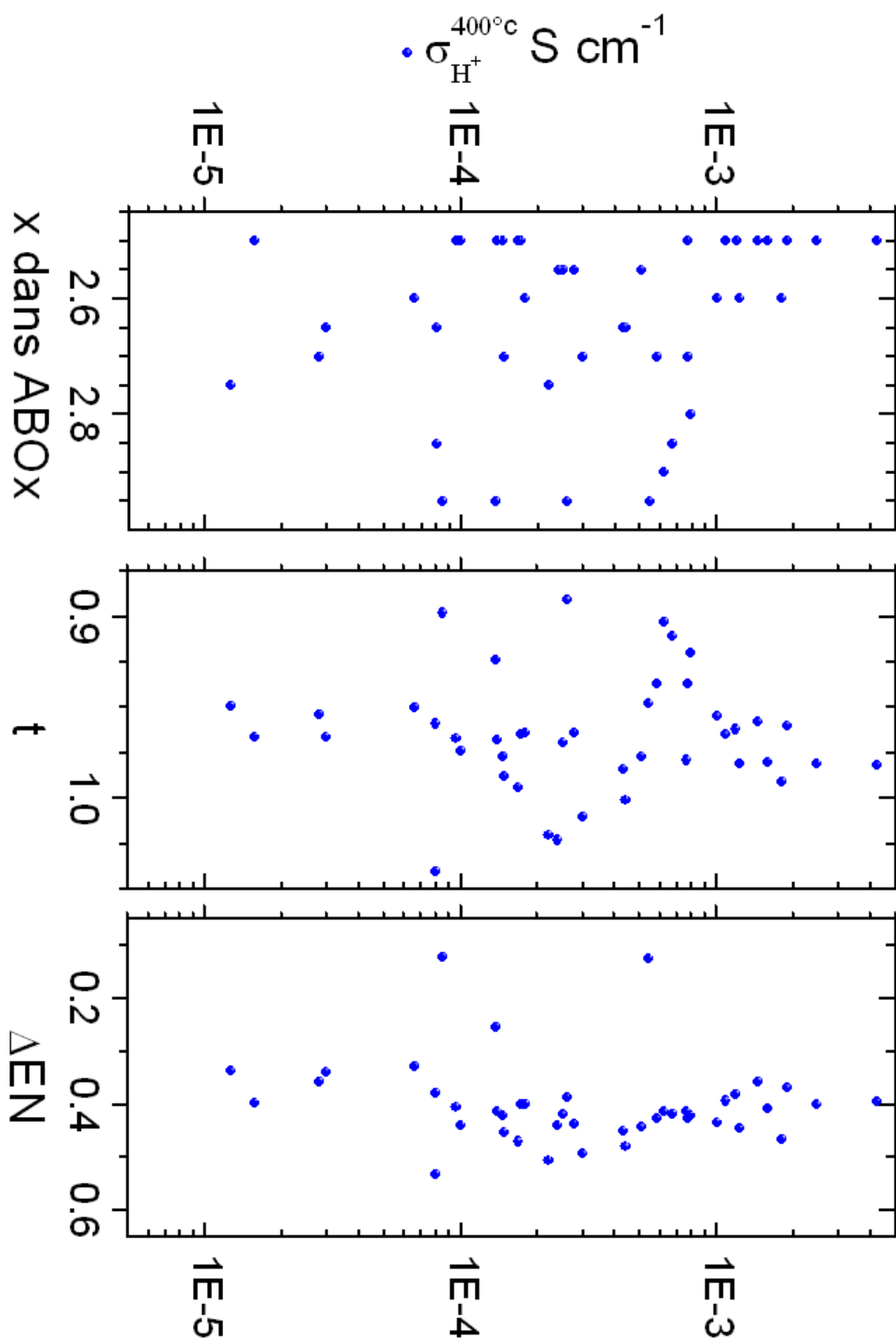


Figure 9 : Evolution de la conductivité protonique à 400°C ($\sigma_{H^+}^{400^\circ C}$) dans les composés de structure pérovskite ou dérivée en fonction de la stœchiométrie en oxygène (x dans ABO_x), du facteur de Goldschmidt (t) et la différence d'électronégativité entre le site A et B (ΔEN) des composés.

I-2-3. Approche pour combiner stabilité chimique et conductivité protonique élevée

I-2-3-1. Les critères de sélection des substituants

Dans la recherche de matériaux d'électrolyte présentant des propriétés de conductivité et de stabilité supérieures à celles de $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}$, nous substituons l'indium et/ou le titane par divers éléments en prenant en compte leur degré d'oxydation, leur électronégativité et leur rayon ionique (Fig. 10) pour contrôler la stœchiométrie en oxygène, la structure et la basicité du composé final.

a. Influence de la symétrie cristallographique et du taux de lacunes

Il est souhaitable que par les substitutions appropriées les lacunes d'oxygène soient désordonnées afin d'obtenir une conductivité anionique élevée. En effet les meilleurs conducteurs protoniques sont aussi de très bons conducteurs anioniques (Fig. 8). Ces composés ne doivent pas présenter de distorsions cristallographiques importantes pour conserver la stabilité mécanique et chimique. Pour éviter la conduction électronique dans nos matériaux, les éléments de transition pouvant présenter de multiples degrés d'oxydation, outre le titane, seront de préférence écartés. La stœchiométrie en oxygène devra être comprise entre 2.55 et 2.95 et le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) entre 0.95 et 1. La structure moyenne privilégiée sera donc de type cubique aux températures de fonctionnement [25].

b. Influence de la basicité

Un bon conducteur protonique avec une application dans une pile à combustible conductrice protonique nécessite un compromis entre une forte basicité pour une meilleure hydratation et une faible basicité pour éviter la réaction avec CO_2 . C'est pourquoi nous avons opté pour une basicité modérée, c'est-à-dire une électronégativité moyenne de Zhang sur le site B comprise entre 1.4 et 1.5 et une différence avec celle du baryum comprise entre 0.4 et 0.5 correspondant aux valeurs limites de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ et de $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}$. L'échelle d'électronégativité de Zhang est la plus intéressante pour nous puisque c'est la seule qui prend en compte les degrés d'oxydation des éléments.

I-2-3-2. Choix des substituants

Compte tenu de leurs caractéristiques (degré d'oxydation, rayon ionique et électronégativité (Fig. 7)), les terres rares mais aussi l'yttrium, le zirconium, le gallium et le scandium sont des éléments parfaitement adaptés pour obtenir une stœchiométrie en oxygène (Ox) entre 2.55 et 2.95, un facteur de Goldschmidt (t) proche de 1 et une différence d'électronégativité (ΔEN) comprise entre 0.4 et 0.5.

Par ailleurs la présence d'indium, de scandium et/ou de cérium est propice aux hauts niveaux de conductivité mais est accompagné d'une mauvaise stabilité chimique si elle n'est pas contrebalancé par du titane ou du zirconium sur le site B ou du lanthane sur le site A. Un taux minimal de 20% de titane et/ou de zirconium devra donc être assuré.

Considérant tous ces facteurs, des calculs préalables simples, en fonction des caractéristiques et stœchiométries de chaque élément, et prenant en compte l'électro-neutralité globale des matériaux a permis de sélectionner les candidats possédant potentiellement les propriétés recherchées.

Afin de permettre une compréhension plus aisée de l'influence des différents paramètres une trentaine de composés a été ainsi présélectionnée (Fig. 10) et testée selon un protocole de mesure défini par la suite et comparée aux références. Trois familles dérivées de $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6}$ ont été considérées avec des substitutions uniquement sur le site B. L'une correspond à une solution solide In/Ti/Zr (cadre violet ▲). Cette famille permet d'avoir un éventail large de t, Ox et ΔEN . Respectivement passant de 0.981 à 1.038, de 2.6 à 2.9 et de 0.446 à 0.525. Au sein de cette famille, une évolution importante des niveaux de conductivité anionique et protonique est donc attendue. Dans les deux suivantes le taux de titane reste fixe avec une stœchiométrie de 0.2 mais une partie de l'indium est substitué soit par du scandium (cadre vert ◀) soit dans la dernière famille par des terres rares, de l'yttrium ou du gallium (cadre rouge ▼). Dans ces dernières le taux d'oxygène reste fixe, à 2.6, impliquant une forte probabilité d'obtenir des lacunes d'oxygène désordonnées. Les valeurs de t et ΔEN sont également optimales avec des valeurs comprises respectivement entre 0.972 et 1.009 et entre 0.428 et 0.490.

I.2. L'électrolyte pour PCFC

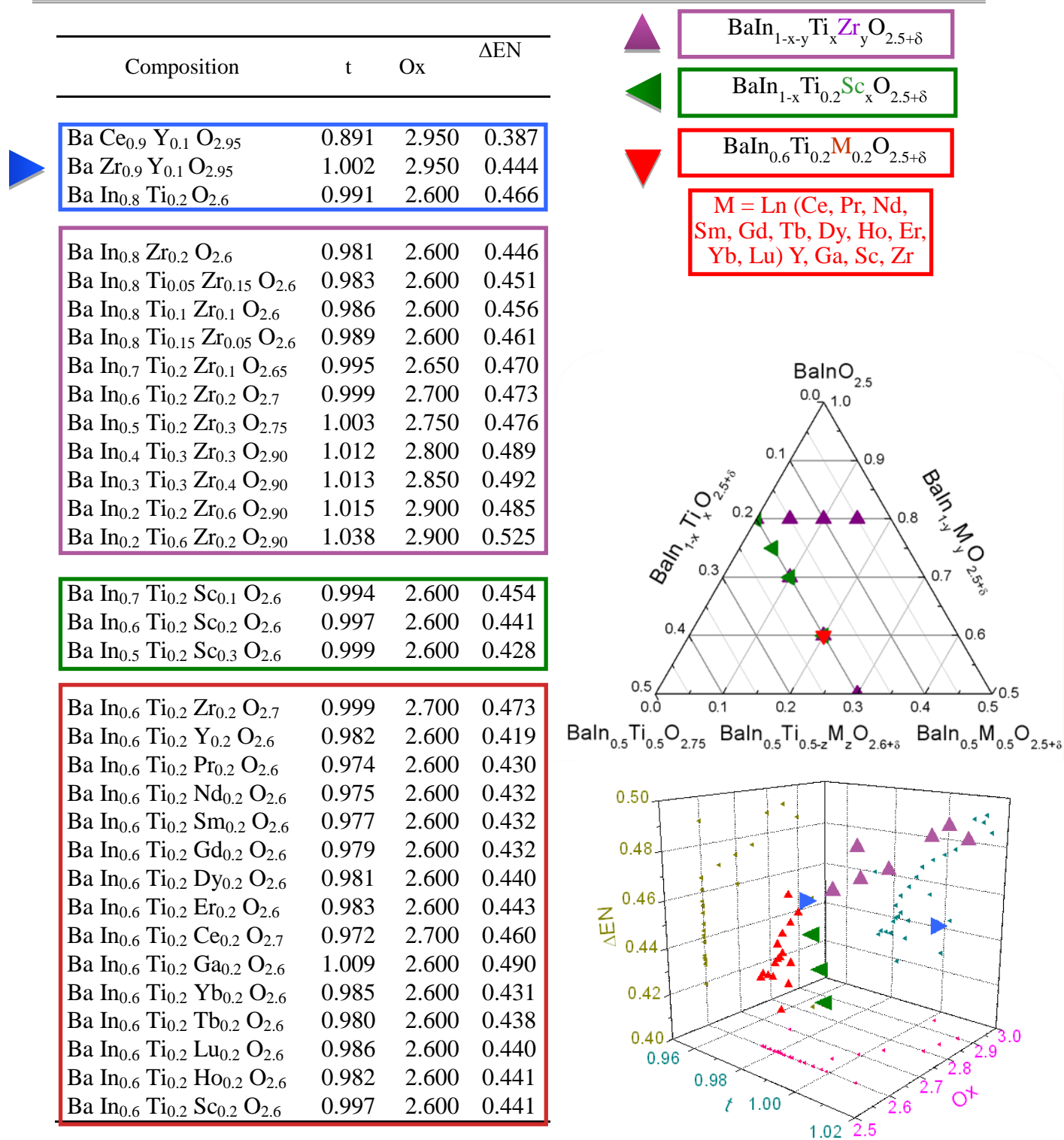


Figure 10 : Composés présélectionnés en fonction de leur facteur de Goldschmidt ($t \sim 1$), de leur stœchiométrie en oxygène ($2.5 < O_x < 3$) et de leur basicité ($0.4 < \Delta EN < 0.5$)

I.3. Démarche scientifique pour sélectionner les meilleurs candidats

Dans un premier temps, des synthèses et des analyses de routine sont effectuées afin de dégager des corrélations et surtout de déterminer rapidement les matériaux pouvant être facilement densifiés et possédant les propriétés de conductivité et de stabilité recherchées. Après synthèse et identification de la phase par DRX, les composés seront mis sous forme de pastilles denses afin de mesurer les niveaux de conductivité par EIS. La réaction d'hydratation sera caractérisée par ATG et la stabilité vis-à-vis de CO₂ testée. La morphologie des poudres et l'état de surface des pastilles seront analysés par MEB.

I-3-1. La synthèse

La synthèse des compositions est réalisée par voie solide. Les produits de départ, oxydes et carbonates, sont tout d'abord pesés en fonction des stœchiométries visées puis broyés dans un mortier en agate avec de l'éthanol pour favoriser la dispersion de la poudre. Pour améliorer la réactivité, les poudres sont pressées sous forme de pastilles, déposées sur une plaque de platine et soumises au cycle de température suivant dans un four à moufle (Fig. 11):

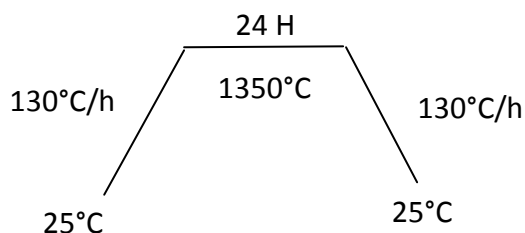


Figure 11 : cycle de température de synthèse

I-3-2. Identification de la phase

L'identification de la phase cristalline et la vérification de la pureté des composés sont réalisées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 advance configuré en géométrie Bragg-Brentano et équipé d'une source au cuivre, d'un monochromateur et d'un détecteur linéaire rapide VANTEC. Les diffractogrammes sont mesurés entre 10° et 100° avec un pas de 0.008° ou de 0.02° en fonction des analyses effectuées. Nos composés réagissent avec l'eau induisant potentiellement une transformation cristallographique. On soumet préalablement

nos poudres à un traitement thermique à 700°C sous vide pendant 2 heures afin d’obtenir des phases anhydres. L’identification d’impuretés éventuelles est effectuée avec le logiciel EVA.

I-3-3. Caractérisation du phénomène d’hydratation

Le phénomène d’hydratation des composés est caractérisé par ATG et DRX. Ce phénomène se traduit par une prise de masse et une augmentation du paramètre de maille due à l’incorporation de l’eau. Une thermobalance Perkin-Elmer TGS2 a été utilisée pour suivre l’évolution de la masse du composé en température sous atmosphère humide avec une $p(\text{H}_2\text{O})$ constante de 0.023 atm grâce à un bullage de l’air dans l’eau à 25°C. La Perkin-Elmer est composée d’une enceinte étanche comportant deux tubes, l’un pour le creuset de l’échantillon et le micro four à résistance de platine, l’autre pour le creuset témoin. Les creusets, portes creuset et fils reliés à la micro balance sont en platine pour éviter toute réaction avec le matériau étudié.

Le cycle de température suivant sous atmosphère humide a été réalisé afin d’être dans les conditions d’équilibre thermodynamique et permettre d’obtenir la phase avec un taux maximum d’hydratation (Fig. 12) :

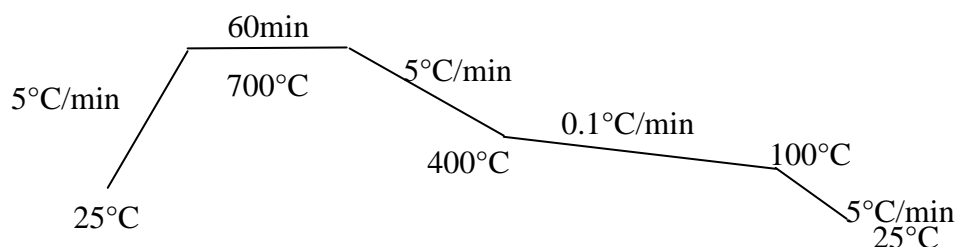


Figure 12 : Cycle de température ATG

Les paramètres de maille de la phase totalement hydratée sont par la suite affinés avec le logiciel Fullprof à partir du diffractogramme des rayons X et comparés à ceux de la phase sèche.

Grâce aux courbes d’ATG, on peut suivre le taux d’hydratation en température et déterminer les constantes thermodynamiques ΔH° et ΔS° de la réaction d’hydratation. On a également accès à une température de déshydratation par ce biais.

L’hydratation d’un composé lacunaire en oxygène se définit en notation de Kröger-Vink par :



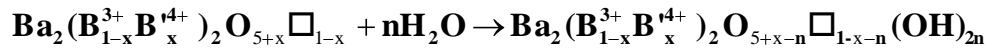
Avec K la constante d’équilibre :

$$K = \frac{[\text{OH}_0^\bullet]^2}{[\text{V}_0^{\bullet\bullet}] [\text{O}_0^x] p(\text{H}_2\text{O})} = \exp \frac{\Delta S^\circ}{R} \exp \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Ainsi en traçant le logarithme de la constante de réaction en fonction de l'inverse de la température (Fig. 13), on obtient une courbe dont la pente de la partie linéaire correspond à l'enthalpie standard d'hydratation (ΔH°) et a pour ordonnée à l'origine l'entropie standard de la réaction d'hydratation (ΔS°). Pour une certaine température appelée température de

déshydratation $\Delta G^\circ = 0$ et $K = 1$ on a alors $T_{\text{déshydratation}} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$

A partir de ces données (Fig. 13) pour un composé de type $\text{Ba}_2(\text{B}_{1-x}^{3+}\text{B}_x^{4+})_2\text{O}_{5+x}$ on peut calculer le nombre d'ions hydroxyles insérés dans la structure (n) en fonction de la température :



$$K = \frac{[n^2]}{[1+x-n][1-x-n] p(\text{H}_2\text{O})}$$

$$[\text{H}_0^\bullet] = 2n = \frac{6y - 2\sqrt{y((y-4)(x+2)^2 + 36)}}{(y-4)}$$

Avec $y = Kp(\text{H}_2\text{O})$, K : constante d'équilibre et $p(\text{H}_2\text{O})$: pression partielle d'eau = 0.023 atm
 x = stœchiométrie en ions 4^+ sur le site B du composé de type pérovskite ABO_3

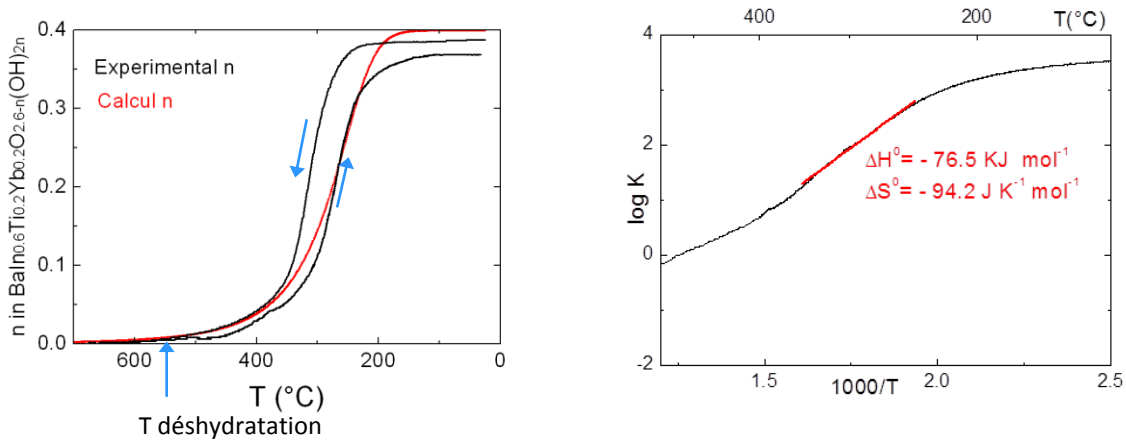


Figure 13 : exemple de courbe d'analyse thermogravimétrique pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$: Suivi du nombre d'ions hydroxyles présents ($2n$) dans le composé et détermination des constantes thermodynamiques.

I-3-4. Affinement des paramètres de maille des phases anhydres et hydratées.

Les groupes d'espaces des phases anhydres et hydratées sont le plus souvent cubiques (Pm-3m) pour la phase anhydre et quadratiques (P4/mmm) pour la phase hydratée. Les paramètres de maille des phases sont affinés avec le logiciel Fullprof et son interface Winplotr [74] par la méthode des moindres carrés en mode affinement de profil (Figures 14 et 15). Les intensités de chaque pic sont donc fixées librement par le logiciel sans prendre en compte les facteurs de diffusion des atomes présents dans la maille. Ce type d'affinement utilise la loi de Bragg relative aux conditions de diffraction ($2d \sin \theta = n\lambda$). d est la distance inter-réticulaire, θ le demi-angle de déviation du faisceau, n un entier et λ la longueur d'onde de la source X, ici le cuivre : $\lambda_{K_{\alpha 1Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$. La fonction pseudo-Voigt, un mélange de gaussienne et de lorentzienne, est tout à fait adaptée pour simuler la forme des pics obtenus par diffraction des rayons X. Par ailleurs la largeur à mi-hauteur des pics étant dépendante de leur position, la formule de Caglioti $H = (U \tan 2\theta + V \tan \theta + W)^{1/2}$ a été employée.

Les phases étant hautement symétriques, le nombre de pics de diffraction est limité, par exemple pour la phase cubique un nombre de 8 pics a été observé. C'est pourquoi le nombre de paramètres affinés doit être faible, 8 paramètres maximum pour la phase cubique, avec un fond continu pointé manuellement. Les paramètres affinés correspondent aux caractéristiques de l'appareil/déplacement de l'échantillon (zéro), aux paramètres de maille (a et c) et au profil des pics dépendant entre autres de la fonction instrumentale (eta (% gaussienne-Lorentzienne), U , V , W , asymétrie 1 et 2). Nous n'avons pas cherché ici à faire l'étude sur la taille des cristallites ou les micro-contraintes, nous n'avons donc pas différencié la contribution de l'instrument de celle de l'échantillon. Le niveau d'ajustement entre les profils observés et calculés est suivi grâce aux facteurs d'accord, notamment χ^2 , qui doit être le plus proche possible de 1.

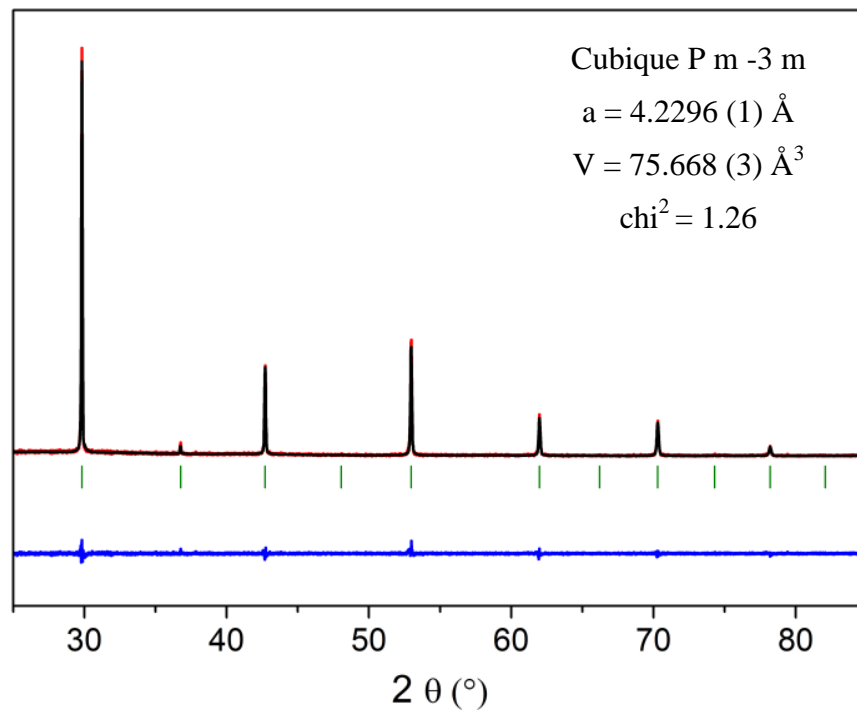


Figure 14: Affinement des paramètres de maille de $BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.6}$ dans le groupe d'espace $P m -3 m$

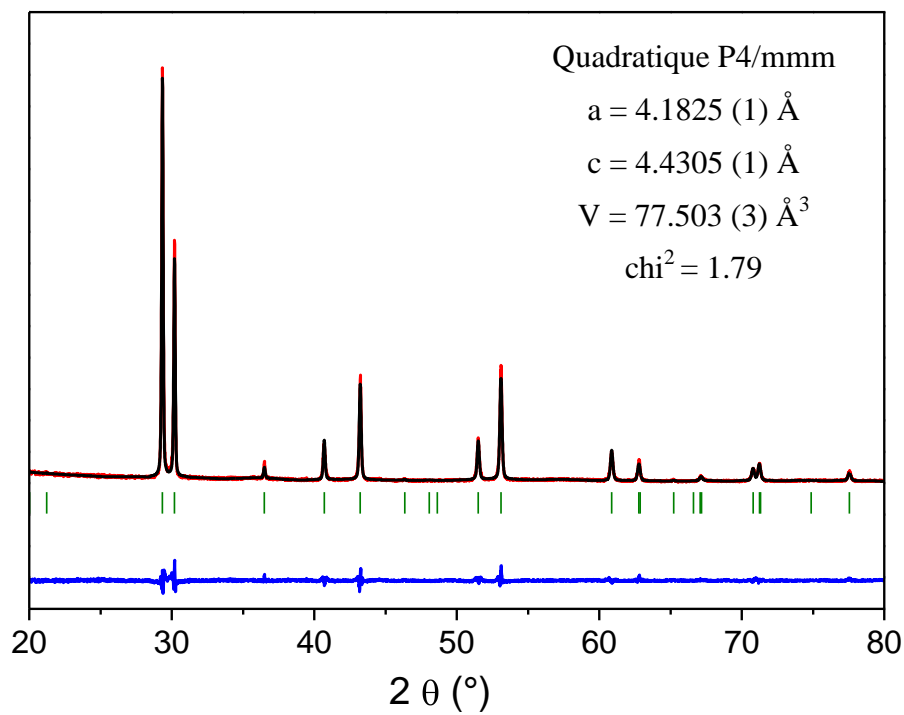


Figure 15: Affinement des paramètres de maille de $BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.2}(OH)_{0.8}$ dans le groupe d'espace $P 4/mmm$

I-3-5. Le frittage

Dans le cas des électrolytes pour PCFC, il est indispensable d'obtenir des échantillons denses dans le but à la fois de maximiser les propriétés de conductivité et d'avoir un matériau étanche aux gaz (combustible/comburant) présents dans les compartiments anodiques et cathodiques. Pour obtenir une conductivité ionique proche de la conductivité intrinsèque du matériau, il faut une porosité fermée et une compacité supérieure à 90%.

Pour répondre à ces exigences les poudres, après synthèse, sont broyées au broyeur planétaire (Fritsch « pulverisette 7 ») dans l'éthanol absolu pendant 15h à 500 trs.min⁻¹, tamisées à 100µm et mises sous forme de pastilles de 10 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur.

Au cours du frittage la pastille se consolide et subit un retrait plus ou moins important. Pour éviter une fragilisation éventuelle au cours du refroidissement, nous avons réalisé pour chaque échantillon une trempe à l'air en sortant les échantillons à 400°C et en les plaçant dans un dessiccateur. Le cycle de température suivant est utilisé (Fig. 16):

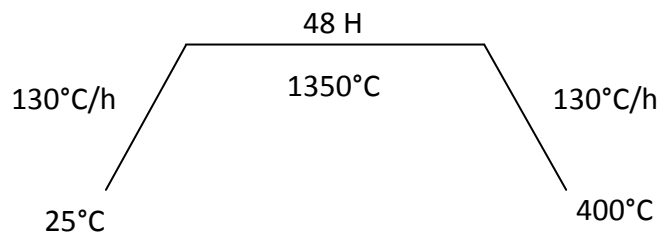


Figure 16 : cycle de température pour le frittage

Après frittage, les pastilles sont polies, mesurées et pesées afin de déterminer leur compacité grâce aux paramètres de maille des poudres sèches.

I-3-6. Détermination des niveaux de conductivité protonique et anionique

La spectroscopie d'impédance complexe permet de caractériser les propriétés de transport des matériaux. La méthode consiste à appliquer une tension alternative de faible amplitude à fréquence variable et à mesurer la réponse en courant.

L'impédance électrique $Z(\omega)$ de l'échantillon étudié est donc le rapport de la tension sinusoïdale appliquée $\mathbf{u}(t) = U_0 \cdot e^{j\omega t}$ au courant $\mathbf{i}(t) = I_0 \cdot e^{j(\omega t + \phi)}$. $\omega (=2\pi f)$ est la pulsation, t le

temps et φ le déphasage entre tension imposée $u(t)$ et courant induit $i(t)$. On l'écrit sous la forme $Z(\omega) = Z' + jZ''$ avec Z' représentant la partie réelle de l'impédance, appelée résistance, et Z'' la partie imaginaire, appelée réactance.

Plusieurs représentations de la réponse d'un circuit par rapport à la tension appliquée sont possibles : Nyquist avec $-Z'' = f(Z')$ et Bode avec $\|Z\| = f(\omega)$. Afin de faciliter la compréhension de la représentation complexe on utilise une représentation selon le diagramme de Nyquist.

Ce type de diagramme est caractérisé le plus souvent par trois arcs de cercle selon les domaines de fréquence employés (Fig. 17). Les deux premiers correspondent aux propriétés de l'électrolyte (résistance intragranulaire et joints de grains) et apparaissent aux hautes et moyennes fréquences. Le troisième correspond à la réponse des électrodes et apparaît aux basses fréquences. La réponse d'une cellule électrochimique peut alors être modélisée par une combinaison de circuits électriques traduisant les différents phénomènes observés. Dans le cas idéal on obtiendrait trois demi-cercles parfaits correspondant à des résistances couplées en parallèle avec des condensateurs traduisant les effets résistifs tels que les interactions électrostatiques des porteurs de charges et les effets capacitifs relatifs à la polarisation ionique aux interfaces. L'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des réels correspond aux valeurs de résistance et la fréquence au sommet de l'arc nous donne la pulsation caractéristique $\omega = 1/RC$.

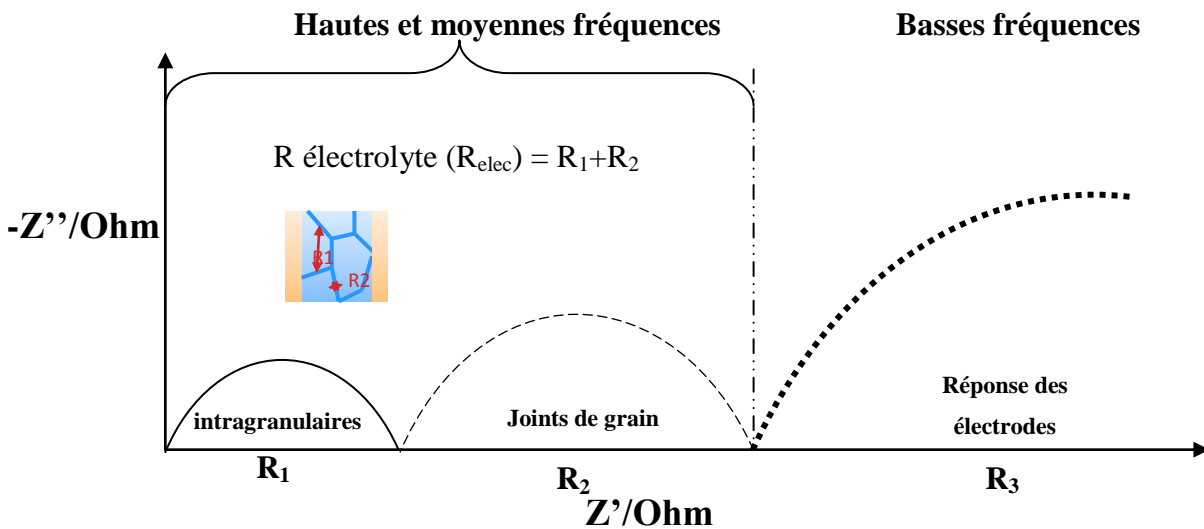


Figure 17 : diagramme d'impédance idéal représenté dans le plan de Nyquist

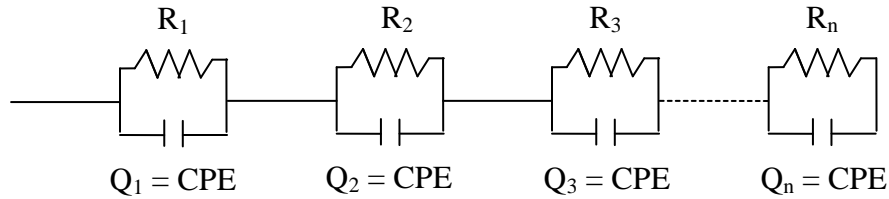


Figure 18 : circuit équivalent d'une cellule électrochimique

Néanmoins on s'écarte souvent de ce modèle idéal et les inhomogénéités locales, la polarisation des électrodes et/ou la résistance due aux fils vont modifier considérablement la réponse du système. On a recours alors à des CPE (notées aussi Q) plutôt qu'à des capacités pures pour modéliser des arcs de cercles dont le centre ne se situe pas sur l'axe des réels (Fig. 18 et 19). A haute température des phénomènes d'inductance liés aux fils de mesures apparaissent et sont modélisés par une bobine (L) (Fig. 19). N'étudiant ici que l'électrolyte nous ne nous intéresserons qu'à la première partie du spectre situé à haute fréquence. Par ailleurs il n'a pas été possible de discerner la résistance intragranulaire de l'intergranulaire (dans la gamme de température étudiée). On n'obtiendra donc qu'une résistance totale de l'électrolyte (R_{elec}). Grâce à celle-ci on peut néanmoins remonter aux valeurs de conductivité en fonction de la température par la formule :

$$\sigma = \frac{1}{R_{elec}} \frac{e}{S} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

avec R_{elec} : résistance de l'électrolyte, e son épaisseur et S sa surface, ΔE énergie d'activation.

Par ailleurs, le tracé de $\log \sigma$ en fonction de $1000/T$ (Fig. 3) nous permet de remonter à l'énergie d'activation de migration des ions grâce à la pente de la partie linéaire de la courbe.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un analyseur de réponse haute fréquence de type M/s Solartron 1260 (Schlumberger, UK) qui permet de mesurer la réponse d'un échantillon sous l'application d'une tension alternative de fréquence variable. Les résistances de l'électrolyte sont obtenues à partir des spectres d'impédance analysés avec le logiciel commercial Zview. La fréquence minimale est de 1Hz suffisante pour étudier la partie électrolyte et la fréquence

maximale est de 2MHz. L'amplitude du signal utilisé est de 0.1V permettant ainsi de rester dans la zone linéaire et d'éviter la polarisation de l'électrolyte.

Les mesures de conductivité ionique sont réalisées sur des pastilles frittées d'environ 8 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur et de compacité supérieure à 90%. De la laque d'or est déposée sur chaque face de la pastille et constitue les deux électrodes qui agissent comme collecteurs de courant. Il est nécessaire de fritter les couches d'or à l'aide d'un traitement thermique à 800°C pendant 10 min. Les pastilles sont maintenues à cette température pendant deux heures et refroidies sous vide afin de débiter la mesure avec un matériau sec.

Afin de mesurer la conductivité anionique, les pastilles compactes sèches sont soumises à un cycle de température qui part de 100°C jusqu'à 850°C avec un pas de 25°C et des paliers de 20 min sous air sec.

On bascule ensuite de l'air sec vers de l'air humide et on procède à des mesures au cours du refroidissement jusqu'à l'ambiante. Le pas de mesure est de 50°C et on impose un palier de 240 min nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. On obtient ainsi la conductivité totale, anionique plus protonique. La différence entre la mesure sous air humide et celle sous air sec nous donne une valeur approximative de la conductivité protonique. Le rapport entre la conductivité totale et la conductivité protonique nous donne une valeur du nombre de transport protonique.

Un exemple de réponse de l'électrolyte $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ et des collecteurs de courant en or à basse et haute température sous air humide est présentée figure 19.

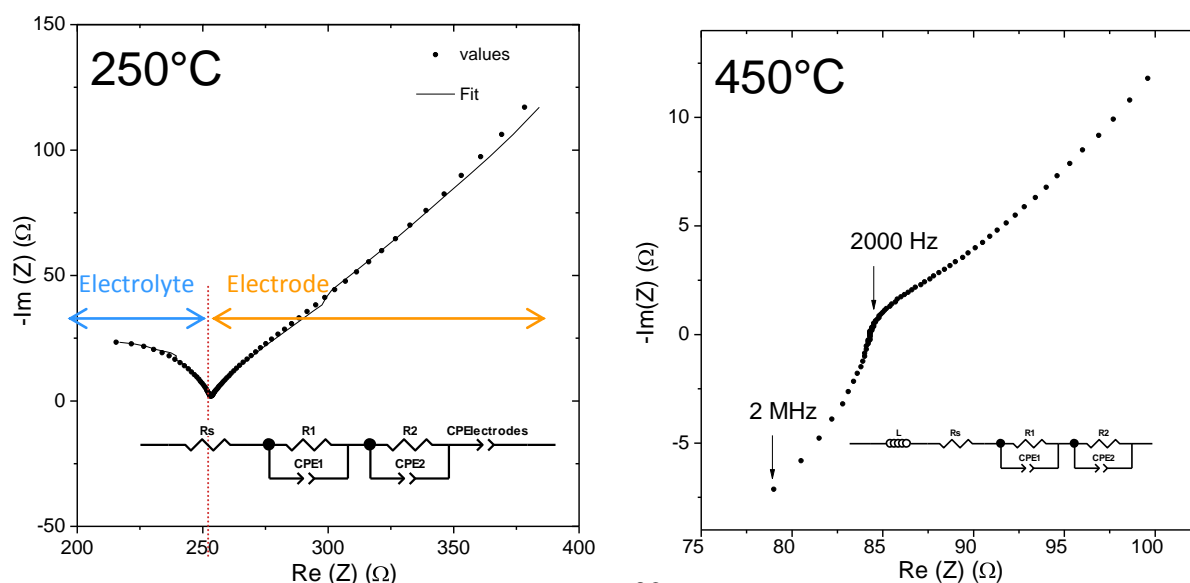


Figure 19 : Exemples caractéristiques de spectres d'impédance dans le plan de nyquist pour les matériaux étudiés

I-3-7. Diffusion des porteurs de charge protonique

La loi de Nernst-Einstein permet de calculer la mobilité des espèces (μ_H) et notamment de remonter aux coefficients de diffusion des protons (D_H) dans le cristal grâce à sa géométrie (V), aux nombres de porteurs de charge protonique ($2n$), à leur charge (q_H) et aux valeurs de conductivités (σ_H) en fonction de la température.

$$\sigma_H = \frac{2n}{v} = q_H \mu_H \text{ et } \mu_H = \frac{q_H D_H}{KT} = q_H \mu_H \text{ d'où } D_H = \frac{VKT\sigma_H}{2nq_H^2}$$

I-3-8. Test de stabilité vis-à-vis de CO₂

Afin de déterminer la stabilité de nos matériaux vis-à-vis de gaz acides tels que CO₂ les poudres après synthèse ont été soumises à un traitement thermique à 600°C pendant 24h sous un flux d'azote humide contenant 3.6% de CO₂. La formation de carbonates ou la décomposition en oxydes de départ a été évaluée par DRX.

I-3-9. Caractérisation de la morphologie des grains et des pastilles

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant entre autres d'obtenir des images à fort grossissement de la surface d'un échantillon.

Les microscopes JEOL JSM 7600 ou 6400F sont utilisés pour étudier la taille des grains et l'état de surface des pastilles. La tension d'accélération est variable. On accède ainsi au type de porosité et au degré de compacité de la pastille ainsi qu'à la répartition élémentaire par EDX. La poudre et les pastilles sont fixées sur des plots en laiton à l'aide d'un film de carbone adhésif puis métallisées par pulvérisation cathodique.

Les micrographies électroniques ont été enregistrées pour quelques échantillons de poudre après synthèse à 1350°C pendant 24 h et broyées à la main. Ces poudres présentent une taille de grains variable formant des agrégats de plusieurs micromètres (Fig. 20.a). Les pastilles après frittage à 1350°C présentent des taux de compacité inférieurs à 65% (Fig. 20.b).

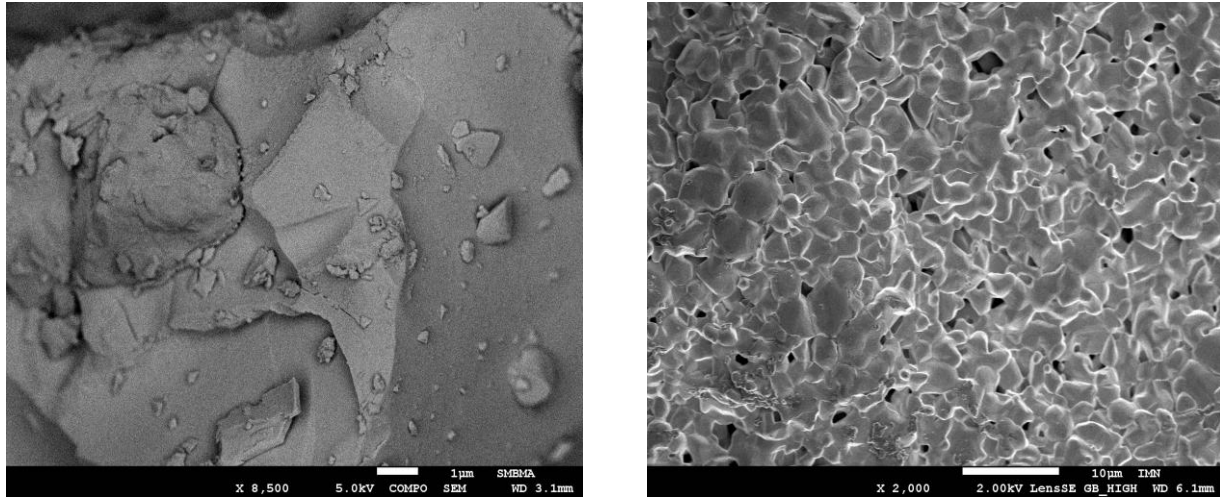


Figure 20: Micrographies électroniques d'une poudre brute après synthèse (gauche) et d'une pastille frittée ($C \sim 65\%$)(droite) de composition $BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.6-n}(OH)_{2n}$

Après un broyage planétaire de la poudre de 15h, la taille moyenne des particules diminue notablement, aux alentours du micromètre, permettant ainsi d'obtenir après frittage à 1350°C pendant 48h des pastilles de compacité relative supérieure à 90% (Fig. 21).

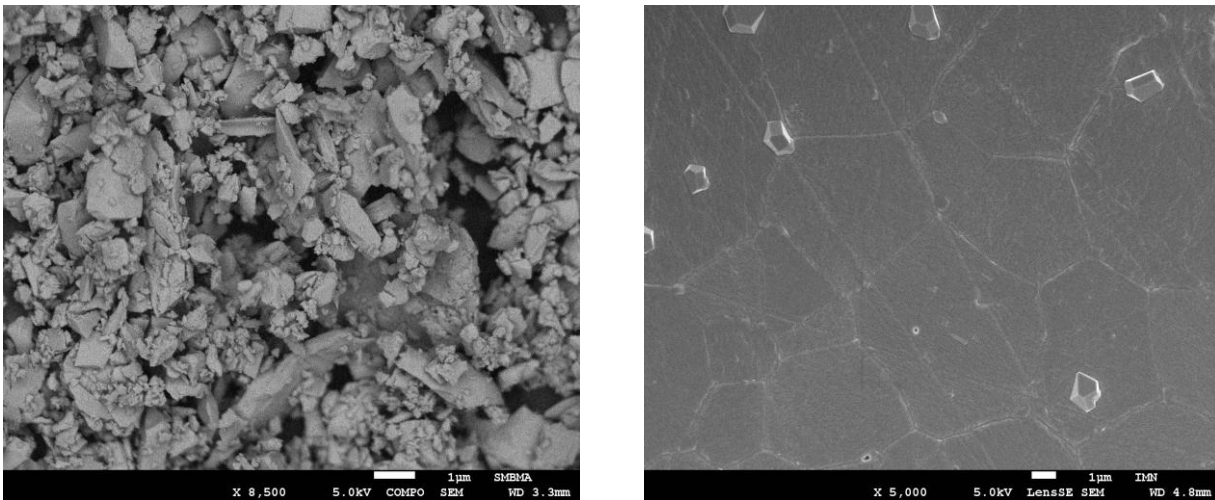


Figure 21: Micrographies électroniques d'une poudre broyée 15h (gauche) et d'une pastille frittée ($C \sim 98\%$) (droite) de composition $BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.6-n}(OH)_{2n}$

Chapitre 2 :

**Optimisation des propriétés de
transport de nouvelles phases dérivées
de $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}$**

Introduction :

Les phases $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{M}_y\text{O}_{2.6+\delta}$ avec $\text{M} = \text{Ln, Sc, Zr, Ga, Y}$ ($0.2 \leq x + y \leq 0.8$)

Dans ce chapitre l'effet sur les propriétés de différents types de substitution dans le composé $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ est étudié selon le protocole défini dans le chapitre 1. Les compositions ont été choisies en fonction des principaux facteurs susceptibles d'influer sur la stabilité et la conductivité protonique du composé, à savoir le facteur de Goldschmidt, la basicité et la stœchiométrie en oxygène. Ainsi une trentaine de compositions répartie en trois familles $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ ($0.2 \leq x + y \leq 0.8$), $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2.5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ln, Ga, Y}$) et $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6}$ ($x \leq 0.3$) a été synthétisée.

Le protocole de synthèse par réaction solide-solide a été optimisé afin d'obtenir un maximum d'échantillons monophasés. Les procédés de frittage ont été adaptés pour obtenir des pastilles denses ayant une compacité supérieure à 90% avec une porosité de type fermée. Le processus d'hydratation des phases $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{M}_y\text{O}_{2.6+\delta}$ a été suivi par diffraction des rayons X et par analyse thermogravimétrique sous atmosphère humide. Les niveaux de conductivité protonique, anionique et électronique des phases ont été déterminés à partir des spectres d'impédance complexe mesurés sous air humide et sec en température ou sous pression partielle d'oxygène. La stabilité des composés a été caractérisée par diffraction des rayons X en température et par analyse thermogravimétrique sous atmosphère contrôlée (air humide et CO_2).

Dans ce chapitre nous allons déterminer les substitutions permettant d'optimiser les propriétés de transport des compositions par rapport à BIT02 tout en conservant une bonne stabilité chimique vis-à-vis des combustibles. Une sélection des meilleurs conducteurs anioniques et/ou protoniques en tant qu'électrolytes pour piles à combustible sera effectuée afin de réaliser une étude plus approfondie sur ceux-ci.

II.1 Zr → In, Ti : Les phases $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$

II-1-1. Introduction

La famille $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ ($0.2 \leq x + y \leq 0.8$) permet d'obtenir une large gamme de valeurs concernant le taux de lacunes en oxygène, l'électronégativité et le facteur de Goldschmidt. La substitution de l'indium 3+ par du zirconium 4+ induit une réduction du nombre de lacunes pour conserver la neutralité globale du matériau. De plus, le zirconium possède un rayon ionique intermédiaire entre celui de l'indium et du titane et une électronégativité comprise entre celle de In^{3+} et Ti^{4+} . La série complète avec des stœchiométries allant de 0.2 à 0.8 pour $x+y$ a été synthétisée (voir tableau 4).

Le processus d'hydratation en température des phases $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ sera caractérisé d'un point de vue thermodynamique par ATG et structurale par diffraction des rayons X. La réactivité chimique vis-à-vis de CO_2 et de l'air humide sera testée. Les propriétés de transport seront caractérisées par spectroscopie d'impédance complexe.

II-1-2. Synthèse des phases $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$

Les poudres $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ avec $0.2 \leq x + y \leq 0.8$ sont obtenues par réaction solide-solide à haute température:



Le carbonate de baryum d'Alfa-Aesar pur à 99.8%, l'oxyde d'indium d'Alfa-Aesar pur à 99.99%, le dioxyde de titane de Merck pur à 99% et oxyde de zirconium de Merck pur à 99%, ont été broyés au mortier dans les proportions stœchiométriques afin de préparer les compositions désirées.

Les poudres sont compactées sous forme de pastilles, chauffées à 1350°C pendant 24h, puis trempées à l'air à 400°C et placées dans un dessiccateur pour atténuer la réaction avec l'humidité ambiante. Les poudres peuvent après synthèse être partiellement hydratées. Un chauffage pendant 2 heures à 700°C sous vide est effectué pour obtenir les phases anhydres.

Comme le montre la figure 22, les composés contenant un taux d'indium inférieur à 0.4 n'ont pas pu être obtenus purs. En plus d'une phase ayant une structure cristalline proche de celle de BIT02 (●), on observe la présence des oxydes de départ In_2O_3 (■), TiO_2 (◆), ZrO_2 (◆) ou d'impuretés telles que $BaTiO_3$ (▲). Les traitements thermiques à plus haute température n'ont pas permis d'obtenir des phases pures.

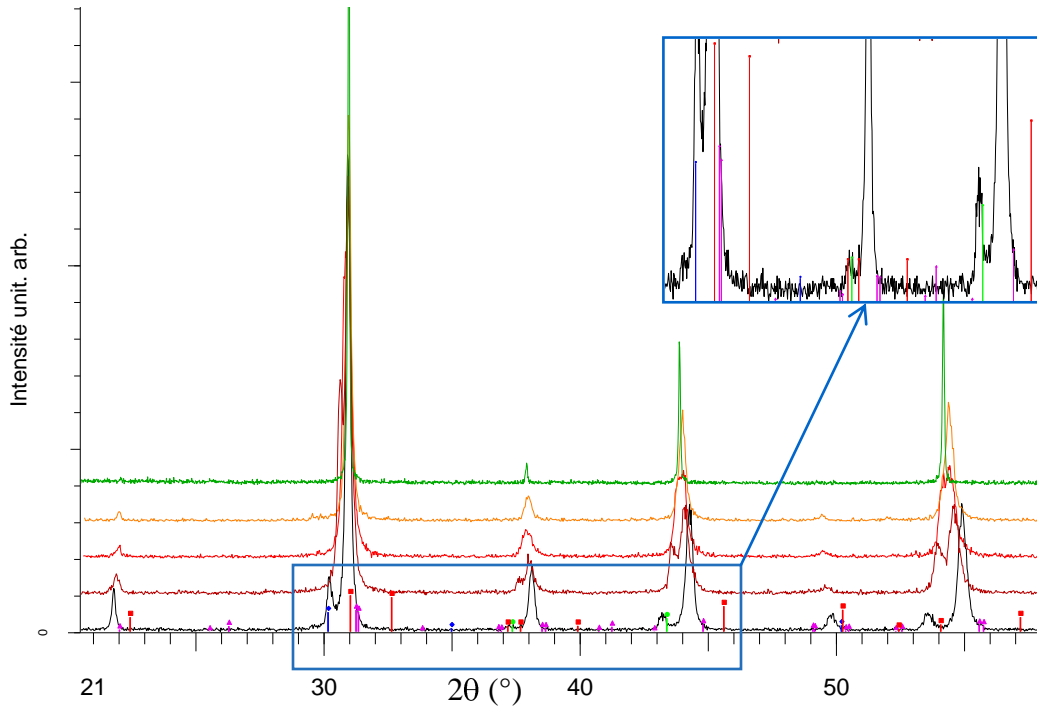


Figure 22: Diagrammes de diffraction pour différentes phases synthétisées : $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6}$ (BIT02) (●) $BaIn_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_{2.90}$ (○), $BaIn_{0.3}Ti_{0.3}Zr_{0.4}O_{2.90}$ (●), $BaIn_{0.3}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O_{2.90}$ (●) et $BaIn_{0.2}Ti_{0.6}Zr_{0.2}O_{2.90}$ (●) présentant éventuellement des impuretés telles que In_2O_3 (■), TiO_2 (◆), ZrO_2 (◆) ou $BaTiO_3$ (▲).

Un suivi par dilatométrie lors du frittage des poudres a mis en évidence des comportements différents selon le taux de substitution de Zr. Pour les taux de substitution de Zr inférieurs ou égaux à 0.3, le frittage prend place à 1200°C pour une vitesse de chauffe de 5°C/min ou vers 1000°C pour une vitesse de chauffe de 2°C/min (Fig. 23). Pour les compositions riches en Zr, il n'a pas été possible d'obtenir une densité relative supérieure à 65% même après avoir réduit la taille des grains en dessous de 1µm (broyage planétaire préalable de 15h) ou après

un traitement à une température plus élevée (1600°C - 48h). La quantité trop importante de zirconium inhibe le frittage comme cela a été précédemment observé dans la littérature [75, 76]. La compacité relative maximale obtenue pour $\text{BaIn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{2.90}$ est de 65%. Pour les composés ayant un taux de Zr ≤ 0.3 , la température de frittage optimale est de l'ordre de 1350°C pendant 48h.

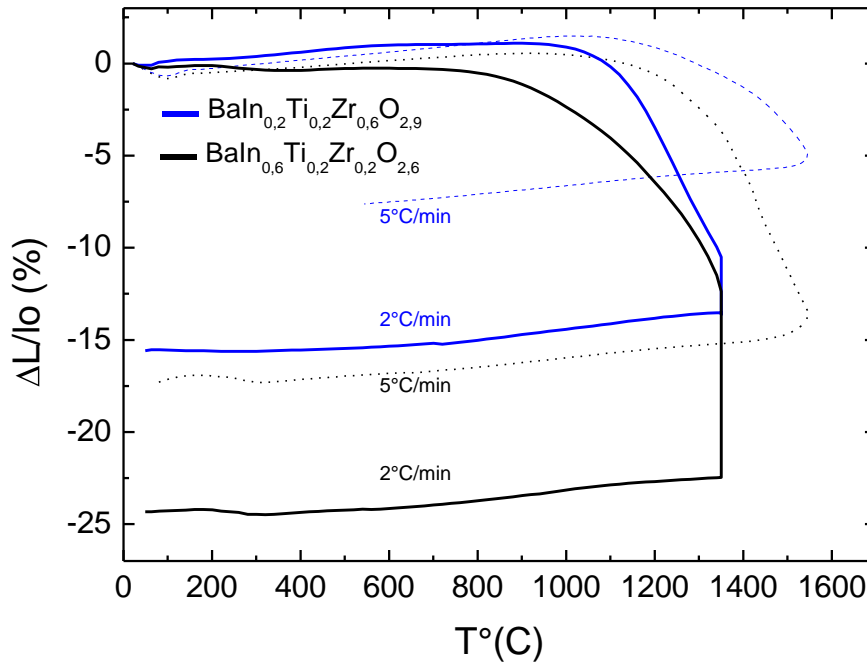


Figure 23: Suivi par dilatométrie de l'influence de la vitesse de chauffe et de la température sur le retrait obtenu lors du processus de frittage de deux phases $\text{BaIn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{2.7}$ (●) et $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ (●).

Compte tenu de ces faibles compacités bien en deçà des 90%, ne permettant pas une caractérisation fiable des niveaux de conductivité aucune mesure supplémentaire n'a été effectuée sur les compositions $x+y \geq 0.6$. Ainsi sur la quinzaine de compositions différentes initiales seulement 8 composés ont pu être obtenus purs et densifiés de manière acceptable (Tableau 4 et Fig. 24).

Chapitre 2 : Optimisation des propriétés de transport de nouvelles phases dérivées de



Table 4: Tableau récapitulatif des compositions $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$, des facteurs de Goldschmidt (t), des différences d'électronégativité entre le site A et B (ΔEN), de la pureté des phases obtenues, de la température de frittage employée et de la compacité relative calculée des pastilles frittées.

Composition	t	ΔEN	Monophasé ?	Température de frittage °C	Compacité %
(8)Ba In _{0.8} Zr _{0.2} O _{2.6}	0.98	0.446	Oui	1350	91
(7)Ba In _{0.8} Ti _{0.05} Zr _{0.15} O _{2.6}	0.98	0.451	Oui	1350	92
(6)Ba In _{0.8} Ti _{0.1} Zr _{0.1} O _{2.6}	0.98	0.456	Oui	1350	91
(5)Ba In _{0.8} Ti _{0.15} Zr _{0.05} O _{2.6}	0.98	0.461	Oui	1350	90
(4)Ba In _{0.8} Ti _{0.2} O _{2.6}	0.99	0.466	Oui	1350	90
(3)Ba In _{0.7} Ti _{0.2} Zr _{0.1} O _{2.65}	0.99	0.470	Oui	1350	93
(2)Ba In _{0.6} Ti _{0.2} Zr _{0.2} O _{2.7}	0.99	0.473	Oui	1350	94
(1)Ba In _{0.5} Ti _{0.2} Zr _{0.3} O _{2.75}	1.00	0.476	Oui	1350	97
Ba In _{0.4} Ti _{0.3} Zr _{0.3} O _{2.90}	1.01	0.489	Non	-	-
Ba In _{0.3} Ti _{0.3} Zr _{0.4} O _{2.90}	1.01	0.492	Non	-	-
Ba In _{0.3} Ti _{0.4} Zr _{0.3} O _{2.90}	1.02	0.502	Non	-	-
Ba In _{0.2} Ti _{0.2} Zr _{0.6} O _{2.90}	1.01	0.485	Oui	1600	65
Ba In _{0.2} Ti _{0.6} Zr _{0.2} O _{2.90}	1.03	0.525	Non	-	-

L'étude suivante se focalisera donc uniquement sur ces 8 dernières compositions (Fig. 25).

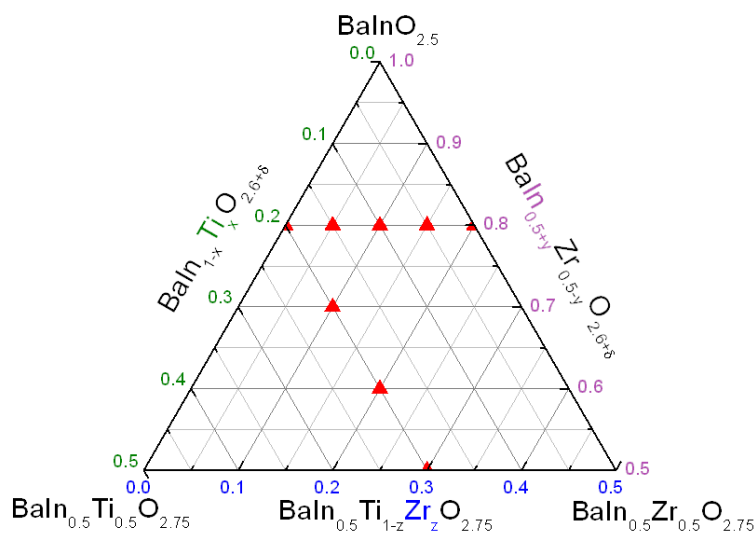


Figure 24: Diagramme ternaire du système $\text{BaInO}_{2.5}$ - $\text{BaIn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ - $\text{BaIn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ et positions des 8 phases $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ étudiées

II-1-3. Composés anhydres $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ et hydratés $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2+x+y}(\text{OH})_{1-x-y}$ ($x+y \leq 0.5$)

La figure 25 montre les huit diffractogrammes de rayons X des composés anhydres $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ avec les couples x et y suivants : (0.2 ; 0.3), (0.2 ; 0.2), (0.2 ; 0.1), (0.2 ; 0), (0.15 ; 0.05), (0.1 ; 0.1), (0.05 ; 0.15), (0 ; 0.2). Les composés sont monophasés et cristallisent dans le même groupe d'espace que BIT02 c'est-à-dire Pm-3m.

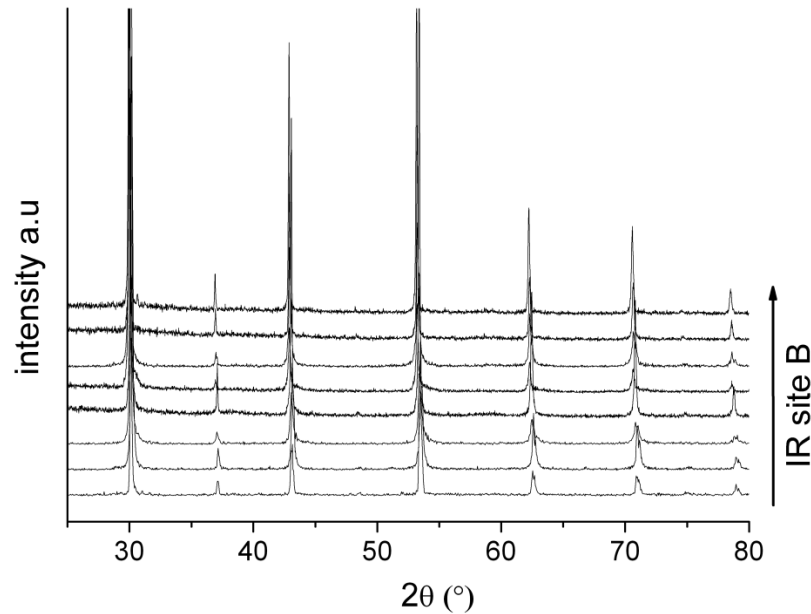


Figure 25: Diagrammes de diffraction des différentes phases anhydres de type $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ (composés 1 à 8 de bas en haut correspondant aux couples x et y suivants : (0.2 ; 0.3), (0.2 ; 0.2), (0.2 ; 0.1), (0.2 ; 0), (0.15 ; 0.05), (0.1 ; 0.1), (0.05 ; 0.15), (0 ; 0.2) et aux rayons ioniques croissants.

L'hydratation des phases a été suivie par ATG sous air humide sur les poudres brutes après synthèse. Ces poudres sont faiblement hydratées malgré l'utilisation d'un dessiccateur lors du refroidissement. La figure 26 présente l'ATG de $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ où la poudre a été soumise à une montée en température de l'ambiante à 700°C puis à une descente très lente pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Au chauffage, dans les conditions de température et d'atmosphère, le processus d'hydratation est gouverné par les aspects cinétiques, et ne s'active qu'au-dessus de 100°C. La prise de masse est rapide et permet d'obtenir le matériau

complètement hydraté ($n = n_{\text{max}} = 0.4$) à 280°C . Au-delà de cette température la teneur en ions hydroxyles du matériau diminue et est associée à une diminution de la masse jusqu'à la déshydratation complète ($n = 0$). Comme attendu, le matériau brut après synthèse est faiblement hydraté car la variation de masse finale est négative. Au refroidissement, un gain total de 2.6% en masse est observé et correspond à l'obtention d'une composition complètement hydratée.

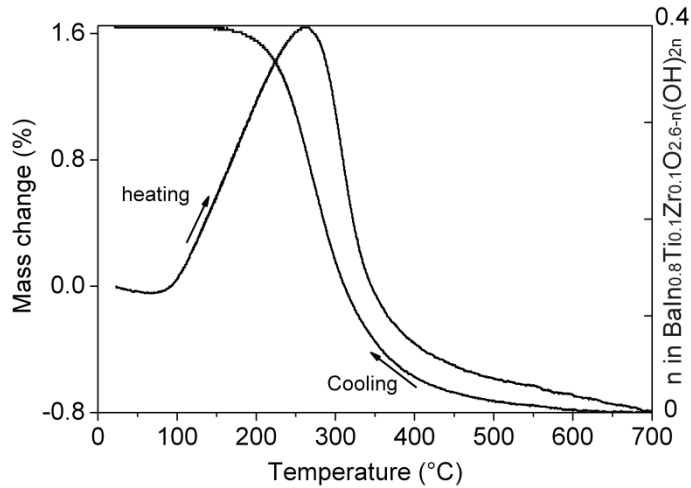


Figure 26: Analyse thermogravimétrique du composé $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ sous air humidifié soumis à une montée en température puis à une descente. Suivi de l'évolution de la prise de masse et du nombre d'ions hydroxyles présents dans le composé.

Les données thermodynamiques d'hydratation, l'entropie (ΔS°) et l'enthalpie (ΔH°) standards, ont été déterminées à partir des courbes d'ATG au refroidissement selon le modèle donné dans le chapitre I et sont regroupées dans la figure 27. ΔS° et ΔH° sont fortement négatives dénotant le caractère exothermique de la réaction d'hydratation et sont corrélés. Notons que les températures dites de déshydratation calculées ($\Delta G^\circ = 0$) sont élevées, de l'ordre de 400 à 500°C , et ne correspondent pas, sur les courbes d'ATG, à la température où le processus d'hydratation est maximal mais sont situées au début de ce processus. Malgré cela, une température de déshydratation élevée est signe d'une bonne stabilité des défauts protoniques dans la structure.

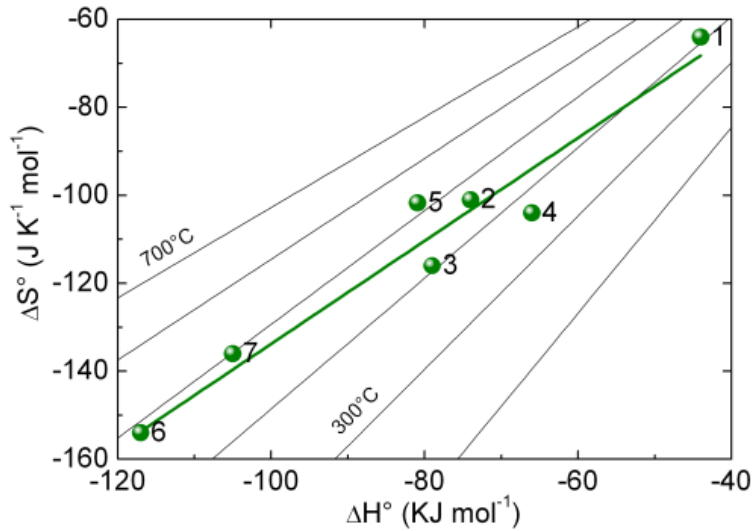


Figure 27: Paramètres thermodynamiques de la réaction d'hydratation, l'entropie standard (ΔS°) en fonction de l'enthalpie standard (ΔH°) des composés $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ (composés 1 à 8 correspondant aux couples x et y suivants : (0.2 ; 0.3), (0.2 ; 0.2), (0.2 ; 0.1), (0.2 ; 0), (0.15 ; 0.05), (0.1 ; 0.1), (0.05 ; 0.15), (0 ; 0.2). Les lignes noires correspondent aux températures de déshydratation où $\Delta G^\circ = 0$ et la ligne verte est une aide visuelle.

Nous voyons donc que le processus d'hydratation des poudres brutes après synthèse est complexe et que les aspects cinétiques peuvent empêcher l'hydratation complète du matériau à basse température. Pour obtenir une hydratation complète ($n_{\text{max}} = (1-(x+y))/2$), un protocole a été mis en place consistant en un traitement thermique des hautes vers les basses températures sous atmosphère humide avec une vitesse de refroidissement de l'ordre de 0.1°C/min entre 400 et 180°C. Chaque poudre a subi ce protocole, suivi par ATG. Les DRX des poudres issues de ces hydratations sont donnés sur la figure 28.

Pour $x + y \geq 0.3$, les phases complètement hydratées $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2+x+y}(\text{OH})_{1-x-y}$ adoptent une symétrie cubique (Pm-3m) et pour $x + y = 0.2$ une symétrie quadratique (P4/mmm).

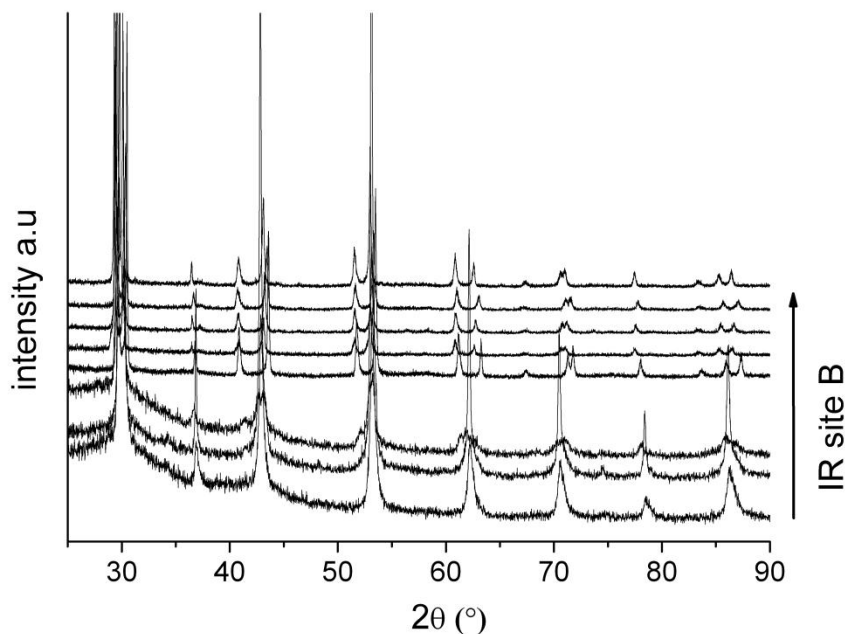


Figure 28: Diagrammes de diffraction des différentes phases hydratées de type $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2+x+y}(\text{OH})_{1-x-y}$ (composés 1 à 8 de bas en haut correspondant aux couples x et y suivants : $(0.2 ; 0.3)$, $(0.2 ; 0.2)$, $(0.2 ; 0.1)$, $(0.2 ; 0)$, $(0.15 ; 0.05)$, $(0.1 ; 0.1)$, $(0.05 ; 0.15)$, $(0 ; 0.2)$ et aux rayons ioniques croissants.

Les volumes de maille et les systèmes cristallins, cubiques (c) ou quadratiques (q), des phases anhydres et hydratées, les facteurs de Goldschmidt, les rayons ioniques moyens sur le site B, les électronégativités normalisées sont présentés dans le tableau 5. Les facteurs de Goldschmidt sont calculés à partir des rayons ioniques de Shannon [77] sans prendre en compte les rayons ioniques des lacunes en oxygène. Les électronégativités sont calculées à partir de l'échelle de Zhang [78].

Tableau 5 : Volumes de maille et systèmes cristallins, cubiques (c) ou quadratiques (q), des phases de type pérovskite anhydres $BaIn_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2.5+(x+y/2)}$ et hydratées $BaIn_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2+x+y}(OH)_{1-x-y}$ ainsi que le facteur de Goldschmidt (t), le rayon ionique moyen sur le site B, les électronégativités normalisées du site B et la stœchiométrie en oxygène (Ox) des composé anhydres.

		Volume de maille anhydre (Å ³)	Volume de maille hydratée (Å ³)	Facteurs de Goldschmidt (t)	Rayon ionique (Å) site B	Electronégativités site B	Stœchiométrie en oxygène de la phase anhydre
1	$In_{0.5}Ti_{0.20}Zr_{0.30}$	74.01(2)	74.71(2)(c)	1.003	0.737	1.481	2.75
2	$In_{0.6}Ti_{0.20}Zr_{0.20}$	74.16(2)	75.25(3)(c)	0.999	0.745	1.478	2.7
3	$In_{0.7}Ti_{0.20}Zr_{0.10}$	74.29(3)	75.80(4)(c)	0.995	0.753	1.475	2.65
4	$In_{0.8}Ti_{0.20}$	74.55(3)	76.43(3)(q)	0.991	0.761	1.471	2.6
5	$In_{0.8}Ti_{0.15}Zr_{0.05}$	74.75(4)	76.70(4)(q)	0.989	0.767	1.466	2.6
6	$In_{0.8}Ti_{0.10}Zr_{0.10}$	74.78(5)	77.07(5)(q)	0.986	0.773	1.461	2.6
7	$In_{0.8}Ti_{0.05}Zr_{0.15}$	74.80(5)	77.50(5)(q)	0.983	0.778	1.456	2.6
8	$In_{0.8}Zr_{0.20}$	75.03(6)	77.73(6)(q)	0.981	0.784	1.445	2.6

Les volumes de maille des composés hydratés et anhydres en fonction des rayons ioniques moyens sur le site B sont présentés sur la figure 29. Le zirconium et le titane ont un degré d'oxydation +IV et des rayons ioniques moyens respectivement de 0.72 et 0.60 Å en coordinence six d'oxygène tandis que l'indium possède un degré d'oxydation +III avec un rayon ionique de 0.80 Å. En augmentant les valeurs de x et de y et ainsi la proportion (Ti+Zr) par rapport à In, le degré d'oxydation moyen augmente tandis que le rayon ionique moyen diminue. Ceci a une influence directe sur les volumes de maille des phases anhydres et hydratées qui augmentent avec le rayon ionique moyen. La différence de volume de maille entre phase anhydre et hydratée augmente (entre 1 et 3.5 %). C'est aussi le cas pour le taux de lacunes, c'est-à-dire le nombre de groupements (OH) alors que le facteur de Goldschmidt s'éloigne de l'unité.

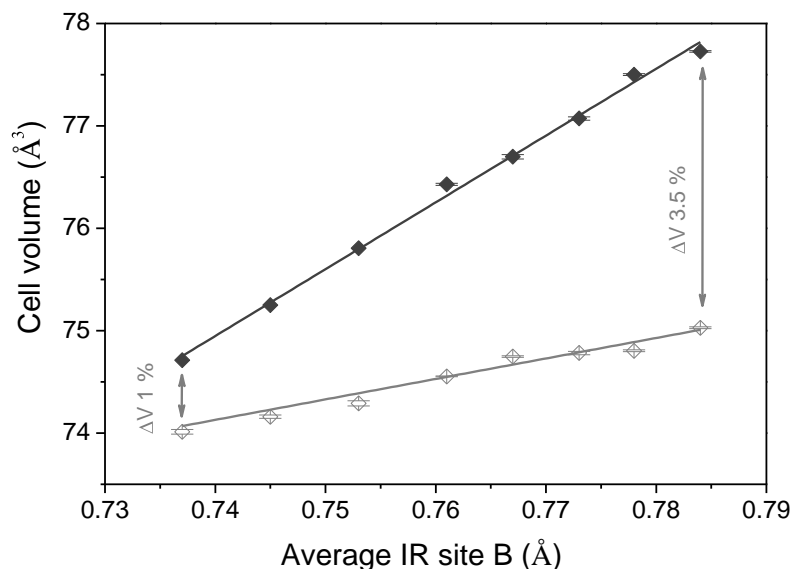


Figure 29 : Volumes de maille des phases de type pérovskite anhydres $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ (◇) et hydratées $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2+x+y}(\text{OH})_{1-x-y}$ (◆) en fonction des rayons ioniques moyens sur le site B.

A température ambiante, les phases complètement hydratées $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.4}(\text{OH})_{0.6}$ et $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ présentent respectivement une symétrie cubique et quadratique. Ces deux phases ont fait l'objet d'une étude par thermodiffraction (Fig. 30 et 31). Les poudres ont été chauffées à 800°C pendant deux heures en atmosphère humide ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023 \text{ atm}$) et refroidies jusqu'à l'ambiante avec des paliers de 4 heures avant chaque mesure pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Les enregistrements des données de diffraction ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre BRUKER ADVANCE D8 équipé d'une chambre haute température Anton Parr HTK 1200N sous un flux d'air humide.

A haute température (800°C), les phases sont anhydres et présentent toutes deux une structure cubique et au refroidissement nous observons premièrement une décroissance linéaire du volume de maille (Fig. 32 et 33) due à la contraction thermique. Le coefficient d'expansion thermique (TEC) a été calculé à partir des pentes et est égal à $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ et $12.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.6}$ (Fig. 34).

En dessous de 600°C, une déviation à la linéarité est observée. Le volume de maille augmente malgré la diminution de la température. Ceci est dû à l'hydratation du matériau. Concernant seulement $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$, autour de 250°C, on observe un éclatement de certains pics de diffraction, par exemple la (200)c en (200)q et (002)q, caractéristique d'une transformation de phase cubique-quadratique (Fig. 31), liée à une modification de la teneur en protons. Cette transformation de phase est par ailleurs parfaitement réversible en température.

L'augmentation du volume de maille quand la température diminue s'arrête autour de 200°C. En dessous de cette température, on observe une nouvelle décroissance linéaire du volume de maille due à la contraction thermique des phases complètement hydratées. Les coefficients d'expansion thermique des phases hydratées, $18.3 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.4}(\text{OH})_{0.6}$ et $13.4 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ pour $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$, sont plus élevés que ceux des phases anhydres (Fig. 34). En effet, l'hydratation augmentant la coordinence du cation en site B (dans ABO_3), augmente aussi la longueur moyenne des liaisons B-O ce qui a pour effet de diminuer la force moyenne des liaisons et par conséquent d'augmenter le coefficient d'expansion thermique [79].

En soustrayant à la courbe de volume la contribution de la contraction thermique à basses et hautes températures, on a accès à l'expansion chimique due uniquement à l'hydratation. Une bonne corrélation est notée entre l'expansion chimique volumique déterminée par thermodiffraction des rayons X et l'expansion chimique massique mesurée par analyse thermogravimétrique (Fig. 32 et 33).

On peut également noter que dans la gamme de températures de fonctionnement de la pile visée, soit entre 400 et 600°C, la structure reste cubique et que seulement quelques protons sont présents dans la structure ($n \leq 0.06$). La variation de volume correspondante n'est alors que de 0.5 % seulement. Ces résultats confirment la stabilisation du système cubique à basse température par l'augmentation de la proportion (Ti+Zr) par rapport à In comparativement à $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ [61] et $\text{BaInO}_{2.5}$ [80].

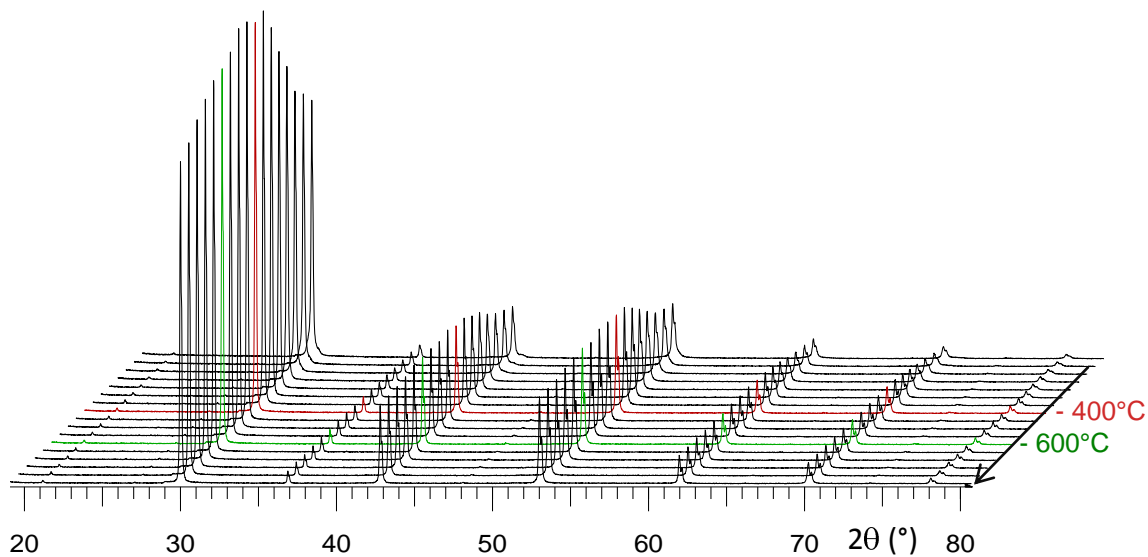


Figure 30: Suivi de l'évolution de la phase cristalline cubique de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.75-n}(\text{OH})_{2n}$ lors de l'hydratation par thermodiffraction sous air humide

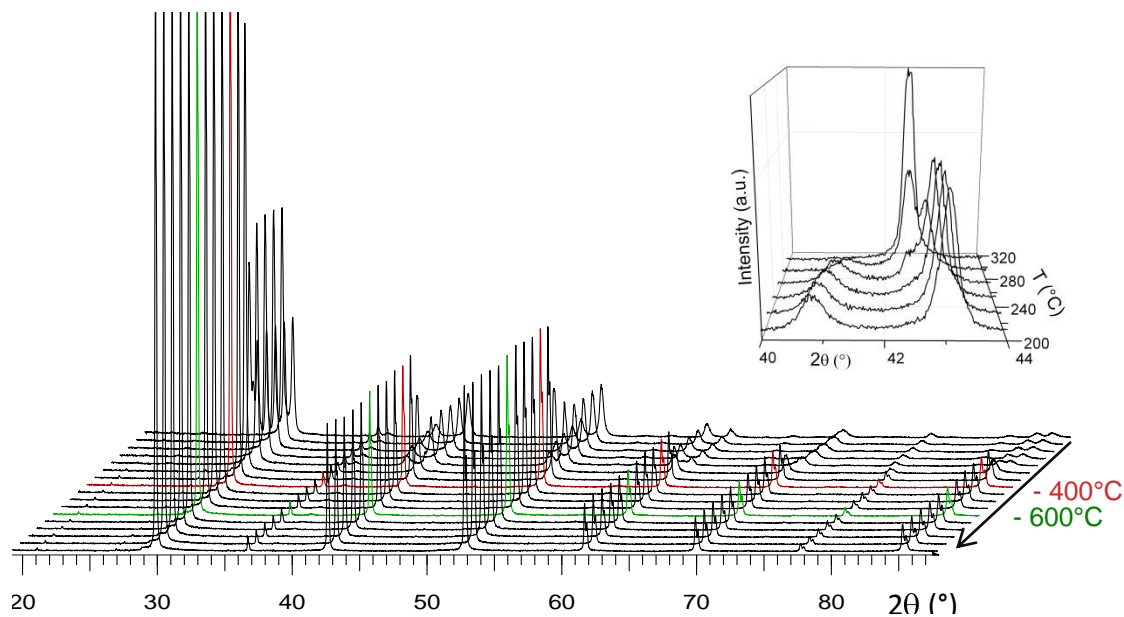


Figure 31: Suivi de l'évolution de la phase cristalline (cubique \rightarrow quadratique) de $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ lors de l'hydratation par thermodiffraction sous air humide avec un zoom sur l'éclatement du pic 200 en 002 et 200 autour de 250°C illustrant la transformation de phase cubique \rightarrow quadratique.

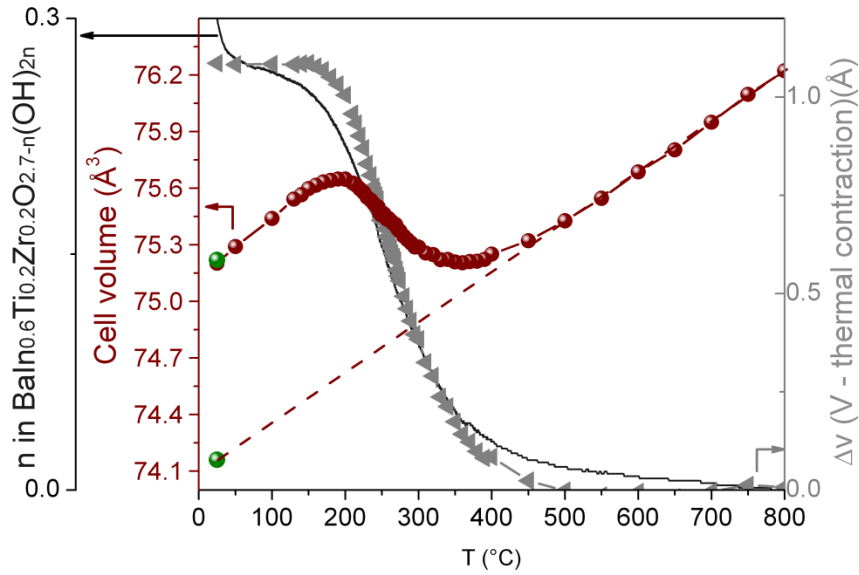


Figure 32: Evolution en température du volume de maille (●), du nombre de protons n (-) de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.7-n}(\text{OH})_{2n}$ lors de l'hydratation et de l'expansion chimique correspondante (◄). Les points verts (●) correspondent aux volumes de maille pour $n = 0$ et $n=0.4$ à l'ambiante.

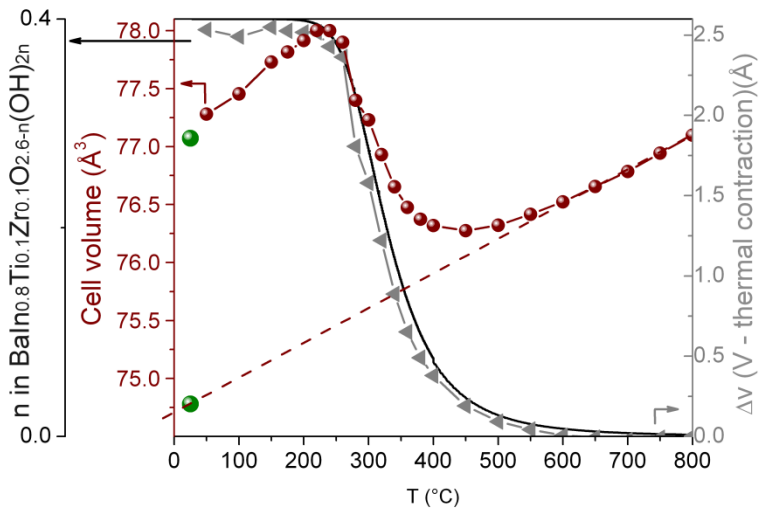


Figure 33: Evolution en température du volume de maille (●), du nombre de protons n (-) de $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ lors de l'hydratation et de l'expansion chimique correspondante (◄). Les points verts (●) correspondent aux volumes de maille pour $n = 0$ et $n=0.4$ à l'ambiante.

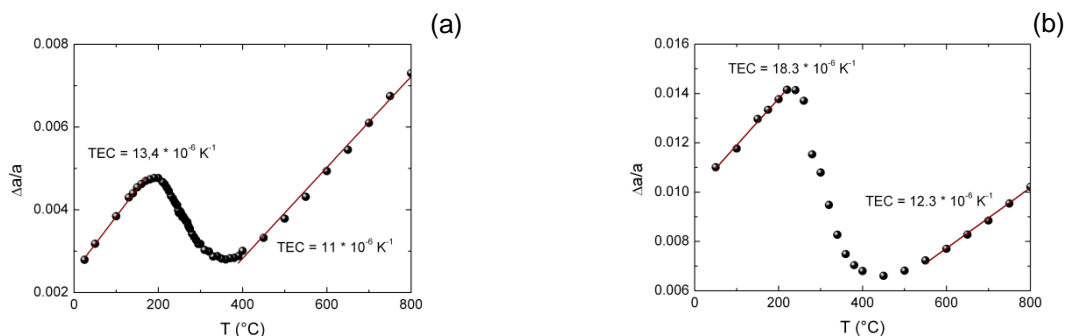


Figure 34: Expansion thermique relative selon une direction en fonction de la température et coefficient d'expansion thermique (TEC) de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.75-n}(\text{OH})_{2n}$ (a) et de $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ (b).

II-1-4. Réactivité chimique vis-à-vis de CO_2

Les diffractogrammes de la figure 35 montrent qu'après un traitement thermique des poudres de 24h à 600°C sous un gaz contenant 3% de CO_2 , 3% H_2O et 94 % d'azote aucun pic de diffraction supplémentaire n'est observé. Les composés restent stables chimiquement. Dans les mêmes conditions expérimentales, le composé BCY se décompose en carbonate, hydroxydes et oxydes.

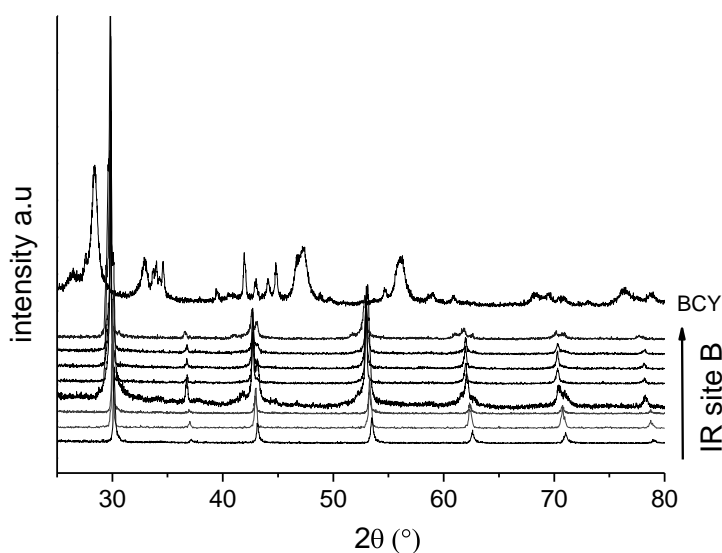


Figure 35: Diagrammes de diffraction de différentes phases après traitements thermiques pendant 24h à 600°C sous une atmosphère contenant 3% CO_2 , 3% H_2O et 94 % N_2 . Phases $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2+x+y}(\text{OH})_{1-x-y}$ (composés 1 à 8 de bas en haut correspondant aux couples x et y suivants : (0.2 ; 0.3), (0.2 ; 0.2), (0.2 ; 0.1), (0.2 ; 0), (0.15 ; 0.05), (0.1 ; 0.1), (0.05 ; 0.15), (0 ; 0.2) et aux rayons ioniques croissants et BCY.

II-1-5. Conductivité ionique des phases BaIn_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2.5+(x+y)/2-n(OH)_{2n}}

La figure 36 montre les conductivités en fonction de la température sous atmosphère sèche ou humide pour BaIn_{0,8}Ti_{0,1}Zr_{0,1}O_{2,6-n}(OH)_{2n}. La conductivité totale peut être écrite comme la somme de quatre contributions $\sigma_t = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_{H^+} + \sigma_p + \sigma_n$ avec $\sigma_{O^{2-}}$ la conductivité anionique, σ_{H^+} la conductivité protonique, et σ_p et σ_n , les conductivités électroniques de type p et n. Dans ce type de matériau la conductivité électronique peut être considérée comme négligeable [81]. Sous atmosphère sèche la conductivité anionique présente un comportement de type Arrhenius, activée en température. A haute température, les niveaux de conductivité sont similaires sous atmosphère sèche et humide. En dessous de 600°C le comportement est typique des matériaux oxydes conducteurs protoniques : sous air humide on observe une déviation à la linéarité de la conductivité totale qui devient presque indépendante de la température et reste alors constante. Cette déviation, associée au processus d'hydratation, a déjà été observée par ATG et par thermo-diffraction (Fig. 33). En considérant que les protons n'affectent pas les autres porteurs de charges comme l'oxygène, le niveau de conductivité protonique peut être calculé en effectuant la différence des niveaux de conductivité obtenus sous air humide et sec. On obtient alors une courbe de conductivité protonique (Fig. 36) relativement linéaire à basse température et passant par un maximum vers 400°C (pour Ti_{0,10} Zr_{0,10} (6), maximum à 400°C : $\sigma_{H^+} = 1.7 \text{ mS cm}^{-1}$). Cette évolution est à rapprocher directement de celle du nombre de porteurs de charges H⁺ obtenus par ATG montrant une diminution importante des ions hydroxydes au-dessus de 200°C (Fig. 33). Le niveau maximum de conductivité protonique correspond à un compromis entre une diffusion des H⁺ élevée, augmentant avec la température, et un nombre de H⁺ conséquent, diminuant avec la température. Au-delà de ce maximum, une chute de la conductivité est observée, liée à la déshydratation du composé. Malheureusement, c'est dans la gamme de température, 400-600°C, où le nombre de protons est relativement faible, $n < 0.038$) que le nombre de transport protonique ($t_{H^+} = \frac{\sigma_{H^+}}{\sigma_{total}}$) chute fortement (Fig. 36). Ainsi la conductivité est majoritairement protonique à 400°C ($t_{H^+} = 0.9$) et majoritairement anionique à 700°C ($t_{H^+} = 0.1$).

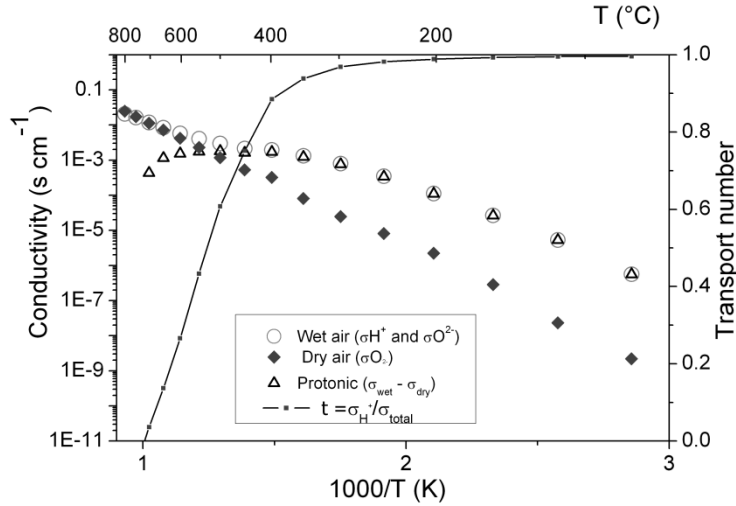


Figure 36: Evolution en fonction de la température de la conductivité protonique (σ_{H^+} Δ), de la conductivité anionique ($\sigma_{\text{O}^{2-}}$ \blacklozenge), de la conductivité totale (σ_{T} \circ) et du nombre de transport protonique (t_{H^+} \blacksquare) de $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$

En combinant les résultats des ATG et des conductivités protoniques nous avons accès aux coefficients de diffusion des porteurs de charge protonique D_{H^+} par la relation de Nernst-Einstein. Les D_{H^+} suivent une loi d'Arrhenius (Fig. 37) et les valeurs concordent avec celles de la littérature [82] et augmentent avec la basicité. Les énergies d'activation de diffusion des protons, calculées à partir des pentes des parties linéaires de la conductivité protonique entre 400 et 200°C sont de l'ordre de 0.4 ± 0.1 eV ce qui correspond aux valeurs standards pour des électrolytes dérivés de l'indate de baryum [60] et confirme la bonne capacité des protons à migrer à travers le matériau.

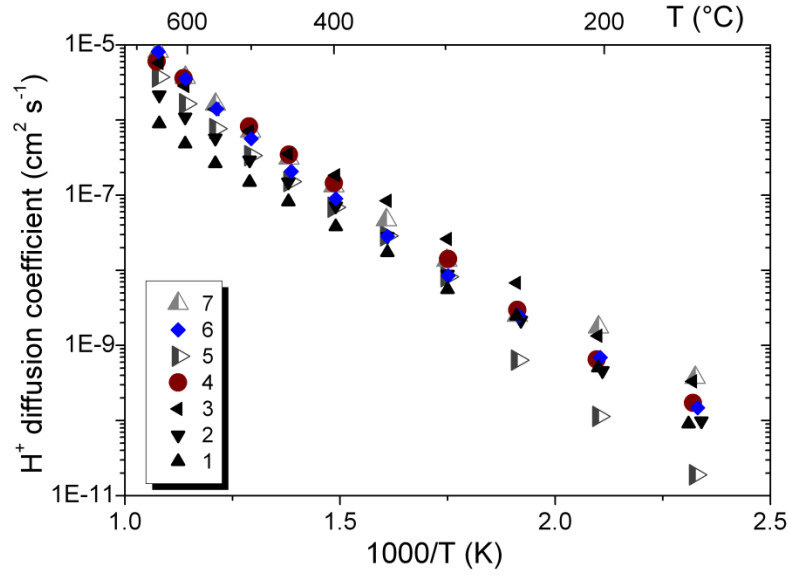


Figure 37: Coefficients de diffusion des porteurs de charge protonique D_{H^+} en température des composés $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ (composés 1 à 7 correspondant aux couples x et y suivants : $(0.2 ; 0.3)$, $(0.2 ; 0.2)$, $(0.2 ; 0.1)$, $(0.2 ; 0)$, $(0.15 ; 0.05)$, $(0.1 ; 0.1)$, $(0.05 ; 0.15)$)

La figure 38 montre l'évolution de la conductivité anionique à 700°C et de l'électronégativité moyenne des éléments sur le site B de la pérovskite $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2-n}(\text{OH})_{2n}$ en fonction de la conductivité protonique à 400°C . Une augmentation globale de la proportion de Ti+Zr par rapport à In entraîne une augmentation de la stœchiométrie en oxygène et de l'électronégativité moyenne du site B. Cela génère une réduction du taux de lacunes qui engendre une diminution des niveaux de conductivité à la fois anionique et protonique. De plus, pour un même taux de lacunes (composés 4 à 8, Tableau 5), les niveaux de conductivité augmentent avec la basicité c'est à dire avec des électronégativités moyennes sur le site B qui diminuent. Ainsi plus le taux de zirconium augmente plus les niveaux de conductivité sont élevées. Il est intéressant de noter que les bons conducteurs protoniques se révèlent être également de bons conducteurs anioniques.

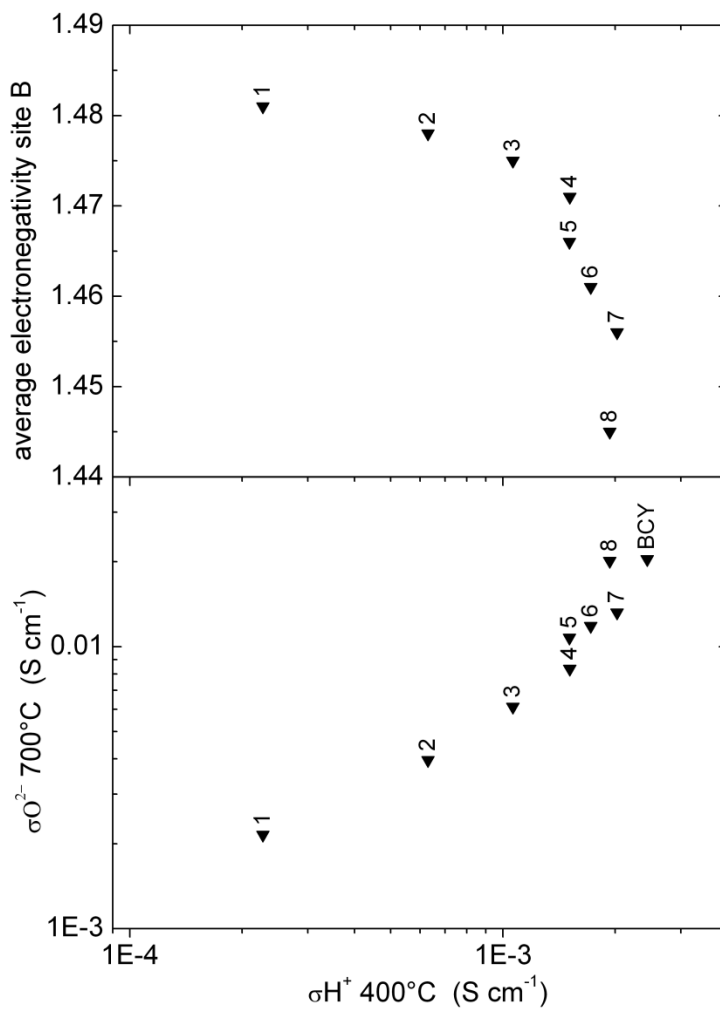


Figure 38: Evolution de la conductivité anionique à 700°C et de l'électronégativité moyenne des éléments sur le site B des composés de type pérovskite $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2-n}(\text{OH})_{2n}$ et de BCY en fonction de la conductivité protonique à 400°C. Composés de 1 à 8 de bas en haut correspondant aux couples x et y suivants : (0.2 ; 0.3), (0.2 ; 0.2), (0.2 ; 0.1), (0.2 ; 0), (0.15 ; 0.05), (0.1 ; 0.1), (0.05 ; 0.15), (0 ; 0.2)

II-1-6. Conclusion sur les phases $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$

Les poudres monophasées $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ avec $0.2 \leq x + y \leq 0.5$ sont obtenues par réaction solide-solide et peuvent être compactées sous forme de pastilles denses à 1350°C. Sous atmosphère humide en température, ces phases incorporent des ions hydroxyles pour former les phases $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{O}_{2.5+(x+y)/2-n}(\text{OH})_{2n}$ qui peuvent être complètement hydratées ($n_{\text{max}} = (1-(x+y))/2$). Lors du phénomène d'hydratation, une transformation de phase cubique – quadratique apparaît lorsque $x + y = 0.2$. L'hydratation complète est accompagnée d'une variation de volume d'un maximum de 3.5 %. Ces phases se révèlent chimiquement stables vis-à-vis de l'eau, de l'hydrogène ou de CO_2 et possèdent un coefficient d'expansion thermique compris entre 10 et 20 $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$. La diminution du taux de lacunes induit une diminution des niveaux de conductivité protonique et anionique tandis que la substitution du titane par du zirconium les améliorent. Ainsi le meilleur conducteur par O^{2-} et H^+ est $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ où $\sigma_{\text{O}^{2-}} = 11.8 \text{ mS cm}^{-1}$ à 700°C et $\sigma_{\text{H}^+} = 1.7 \text{ mS cm}^{-1}$ à 400°C.

II.2. M → In: Les phases $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2.6+\delta}$ avec M = Ln (Ce→Lu), Ga, Y

II-2-1. Introduction

La famille $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2.6+\delta}$ avec M = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Ga, Y remplit le cahier des charges défini pour cette thèse concernant la stœchiométrie en oxygène, le facteur de Goldschmidt et la différence d'électronégativité (cf chapitre 1). De plus, la substitution partielle de l'indium par un autre élément présente l'avantage de diminuer sa proportion et ainsi le coût potentiel de l'électrolyte pour la plupart des terres rares. Nous présentons ici une étude sur l'influence de ce type de substitution sur les propriétés de transport et la stabilité des composés de la famille $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2.6+\delta}$.

Les matériaux contenant de l'yttrium, du gallium ou du terbium ont pu être synthétisés, frittés avec une densité relative supérieure à 95%. Le suivi de l'hydratation par ATG a cependant révélé que ces matériaux s'hydratent beaucoup moins facilement que les autres composés. De plus les conductivités mesurées étant relativement faibles, aucune étude approfondie n'a été effectuée sur ceux-ci.

Comme nous l'avons vu précédemment pour les phases au Zr les paramètres de mailles sont susceptibles de suivre une loi de Végard en fonction des rayons ioniques. Les phases contenant des terres rares ayant les plus grands rayons ioniques (de Ce à Sm) ne répondent pas à cette loi et suggèrent que ces éléments se substitueraient non seulement à l'indium mais aussi au baryum. En effet, leur grande taille permet d'accepter une coordinence élevée en atome d'oxygène et de se positionner aussi bien sur le site A que sur le site B de la pérovskite. Ces composés ne présentant pas des propriétés de transport particulièrement intéressantes les analyses complémentaires n'ont pas été effectuées ici.

L'étude s'est par conséquent focalisée sur la série $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ avec Ln = Lu, Yb, Er, Ho, Dy et Gd qui a fait l'objet d'une publication [83]. La structure cristalline des phases anhydres et hydratées, la caractérisation du processus d'hydratation, la réactivité chimique vis-à-vis de CO_2 et les mesures de conductivité protonique et anionique en température ont été effectuées afin de caractériser l'influence de la substitution partielle de l'indium par une terre rare sur les propriétés de transport et la stabilité chimique.

II-2-2. Synthèse

Les poudres $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6-n/2}(\text{OH})_n$ avec Ln = Lu, Yb, Er, Ho, Dy et Gd sont obtenues par réaction solide-solide :



L'oxyde de terre rare provient d'Alfa-Aesar (pur à 99,9%). Le reste du processus de synthèse est identique à celui des phases au Zr.

II-2-3. Composés anhydres $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ et hydratés $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$

La figure 39 montre les diffractogrammes de rayons X sur poudres des composés anhydres $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ (Ln = Lu, Yb, Er, Ho, Dy et Gd). Les composés sont monophasés et cristallisent dans le même groupe d'espace que BIT02 c'est-à-dire Pm-3m.

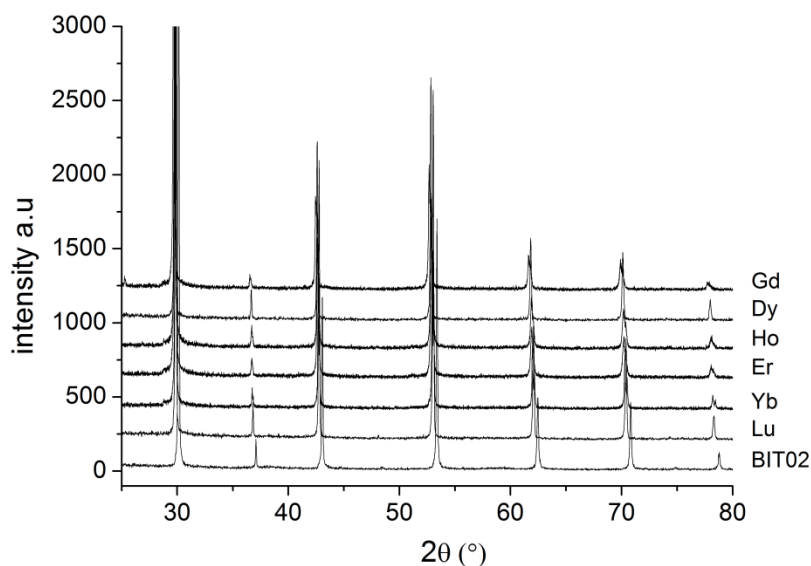


Figure 39: Diagrammes de diffraction des différentes phases anhydres de type $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ avec Ln = In (BIT02) Lu, Yb, Er, Ho, Dy et Gd.

Pour illustrer l'incorporation/désincorporation de l'eau, la figure 40 montre un exemple d'une courbe ATG sous atmosphère humidifiée pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ ($0 < n < 0.4$). La poudre est au préalable portée à 700°C pour être déshydratée puis refroidie lentement ($0.1^\circ\text{C}/\text{min}$). Le processus d'hydratation commence aux alentours de 600°C et se termine vers 120°C . Le gain de $\sim 2.5\%$ en masse suggère que la quasi totalité des lacunes d'oxygène est occupée par des ions hydroxyles $[\text{OH}^\bullet]$. Lors de la montée en température la désincorporation des protons commence vers 210°C et se finit vers 600°C . On constate que les courbes de refroidissement et de chauffage sont légèrement décalées dues à des cinétiques différentes d'incorporation et de désincorporation des protons.

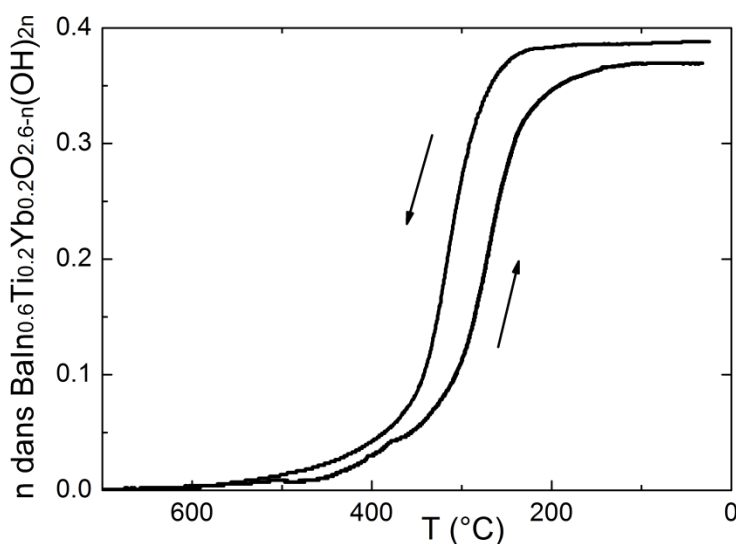


Figure 40: Evolution du nombre de protons n en fonction de la température dans $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ déterminée par analyse thermogravimétrique sous air humidifié au cours de la montée en température puis lors de la descente.

La représentation de type Van't Hoff de la constante d'équilibre est donnée sur la figure 41. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés à partir de la partie linéaire s'étalant entre 600 et 200°C .

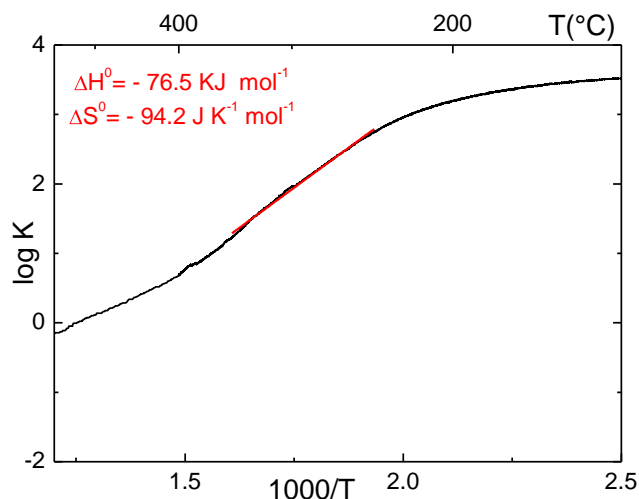


Figure 41: Représentation de type Van't Hoff de la constante d'équilibre K et calcul des constantes thermodynamiques ΔS° et ΔH° .

ΔS° et ΔH° sont corrélés et diminuent en fonction de l'électronégativité sur le site B (Fig. 42 et tableau 6). Ainsi en augmentant la basicité, le processus d'hydratation est facilité et les défauts protoniques sont stabilisés. Cela est confirmé par la température de déshydratation qui passe de 400 à 500°C entre In et Gd.

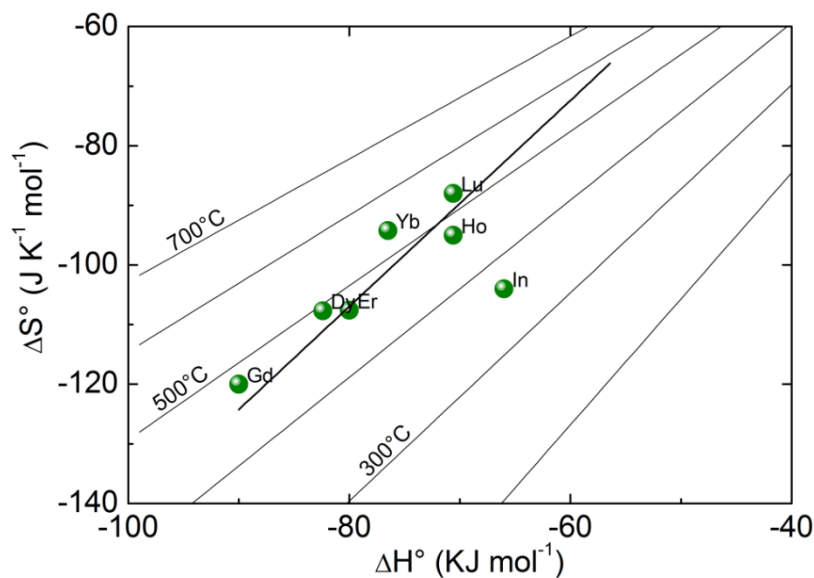


Figure 42: Paramètres thermodynamiques de la réaction d'hydratation, l'entropie standard (ΔS°) en fonction de l'enthalpie standard (ΔH°), des composés $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6\pm 0.4}$ avec Ln = In (BIT02) Lu, Yb, Er, Ho, Dy et Gd.

Les lignes noires correspondent aux températures de déshydratation où $\Delta G^\circ = 0$.

Les composés complètement hydratés ont été obtenus par refroidissement lent sous air humide. Toutes les phases $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ présentent une distorsion quadratique (P4/mmm) identique à celle observée pour BIT02 (Fig. 43).

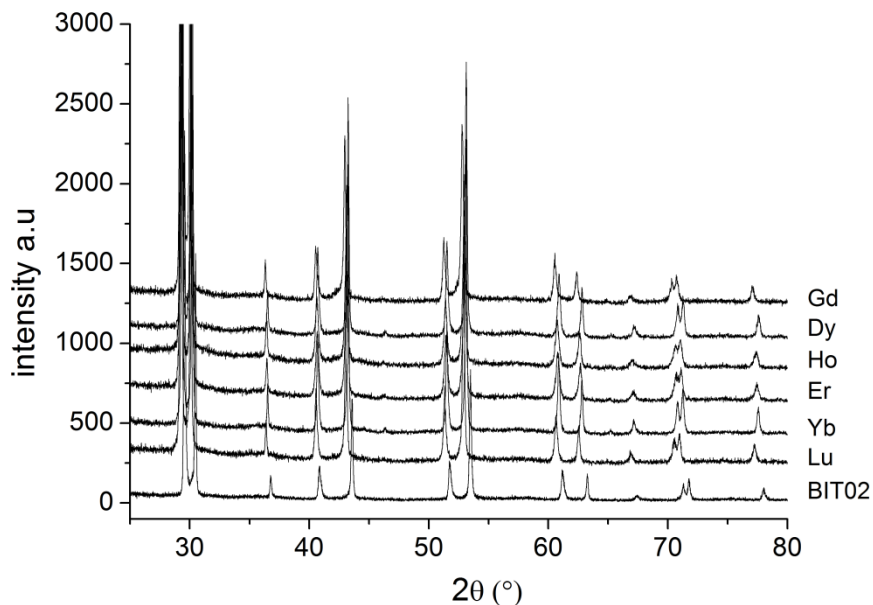


Figure 43: Diagrammes de diffraction des différentes phases hydratées $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ avec $\text{Ln} = \text{In}$ (BIT02) Lu, Yb, Er, Ho, Dy et Gd

Les caractéristiques telles que le volume de maille, le facteur de Goldschmidt, le rayon ionique, l'électronégativité des éléments des phases anhydres et hydratées sont présentées dans le tableau 6.

Tableau 6: Volumes de maille des phases anhydres BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Ln_{0.2}O_{2.6}□_{0.4} cubiques et hydratées BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Ln_{0.2}O_{2.2}(OH)_{0.8} quadratiques (avec Ln = Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu ou In) ainsi que le facteur de Goldschmidt (t), le rayon ionique moyen sur le site B et les électronégativités normalisées du site B.

BaM _{0.8} Ti _{0.2} O _{2.6} □ _{0.4}	Volume de la phase anhydre (Å ³)	Volume de la phase hydratée (Å ³)	Facteur de Goldschmidt	Rayon ionique (Å)	Electro-négativité
M = In _{0.6} Gd _{0.2}	76.75(2)	79.05(3)	0.979	0.938	1.272
M = In _{0.6} Dy _{0.2}	76.02(3)	78.28(2)	0.981	0.912	1.314
M = In _{0.6} Ho _{0.2}	76.06(2)	77.96(2)	0.982	0.901	1.320
M = In _{0.6} Er _{0.2}	75.97(2)	77.75(2)	0.983	0.890	1.328
M = In _{0.6} Yb _{0.2}	75.67(1)	77.43(1)	0.985	0.868	1.269
M = In _{0.6} Lu _{0.2}	75.52(2)	77.20(2)	0.986	0.861	1.313
M = In _{0.8}	74.55(3)	76.43(2)	0.991	-	-

De l'indium (BIT02) au gadolinium, le volume de maille anhydre ou hydraté (Fig. 44) augmente linéairement avec le facteur de Goldschmidt mais aussi avec le rayon ionique du cation situé sur le site B illustrant la miscibilité des terres rares avec l'indium dans BIT02. Ainsi, comme prévu avec des rayons ioniques plus petits et proches de celui de l'indium, le facteur de Goldschmidt se rapproche de l'unité. De plus, la différence de volume entre les composés anhydres et complètement hydratés est de l'ordre de 2 à 3% et augmente avec le rayon ionique. La variation de volume de 3% lors de l'hydratation peut paraître élevée mais considérant le faible taux d'hydratation, moins de 0.3%, aux températures de fonctionnement de la pile (400-600°C), l'utilisation de l'électrolyte dans une pile ne devrait pas poser problème si des précautions sont prises lors de la montée en température.

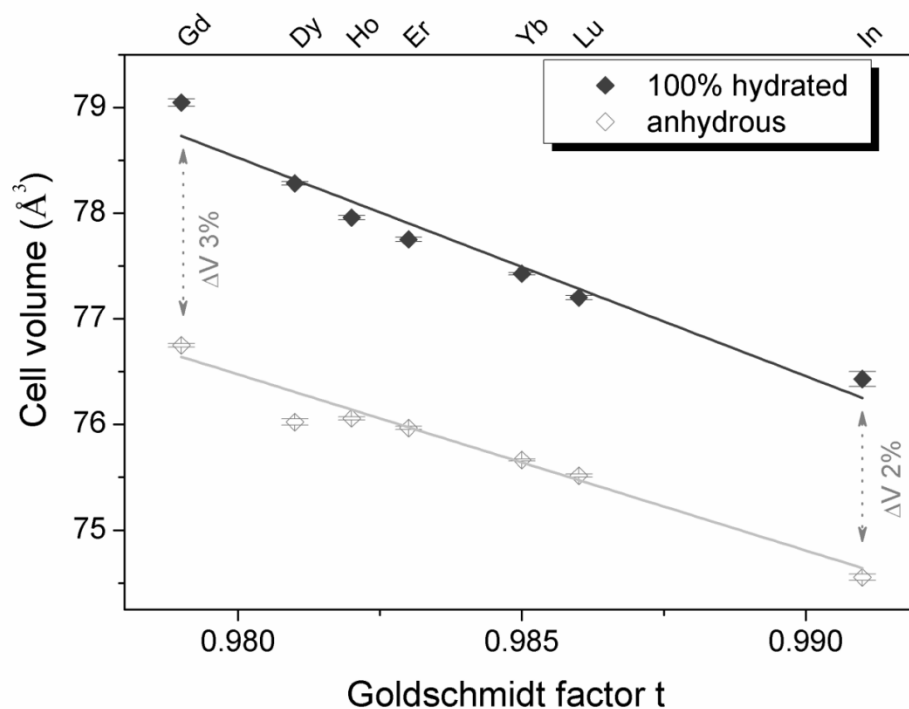


Figure 44: Volumes de maille des phases anhydres $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ cubiques (\diamond) et hydratées $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ quadratiques (\blacklozenge) en fonction du facteur de Goldschmidt t . Avec $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ou In .

Le composé $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ a été analysé par thermodiffraction des rayons X dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont présentés sur la figure 45. L'analyse est identique à celle faite pour les composés au Zr et peut être couplée aux résultats de l'ATG réalisées dans les mêmes conditions.

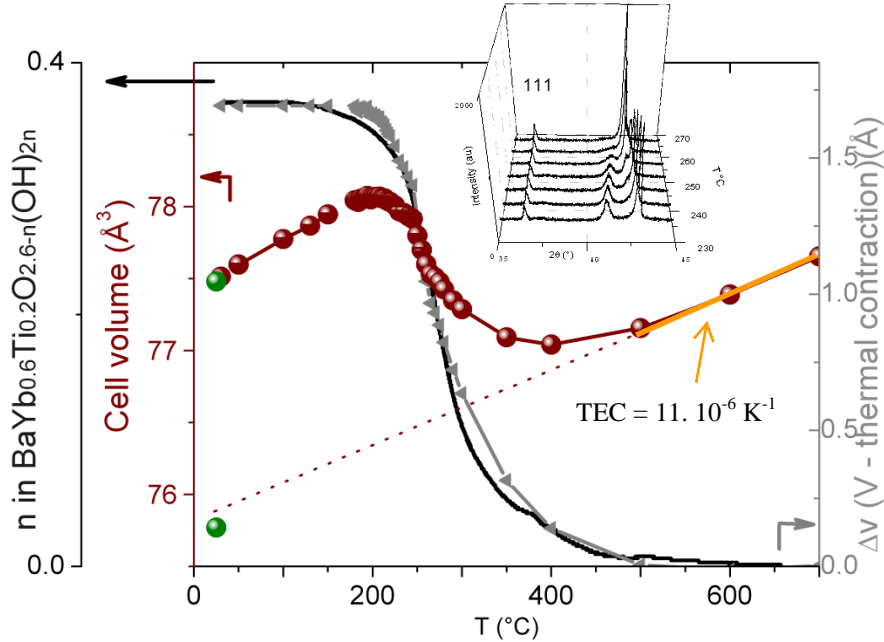


Figure 45: Thermodiffraction de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ lors de l'hydratation sous air humide avec un zoom sur l'éclatement du pic 200 en 002 et 200 autour de 250°C illustrant la transformation de phase cubique→quadratique. Evolution en température du volume de maille (●), du nombre de proton n (◼) et de l'expansion chimique correspondante (◄). Les points verts (●) correspondent aux volumes de maille pour $n = 0$ et $n=0.4$ à l'ambiante et la ligne orange (-) aux points utilisés pour le calcul du TEC.

Entre 700°C et 550°C, le composé est totalement déshydraté, il présente une structure cubique. Le coefficient d'expansion thermique est de $11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ équivalent à celui de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.7}$.

Sous atmosphère humide entre 550°C et 200°C l'équilibre d'hydratation se met en place, la concentration en défauts protoniques augmente amenant ainsi à une augmentation progressive de la coordination des cations en oxygène induisant ainsi un allongement des liaisons et une augmentation du volume de maille.

A 250°C on observe un éclatement de certains pics de diffraction, par exemple la $(200)_c$ en $(002)_q$ et $(200)_q$, caractéristique de la transformation de phase cubique-quadratique.

En deçà de 180°C une décroissance linéaire du volume de maille due à la contraction thermique de la phase quadratique complètement hydratée $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ est observée.

A partir de la courbe de volume, en prenant en compte la contraction thermique de la phase cubique à haute température et de la phase quadratique à basse température, on peut calculer l'expansion chimique due uniquement à l'hydratation. La valeur obtenue autour de 1.7 Å³ est en accord avec la différence de volume entre la phase anhydre et hydratée obtenue à température ambiante.

On peut également noter qu'aux températures de fonctionnement de la pile, soit entre 400 et 600°C, la structure reste cubique et que seulement quelques protons sont présents dans la structure, jusqu'à $n = 0.06$. La variation de volume correspondante n'est alors que de 0.5 %.

II-2-4. Réactivité chimique vis-à-vis de CO₂

Les électronégativités des terres rares sont plus faibles que celles de l'indium, le type de substitution $\text{Ln} \rightarrow \text{In}$ implique donc une augmentation de la basicité globale des composés qui pourrait induire également une plus grande sensibilité vis-à-vis de CO₂ par rapport à BIT02.

Les diffractogrammes de la figure 46 montrent qu'après un traitement thermique à 600°C durant 24h sous un gaz contenant 3% de CO₂, 3% H₂O et 94 % d'azote aucun pic de diffraction supplémentaire n'est observé. Des résultats équivalents ont été observés après 10 jours de test (Fig. 47) dans des conditions identiques pour les composés $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ et $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$. Malgré une basicité plus importante par rapport à BIT02, les composés substitués restent stables chimiquement alors que BCY, dans les mêmes conditions expérimentales, se décompose en carbonate, hydroxydes et oxydes (Fig. 46 et 47).

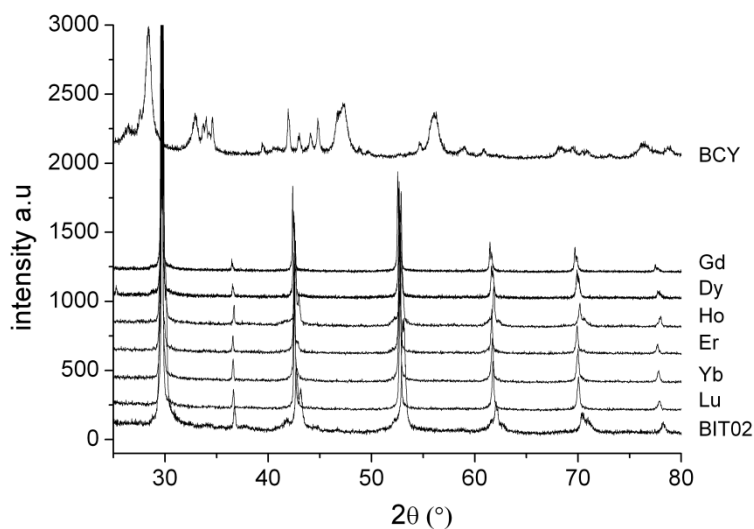


Figure 46: Diagrammes de diffraction de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ avec $\text{Ln} = \text{In}$ (BIT02) Lu, Yb, Er, Ho, Dy et Gd et BCY après traitement thermique pendant 24h à 600°C sous une atmosphère contenant 3% CO_2 , 3% H_2O et 94 % N_2 .

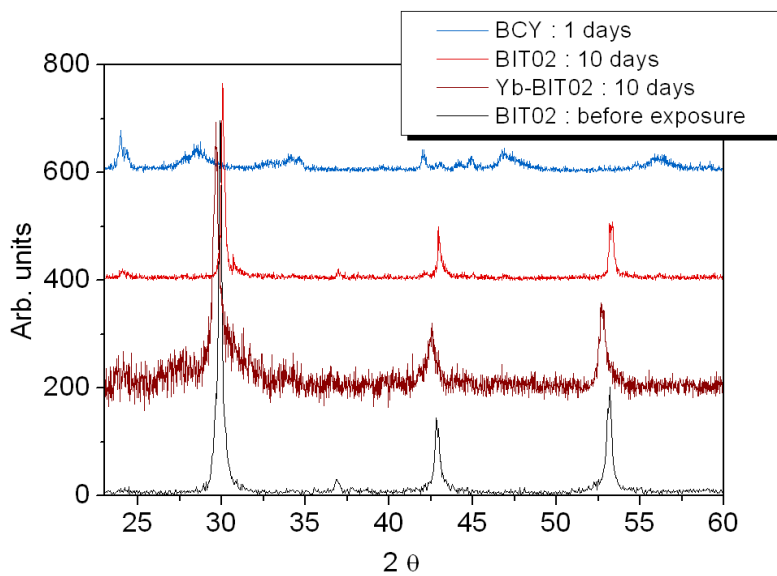


Figure 47: Diagrammes de diffraction de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ avec $\text{Ln} = \text{In}$ (BIT02) ou Yb et BCY après traitement thermique de 1 à 10 jours à 600°C sous une atmosphère contenant 3% CO_2 , 3% H_2O et 94 % N_2 .

II-2-5. Conductivité ionique des phases BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Ln_{0.2}O_{2.6-n}(OH)_{2n}

La première question qui se pose dans l'étude des propriétés de conduction d'un matériau d'électrolyte est le niveau de conductivité électronique. Dans le cas présent, les phases BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Ln_{0.2}O_{2.6□0.4} (Ln = Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), et plus particulièrement dans la phase Ln = Yb, le degré d'oxydation moyen peut passer de +III à +II en atmosphère réductrice ce qui est susceptible de générer de la conductivité électronique. Concernant le titane, la réduction du Ti⁴⁺ en Ti³⁺ sous atmosphère réductrice n'a pas lieu pour BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6□0.4}. En effet des mesures sous différentes pO₂ ont montré qu'il n'existe pour BIT02 entre 350 et 750°C (Fig. 48) qu'une faible contribution de type p. Des tests ont aussi été effectués sous faible pression partielle d'oxygène pour le composé contenant de l'ytterbium révélant un comportement similaire. Nous considérons que la conductivité électronique au sein de nos matériaux est négligeable.

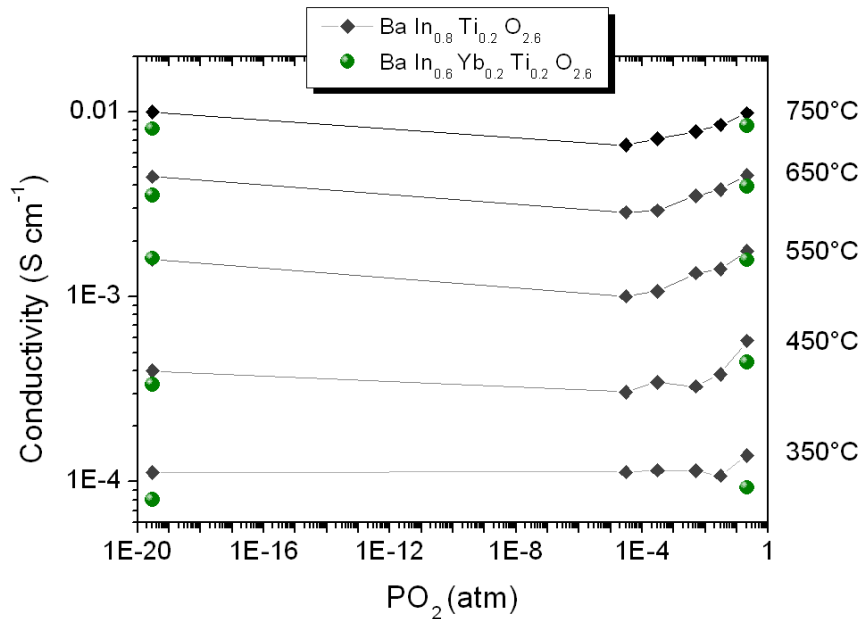


Figure 48: Niveaux de conductivité en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène pour BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6} et BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.6}.

En faisant les mêmes approximations que pour les phases précédentes BaIn_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2.5+(x+y)/2}, les mesures d'impédances en fonction de la température sous atmosphère sèche

ou humide pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ ont permis d'obtenir la conductivité par ions O^{2-} et par H^+ (Fig. 49). L'évolution des conductivités est typique des conducteurs protoniques et identique à celle des phases précédentes.

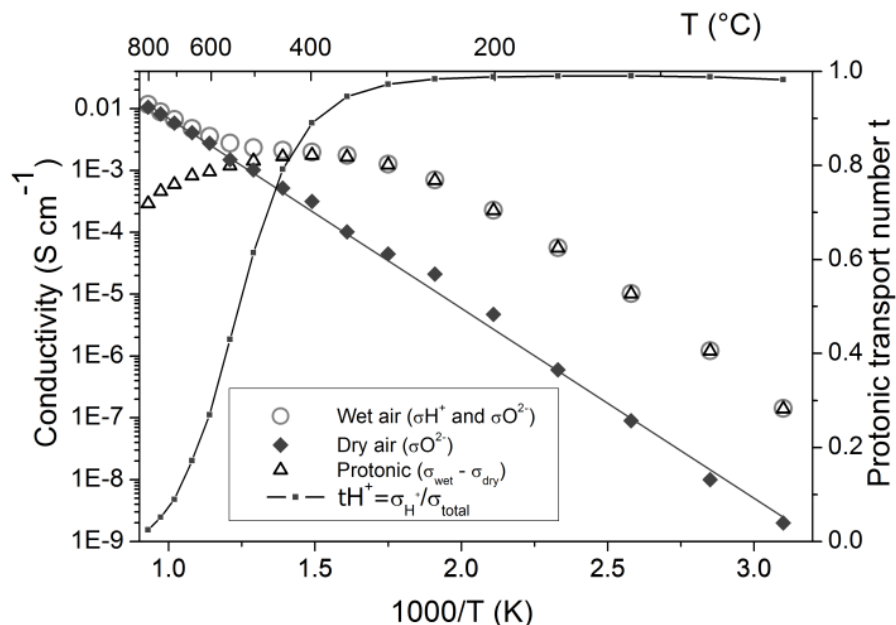
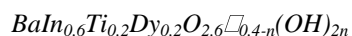


Figure 49: Evolution en fonction de la température de la conductivité protonique (σ_{H^+} Δ), de la conductivité anionique ($\sigma_{\text{O}^{2-}}$ \blacklozenge), de la conductivité totale (σ_{T} \circ) et du nombre de transport protonique (t_{H^+} \bullet) de



Ces résultats peuvent s'étendre à toutes les autres substitutions $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ (Ln = Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu). A haute température au-dessus de 600°C , la conductivité est anionique de l'ordre de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à 700°C . Dans la gamme de température $600\text{-}300^\circ\text{C}$, la conductivité ionique est mixte anionique-protonique et devient purement protonique en dessous de $250\text{-}200^\circ\text{C}$. C'est autour de $400\text{-}500^\circ\text{C}$ que la conductivité protonique est la plus élevée, là où l'équilibre concentration/mobilité semble optimal. Le meilleur niveau est obtenu pour Ln = Yb, $\sigma_{\text{H}^+} = 1.7 \text{ mS cm}^{-1}$ avec $t_{\text{H}^+} = 0.9$.

En comparant les niveaux de conductivité protonique et anionique des composés, on constate que la nature des substituants affecte de manière significative les niveaux de conductivité. Pour cette famille de composés, le niveau de conductivité protonique maximal (à environ 400°C), est corrélé au facteur de Goldschmidt t (Fig. 50).

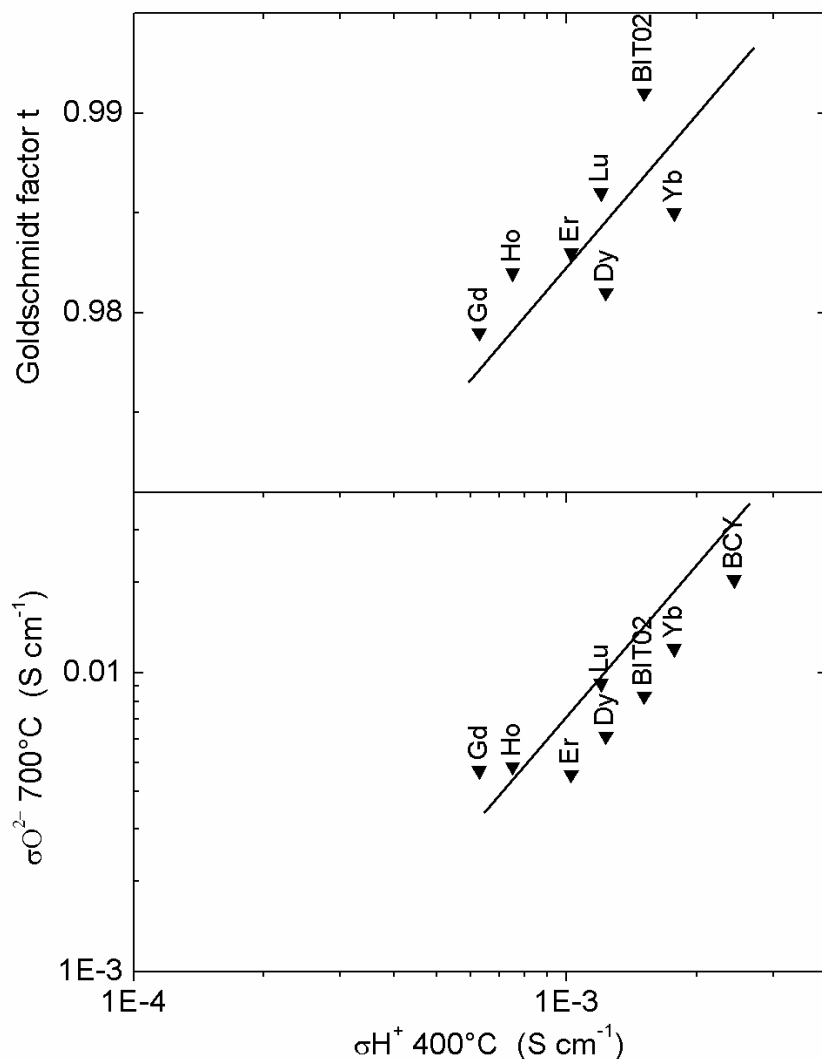


Figure 50: Evolution de la conductivité anionique à 700°C et du facteur de Goldschmidt (t) des composés $BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Ln_{0.2}O_{2.6-n}(OH)_{2n}$ avec $Ln = Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$ ou In et BCY en fonction de la conductivité protonique à 400°C.

Pour cette famille de matériaux, un bon niveau de conductivité protonique est encore associé à un bon niveau de conductivité anionique à haute température. Ainsi plus le rayon ionique de l'élément substituant est petit ($Ln=Lu, Yb$), plus le facteur de Goldschmidt se rapproche de l'unité et plus les valeurs de conductivité anionique ou protonique sont élevées. En réduisant la taille du substituant, se rapprochant ainsi de celui de l'indium, nous réduisons les distorsions cristallographiques et augmentons la mobilité des protons. Une légère déviation de

cette corrélation (facteur de Goldschmidt – conductivité protonique) est observée pour le composé contenant de l'ytterbium $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ qui peut être expliquée par la valeur d'électronégativité plus basse en comparaison avec celle des autres terres rares telles que le lutétium (Fig. 51).

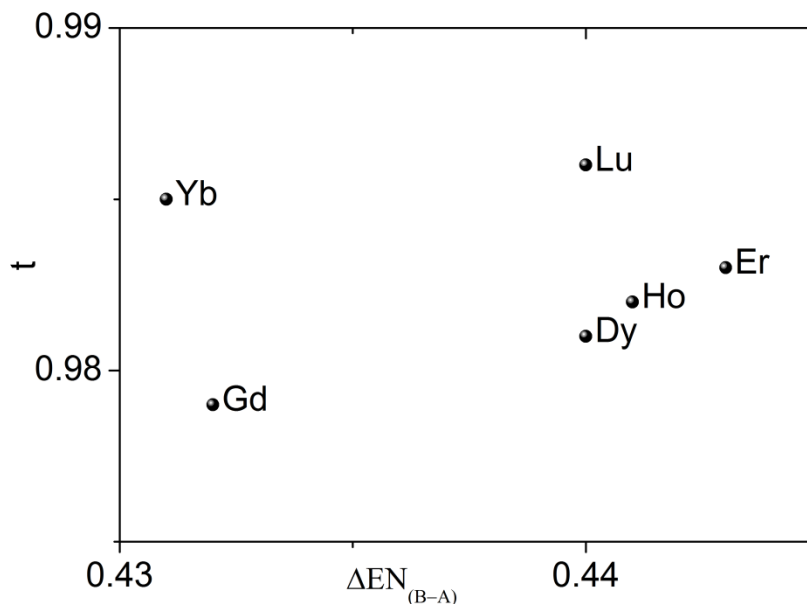


Figure 51: Facteur de Goldschmidt (t) en fonction des différences d'électronégativité entre le site B et A dans les composés $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ avec Ln = Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu.

Cette basicité élevée favorise la réaction avec la vapeur d'eau et induit une augmentation du nombre de porteurs de charge protonique. Dans ces systèmes, les deux phénomènes que sont la distorsion structurale et la basicité peuvent amener à une augmentation des niveaux de conductivité en augmentant la mobilité et le nombre de défauts protoniques. C'est pourquoi $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2-n}(\text{OH})_{2n}$ possédant la meilleure combinaison rayon ionique/électronégativité comparativement aux autres terres rares, présente le plus haut niveau de conductivité protonique.

II-2-6. Conclusion sur les phases $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6+\delta}$

Les composés $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6-\square_{0.4}}$ (Ln = Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) ont été synthétisés par réaction solide-solide et densifiés à plus de 95% à 1350°C. Sous atmosphère humide en température, ces phases incorporent des protons pour former les phases $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ qui peuvent s'hydrater complètement ($n_{\text{max}} = 0.4$). La transformation de phase cubique – quadratique apparaissant lors du phénomène d'hydratation est accompagnée d'une variation maximale de volume de l'ordre de 3%. Ces phases se révèlent chimiquement stables vis-à-vis de l'eau, de l'hydrogène ou de CO_2 malgré l'augmentation de la basicité par rapport à BIT02. L'équilibre entre électronégativité et rayon ionique influence les conductivités ioniques de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$. Les terres rares qui présentent à la fois de petits rayons ioniques et des faibles valeurs d'électronégativité permettent d'obtenir des niveaux supérieurs de conductivité. C'est la raison pour laquelle le meilleur candidat en terme de conductivité protonique et de stabilité chimique est $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ ($\sigma_{\text{H}^+}^{400^\circ\text{C}} = 1.7 \text{ mS cm}^{-1}$ et $\sigma_{\text{O}^{2-}}^{700^\circ\text{C}} = 6 \text{ mS cm}^{-1}$).

II.3. Sc → In : Les phases BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.6} avec (x ≤ 0.3)

II-3-1. Introduction

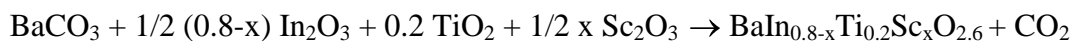
Le Scandium comparativement à In et Ti présente une électronégativité plus faible et un rayon ionique compris entre celui de In et Ti (cf chapitre 1). Dans les phases de type BaIn_{1-x}Sc_xO_{2.5} avec 0 ≤ x ≤ 0.5 décrites dans les travaux antérieurs (thèse de S. Noirault), l'augmentation du taux de substitution x est accompagnée d'une augmentation de la conductivité protonique, qui est maximum pour BaIn_{0.65}Sc_{0.35}O_{2.5}□_{0.5} [52] mais également d'une diminution de la stabilité chimique. Ce type de substitution accroît la basicité du composé et favorise la réactivité avec CO₂.

La présence de Ti dans les phases BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.6}□_{0.4} permettrait de réduire la basicité des matériaux et stabiliser chimiquement les phases vis-à-vis des gaz acides et des combustibles en réduisant notamment le nombre de lacunes. C'est ce qui va être présenté dans cette étude où nous allons analyser l'effet de la substitution de l'indium par du scandium dans des phases dérivées de BIT02.

La structure cristalline des phases après synthèse, anhydres et hydratées, la caractérisation du mécanisme d'hydratation et les mesures de conductivité protonique et anionique en température ont été effectuées.

II-3-2. Synthèse

Les poudres BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.6-n}(OH)_{2n} avec x = 0, 0.1, 0.2, 0.3 sont obtenues par réaction solide-solide :



L'oxyde de scandium provient d'Alfa-Aesar (pur à 99,9%). Les poudres ont été obtenues selon le même processus que précédemment. Malgré plusieurs traitements thermiques successifs à 1350°C, la phase contenant 30% de scandium sur le site B, BaIn_{0.5}Ti_{0.2}Sc_{0.3}O_{2.6}, n'a pu être obtenue pure. De faibles quantités d'oxyde de scandium (■) ou d'indium (◆) ou d'oxyde de

titane et de baryum (\blacktriangle \blacklozenge) sont détectées par DRX (Fig. 52) indiquant que les limites de solubilité de Sc dans $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6}$ sont atteintes pour $x = 0.3$.

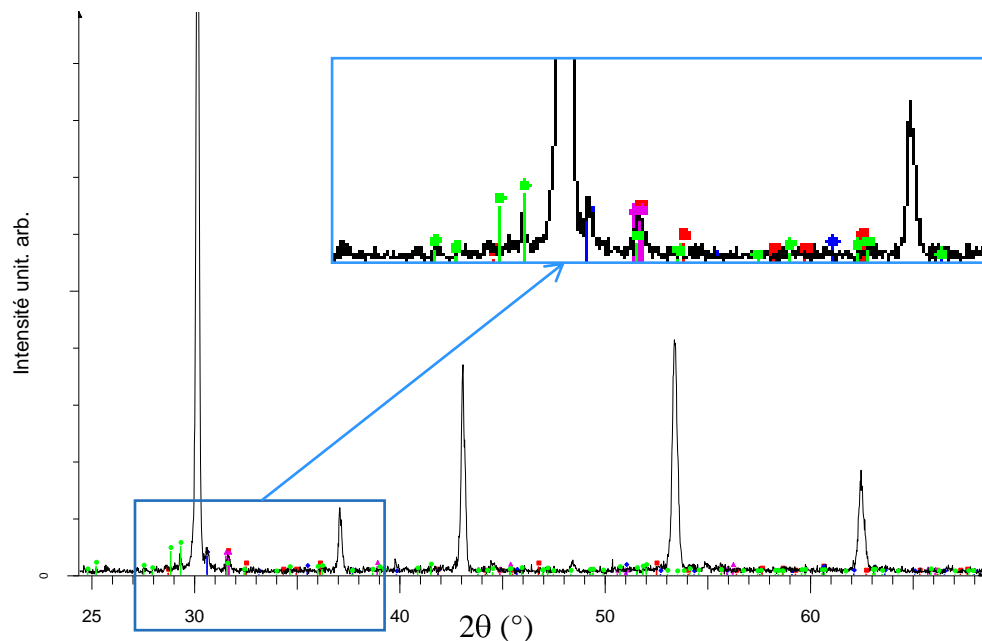


Figure 52: Diagramme de diffraction de $\text{BaIn}_{0.5}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{2.6}$ présentant des impuretés telles que In_2O_3 (\blacklozenge),

Sc_2O_3 (\blacksquare) ou BaTiO_3 (\blacktriangle \blacklozenge).

II-3-3. Composés anhydres $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ et hydratés

$\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ ($x \leq 0.2$)

Les diffractogrammes des poudres anhydres $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ sont présentés sur la figure 53 et peuvent être indexés dans le même groupe d'espace cubique que celui de BIT02 à savoir $Pm\bar{3}m$.

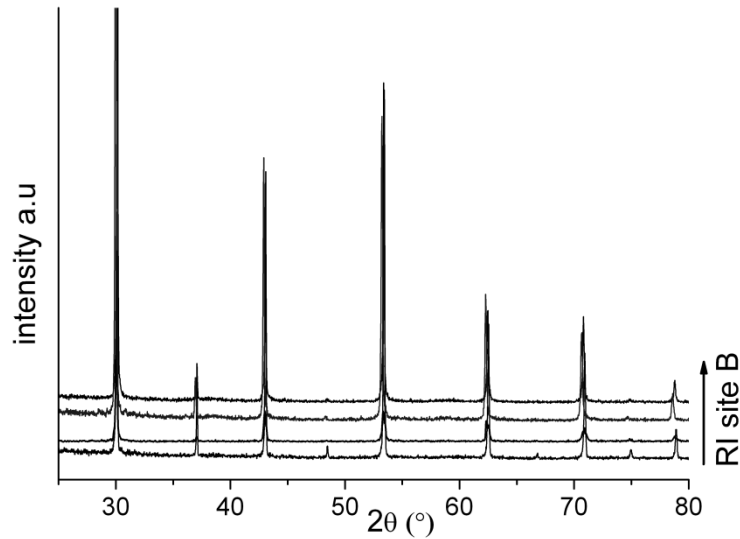


Figure 53: Diagrammes de diffraction des différentes phases anhydres $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ avec de bas en haut $x = 0.2 ; 0.1 ; 0.05$ et 0 (BIT02) aux rayons ioniques croissants.

Les courbes d'ATG d'hydratation sous air humide sont semblables à celles obtenues pour les composés au Zr ou Ln. Un exemple est donné figure 54 dans le cas de l'hydratation de $\text{BaIn}_{0.75}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ soumis à un refroidissement lent de 800°C jusqu'à la température ambiante sous air humide pour obtenir le composé complètement hydraté $\text{BaIn}_{0.75}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$. Le processus d'hydratation-déshydratation est réversible et associé à un gain-perte de masse de 2.6%. Les données thermodynamiques de l'équilibre d'hydratation, ΔH° et ΔS° , ont été calculées en modélisant la courbe d'ATG dans une gamme température où la courbe $\log(K) = f(1/T)$, avec K la constante d'équilibre calculée à partir des données $n(\text{OH})$, est linéaire (Fig. 55). La courbe d'ATG modélisée en prenant en compte ces valeurs thermodynamiques est très proche de celle mesurée sauf à basse température où le facteur cinétique peut intervenir.

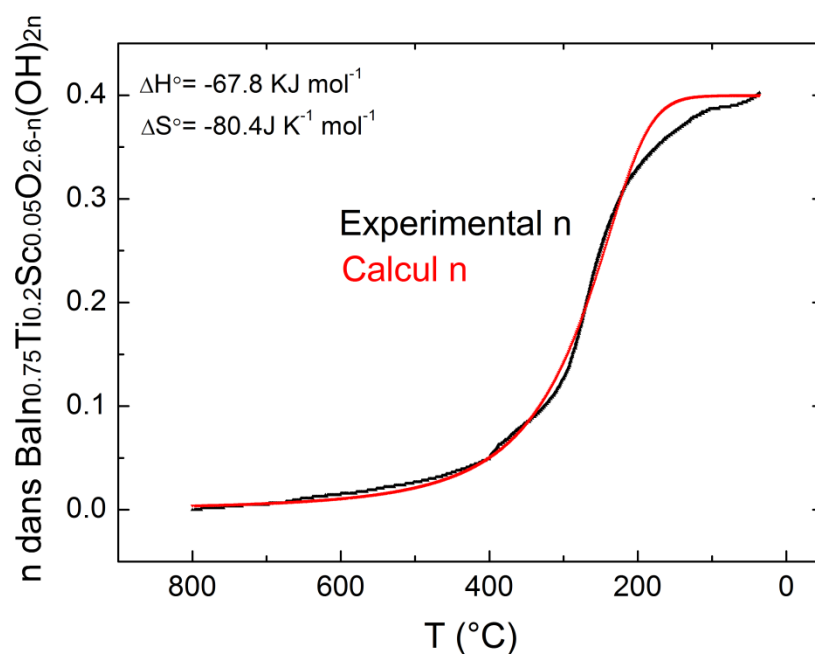


Figure 54: Evolution du nombre de protons n en fonction de la température dans $\text{BaIn}_{0.75}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ déterminée par analyse thermogravimétrique sous air humidifié au cours de la descente en température et comparaison avec la courbe théorique calculée en fonction de l'entropie (ΔS°) et de l'enthalpie (ΔH°).

Cette même gamme de température a été utilisée pour déterminer les entropies (ΔS°) et les enthalpies (ΔH°) standards d'hydratation des autres phases. Ces valeurs sont très négatives. Par rapport à BIT02 la substitution par le scandium augmente la basicité et facilite le processus d'hydratation ce qui a pour effet de stabiliser les défauts protoniques à plus hautes températures. La température de déshydratation passe de 400 à 500°C (Fig. 56).

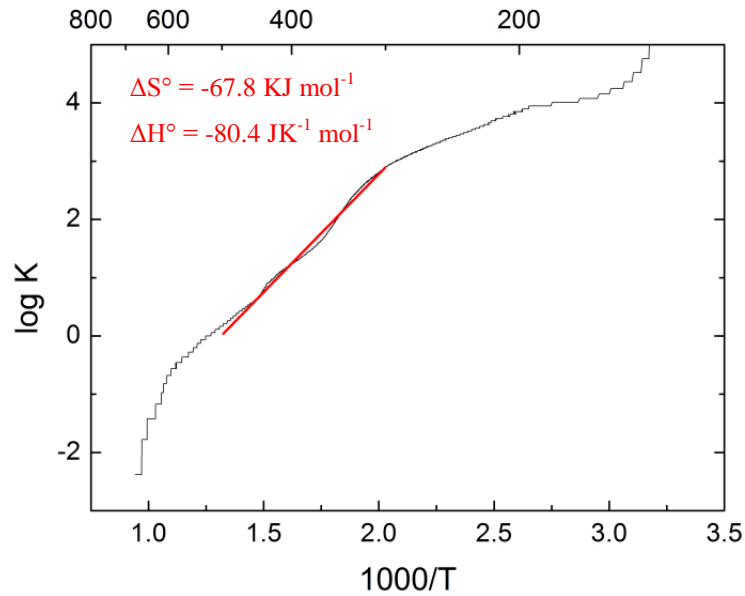


Figure 55 : Représentation de type Van't Hoff de la constante d'équilibre K et calcul des constantes thermodynamiques ΔS° et ΔH° .

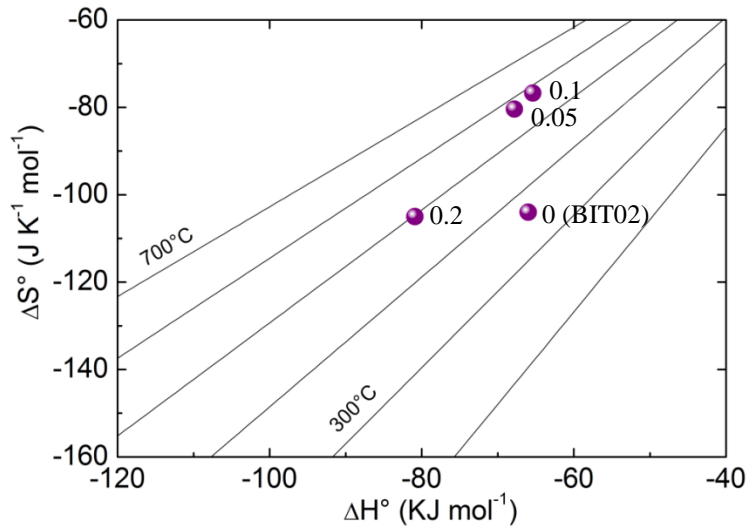


Figure 56: Paramètres thermodynamiques de la réaction d'hydratation, l'entropie standard (ΔS°) en fonction de l'enthalpie standard (ΔH°), des composés $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ (avec $x = 0.2 ; 0.1 ; 0.05$ et 0 (BIT02)). Les lignes noires correspondent aux températures de déshydratation où $\Delta G^\circ = 0$.

L'incorporation de l'eau augmente la coordinence moyenne des cations sur le site B en oxygène diminuant ainsi l'interaction M-O amenant un allongement des liaisons. Une

augmentation du paramètre de maille et des distorsions dues notamment aux différences de taille des cations sur le site B (In : 0.80 Å, Sc, 0.75 Å, Ti : 0.60 Å) sont attendues. Ce phénomène sera étudié plus en détail dans le chapitre III. Les diffractogrammes des poudres complètement hydratées $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ sont présentés sur la figure 57 et montrent que ces phases cristallisent dans la même symétrie (P4/mmm) que BIT02.

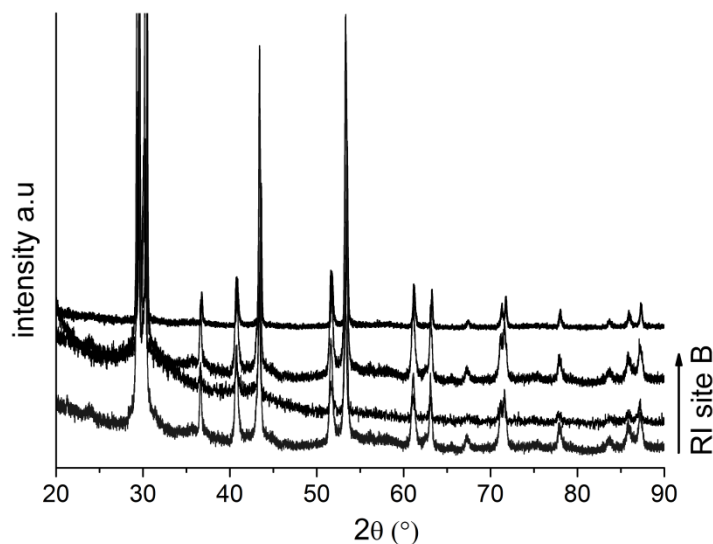


Figure 57: Diagrammes de diffraction des différentes phases hydratées $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ avec de bas en haut $x = 0.2 ; 0.1 ; 0.05$ et 0 (BIT02) aux rayons ioniques croissants

Les caractéristiques telles que le volume de maille, le facteur de Goldschmidt, le rayon ionique moyen du site B, l'électronégativité normalisée du site B des phases anhydres et hydratées sont données dans le tableau 7.

Tableau 7 : Volumes de maille des phases anhydres $BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.6}\square_{0.4}$ cubiques et hydratées $BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.2}(OH)_{0.8}$ quadratiques (avec $x = 0.2 ; 0.1 ; 0.05$ et 0 (BIT02)) ainsi que le facteur de Goldschmidt (t), le rayon ionique moyen sur le site B et la différence d'électronégativité entre le site A et B (ΔEN).

Taux de substitution x	Volume de maille anhydre (\AA^3)	Volume de maille hydratée (\AA^3)	Facteurs de Goldschmidt	Rayon ionique moyen (\AA) site B	Electronégativité site A-B (ΔEN)
0.3	/	/	0.999	0.745	0.428
0.2	74.16(2)	75.71(1)	0.997	0.750	0.441
0.1	74.19(3)	76.23(2)	0.994	0.756	0.454
0.05	74.30(3)	76.31(1)	0.993	0.758	0.460
0	74.55(3)	76.43(3)	0.991	0.761	0.466

Le volume de maille de la phase anhydre ou complètement hydratée évolue linéairement avec le rayon ionique moyen sur le site B (Fig. 58). La miscibilité du scandium dans BIT02 est donc totale pour un taux de substitution inférieur ou égal à 20%. De plus, la différence de volume entre les composés anhydres et complètement hydratés est de l'ordre de 2 à 2.5 % et augmente avec le rayon ionique moyen du site B.

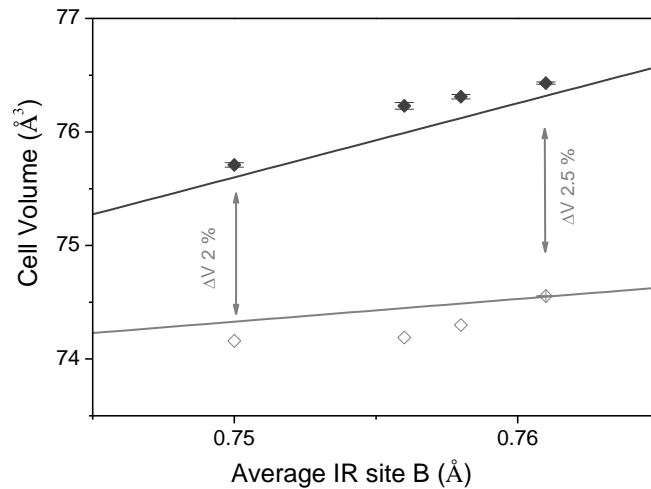


Figure 58: Volumes de maille des phases anhydres $BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.6}\square_{0.4}$ cubiques (◇) et hydratées $BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.2}(OH)_{0.8}$ quadratiques (◆) en fonction des rayons ioniques moyens sur le site B.

II-3-4. Conductivité ionique des phases BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.2}(OH)_{2.6-n}(OH)_{2n}

Les courbes de conductivité en fonction de la température des composés BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.6-n}(OH)_{2n} sont classiques des matériaux céramiques conducteurs protoniques. La figure 59 montre par exemple les résultats des mesures d'impédance complexe en fonction de la température, sous atmosphère sèche ou humide, pour BaIn_{0.75}Ti_{0.2}Sc_{0.05}O_{2.6}□_{0.4}. La conductivité est majoritairement anionique ($\sigma_{O_2^-} = 10^{-2} S/cm$ à 700°C, $t_{O_2^-} = 0.1$), mixte anionique et protonique entre 600 et 400°C et majoritairement protonique en dessous de 200°C. La conductivité protonique est maximale à 400°C. Le meilleur niveau est obtenu pour $x = 0.05$, $\sigma_{H^+} = 1.3 mS cm^{-1}$, $t_{H^+} = 0.9$.

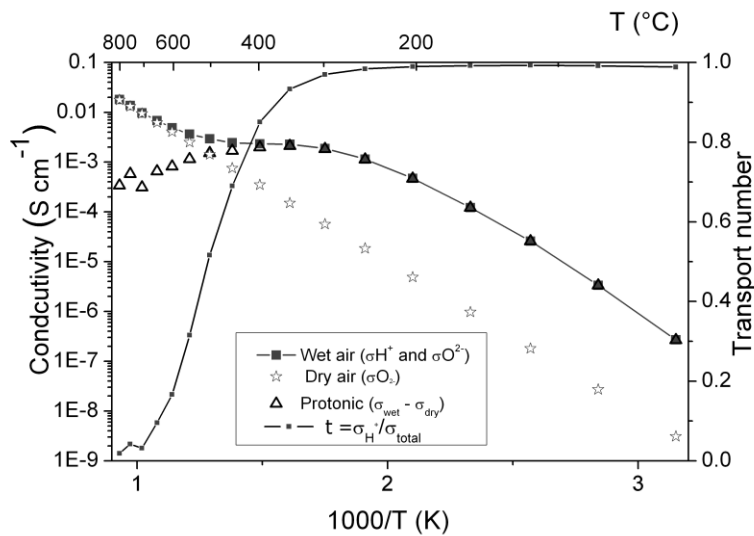
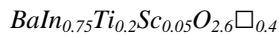


Figure 59: Evolution en fonction de la température de la conductivité protonique (σ_{H^+} Δ), de la conductivité anionique ($\sigma_{O^{2-}}$ \star), de la conductivité totale (σ_T \blacksquare) et du nombre de transport protonique (t_{H^+} \square) de



Le taux de substitution affecte les valeurs de conductivité protonique et anionique des composés. Cependant contrairement aux familles précédentes, il est difficile ici de trouver des corrélations directes entre le niveau de conductivité protonique à 400°C et le facteur de Goldschmidt autrement dit le taux de substitution (Fig. 60). Les niveaux de conductivité

anionique et protonique ne sont pas améliorés de manière significative par la substitution au scandium malgré l'augmentation de la basicité par rapport à BIT02.

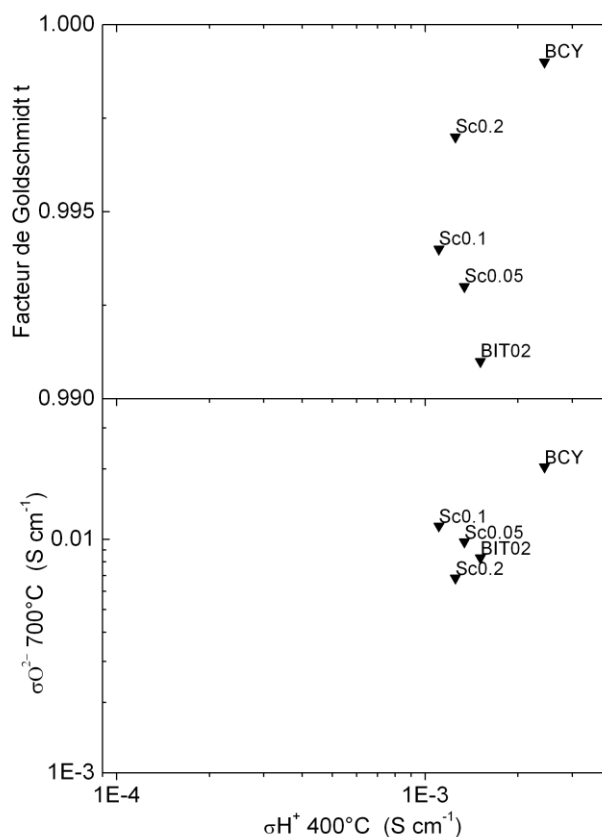


Figure 60: Evolution de la conductivité anionique à 700°C et du facteur de Goldschmidt des composés de type pérovskite $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ et de BCY en fonction de la conductivité protonique à 400°C. $x = 0.2 ; 0.1 ; 0.05$ et 0 (BIT02).

II-3-5. Conclusion sur les phases $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6}$

Les composés $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ ($x = 0.05 ; 0.1 ; 0.2$) ont été synthétisés par réaction solide-solide et densifiés à plus de 95% à 1350°C. Ces phases incorporent les protons sous atmosphère humide en température pour former les phases $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ qui peuvent être complètement hydratées. Le processus d'hydratation engendre une transformation de phase réversible cubique – quadratique accompagnée d'une variation maximale de volume de l'ordre de 2.5%. Le comportement et les performances électrochimiques sont analogues à ceux de BIT02 et légèrement en dessous en ce qui concerne le niveau de conductivité protonique.

II.4. Conclusion sur l'optimisation des phases

Les propriétés de transport et la stabilité des phases, dérivées de BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6}, obtenues en effectuant des substitutions sur le site de l'indium et du titane ont été étudiées. Ces composés de type BaIn_{1-x-y}Ti_xM_yO_{2.6+δ} ont été divisés en trois sous familles BaIn_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2.5+(x+y)/2} (0.2 ≤ x + y ≤ 0.8), BaIn_{0.6}Ti_{0.2}M_{0.2}O_{2.5+δ} (M = Y, Ga, Ln) et BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.6} (x ≤ 0.3) et analysés selon le protocole défini dans le chapitre I. L'influence de la nature de l'élément substituant sur les niveaux de conductivité et la stabilité chimique des composés synthétisés a pu être ainsi déterminée. Par l'intermédiaire de calculs de critères simples tels que celui du facteur de Goldschmidt, de la basicité et de la stœchiométrie en oxygène du composé, il a été possible de prédire les propriétés des électrolytes.

Seulement une partie de ces composés a pu être obtenue sous forme de poudre monophasée et sous forme d'échantillons céramiques suffisamment denses après frittage. Les phases étudiées sont présentées dans le tableau 8 avec les niveaux respectifs de conductivité protonique mesuré à 400°C et anionique mesuré à 700°C :

Tableau 8: Niveaux de conductivité mesurés à 700°C et à 400°C des composés étudiés ainsi que de BCY et BIT02. Le facteur de Goldschmidt (t), la stœchiométrie en oxygène (Ox) et la différence d'électronégativité entre le site A et B (ΔEN) sont également indiqués.

Composition	t	Ox	ΔEN	σ _{H+} (400°C) 10 ⁻³ S.cm ⁻¹	σ _{O2-} (700°C) 10 ⁻³ S.cm ⁻¹	Diminutif
Ba Ce _{0.9} Y _{0.1} O _{2.95}	0.891	2.950	0.387	2.44	20	BCY
Ba In _{0.8} Ti _{0.2} O _{2.6}	0.991	2.600	0.466	1.51	8.3	BIT02
Ba In _{0.8} Zr _{0.2} O _{2.6}	0.981	2.600	0.446	1.9	20	8
Ba In _{0.8} Ti _{0.05} Zr _{0.15} O _{2.6}	0.983	2.600	0.451	2.0	13	7
Ba In _{0.8} Ti _{0.1} Zr _{0.1} O _{2.6}	0.986	2.600	0.456	1.7	12	6
Ba In _{0.8} Ti _{0.15} Zr _{0.05} O _{2.6}	0.989	2.600	0.461	1.5	10	5
Ba In _{0.7} Ti _{0.2} Zr _{0.1} O _{2.65}	0.995	2.650	0.470	1.0	6.1	3
Ba In _{0.6} Ti _{0.2} Zr _{0.2} O _{2.7}	0.999	2.700	0.473	0.6	3.4	2
Ba In _{0.5} Ti _{0.2} Zr _{0.3} O _{2.75}	1.003	2.750	0.476	0.3	2.1	1
Ba In _{0.75} Ti _{0.2} Sc _{0.05} O _{2.6}	0.993	2.600	0.460	1.1	11	Sc05
Ba In _{0.7} Ti _{0.2} Sc _{0.1} O _{2.6}	0.994	2.600	0.454	1.2	6.9	Sc1
Ba In _{0.6} Ti _{0.2} Sc _{0.2} O _{2.6}	0.997	2.600	0.441	1.3	9.7	Sc2

Ba In _{0.6} Ti _{0.2} Gd _{0.2} O _{2.6}	0.979	2.600	0.432	0.6	4.7	Gd
Ba In _{0.6} Ti _{0.2} Dy _{0.2} O _{2.6}	0.981	2.600	0.440	1.2	6.1	Dy
Ba In _{0.6} Ti _{0.2} Er _{0.2} O _{2.6}	0.983	2.600	0.443	1.0	4.6	Er
Ba In _{0.6} Ti _{0.2} Yb _{0.2} O _{2.6}	0.985	2.600	0.431	1.7	6	Yb
Ba In _{0.6} Ti _{0.2} Ho _{0.2} O _{2.6}	0.982	2.600	0.441	0.7	4.8	Ho
Ba In _{0.6} Ti _{0.2} Lu _{0.2} O _{2.6}	0.986	2.600	0.440	1.2	9	Lu

Les phases anhydres BaIn_{1-x-y}Ti_xM_yO_{2.6+δ} présentent toutes une structure cristalline cubique de type Pm-3m. Elles incorporent des protons en température par contact avec la vapeur d'eau pour former les phases BaIn_{1-x-y}Ti_xM_yO_{2.6+δ-n}(OH)_{2n}, qui peuvent être complètement hydratées (2n_{max} = 0.8). Cette réaction exothermique est caractérisée par des valeurs d'entropie standard et d'enthalpie standard d'hydratation fortement négatives illustrant la facilité avec laquelle ces matériaux s'hydratent (Fig. 61). La variation d'enthalpie standard d'hydratation reflète l'aptitude de l'oxyde à être protoné, elle est donc liée à sa basicité. La variation d'entropie traduit le degré de désordre des protons dans la phase solide par rapport à la vapeur d'eau. La variation de signe négatif témoigne de la mise en ordre des protons de la phase vapeur passant dans la phase solide. Le caractère polarisant des cations a également un fort impact sur la répartition des protons c'est pourquoi la basicité seule ne peut suffire à prédire la capacité d'hydratation des matériaux. Les températures de déshydratation sont élevées de l'ordre de 400 à 600°C indiquant une stabilisation des défauts protoniques à haute température.

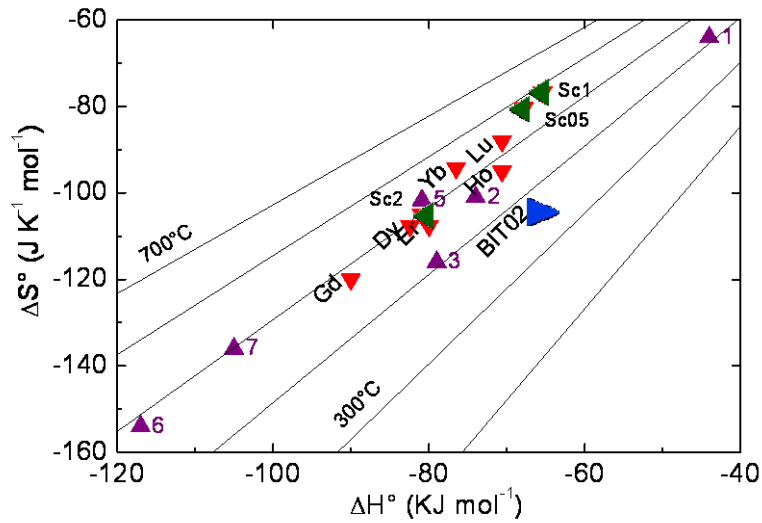


Figure 61: Paramètres thermodynamiques de la réaction d'hydratation, l'entropie standard (ΔS°) en fonction de l'enthalpie standard (ΔH°) des composés $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ ($0.2 \leq x + y \leq 0.5$) (\blacktriangle), $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2.5+\delta}$ (\blacktriangledown) et $\text{BaIn}_{0.8-x}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_x\text{O}_{2.6}$ ($x \leq 0.2$) (\blacktriangleleft) et de BIT02 (\blacktriangleright). Les lignes noires correspondent aux températures de déshydratation où $\Delta G^\circ = 0$.

Lorsque le matériau est complètement hydraté, toutes les lacunes initiales en oxygène sont comblées par des ions hydroxyles nous amenant à $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{M}_y\text{O}_{2.6+\delta-n}(\text{OH})_{2n}$ avec $2n_{\text{max}} = 0.8$. Lors de ce processus une transformation de phase cubique – quadratique apparaît pour toutes les phases contenant une stœchiométrie initiale en oxygène de 2.6 conduisant au groupe d'espace P4/mmm. Pour les autres composés, $\text{BaIn}_{0.7}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.65}$, $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ et $\text{BaIn}_{0.5}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{2.75}$, la symétrie reste cubique. Ainsi on confirme que plus on s'éloigne d'un facteur de Goldschmidt de un et plus la symétrie est abaissée, plus la différence de volume entre la phase hydratée et la phase anhydre augmente. Cette même observation avait d'ores et déjà été faite dans des phases parentes lors de la thèse de S. Noirault (Fig. 62).

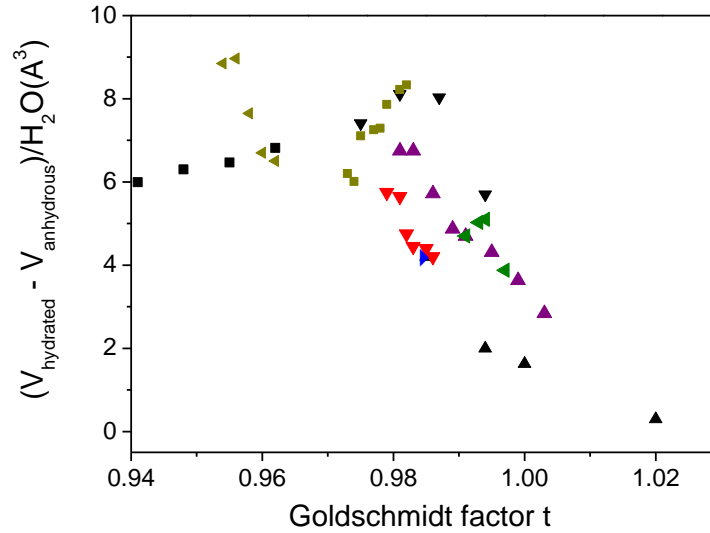


Figure 62: Evolution de la variation de volume rapportée à une molécule d'eau lors de l'hydratation en fonction du facteur de Goldschmidt des composés $BaIn_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2.5+(x+y)/2}$ ($0.2 \leq x + y \leq 0.5$) (\blacktriangle), $BaIn_{0.6}Ti_{0.2}M_{0.2}O_{2.5+\delta}$ (\blacktriangledown) et $BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.6}$ ($x \leq 0.2$) (\blacktriangleleft) ainsi que des matériaux issus de la thèse de Samuel Noirault $BaIn_{1-x}M_xO_{2.5+\delta}$ avec $M = Ce$ (\blacksquare), Ti (\blacktriangle), Zr (\blacktriangledown), Sc (\blacksquare) et y (\blacktriangleleft).

Les composés sont plus stables chimiquement que BCY dans des atmosphères humidifiées, réductrices ou contenant du CO_2 et parfois plus stables que BIT02 malgré une augmentation globale de basicité par rapport à celui-ci.

Le problème majeur des composés de type pérovskite susceptibles d'être utilisés dans une pile à combustible est avant tout de réussir à atteindre un niveau de conductivité ionique suffisant tout en conservant une bonne stabilité chimique. Dans la présente étude, nous voyons que les composés bons conducteurs protoniques sont également de bons conducteurs anioniques (Fig. 63). Le taux de lacunes, le facteur de Goldschmidt et l'électronégativité ont une influence directe sur les niveaux de conductivité protonique. Comme observé dans la figure 63, lorsque le taux de lacunes diminue la conductivité diminue alors que, lorsque les distorsions structurales au sein de la structure sont limitées et la basicité accrue, la conductivité protonique est améliorée. Par rapport à BIT02, les propriétés de transport des phases contenant du zirconium ou des terres rares telles que l'ytterbium ou du lutétium ont pu être optimisées.

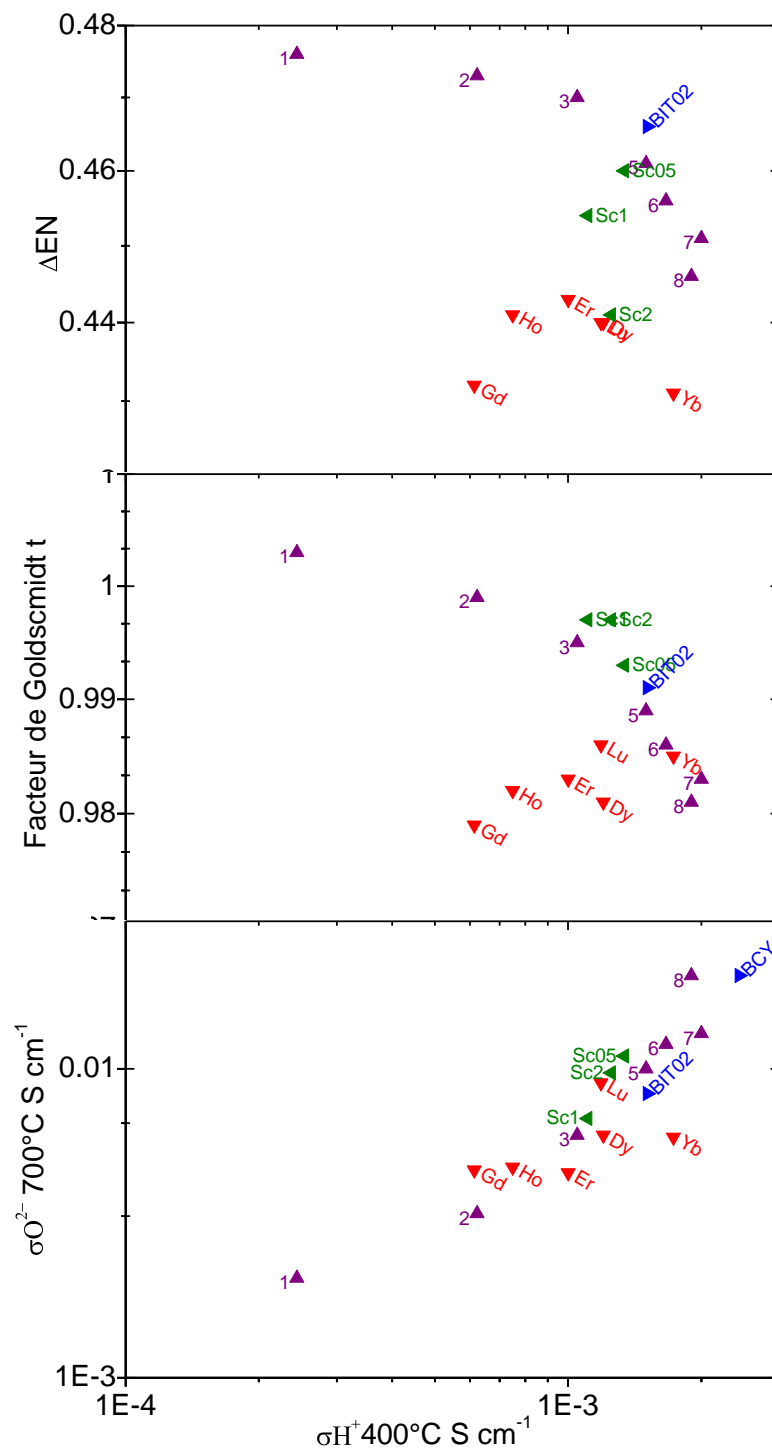


Figure 63: Evolution de la conductivité anionique à 700°C, du facteur de Goldschmidt t et de l'électronégativité moyenne des éléments sur le site B des composés $BaIn_{1-x-y}Ti_xZr_yO_{2.5+(x+y)/2}$ ($0.2 \leq x + y \leq 0.5$) (▲), $BaIn_{0.6}Ti_{0.2}M_{0.2}O_{2.5+\delta}$ (▼) et $BaIn_{0.8-x}Ti_{0.2}Sc_xO_{2.6}$ ($x \leq 0.2$) (◄) et des références BCY et BITO2 (►) en fonction de la conductivité protonique à 400°C.

Ces matériaux de type pérovskite ne répondent pas encore parfaitement au cahier des charges d'un électrolyte pour piles à combustible conductrices protoniques et anioniques en regard des niveaux de conductivité protonique entre 400 et 600°C de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ en dessous des valeurs recherchées de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ (Fig. 64).

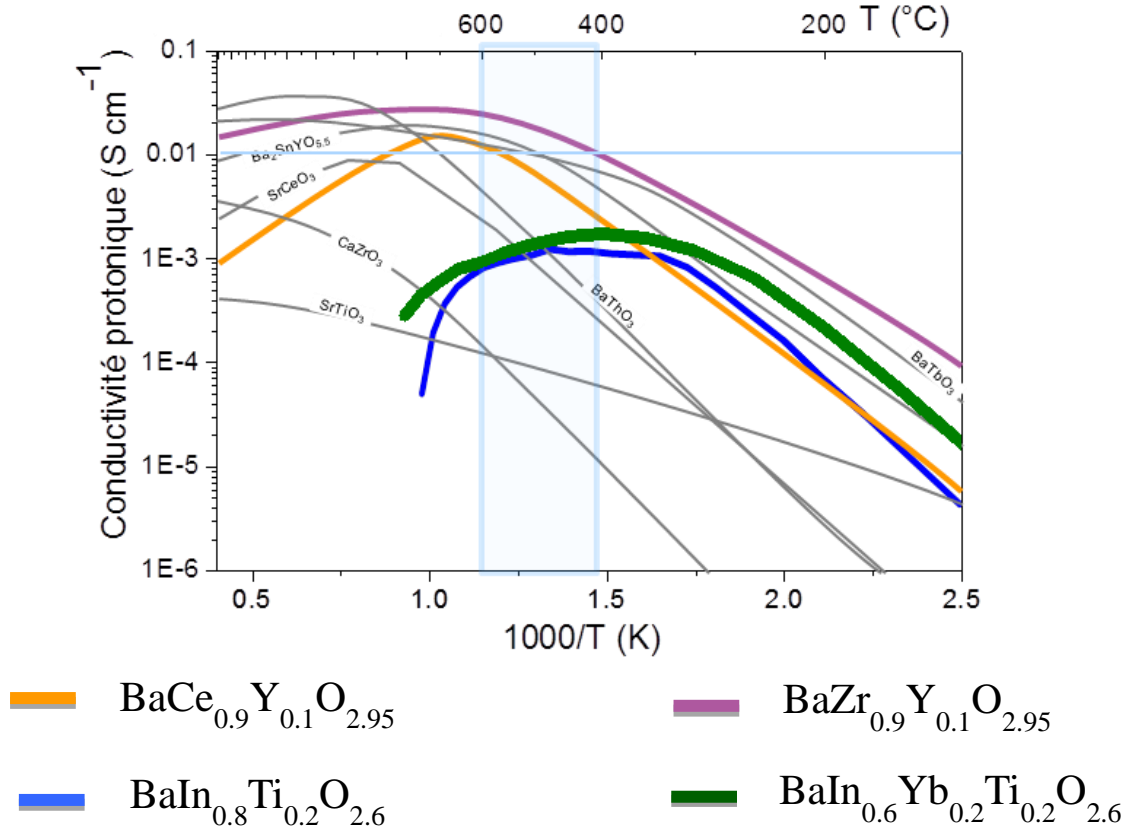


Figure 64: Conduction protonique du meilleur matériau de cette étude $\text{BaIn}_{0.6}\text{Yb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ comparée avec celles des matériaux de référence [1, 3, 7, 83]

Pour comprendre à un niveau plus fondamental les mécanismes de diffusion des protons et des oxygènes dans la structure, une étude approfondie sur $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ a été entreprise dans le chapitre suivant. De tous les composés, celui-ci présente un des meilleurs niveaux de conductivité protonique et a l'avantage de diminuer le taux d'indium et d'être facilement synthétisé et hydraté / deutéré en grande quantité.

**Chapitre 3 : compréhension des
mécanismes d'hydratation de
 $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$:
détermination structurale et étude
vibrationnelle des liaisons**

III.1. Introduction

Dans le deuxième chapitre nous avons montré que, par le biais de substitutions adéquates sur le site B de BIT02, les propriétés de transport de ce matériau pouvaient être améliorées tout en conservant la stabilité chimique. Le mécanisme d'hydratation ainsi que la diffusion des ions oxygène et des protons à travers le matériau gouvernent les propriétés de conductivité ionique et une compréhension plus approfondie de ces différents phénomènes permettrait d'augmenter les chances d'améliorer les performances de l'électrolyte. La localisation et l'étude des mouvements des ions oxygène et des protons en température sont primordiales à cette compréhension. Compte tenu de ces propriétés de conductivité, de sa stabilité chimique vis-à-vis de CO_2 et de l'air humide et surtout de la facilité avec laquelle il se synthétise, se densifie et s'hydrate, le composé $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ a été choisi pour cette étude.

Pour comprendre les mécanismes d'hydratation et ainsi mieux appréhender les propriétés de transport de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ une détermination structurale à un niveau atomique est nécessaire ainsi qu'une étude sur les chemins de diffusion des ions oxygène et des protons au sein de la structure, responsable de la conductivité ionique. Les techniques de diffusion des neutrons sont des outils indispensables pour étudier la géométrie et la dynamique dans la matière condensée de composés contenant des éléments légers tels que l'hydrogène, du fait de la dualité onde/particule du neutron (Fig. 65). En effet l'énergie et la longueur d'onde associées aux neutrons thermiques sont comparables aux énergies intramoléculaires et aux distances interatomiques dans les solides et comme nous le verrons les neutrons interagissent particulièrement avec les protons.

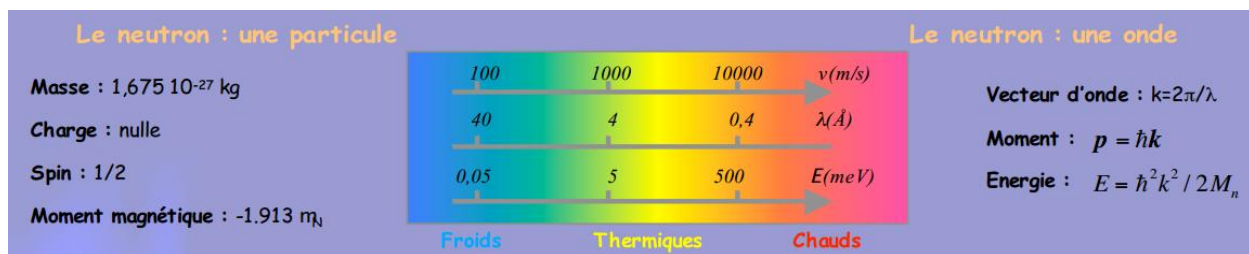
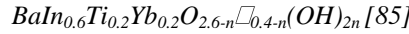


Figure 65: Caractéristique des neutrons [84]

Une expérience de diffusion de neutrons consiste à envoyer un faisceau de neutrons sur un échantillon et à étudier l'interaction entre les neutrons et les atomes de l'échantillon à travers

les transferts d'énergie ($E_0 - E_1$) et les transferts de moment ($\vec{k}_0 - \vec{k}_1$) (Fig. 66). Après interaction avec le noyau de l'atome, les neutrons sont diffusés dans l'espace. A chaque atome correspond une longueur de diffusion avec une partie cohérente et une partie incohérente donnant lieu à des sections efficaces correspondantes σ^{coh} et σ^{inc} qui varient avec les isotopes de chaque élément (Cf. tableau 9).

Tableau 9 : Sections efficaces cohérente et incohérente en barn des éléments constituant



Symbole	Spin	σ^{coh} (barn)	σ^{inc} (barn)
H-1	1/2	1.758(1)	80.27(6)
H-2	1	5.592(7)	2.05(3)
O	0	4.232(6)	0.000(8)
Ba		3.23(4)	0.15(11)
In		2.08(2)	0.54(11)
Ti		1.485(2)	2.87(3)
Yb		19.42(9)	4.0(2)

Que ce soit grâce à leur diffusion cohérente ou incohérente, élastique, quasi-élastique ou inélastique, et en fonction de la longueur d'onde sélectionnée associée, les neutrons permettent ainsi d'obtenir une foule d'informations sur les comportements collectifs ou individuels des atomes dans la matière.

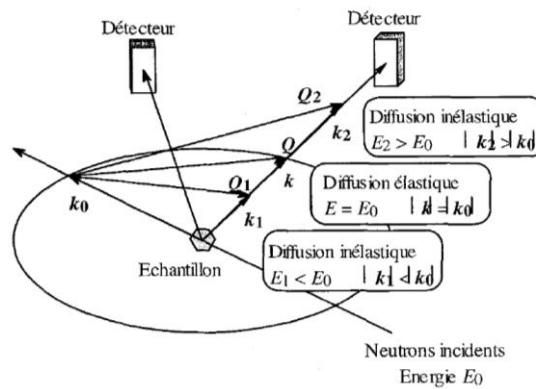


Figure 66: Schéma général d'une expérience de diffusion de neutrons. Pour une même valeur de l'angle de diffusion, le vecteur de diffusion, Q , varie en fonction de l'énergie échangée par le neutron avec l'atome diffuseur

[86]

Cependant aucune technique seule ne permet de dépeindre une image complète et les résultats peuvent être considérablement améliorés en combinant diverses méthodes expérimentales. Plus les matériaux deviennent complexes plus il apparaît crucial d'utiliser de multiples techniques expérimentales complémentaires. Nous verrons ici plus en détail l'apport des techniques de diffraction des rayons-X, des neutrons, ou des électrons ainsi que celle de l'étude vibrationnelle des liaisons par spectroscopie des neutrons, infra-rouge, de résonance magnétique nucléaire pour la résolution structurale et l'étude de la dynamique des protons et des atomes d'oxygène dans le matériau. Nous verrons également la complémentarité de ces différentes sondes en termes d'échelles spatiale et temporelle (Fig. 67).

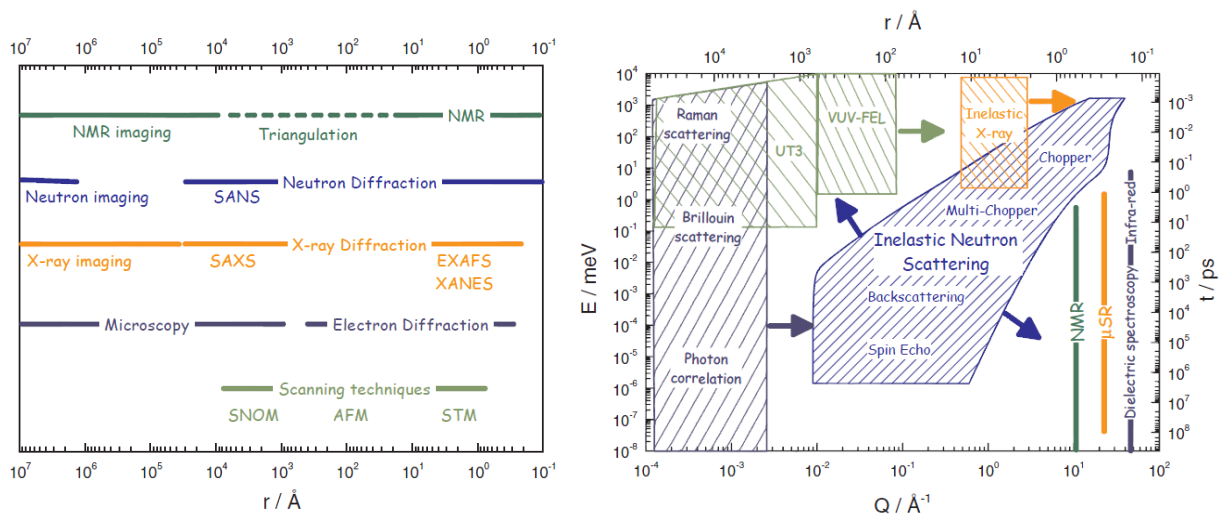


Figure 67: Echelles spatiale et temporelle des techniques de diffraction des neutrons et des autres techniques expérimentales complémentaires telles que la DRX, la diffraction électronique, la RMN, la diffusion inélastique des neutrons et l'infra-rouge [87]

III.2. Détermination structurale de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ par diffraction des neutrons, des rayons-X et des électrons

III-2-1. Introduction

Les méthodes d'analyse basées sur la diffraction sont adaptées pour déterminer la structure cristallographique c'est-à-dire les paramètres de maille, le groupe d'espace et la position des atomes. Les facteurs d'agitation thermique de ces derniers pourront éventuellement renseigner sur les chemins de diffusion à travers la structure. Compte tenu de la composition de nos matériaux (Ba, In, Yb, O, H) il est nécessaire d'utiliser une combinaison de différentes techniques expérimentales pour obtenir une vision précise de la structure. La complexité étant principalement due à la présence de l'hydrogène, atome léger et petit, qui est par conséquent difficile à localiser. Nous utiliserons principalement ici la diffraction des neutrons, des rayons X et des électrons de par la complémentarité de ces techniques.

III-2-1-1. La diffraction des rayons-X

La méthode de diffraction la plus communément utilisée pour la résolution structurale est la diffraction des rayons-X, avec des longueurs d'onde autour de 0.5 à 2.5 Å soit de l'ordre des distances interatomiques dans un cristal. Nos échantillons étant polycristallins, nous utiliserons la technique de diffraction par les poudres. Les rayons-X interagissent avec le nuage électronique des atomes et n'ont qu'un faible pouvoir pénétrant, la surface du matériau sera sondée et le pouvoir diffractant est proportionnel au numéro atomique Z . $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ de type structural pérovskite ABO_3 présente sur le site A du baryum, et sur le site B de l'indium, du titane et de l'ytterbium. Les faibles numéros atomiques de l'oxygène et du proton ($Z = 1$ et 8) comparativement aux autres éléments ($Z = 22, 49, 56, 70$) permettent difficilement d'accéder à des informations précises sur leurs positions atomiques grâce aux données de diffraction des rayons-X. Par ailleurs le facteur de forme décroît avec $\sin\theta/\lambda$ ne laissant que peu d'intensité et donc d'informations disponibles aux grands angles. Néanmoins les positions des atomes lourds tels que Ba, In, Ti et Yb peuvent être déterminées avec précision et des informations sur le groupe d'espace et les paramètres de maille peuvent être obtenues.

III-2-1-2. La diffraction des neutrons

Pour une expérience de diffraction de neutrons, on sélectionne un faisceau de neutrons monochromatique et on mesure l'intensité diffusée par l'échantillon en fonction de l'angle de diffusion selon la loi de Bragg. Les neutrons sont faiblement absorbés par la matière leur conférant ainsi un fort pouvoir pénétrant. De grandes quantités de matière (ici de la poudre) sont alors nécessaires pour ce type d'analyse. Par ailleurs les neutrons n'interagissent pas avec le nuage électronique mais avec les noyaux atomiques, les longueurs de fermi ou longueurs de diffusion caractéristiques de chaque élément varient indépendamment de Z mais dépendent de l'isotope en présence (Fig. 68). Contrairement à la diffraction des rayons-X, deux éléments voisins de la classification périodique n'ont pas nécessairement des longueurs de diffusion voisines, ce qui permet de les différencier. En diffraction des neutrons, les éléments légers tels que l'oxygène et l'hydrogène (ainsi que le deutérium) présentent des longueurs de diffusion non négligeables ce qui permet de les positionner. En outre, l'intensité des neutrons diffractés reste élevée aux grands angles ce qui permet d'obtenir des informations supplémentaires et plus précises par rapport aux rayons-X notamment concernant les facteurs d'agitation thermique. La différence entre les longueurs de diffusion de l'hydrogène et le deutérium est élevée. Tandis que l'hydrogène se caractérise par une valeur négative de longueur de diffusion, le deutérium lui en a une très fortement positive. De plus la section efficace incohérente très élevée de l'hydrogène (80,27 barns) comparée à celle plus modérée du deutérium amène en général un bruit de fond élevé. Tout ceci nous a amené, pour étudier la structure cristalline de nos matériaux par diffraction des neutrons, à effectuer un échange isotopique $\text{H} \rightarrow \text{D}$: $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n/2}(\text{OD})_n$.

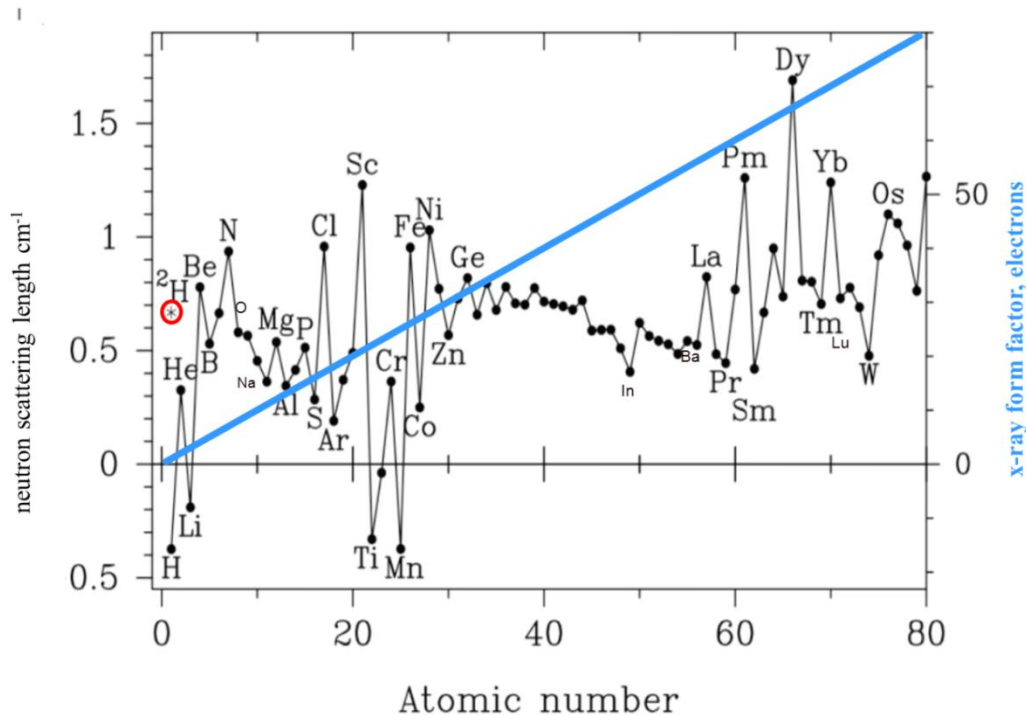


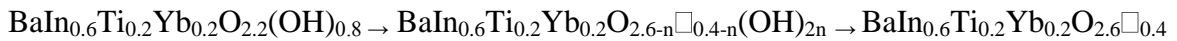
Figure 68: Comparaison des pouvoirs diffractant des rayons-X et des neutrons pour chaque atome. Le deutérium (H^2) est également représenté [88]

III-2-1-3. La diffraction des électrons

La diffraction électronique permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau en bombardant d'électrons un échantillon polycristallin et en observant les clichés de diffraction résultants. Puisque l'interaction des électrons avec la matière est beaucoup plus forte que celles des rayons-X, de faibles quantités de poudres sont suffisantes et les informations obtenues ici sont relatives à un seul cristal analysé ou à une zone réduite de l'échantillon de l'ordre du nanomètre. Les porte-échantillons à forte inclinaison permettent l'orientation des échantillons selon différents axes de zone rendant possible la reconstruction du réseau réciproque tridimensionnel. On peut donc par cette technique identifier les conditions d'existence des réflexions ainsi que mettre en évidence des phénomènes structuraux, comme des distorsions, dépendant des éléments légers avec une faible longueur de cohérence. L'appareillage utilisé ne permet cependant pas d'effectuer d'études à haute température, les analyses ne seront effectuées ici qu'à basse température ou à l'ambiante. Par ailleurs la combinaison de la diffraction électronique avec l'imagerie haute résolution peut permettre de mettre en évidence les modulations éventuelles des rangées atomiques dans la maille.

III-2-1-4. Complémentarité des méthodes de diffraction

En couplant la diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons il est ainsi possible de remonter aux caractéristiques statiques du matériau cristallin $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ telles que le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions atomiques de tous les éléments. La diffusion cohérente, utilisée ici, donne des renseignements portant sur les comportements collectifs des atomes et non pas individuels. La structure déterminée par diffraction des neutrons et des rayons-X sera donc statistique et moyenne à une échelle macroscopique et l'étude pourra être effectuée en température pendant le processus de déshydratation du matériau complètement hydraté ($2n = 0.8$) :



La quantification du nombre de protons en température sera alors corrélée à celle mesurée par ATG.

Par diffraction électronique, les informations sont obtenues à une échelle microscopique rendant compte des distorsions locales. La combinaison de ces trois méthodes de diffraction devrait nous permettre d'avoir une image précise de la structure statique. Par ailleurs les directions préférentielles éventuelles de l'agitation thermique des atomes obtenues par couplage diffraction des rayons X et des neutrons permet de rendre compte des chemins de diffusion potentiels des ions oxygène et hydrogène.

III-2-2. Etude de l'évolution du volume de maille lors de la déshydratation de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$

III-2-2-1. Conditions expérimentales

Des mesures de diffraction des neutrons en température sous atmosphère humide ont été effectuées sur D2B à l'ILL (Institut Laue Langevin) à Grenoble sur $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ ($n = 0.4$) lors de la déshydratation. Les caractéristiques du diffractomètre sont détaillées en annexe 2. Les affinements de données ont été réalisés en mode Rietveld avec le logiciel Fullprof et son interface graphique Winplotr [74]. Le bruit de fond a été pointé manuellement et une fonction de type pseudo Voigt a été utilisée pour simuler le profil des pics de diffraction. L'absorption ou atténuation a également été prise en compte avec une valeur de 0.35 cm^{-1} en considérant l'épaisseur de l'échantillon de 1 cm [89]. La longueur d'onde était ici de 1.59440 \AA .

III-2-2-2. Résultats

Une divergence apparaît entre les valeurs du volume de maille obtenues par diffraction des rayons X (cf chapitre 2) et des neutrons, à 500 et à 400°C. Le volume de maille est plus important pour les données neutroniques (Fig. 69). Il est à noter que les enregistrements DRX ont été effectués en partant des hautes températures c'est à dire d'une phase totalement déshydratée vers les basses températures de manière à suivre l'hydratation. Les diffractogrammes de neutrons ont été réalisés de la température ambiante à partir d'une phase totalement hydratée vers les hautes températures de manière à suivre la déshydratation. Les volumes de maille étant identiques à température ambiante et à 200°C, la différence de volume peut être expliquée par le conditionnement de l'échantillon, en tube de quartz d'un diamètre de 1 cm pour les neutrons, qui permettrait de conserver un taux d'hydratation accrue aux hautes températures.

Des mesures de diffraction des neutrons en température sous atmosphère sèche ont été également réalisées sur le matériau sec $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}$. Il y a un bon accord entre les mesures DRX et neutrons (Fig. 69).

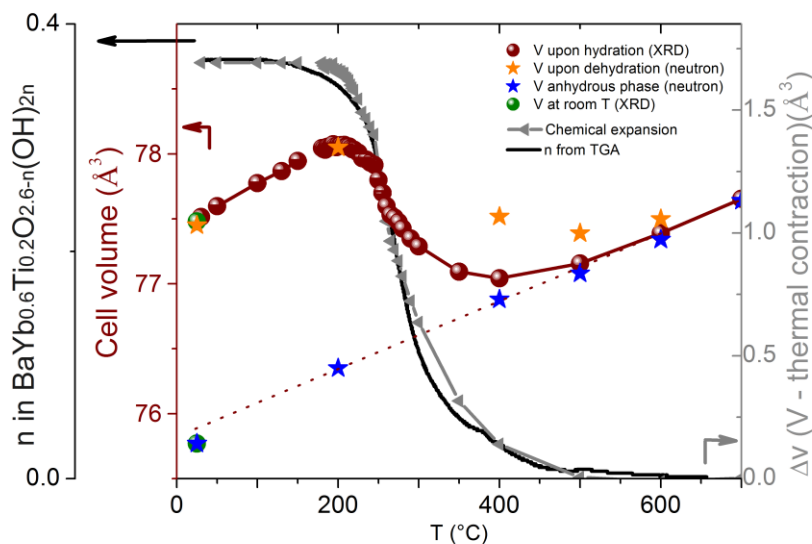


Figure 69 : Evolution en température du nombre de proton n (-) lors de l'hydratation de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ et de l'expansion chimique correspondante (\blacktriangleleft). L'évolution du volume de maille (\bullet) est suivie par thermodiffraction des rayons-X. Les points verts (\bullet) correspondent aux volumes de maille pour $n = 0$ et $n=0.4$ à l'ambiante. Evolution en température des volumes de maille obtenus par diffraction des neutrons lors de la déshydratation de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ (\star) et de la phase sèche $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ (\star).

Nous allons à présent essayer de voir ce qui se passe à un niveau atomique.

III-2-3. Etude de la structure atomique de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ à température ambiante

Les volumes de maille obtenus par les deux techniques de diffraction étant équivalents à température ambiante, un affinement par la méthode de Rietveld combinant les données de diffraction des rayons-X et des neutrons sur poudre de la phase sèche $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ a été réalisés.

Les résultats de l'affinement sont détaillés dans le tableau 10. La structure ainsi que les diagrammes de diffraction, calculés, observés et leur différence sont représentés sur la Figure 70.

Les paramètres de maille et les positions atomiques au sein de la structure ont révélé une structure de type pérovskite cubique désordonnée avec une anisotropie de l'agitation thermique,

III.2 Détermination structurale de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ par diffraction des

neutrons, des rayons-X et des électrons

assez développée en forme de sphères aplaties pour les atomes d'oxygène, due aux lacunes créant un désordre statique comme cela a été observé dans le composé parent $\text{BaInO}_{2.5}$ étudié par Berastegui aux hautes températures [90]. Ainsi par l'ajout de titane et d'ytterbium sur le site B de la pérovskite ABO_3 , la structure de type cubique désordonnée a été stabilisée à température ambiante. Les facteurs d'agitation thermiques de Ba, In, Ti et Yb sont isotropes et ont des valeurs beaucoup plus faibles. Les facteurs d'accord obtenus sont bons avec des R_{Bragg} de 1.5 % pour les données de diffraction neutronique et de 2.5 % pour celles des rayons-X.

Tableau 10 : Modèle structural de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ décrit dans le groupe d'espace Pm-3m , déduit des données de diffraction des neutrons et de diffraction des rayons X mesurées à température ambiante. Les taux d'occupation des différents atomes ont été fixés en fonction de la stœchiométrie du matériau.

Groupe d'espace		a(Å)		Volume (Å ³)		
Pm-3m		4.2305(1)		75.71(1)		

Atome	Site	S.O.F	x	y	z	B (Å ²)
Ba	1(b)		1/2	1/2	1/2	1.86(3)
In	1(a)	0.6	0	0	0	0.62(3)
Yb	1(a)	0.2	0	0	0	0.62(3)
Ti	1(a)	0.2	0	0	0	0.62(3)
						$B_{11} = 3.07(1)$
O(1)	4(g)	0.65	1/2	0	0	$B_{22}=B_{33}$
						6.46(7)

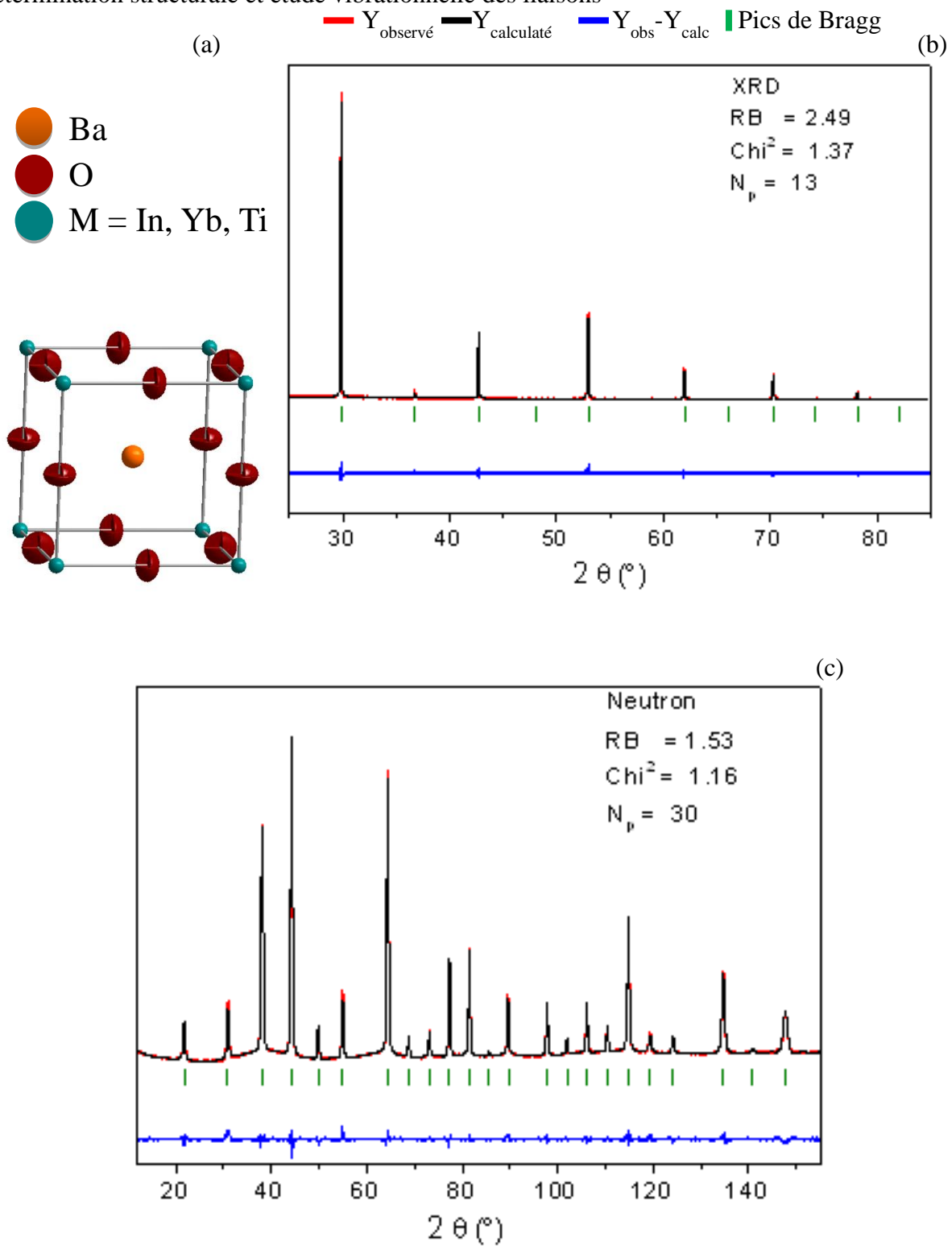


Figure 70 : Représentation en 3D du modèle structural (a) de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ à l'ambiante et diagramme de diffraction à l'ambiante des rayons-X (b) et des neutrons (c) correspondants.

III-2-4. Etude de la structure atomique de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\text{(OD)}_{2n}$ entre 400 et 600°C pour la phase sèche et partiellement hydratée

Nous avons également étudié la structure atomique des composés anhydres et partiellement hydratés aux températures de fonctionnement de la pile à combustible soit à 400, 500 et 600°C.

Les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 11. Les diagrammes de diffraction calculés et observés sont montrés sur la figure 71.

Une divergence au niveau des paramètres de maille ayant été observée entre les résultats obtenus par diffraction des rayons-X et des neutrons, des affinements simples à partir des diagrammes de diffraction des neutrons ont été effectués. Le modèle structural déterminé pour la phase sèche à température ambiante a été utilisé ici comme base. Il s'avère que les phases sèches ou partiellement hydratées cristallisent, en température, dans la même structure que le composé anhydre à l'ambiante. Seule une augmentation de la valeur des facteurs d'agitation thermique est observée. Les facteurs d'accord sont très bons avec des R_{Bragg} inférieurs à 1.6%.

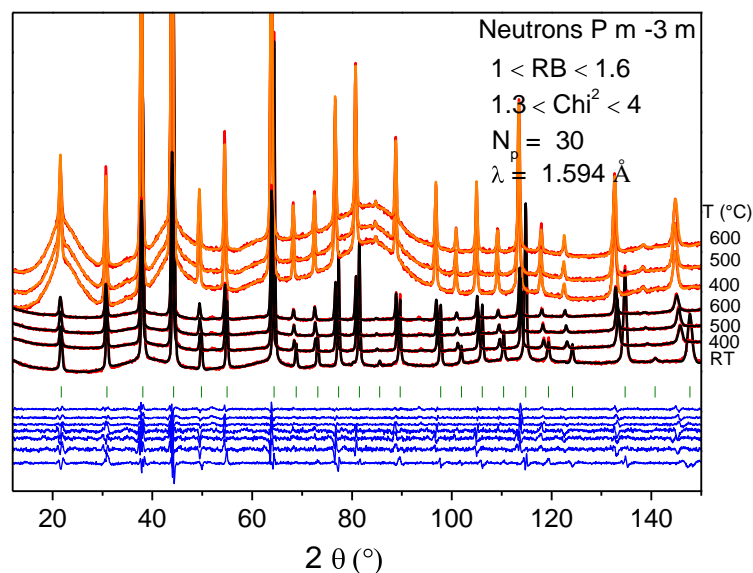


Figure 71 : Diagrammes de diffraction des neutrons en température (25°C → 600°C) de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\text{(OD)}_{2n}$ avec $n = 0$ (■) (vanadium) ou $n > 0$ (■) (tube de quartz).

Chapitre 3 : Compréhension des mécanismes d'hydratation de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$:
Détermination structurale et étude vibrationnelle des liaisons

Tableau 11 : Modèle structural de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OD})_{2n}$ en température avec $n=0$ (phase sèche) ou $n>0$ (phase partiellement hydratée) décrit dans le groupe d'espace $Pm-3m$ et déduit des données de diffraction des neutrons. Comparaison avec le modèle déterminé à l'ambiante avec $n = 0$ par affinement combiné des données de diffraction des rayons-X et des neutrons.

$\text{BaIn}_{0.6}\text{Yb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OD})_{2n}$	25°C	400°C	500°C	600°C	400°C	500°C	600°C
n (n_{max} = 0.4) déterminé par ATG	0	0	0	0	0.038	0.019	0.008
Ba²⁺ 1(b): B (Å²)	1.86(3)	2.68(3) - 3.00(2)					
Ti⁴⁺In³⁺Yb³⁺ 1(a): B (Å²)	0.62(3)	1.22(3) - 1.49(2)					
O²⁻ 4(g): B et B_{ij} (Å²)	B ₁₁ = 3.07(1) B ₂₂ = B ₃₃ 6.46(7)	B ₁₁ = 3.40(5) - 4.10(6) B ₂₂ = B ₃₃ = 6.25(6)-8.48(5)					

Ainsi le nombre de protons à ces températures semble approprié puisqu'il n'implique pas de distorsion structurale supplémentaire mais est suffisant pour obtenir de bonnes propriétés électriques comme l'attestent les valeurs du coefficient de diffusion protonique de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 600°C (Fig. 72).

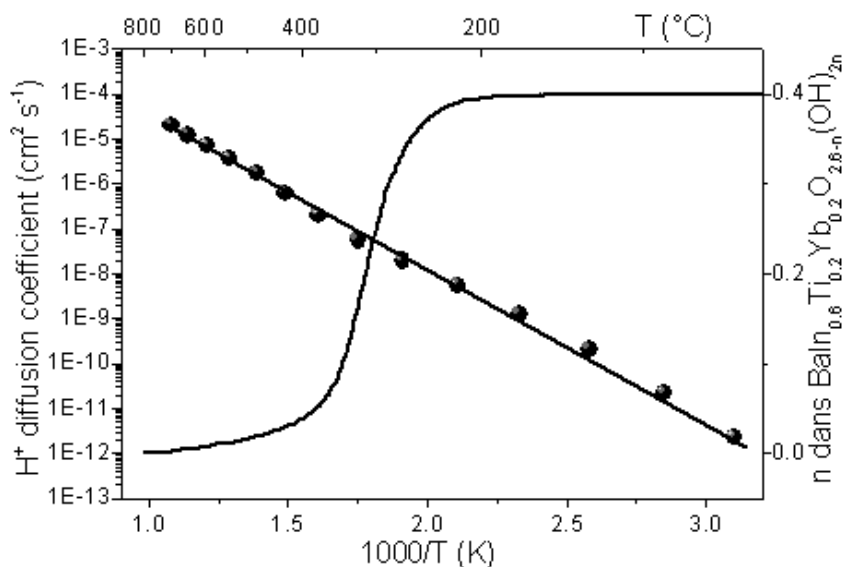


Figure 72 : Evolution en température du nombre de protons (n) et du coefficient de diffusion des porteurs de charge protonique (D_{H^+}) de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OD})_{2n}$.

Concernant les phases partiellement hydratées, les essais de positionnement des protons se

sont avérés infructueux. Quelle que soit la température, les cartes de Fourier de différence révèlent qu'il ne reste quasiment pas de résidu de densité électronique (Fig. 73). Les protons sont soit trop peu nombreux et/ou soit trop mobiles pour être localisés par diffraction des neutrons.

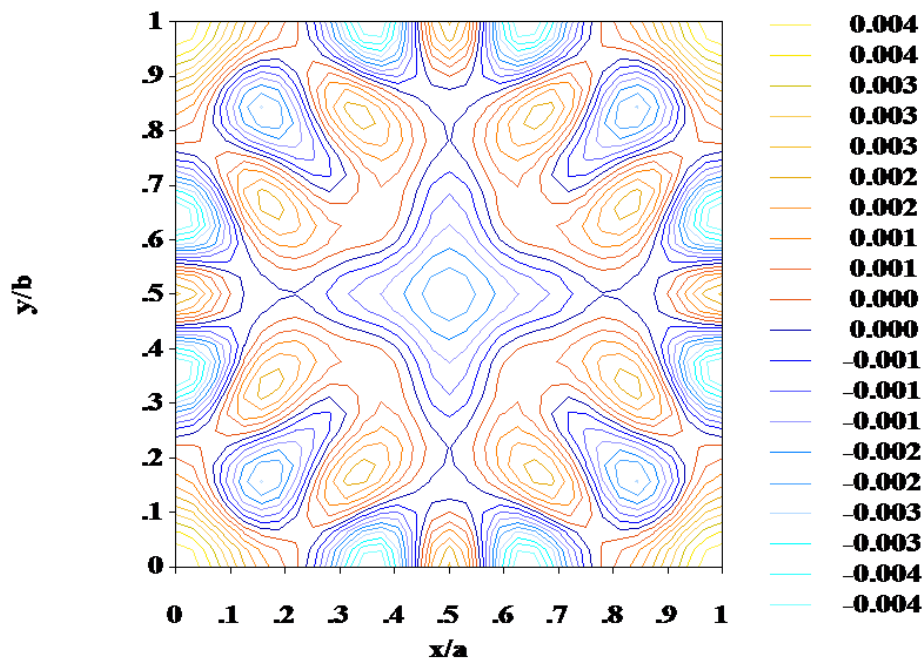


Figure 73 : Exemple de carte de Fourier dans le modèle considéré pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OD})_{2n}$, avec $n = 0.038$ à 400°C ($z=0$ ici).

Pour localiser plus précisément les atomes d'oxygène et les protons, une étude à basse température, où les protons sont en plus grand nombre et plus statiques, a été réalisée.

III-2-5. Etude de la structure atomique de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ à basse température

III-2-5-1. Résultats obtenus par diffraction des rayons X et des neutrons

Les mesures par diffraction des rayons-X ont été effectuées sur un SIEMENS D5000 à 80K et les expériences par diffraction de neutrons ont été réalisées à plus basse température (2K) sur 3T2 au LLB (Laboratoire Léon Brillouin) à Saclay. Les caractéristiques des instruments sont décrites en annexe 2. Ici $\lambda = 1.22528 \text{ \AA}$. De façon similaire à ce qui a été observé à température ambiante, à basse température la structure de la phase hydratée $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ n'est plus cubique mais adopte une symétrie plus faible : par DRX (Fig. 74), la structure est décrite dans une maille quadratique avec une elongation selon l'axe c par rapport à la structure cubique idéale ($a = a_p = 4.183 \text{ \AA}$ et $c \approx a_p = 4.43 \text{ \AA}$, groupe d'espace P4/mmm).

En appliquant ce modèle structural aux données de diffraction des neutrons (Fig. 75), on remarque que certains pics de diffraction ne sont pas indexés. Plusieurs possibilités ont été testées, comme par exemple la maille $a = b = a_p\sqrt{2} = 5.907 \text{ \AA}$ et $c = a_p = 4.42 \text{ \AA}$ (Fig. 76), mais seule une plus grande maille avec $a = b = a_p\sqrt{2} = 5.907 \text{ \AA}$ et $c = 2a_p = 8.838 \text{ \AA}$ permet d'indexer tous les pics de diffraction (Fig. 77). L'utilisation d'une maille quatre fois plus grande que la pérovskite standard est donc nécessaire comme cela a déjà été observé pour la phase $\text{BaInO}_2(\text{OD})$ [80]. Cette surstructure peut être expliquée par la différence des longueurs de diffusion des éléments légers donnant de l'intensité à des pics de diffraction de neutrons non visibles en diffraction des rayons X, ou par une mise en ordre nouvelle à plus basse température.

Plusieurs groupes d'espace peuvent être employés pour décrire la structure à 2K en fonction des conditions de présence des pics de diffraction selon leur indexation. En considérant un quadratique de maille $a = b = a_p\sqrt{2} = 5.907 \text{ \AA}$ et $c = 2a_p = 8.838 \text{ \AA}$ aucune condition ne doit porter sur les réflexions de type hkl et hk0 (Fig. 77), laissant un choix de 8 groupes d'espace selon le groupe ponctuel 4/mmm (annexe 1) qui sont P4/mmm, P4₂/mmc, P4/mbm, P4₂/mbc, P4₂mcm, P4/mcc, P4/mnm, P4₂/mnc. Nous allons voir dans le paragraphe suivant que la diffraction électronique permet d'obtenir des informations complémentaires sur la structure et notamment sur le groupe d'espace le plus adapté pour la décrire.

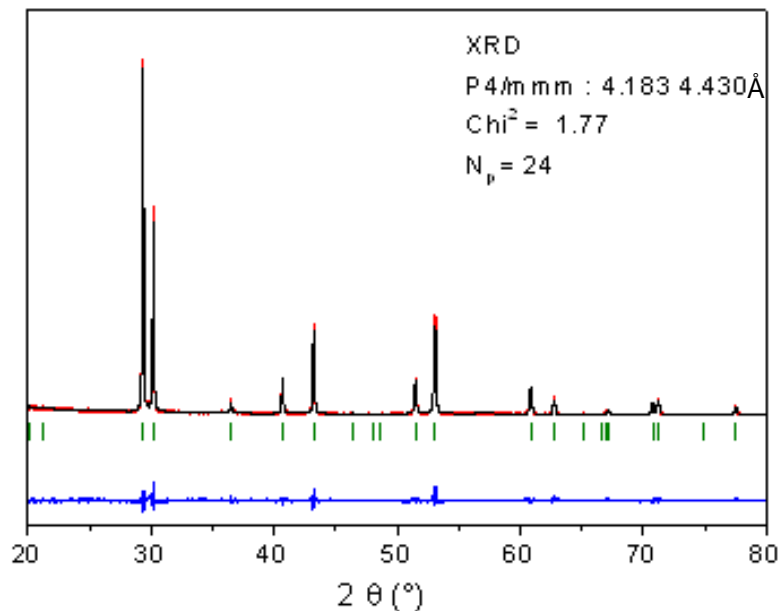


Figure 74 : Diagramme de diffraction des rayons X à 80K de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ en considérant un groupe d'espace quadratique $P4/mmm$ avec $a = a_p = 4.183 \text{ \AA}$ et $c \approx a_p = 4.43 \text{ \AA}$ et $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

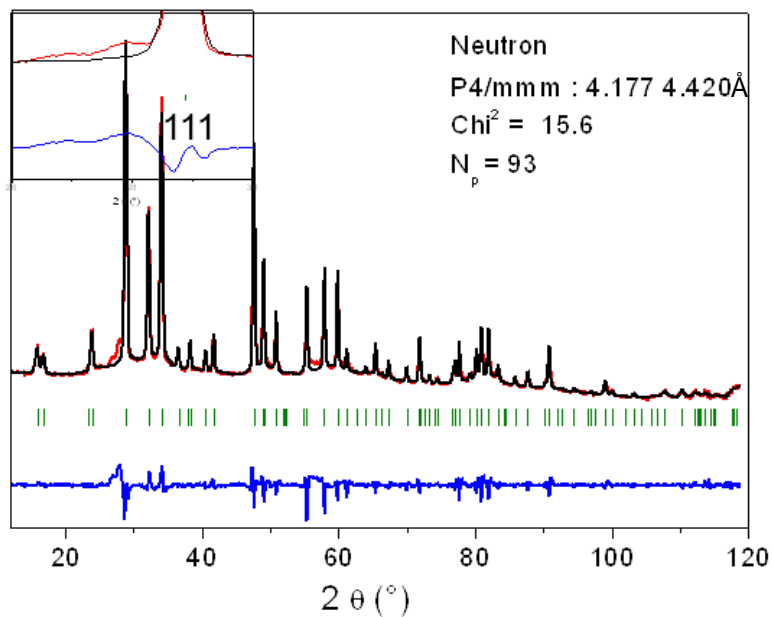


Figure 75 : Diagramme de diffraction des neutrons à 4K de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ en considérant un groupe d'espace quadratique $P4/mmm$ avec $a = a_p = 4.177 \text{ \AA}$ et $c \approx a_p = 4.42 \text{ \AA}$. En encadré l'indexation de certains pics.

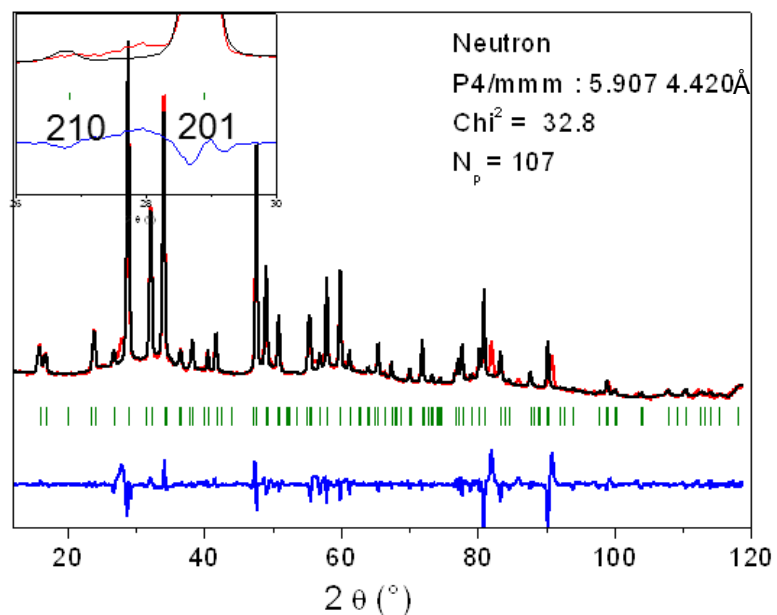


Figure 76 : Diagramme de diffraction des neutrons à 4K de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ considérant un groupe d'espace quadratique $P4/mmm$ avec $a = a_p\sqrt{2} = 5.907 \text{ \AA}$ et $c \approx a_p = 4.42 \text{ \AA}$. En encadré l'indexation de certains pics.

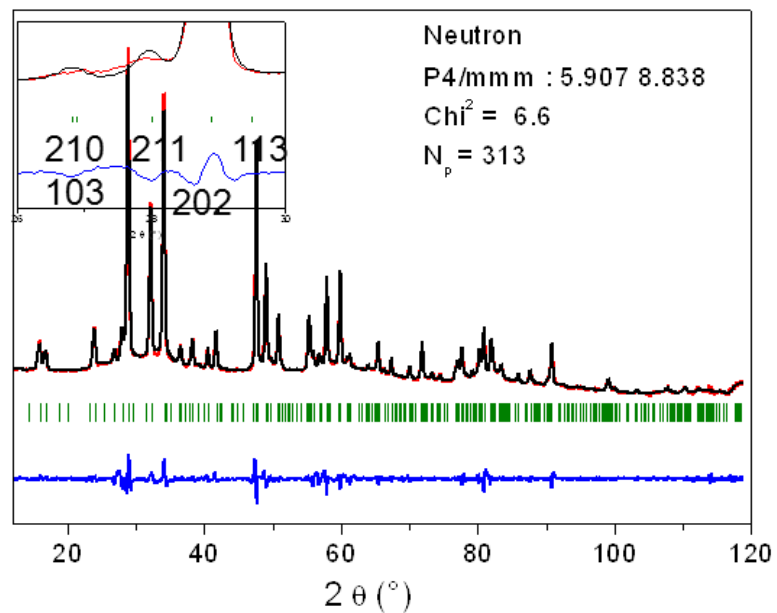


Figure 77 : Diagramme de diffraction des neutrons à 4K de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ considérant un groupe d'espace quadratique $P4/mmm$ avec avec $a = a_p\sqrt{2} = 5.907 \text{ \AA}$ et $c \approx 2a_p = 8.838 \text{ \AA}$. En encadré l'indexation de certains pics.

III-2-5-2. Résultats des études par microscopie électronique en transmission (Diffraction et imagerie)

III-2-5-2-a. Conditions expérimentales

Un microscope électronique en transmission Hitachi HF2000-FEG fonctionnant à 200 kV a été utilisé pour la diffraction en mode aire sélectionnée. La résolution ponctuelle de Scherzer est de 2.3 Å. Les expériences ont été effectuées à froid, à 100K, sur des échantillons polycristallins de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.26}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ déposés sur une grille de cuivre et introduits dans le microscope à l'aide d'un porte objet double-tilt permettant une inclinaison de $\pm 30^\circ$. L'image de microscopie à haute résolution a été enregistrée sur un Hitachi H9000NAR fonctionnant à 300 kV avec une résolution de Scherzer de 1,8 Å.

III-2-5-2-a. Résultats de diffraction électronique

Les figures 78 et 79 présentent les clichés de diffraction correspondant respectivement aux axes de zones [1-10] et [010]. Toutes les réflexions observées peuvent être indexées dans une maille quadratique de paramètres $a = b = a\sqrt{2} = 5.907 \text{ \AA}$ et $c = 2ap = 8.838 \text{ \AA}$. Cependant dans le cas de l'axe de zone [1-10] la présence des domaines à 90° (Fig. 78) doit être considérée pour indexer toutes les réflexions. En effet, aucun groupe d'espace n'est compatible avec le cliché obtenu. Celui-ci a mis en évidence qu'aucune condition sur les réflexions 00l et hhl n'existe.

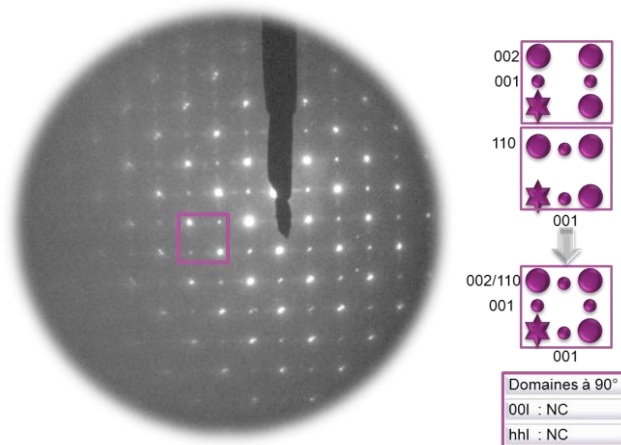


Figure 78 : Clichés de diffraction électronique selon l'axe de zone [1-10] pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.26}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ à 100K. L'indexation des satellites et les conditions de réflexion résultantes sont également indiquées.

Le cliché de diffraction selon l'axe de zone $[010]$ a lui mis en évidence qu'aucune condition n'existe concernant les réflexions $00l$ et que les réflexions $h0l$ et $h00$ n'existent que si h est pair (Fig. 79).

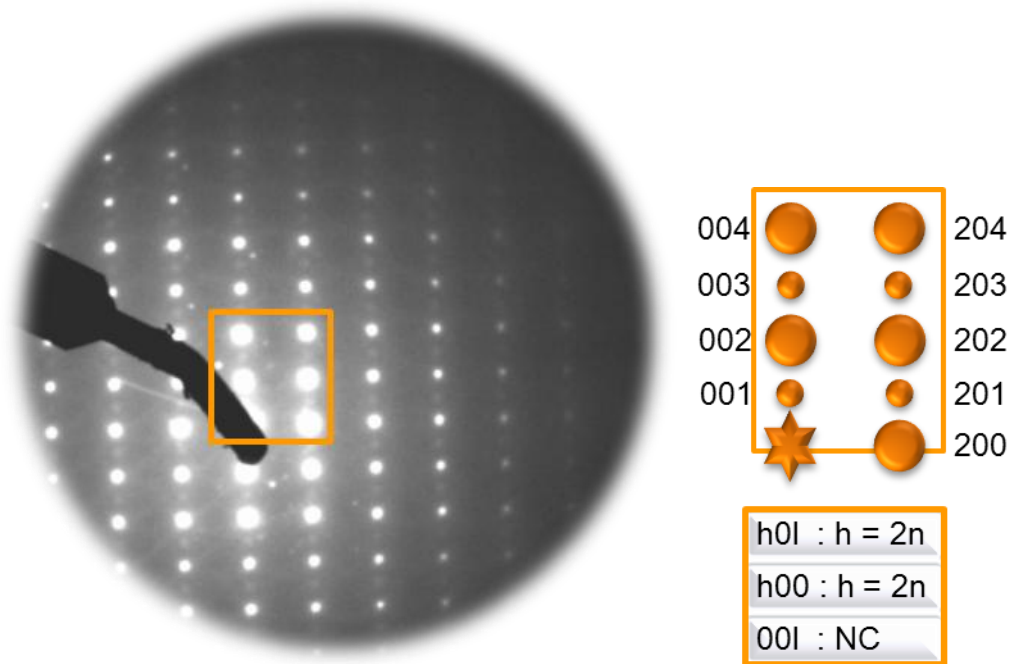


Figure 79 : Clichés de diffraction électronique selon l'axe de zone $[010]$ pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ à 100K. L'indexation des satellites et les conditions de réflexion résultantes sont également indiquées.

Le réseau réciproque 3D a été reconstruit à l'aide du porte-objet double-tilt. L'axe de zone $[100]$ et $[001]$ a été ainsi reconstitué (Fig. 80). Lors de la reconstruction du réseau 3D seules les réflexions appartenant à un seul et même domaine ont été prises en compte. Il est apparu qu'aucune condition de présence n'existe sur les réflexions $0kl$ et hkl alors que pour les réflexions $hk0$ $h+k$ doit être pair et pour $0k0$, k doit être pair.

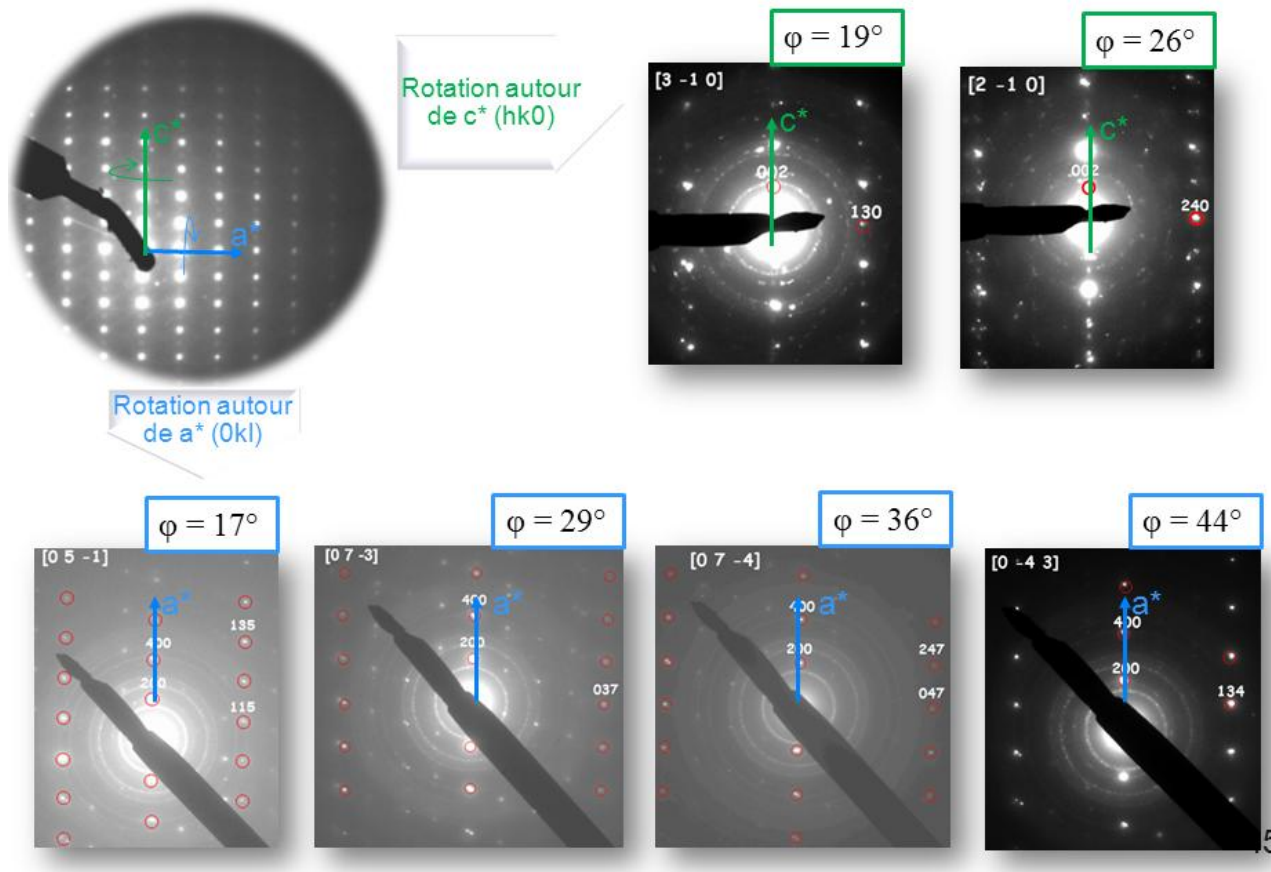


Figure 80 : Clichés d'axe de zone correspondant à la reconstruction du plan $(0kl)$ et $(hk0)$ pour $BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.2}(OD)_{0.8}$ à 100K

Les conditions d'existence des réflexions sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 12 : Conditions de réflexion dans un groupe d'espace quadratique.

Groupe d'espace quadratique							
Réflexion	hkl	hk0	0kl	hhl	00l	0k0	hh0
Condition	NC	$h+k=2n$	$k=2n$	NC	NC	$k=2n$	NC

Si l'on compare ces conditions d'existence (Tableau 12) avec celle des tables de cristallographie (Annexe 1) on voit qu'elles ne sont en aucun cas compatibles avec un groupe d'espace quadratique. Un abaissement de symétrie doit donc être considéré. Si l'on indexe les taches dans un groupe d'espace orthorhombique on s'aperçoit que les conditions d'existence

décrites dans le tableau 13 ne sont en accord qu'avec le groupe d'espace centro Pman ou le non centro P2na (voir table de cristallographie en annexe 1).

Tableau 13 : Conditions de réflexion dans un groupe d'espace orthorhombique

Groupe d'espace orthorhombique							
Réflexion	hkl	0kl	h0l	hk0	h00	0k0	00l
Condition	NC	NC	$h=2n$	$h+k=2n$	$k=2n$	$k=2n$	NC

Les analyses par diffraction électronique révèlent un abaissement de symétrie. Des distorsions à un niveau local, dues aux atomes légers comme l'hydrogène (ou le deutérium) ou l'oxygène nous amènent à considérer un groupe d'espace orthorhombique Pmna avec $a \sim c \sim ap\sqrt{2} = 5.907 \text{ \AA}$ et $b = 2ap = 8.838 \text{ \AA}$ pour décrire la structure. La diffraction électronique, de par sa sonde plus locale, est plus efficace que la diffraction des rayons X ou des neutrons pour mettre en évidence des distorsions structurales avec de faibles longueurs de cohérence qui sont moyennées par des sondes macroscopiques.

Par ailleurs, ce désordre a été confirmé par image haute résolution où des modulations ont été observées vraisemblablement dues à des variations de distance entre les cations liés à leur différence de taille importante sur le site B (RI (Å) : Yb = 0.87 ; In = 0.8 ; Ti = 0.6) (Fig. 81).

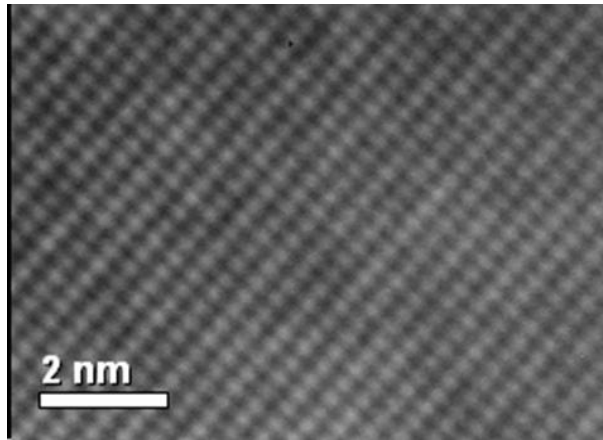


Figure 81 : Image haute résolution expérimentale selon l'axe de zone [010]

III-2-5-3. Affinement de la structure de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ dans le groupe d'espace $Pmna$ avec $a \sim c \sim a_p\sqrt{2}$ et $b = 2a_p$

La diffraction électronique ayant mis en évidence un abaissement de symétrie décrite dans le groupe d'espace $Pmna$, celui-ci a été utilisé pour l'affinement des données de neutrons à froid (2K) (Fig. 82). Les paramètres de maille, les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes ont été affinés simultanément (Tableau 14). Notons que les pics de diffraction supplémentaires par rapport au cliché de diffraction des RX sont pris en compte par le groupe d'espace $Pmna$. Les sites des atomes de deutérium ont été localisés grâce aux cartes de Fourier différence. Après affinement final de la structure, celles-ci ne montrent que de faibles résidus de densité électronique entre 0.05 et -0.04 du même ordre de grandeur que ceux observés par Irvine et al pour $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{2.90}(\text{D}_2\text{O})_{0.1}$ [91] (Fig. 83) et le facteur d'accord de R_{Bragg} est inférieur à 7%. Des tests d'affinements dans les groupes d'espace $P4/mbm$ [83], $P4/mmm$ et $P2na$ sont présentés en annexe 3. Compte tenu des résultats, le groupe d'espace retenu est $Pmna$. Nous allons voir à présent quelle est la validité du modèle structural proposé d'un point de vue chimique.

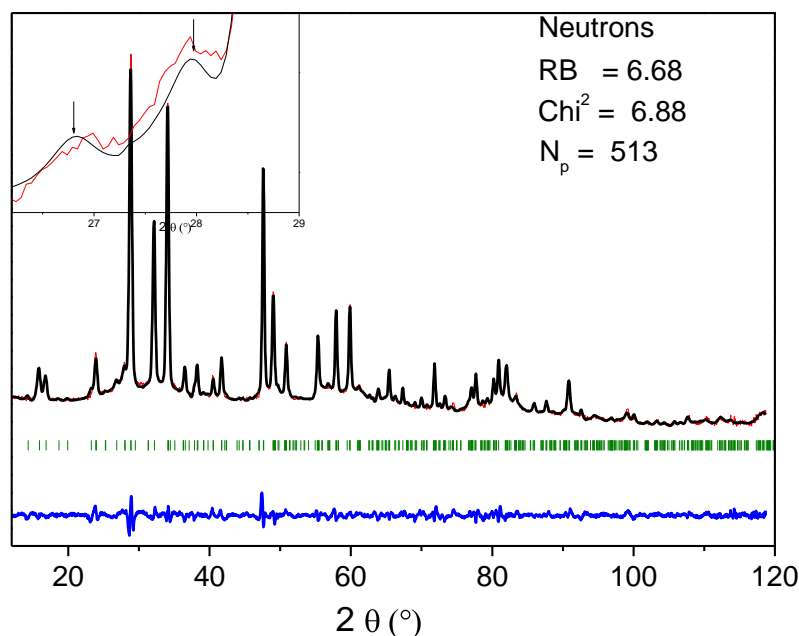


Figure 82 : Diagramme de diffraction des neutrons à 2K de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ considérant un groupe d'espace orthorhombique $Pmna$ avec $a \sim ap\sqrt{2} = 5.903 \text{ \AA}$, $b = 2ap = 8.838 \text{ \AA}$, $c \sim ap\sqrt{2} = 5.921 \text{ \AA}$ et $\lambda = 1.22528 \text{ \AA}$.

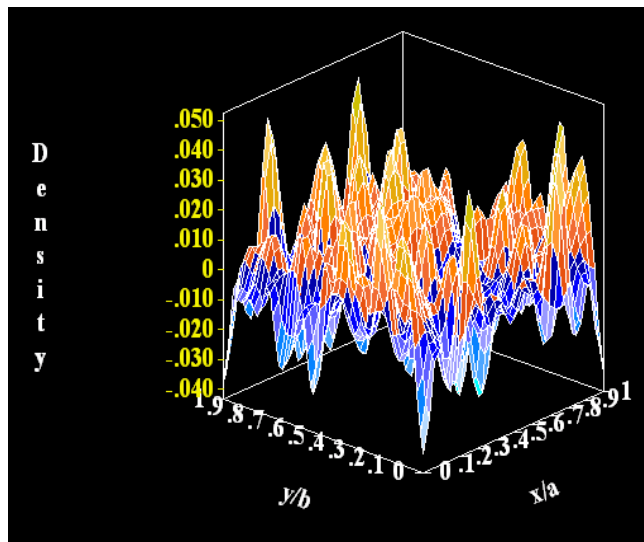


Figure 83 : Carte de Fourier dans le modèle considéré pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ à 2K pour $z = 0$.

Le groupe d'espace utilisé pour résoudre la structure de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ à 2 K est le groupe standard Pmna ($n^\circ 53$) dans la maille $a \sim a_p\sqrt{2} = 5.900(2)$ Å, $b = 2a_p = 8.840(2)$ Å et $c \sim a_p\sqrt{2} = 5.914(3)$ Å. la structure, décrite dans le tableau 14 et représentée figure 84, se différencie de la structure de type pérovskite standard par des tilts d'octaèdres BO_6 et par l'existence de 3 sites différents pour les atomes de deutérium avec des taux d'occupation faibles.

Les taux d'occupation des deutériums ont été affinés puis imposés. Les facteurs d'agitation thermique sont particulièrement élevés notamment ceux du site D(2). Les atomes d'oxygène occupent trois sites différents totalement remplis. Les coordonnées affinales y et z de l'atome d'oxygène O(2) engendrent un léger tilt d'octaèdres dans le plan (bc) . Les facteurs d'agitation thermique sont très élevés pour les oxygènes mais pour le baryum également ce qui est en accord avec la modulation observée par diffraction électronique et confirmé par le bruit de fond suggérant une diffusion diffuse des oxygènes comme cela a été observé dans les LAMOx [92]. Des essais de mise en ordre des cations sur le site B de la pérovskite (Yb, In et Ti) ont également été considérés mais n'ont pas permis d'améliorer les résultats, les taux d'occupation ont donc été déduits de la stœchiométrie. Les tilts des octaèdres sont moins importants que ceux généralement observés dans ce type de structure, comme par exemple BCY [37]. La distorsion orthorhombique est due à un désordre statique des ions oxygène et des protons.

III.2 Détermination structurale de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ par diffraction des

neutrons, des rayons-X et des électrons

Tableau 14 : Modèle structural de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ décrit dans le groupe d'espace $Pmna$ déduit des données de diffraction des neutrons mesurées à 4K. Les taux d'occupation des différents atomes ont été fixés aux valeurs déduites de la stœchiométrie.

Groupe d'espace				a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Pmna				5.900(2)	8.840(2)	5.914(3)	308.50(2)
Atome	Site	S.O.F	x	y	z	B (Å ²)	
						B ₁₁ = 1.3(2)	
	Ba	4(h)	1/2	0.242(2)	0.019(2)	B ₂₂ = 2.9(1)	
						B ₃₃ = 1.8(3)	
M(1)	In(1)	2(a)	0.6	0	0	0.015(2)	
	Yb(1)	2(a)	0.2	0	0	0.015(2)	
	Ti(1)	2(a)	0.2	0	0	0.015(2)	
M(2)	In(2)	2(d)	0.6	0	1/2	0.015(2)	
	Yb(2)	2(d)	0.2	0	1/2	0.015(2)	
	Ti(2)	2(d)	0.2	0	1/2	0.015(2)	
	O(1)	4(g)	3/4	0.495(2)	3/4	B ₁₁ = 3.3(4)	
						B ₂₂ = 0.9(1)	
						B ₃₃ = 4.8(4)	
	O(2)	4(h)	0	0.243(2)	0.514(2)	B ₁₁ = 1.2(1)	
						B ₂₂ = 0.9(1)	
						B ₃₃ = 2.8(2)	
	O(3)	4(g)	1/4	0.004(2)	3/4	B ₁₁ = 5.4(5)	
						B ₂₂ = 4.0(2)	
						B ₃₃ = 1.8(3)	
	D(1)	8(i)	0.17	0.136(3)	0.512(3)	0.650(4)	
						0.017(3)	
	D(2)	8(i)	0.17	0.108(3)	0.190(2)	0.766(3)	
						B ₁₁ = 10(2)	
						B ₂₂ = 3.0(6)	
						B ₃₃ = 0.6(4)	
	D(3)	8(i)	0.05	0.13(1)	0.096(4)	0.64(1)	
						0.016(7)	

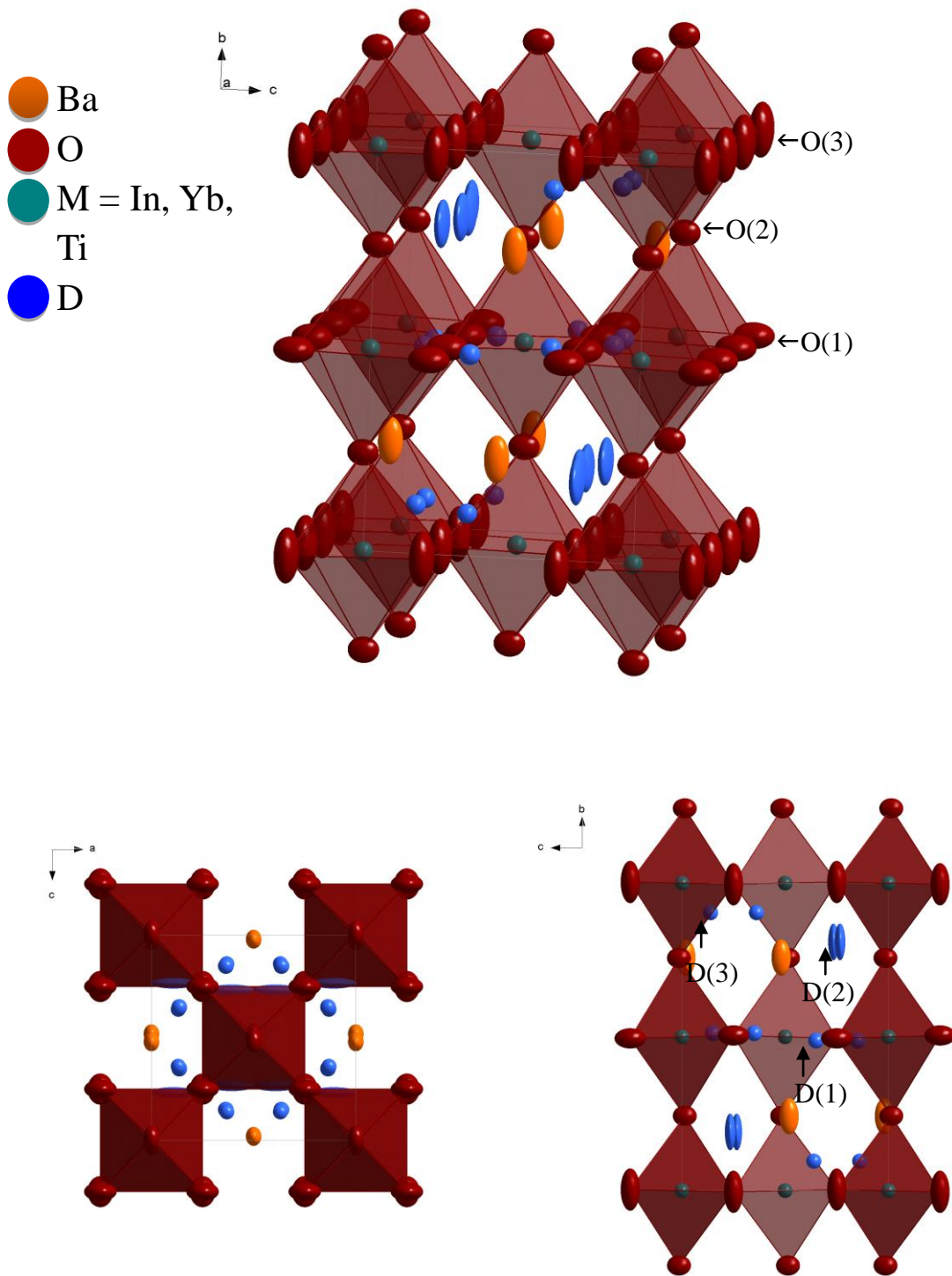


Figure 84 : Représentation en trois dimensions de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ décrit dans le groupe d'espace $Pmna$ avec $a \sim a_p\sqrt{2} = 5.900(2) \text{ \AA}$, $b = 2a_p = 8.840(3) \text{ \AA}$ et $c \sim a_p\sqrt{2} = 5.914(3) \text{ \AA}$ déduit des données de diffraction des neutrons mesurées à 2K

Une étude des distances interatomiques (Tableau 15) nous permet de remonter à certaines propriétés intrinsèques du matériau hydraté. La présence de protons induit une élongation des distances cation-oxygène. En effet, la coordinence du cation B augmente puisqu'au nombre de liaisons B-O dans la phase sèche s'ajoute des liaisons B-O issues de l'hydratation. Cette hydratation ajoute aussi des liaisons O-H. Ces nouvelles liaisons induisent un affaiblissement de la force des liaisons cation-oxygène et un allongement des distances B-O est constaté. Dans la phase anhydre $\text{BaInO}_{2.5}$ les distances B-O sont de 2.05 à 2.15 Å alors que dans la phase $\text{BaInO}_2(\text{OD})$ elles sont de 2.25 à 2.45 Å [80]. Les distances B-O dans $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ 2 K sont de 2.09(1), 2.14(1) et 2.27(1) Å.

Les longueurs de liaison O-D sont plus longues que celles observées en général (0.90(3), 1.26(5) et 1.52(5) Å). Dans des composés similaires tels que $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}(\text{OD})_{0.05}$ et $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.96}\text{D}_{0.43}$ les distances O-D sont respectivement de 0.92 et de 0.94 Å [37, 93]. La distance la plus courte (0.90 Å) est calculée pour O(1)-D(1). D(1) est localisé préférentiellement sur un oxygène équatorial, dans le même plan que l'oxygène O(1), comme c'est le cas pour $\text{BaInO}_2(\text{OD})$ [80]. Les deux autres deutérium D(2) et D(3) pourraient être tantôt liés à l'oxygène O(2) tantôt à l'oxygène O(3) puisqu'ils se situent entre les deux.

Un calcul des valences de liaison (Tableau 15) des atomes est possible par la méthode de Zachariassen via l'interface de Fullprof. On note que la valence des oxygènes O(1) et O(3) est proche de 2 tandis que celle de O(2) est de 1.67. L'oxygène apical O(2), responsable du tilt des octaèdres, pourrait ainsi favoriser la conduction anionique en affaiblissant la liaison B-O.

La valence calculée des atomes de Ti^{4+} est particulièrement faible entre 2.5 et 2.7 alors que celle des atomes d' Yb^{3+} est relativement élevée entre 3.7 et 4.1. On constate que la valence des atomes d' In^{3+} variant entre 3.15 et 3.43 est la plus proche de celle attendue. Dans $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$, la proportion d'In est 1.5 fois plus élevée que celle de Ti et Yb réunis, les distances M-O des octaèdres MO_6 s'adaptent par conséquent au cation qui est majoritairement présent.

La valeur faible de la valence du baryum de 1.72, typique dans ce type de matériau [94], confirme la possibilité de diffusion diffuse des oxygènes.

Tableau 15 : Distances atomiques caractéristiques dans la phase $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OD})_{0.8}$ décrite dans le groupe d'espace $Pmna$ avec $a \sim a_p\sqrt{2} = 5.900(3) \text{ \AA}$, $b = 2a_p = 8.840(3) \text{ \AA}$ et $c \sim a_p\sqrt{2} = 5.914(3) \text{ \AA}$ et déduite des données de diffraction des neutrons mesurées à 2K. Les valences des liaisons oxygènes sont également indiquées : Ba en coordinence 12, et In, Yb et Ti en coordinence 6 d'oxygène.

Atome 1	Atome 2	Nombre de liaisons	Distance (Å)	Atome	Valence de liaison
Ba	D(2)	2x	1.86(6)	Ba	1.72(3)
	D(3)	2x	1.66(5)		
M(1)	O(3)	4x	2.09(3)	In(1)-(O2-3)	3.43(2)
	O(2)	2x	2.14(1)	Yb(1)-(O2-3)	4.07(2)
	D(2)	4x	2.27(4)	Ti(1)-(O2-3)	2.71(1)
	D(3)	4x	2.48(3)		
M(2)	O(1)	4x	2.09(3)	In(2)-(O1-2)	3.15(2)
	O(2)	2x	2.27(1)	Yb(2)-(O1-2)	3.73(2)
	D(1)	4x	2.22(2)	Ti(2)-(O1-2)	2.49(2)
	D(1)	4x	2.32(3)		
O(1)	M(2)	2x	2.08(6)	O(1)	2.05(2)
	D(1)	2x	0.90(3)		
	D(1)	2x	2.36(3)		
O(2)	M(1)	1x	2.15(2)	O(2)	1.67(2)
	M(2)	1x	2.27(1)		
	D(2)	2x	1.52(5)		
	D(3)	2x	2.69(4)		
O(3)	M(1)	2x	2.09(1)	O(3)	2.00(3)
	D(3)	2x	1.26(5)		
	D(2)	2x	1.92(8)		
	D(2)	2x	2.73(9)		
D(1)	D(1)	1x	1.60(3)	D(1)-O(1)	0.99(2)
	D(1)	1x	1.79(3)		
	D(1)	1x	1.80(3)		
	D(1)	1x	2.40(3)		
D(2)	D(2)	1x	1.28(3)	D(2)-(O2-3)	0.60(1)
D(3)	D(3)	1x	1.54(9)	D(3)-(O2-3)	0.73(3)
	D(3)	1x	1.92(9)		

III.3. Etude vibrationnelle des liaisons et de l'environnement des protons dans $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ par des méthodes spectroscopiques

Au-delà du positionnement des atomes dans la maille, l'aspect dynamique autrement dit les mouvements des protons et des ions oxygène ainsi que leur interaction avec le matériau a une grande influence sur les propriétés de conductivité et donc les performances potentielles de la pile. Une étude vibrationnelle des liaisons et de l'environnement des protons dans le matériau permet éventuellement de remonter à la dynamique de ces atomes dans la maille et de confirmer les modèles structuraux. Ici, différentes techniques spectroscopiques seront couplées que ce soit celle des neutrons ou celle dans le domaine des radiofréquences (RMN), de l'infrarouge (du proche au lointain), aussi bien que du visible à l'ultraviolet pour avoir une vision la plus précise possible du matériau (Fig. 85).

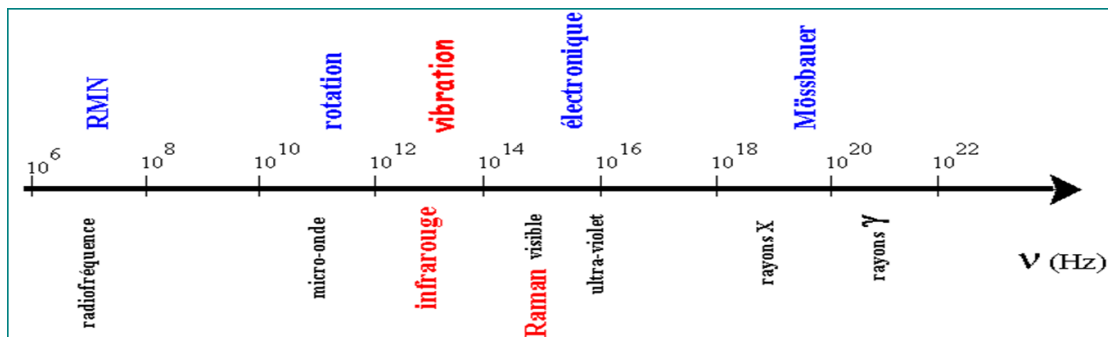


Figure 85 : Complémentarité de différentes techniques spectroscopiques en termes de fréquences pour l'étude des matériaux [95].

III-3-1. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Certains noyaux, ceux possédant un spin I non nul comme par exemple l'hydrogène de spin $\frac{1}{2}$ étudié ici, présentent un moment magnétique de spin μ lorsqu'ils sont positionnés dans un champ magnétique. Une expérience de RMN consiste à soumettre les échantillons à l'influence de deux champs magnétiques : l'un permanent et intense (B_0) et un autre B_1 appliqué sous forme d'impulsions radiofréquences dans le plan perpendiculaire à B_0 .

En l'absence de champ, les moments magnétiques nucléaires des atomes n'ont pas d'orientation privilégiée. Sous l'action d'un champ magnétique statique externe B_0 , ces spins nucléaires interagissent avec B_0 et vont s'orienter selon B_0 ou à l'opposé de B_0 : c'est l'interaction Zeeman. La résultante de spin subit, toujours sous l'influence de B_0 , une précession de Larmor, de vitesse angulaire caractéristique ω_L dépendant de chaque isotope et du rapport gyromagnétique γ et de l'intensité du champ B_0 :

$$\omega_L = - \gamma B_0$$

Ces fréquences de Larmor sont caractéristiques de chaque isotope actif en spectroscopie de RMN mais les interactions existant dans l'environnement local du spin nucléaire observé peuvent légèrement modifier cette fréquence. A l'équilibre, l'aimantation nucléaire macroscopique est parallèle à B_0 . L'application d'une impulsion RF écarte l'aimantation nucléaire de sa position d'équilibre. Après l'impulsion RF, l'aimantation est ramenée vers sa position d'équilibre suivant B_0 via des phénomènes de relaxation (T_2 , le temps de relaxation transversale ou spin-spin et T_1 , le temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau). Le signal temporel transverse du retour à l'équilibre de cette aimantation est enregistré dans la bobine réceptrice / émettrice : c'est la FID (Free Induction Decay). En appliquant une transformée de Fourier à cette FID, on obtient le spectre RMN. L'évolution de la FID dépend des différentes interactions présentes dans le solide. Ceci permet alors de remonter à des informations structurales locales par le biais des déplacements chimiques mais aussi à la dynamique des protons dans l'état solide par l'élargissement des raies. Dans les liquides, les mouvements moléculaires dus à l'agitation thermique sont suffisamment rapides pour moyenniser les interactions de caractère anisotrope. Les spectres de RMN sont alors constitués de résonances fines. Ce n'est pas le cas d'une poudre dans laquelle les cristallites sont orientées aléatoirement par rapport au champ magnétique B_0 . La technique dite MAS (Magic Angle Spinning) consiste à faire subir une rotation rapide de l'échantillon autour d'un axe formant un angle de $54,74^\circ$ avec B_0 . Cette technique permet de moyenniser le couplage dipolaire et le déplacement chimique afin d'augmenter la résolution spectrale. Par cette technique, les composantes anisotropiques des interactions sont annulées ou réduites et le spectre obtenu peut se décrire comme une composante centrale isotrope entourée de bandes de rotation séparées l'une de l'autre d'une distance égale à la fréquence de rotation du rotor.

Ici une expérience à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance-200 a été effectuée sur $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ à température ambiante à une vitesse de 30KHz à l'angle magique et analysé avec DmFit [96]. (Fig. 86).

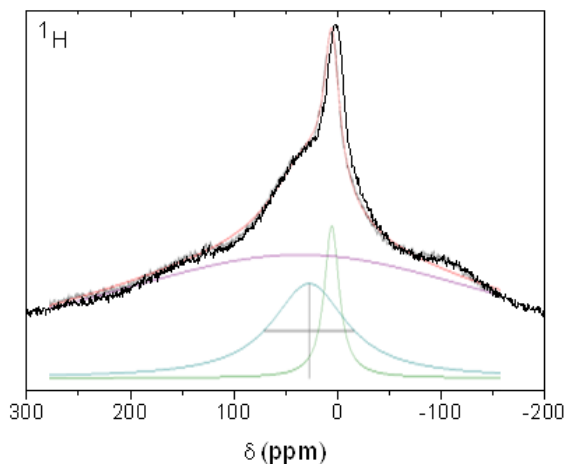


Figure 86 : Spectre RMN ^1H de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ à l'ambiante

Le signal mesuré peut être néanmoins déconvolué en trois gaussiennes larges. La gaussienne apparaissant en violet, est beaucoup trop large (les éventuelles bornes de rotations ne sont pas résolues) pour être attribuée sans ambiguïté à un environnement protoné particulier et correspond probablement à une distorsion de la ligne de base. Une décomposition spectrale permet d'extraire l'intensité des deux autres pics qui peuvent être assignés, en regard de leurs déplacements chimiques de 5 et 25 ppm, à des protons présents au sein de la structure et non en surface, ce dernier déplacement étant due à la présence de l'élément paramagnétique Yb [80]. Par ailleurs la structure proposée par la diffraction des neutrons à 4K présente 3 sites protons en site $8i$ avec des occupations d'environ $1/8$ ce qui devraient produire 3 signaux de RMN ^1H si les protons étaient répartis statistiquement. La résonance centrée à 25 ppm présente une largeur à mi-hauteur de 83 ppm (5 fois plus large que celle de la résonance à 5 ppm) pouvant être assignée à deux pics différents et à une certaine mobilité des protons entre deux de ces sites. A température ambiante, les environnements chimiques et les déplacements chimiques des protons présents dans la structure peuvent néanmoins être très similaires ce qui conduirait à un recouvrement. Cette expérience semble en accord avec la présence d'au moins 3 sites cristallographiques pour les protons et suggère une certaine mobilité entre ces sites.

III-3-2. La spectroscopie de neutrons pour l'étude de la dynamique des protons

III-3-2-1. Introduction sur le QENS (Quasi-elastic neutron scattering)

Nous avons vu que pour une détermination structurale par diffraction des neutrons les composés deutérés tels que $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OD})_{2n}$ sont mieux appropriés que les composés protonés du fait de la différence de longueur de diffusion cohérente entre les atomes de deutérium et d'hydrogène et de la section efficace incohérente très importante des atomes d'hydrogène. Le faisceau neutronique utilisé en diffraction est monochromatique avec une longueur d'onde proche des distances interatomiques, $\sim 1.5 \text{ \AA}$, pour permettre la détermination structurale.

Pour les expériences de diffusion inélastique ou quasi-élastique de neutrons par temps de vol c'est la diffusion incohérente qui est utilisée, l'information principale est présente dans la distribution en énergie des neutrons diffusés. Le signal incohérent renferme les informations relatives aux mouvements des atomes. Les mouvements de relaxation (translation et rotation) donnent lieu à une intensité quasi-élastique, caractérisée par un élargissement du pic élastique. Les mouvements de vibration donnent naissance à une intensité inélastique (Fig. 87).

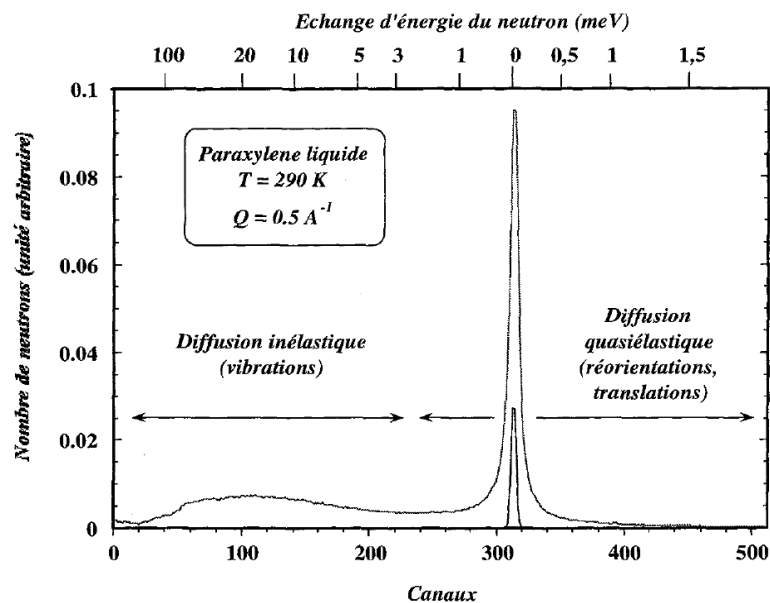


Figure 87 : Exemple de spectre de diffusion quasiélastique obtenu sur un spectromètre temps de vol [86].

Du fait de l'état de spin du neutron et de l'hydrogène de $\frac{1}{2}$ et des longueurs de diffusion

incohérente et cohérente de l'hydrogène qui sont de signe opposé ($b^- = -4.75$ et $b^+ = 1.08$ fm) les sections efficaces incohérente et cohérente correspondantes sont très différentes $\sigma^{\text{inc}} = 80.27$ et de $\sigma^{\text{coh}} = 1.76$ barns. Tandis que le deutérium et l'oxygène possèdent des sections efficaces incohérentes faibles, respectivement de 2 barns et de 0. Par ailleurs la valeur de σ^{inc} de l'hydrogène est grandement supérieure à celle des autres éléments rendant cette technique particulièrement appropriée pour l'étude des composés hydrogénés (cf tableau 9). Compte tenu de la valeur nulle de sa section efficace incohérente, l'étude des mouvements des atomes d'oxygène n'est pas possible par cette technique.

Ainsi une mesure par temps de vol est basée sur l'évaluation du temps que mettent les neutrons à parcourir une distance donnée, de quelques mètres, par rapport à une référence. On obtient ainsi l'échange d'énergie entre les neutrons et les noyaux atomiques. Par un système de « chopper » on procède à une discrimination des neutrons en énergie selon l'expérience désirée en prenant bien soin de conserver une résolution en énergie et spatiale suffisante. Pour le spectromètre Mibémol (Fig. 88) la longueur d'onde de 5.2 Å est la valeur la plus appropriée mais on peut procéder à des analyses avec une valeur de l'ordre de 9 Å également, pour les temps de corrélation les plus longs (au maximum 90 ps) pour une résolution élastique de 24 μeV . Ce sera le cas dans nos expériences. Les caractéristiques détaillées de l'appareil Mibémol sont présentées en annexe 2. Par ailleurs, de par la méthode de sélection employée, une variation de quelques pourcentages existe ici sur la valeur de la longueur d'onde, d'où une certaine largeur initiale du pic élastique. On mesure alors la différence de temps que mettent les neutrons à arriver et leur position. Les hydrogènes de par leur σ^{inc} de 80.27 barns procureront la majeure partie du signal. Pour déterminer le facteur de structure dynamique $S(\vec{Q}, \omega)$ on procède à la transformée de Fourier de la fonction de self corrélation de Van Hove $G(r, t)$ définissant la probabilité de trouver la particule à une distance r au temps t sachant qu'elle était au temps $t = 0$ en $r = 0$.

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G(\vec{r}, t) e^{i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt$$

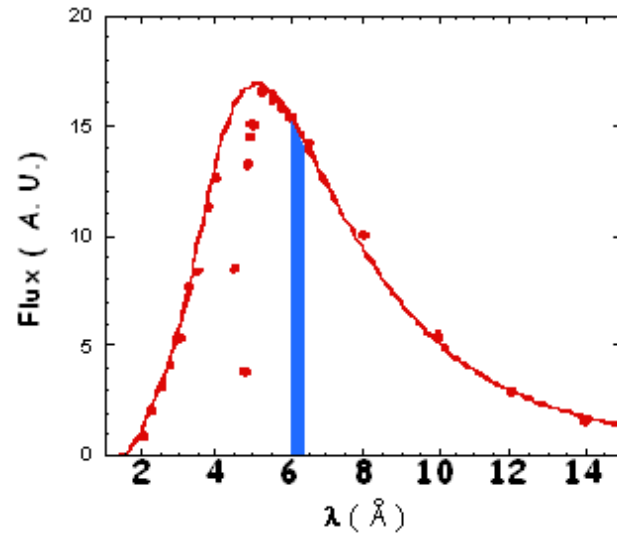


Figure 88 : Spectromètre mibémol et sa distribution de longueurs d'onde [97]

Nous espérons ici que par l'étude de la forme de l'élargissement des pics élastiques, autrement dit par l'étude de la diffusion quasi-élastique, et de son évolution en fonction de Q nous pourrions déterminer les coefficients de diffusion des protons, les temps de résidence des protons sur d'éventuels sites de localisation et récupérer des informations sur la géométrie des mouvements comme par exemple la distance de sauts entre deux sites d'occupation de l'hydrogène. La diffusion de neutrons permet en effet de sonder spécifiquement le comportement spatial et dynamique des protons au lieu d'obtenir une mobilité moyenne. Ces résultats seraient par ailleurs reliés aux coefficients de diffusion déterminés par l'équation de Nernst Einstein.

L'étude de la diffusion inélastique nous permet quant à elle d'étudier les modes intermoléculaires comme les vibrations des liaisons hydrogène en température dans le matériau.

III-3-2-2. Conditions expérimentales

Nous allons étudier le processus de déshydratation des matériaux en température. Chaque échantillon a été positionné dans le faisceau via un tube de quartz sous atmosphère humide obtenu par bullage d'air dans l'eau pour assurer l'équilibre thermodynamique des phases et éviter la déshydratation prématurée. Une longueur d'onde de 9 Å (résolution élastique de 24 μeV) a été utilisée. Les caractéristiques de l'instrument sont décrites dans l'annexe 2.

III-3-2-3. Résultats de la diffusion quasi-élastique

Comme nous l'avons vu en introduction l'étude de l'intensité et de l'élargissement du pic élastique en fonction de la température doit nous permettre de remonter aux caractéristiques de la dynamique des protons. L'évolution à différentes températures (195-600°C) du facteur de structure dynamique $S(\vec{Q}, \omega)$ en fonction de l'énergie échangée ω est présentée figure 89.

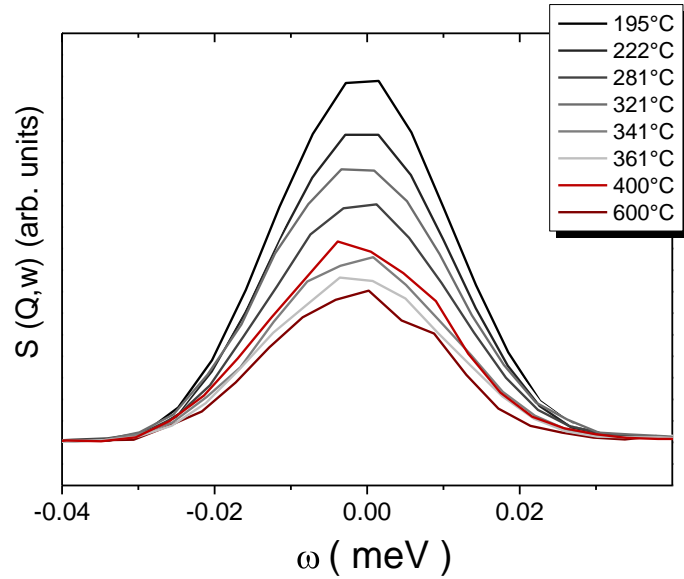


Figure 89 : Facteur de structure dynamique $S(\vec{Q}, \omega)$ de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ en température en fonction du transfert d'énergie ω entre les neutrons et principalement l'hydrogène.

L'intensité du pic diminue en fonction de la température. Le processus de déshydratation engendre une diminution du nombre de protons présents au sein de la structure et ainsi une diminution de l'intensité du pic.

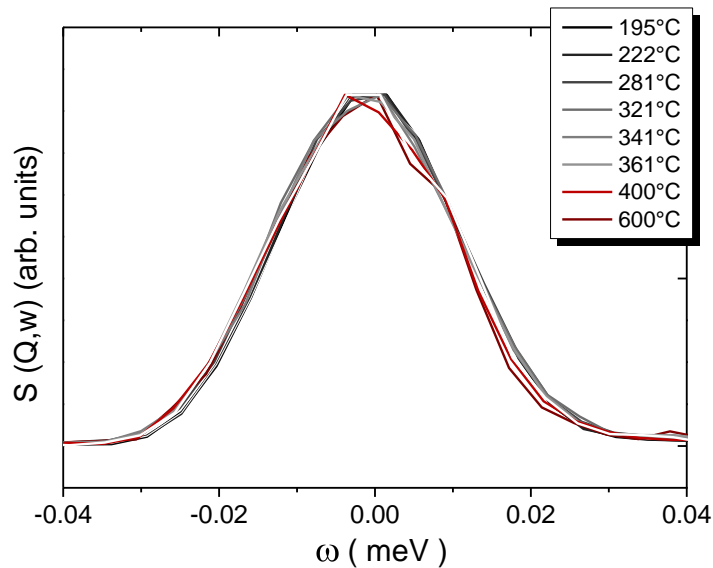


Figure 90 : Facteur de structure dynamique $S(\vec{Q}, \omega)$ normalisé de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ en température en fonction du transfert d'énergie ω entre les neutrons et principalement l'hydrogène.

Après normalisation des pics en fonction de l'intensité (Fig. 90), aucun élargissement du pic élastique n'apparaît. Malheureusement, il n'a pas été possible d'étudier la dynamique du proton par cette méthode. La résolution temporelle du spectromètre Mibémol est de 90 ps dans nos conditions expérimentales. Des coefficients de diffusion protonique de l'ordre $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ont d'ores et déjà été mesurés sur Mibémol. Hors, d'après la relation de Nernst-Einstein et nos expériences d'ATG et d'EIS, ces valeurs sont atteintes à 600°C pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ (Fig. 72). Les résultats de nos analyses signifient que soit les protons n'étaient pas suffisamment nombreux pour obtenir un rapport signal/bruit adéquat soit ils n'étaient pas suffisamment rapides pour être étudiés par cette technique suggérant également que les valeurs calculées via la relation de Nernst-Einstein sont potentiellement surévaluées.

Pour vérifier ceci plusieurs possibilités s'offrent à nous. Des techniques permettant d'accéder à des fenêtres de temps et donc des coefficients de diffusion protonique moins élevés pourraient être utilisées. Par exemple la diffusion quasi-élastique de neutrons par spin-écho permet d'accéder à une échelle de temps comprise entre 1 ns et 1 μs et la RMN de type relaxométrie ou à gradient de champ pulsé permet d'atteindre l'échelle microscopique avec des temps de 1 ms.

Des expériences de RMN à gradient de champ pulsé ont été réalisées à Orsay par Patrick Judeinstein à 120°C mais ont révélé un temps de relaxation T_2 trop faible de l'ordre de 100 μs , et un T_1 trop différent de l'ordre de 100 ms, pour mesurer des coefficients de diffusion par cette technique.

Cette thèse arrivant à son terme il n'a pas été possible d'organiser des expériences de spin-écho pour le moment.

L'évolution de l'intensité des pics nous permet cependant de remonter à la quantité de protons présents dans la structure en fonction de la température qui est parfaitement cohérente avec les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique ou par l'étude DRX de l'expansion chimique due à l'hydratation (Fig. 91).

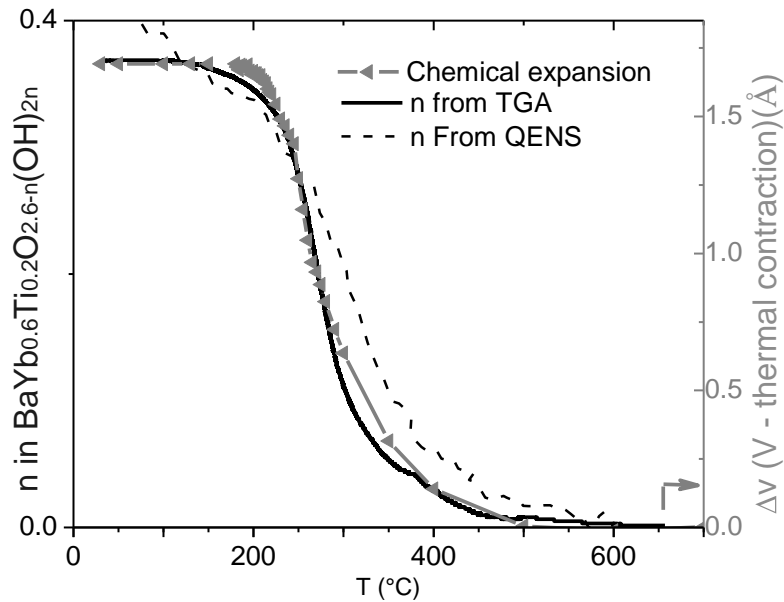


Figure 91 : Evolution en température du nombre de protons lors de l'hydratation ou de la déshydratation de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ déterminé par ATG (\blacksquare), par DRX via l'expansion chimique (\blacktriangleleft) et par l'évolution de l'intensité des pics élastiques suivi par diffusion des neutrons (-) (QENS).

III-3-2-4. Résultats de l'étude des pics inélastiques

Bien que nous n'ayons pas pu étudier la dynamique des protons par la diffusion des neutrons, une étude vibrationnelle des liaisons hydrogène est cependant possible grâce à l'étude de l'évolution en température de la densité d'états vibrationnels $g(\omega)$ en fonction de l'échange d'énergie entre les atomes et les neutrons ω (Fig. 92).

Sachant que $1 \text{ meV} = 8 \text{ cm}^{-1}$ ces résultats pourront être comparés à ceux obtenus par d'autres techniques complémentaires telles que l'infra-rouge.

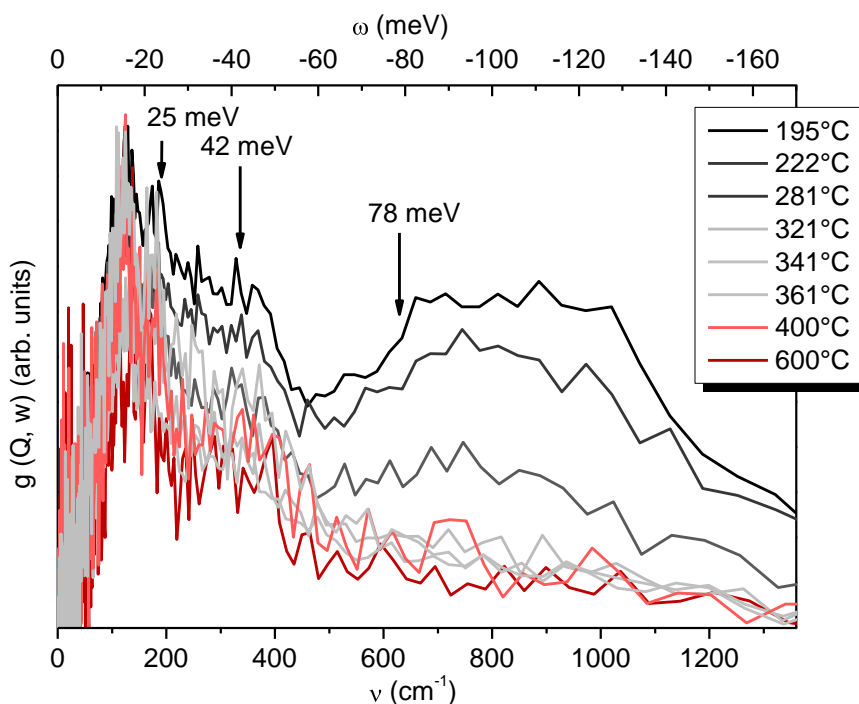


Figure 92 : Evolution en température de la densité d'états vibrationnels $g(\omega)$ de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ en fonction du transfert d'énergie ω entre principalement l'hydrogène et les neutrons.

Trois échanges d'énergie sont principalement étudiés ici. Le premier aux alentours de 25 meV (200 cm^{-1}) correspond à une élévation des distances O-O intermoléculaire, celui à 42 meV (341 cm^{-1}) est lié aux vibrations des liaisons M-O-M et celui à 78 meV (625 cm^{-1}) correspond à une libration des liaisons hydrogène. Ce dernier correspondant à des échanges d'énergie plus importants, l'hydrogène peut en effet subir des déplacements importants affectant la liaison hydrogène. Ces résultats vont être comparés à ceux obtenus par infra-rouge obtenus dans la même gamme de fréquence.

III-3-3. La spectroscopie d'infra rouge, Raman à l'ultraviolet

La spectroscopie infra-rouge et la spectroscopie Raman peuvent également être utilisées pour caractériser les structures chimiques et les interactions intra et intermoléculaires. Celles-ci sont fondées sur le phénomène d'absorption de quantité d'énergie spécifique de chaque liaison aux différentes longueurs d'onde correspondant à des transitions entre niveaux vibrationnels. On peut alors remonter aux types de vibrations fondamentales et obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les liaisons hydrogènes. Les deux techniques sont particulièrement complémentaires puisque les modes de vibrations actifs peuvent être différents.

III-3-3-1. Spectre infra-rouge

Les spectres d'absorption IR des échantillons ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un FTIR Vertex 70 de chez Bruker. La plage d'analyse était comprise entre 100 cm^{-1} et 5500 cm^{-1} (figures 93 à 94) c'est-à-dire de l'infra-rouge lointain au proche. La résolution spectrale était de 4 cm^{-1} et l'acquisition a été effectuée sur 100 scans. Les matériaux $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ et $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ présentent une dureté élevée, très différente de celle du KBr rendant l'obtention d'une pastille homogène difficile c'est pourquoi la réflexion diffuse a été utilisée ici. Cette méthode, parfaitement adaptée aux matériaux durs, permet de collecter la lumière diffusée grâce à une sphère d'intégration et d'obtenir ainsi une sensibilité accrue. Par contre, elle présente le désavantage d'accentuer les phénomènes de surface. Sur les spectres (Fig. 94) on observe ainsi la présence des bandes de vibration, autour de 1430 cm^{-1} , dues à la présence du carbonate de baryum.

Les mêmes types de vibrations sont par ailleurs observés par rapport aux données de diffusion inélastique avec des bandes de vibration à 341 et 625 cm^{-1} .

Concernant les bandes mesurées dans le moyen infra rouge, Karlsson et al. avaient obtenu des résultats similaires pour $\text{BaIn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ ($x = 0.10-0.75$) [98, 99]. Ils ont attribué le massif des bandes entre 2500 et 3600 cm^{-1} à des modes d'élongation (stretch) et des combinaisons de déformation (wag) des liaisons O-H. Les bandes à 2023 et 2350 cm^{-1} correspondraient à des harmoniques impliquant des étirements de liaisons O-H ou à une combinaison de mode d'élongation et de déformation des liaisons C-O des carbonates de baryum, déplacés vers de plus basses fréquences, dus à des distorsions structurales induites par les différents cations présents

III. 3 Etude vibrationnelle des liaisons et de l'environnement des protons dans

$\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ par des méthodes spectroscopiques

sur le B de la pérovskite (In, Ti, Yb). Nous pensons néanmoins que ces bandes pourraient être liées à des protons en surface du matériau et non à ceux présents en son sein faussant quelque peu les résultats.

Les bandes de vibrations à 4380 et à 5140 cm^{-1} correspondent à une combinaison des modes d'élongation et de déformation des liaisons O-H au sein de la structure.

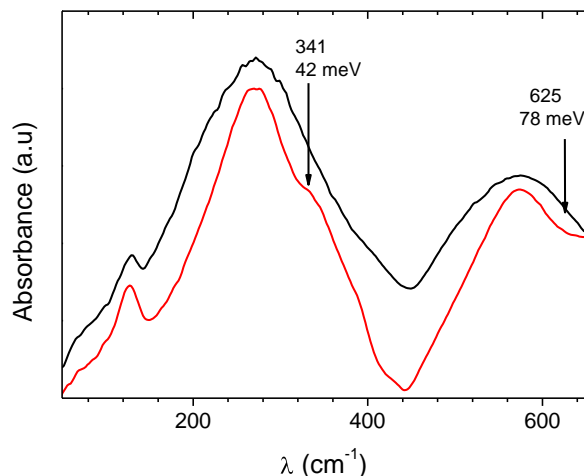


Figure 93 : Spectre d'absorption infrarouge de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ (■) et $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ (■).

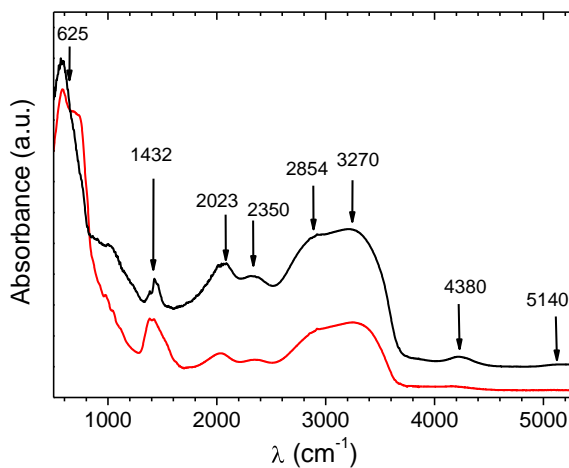


Figure 94 : Spectre d'absorption infrarouge de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ (■) et $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ (■).

A partir des résultats obtenus, des calculs de distance de liaison pourraient être effectués et comparés à ceux obtenus par l'affinement des données de diffraction.

III-3-3-2. Spectre FT-Raman

Les spectres Raman des échantillons (Fig. 95) ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un FT-Raman RFS 100/S de chez Bruker. La longueur d'onde d'excitation était de 1064 nm et la plage d'analyse comprise entre 100cm^{-1} et 4000cm^{-1} . La résolution spectrale était de 4cm^{-1} et l'acquisition a été effectuée sur 100 scans. Malheureusement ici un phénomène de fluorescence a été observé qui masque complètement les modes de vibrations accessibles par cette technique.

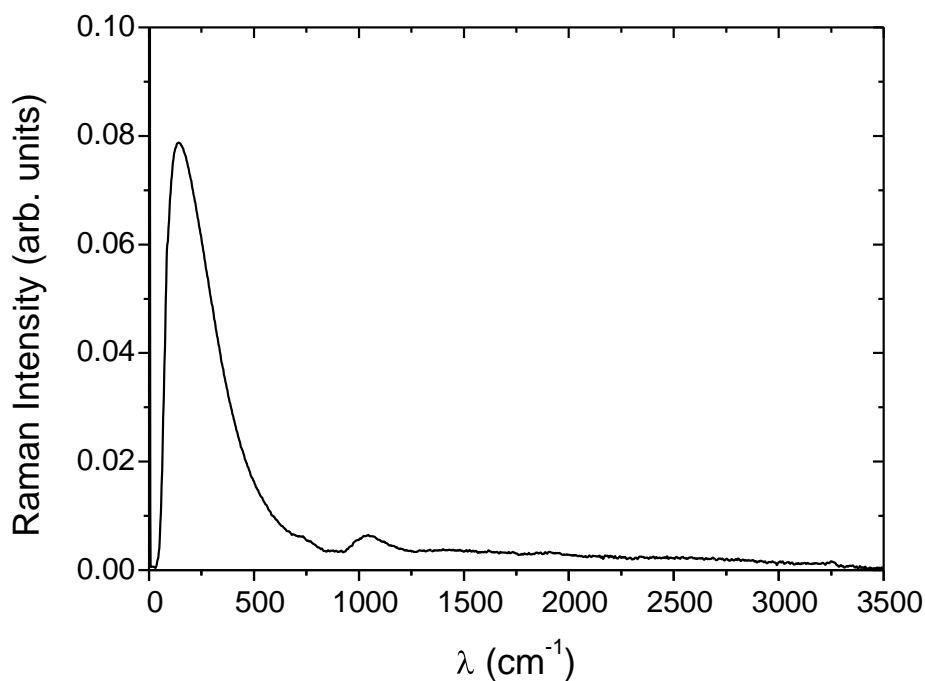


Figure 95 : Spectre de diffusion Raman de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ obtenu à une longueur d'onde d'excitation de 1064 nm (FT raman).

Des analyses complémentaires d'absorption dans le domaine de l'UV visible ont été effectuées pour déterminer la longueur d'onde la plus adéquate à utiliser pour les expériences de Raman.

III-3-3-3. Spectre UV

Les spectres de réflexion diffuse des poudres synthétisées ont été enregistrés à température ambiante sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 1050 équipé d'un détecteur URA (Universal Reflectance Accessory). Le pas était de 1 nm, la taille de la sonde de 4 nm et la vitesse de scan de 0.24s par point de mesure. Les expériences montrent que la poudre hydratée $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ absorbe en effet beaucoup aux alentours de 1064 nm. Cette longueur d'onde apparaît comme étant encore trop faible. Eventuellement des expériences de Raman de résonance, avec des longueurs d'onde de 576 ou 748 nm, pourrait apporter des informations complémentaires (Fig. 96). Faute de temps ces expériences n'ont pu être effectuées.

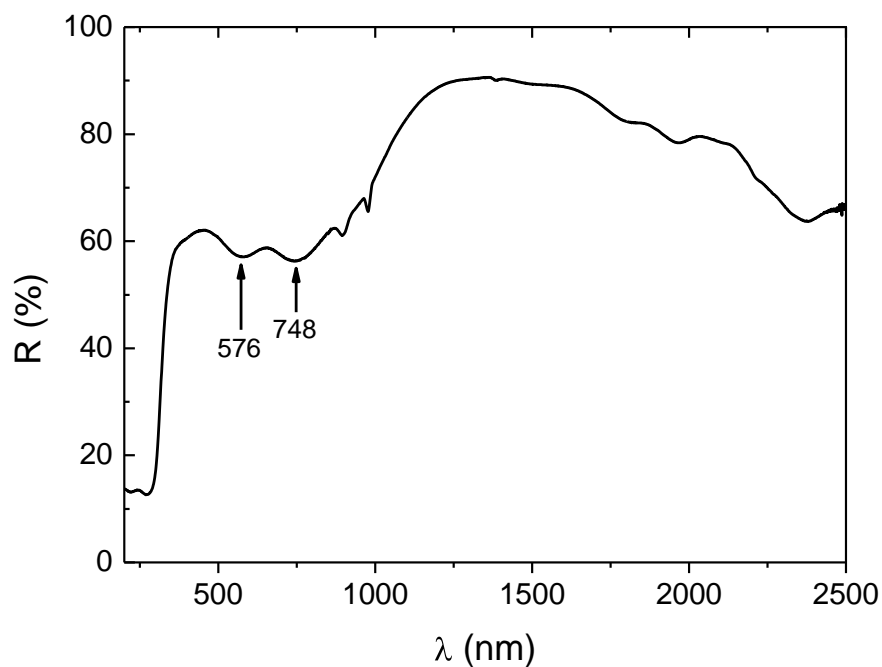


Figure 96 : Spectre UV de réflexion diffuse de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$

III.4. Conclusion de la détermination structurale et de l'étude vibrationnelle des liaisons dans $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$

Aux températures de fonctionnement de la pile entre 400 et 700°C, le composé $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ est cristallisé et sa structure est de type pérovskite cubique désordonnée, reconnue pour favoriser la conductivité des ions [25] avec de fortes anisotropies des coefficients d'agitation thermique en forme de sphères plates pour les oxygènes. Cette structure est analogue à celle du composé anhydre $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ [90] et à celle de $\text{BaInO}_{2.5}$ en température [90]. Il n'a pas été possible de localiser les protons dans ces phases, ce qui nous a conduit à étudier la phase hydratée $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ à basse température.

Avec les données de diffraction des rayons-X à 80K, des neutrons à 4K et des électrons à 100K, il est apparu un modèle structural complexe de la phase hydratée $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ pouvant être décrit dans une maille orthorhombique Pmna avec $a \sim a\sqrt{2} = 5.900(2) \text{ \AA}$, $b = 2ap = 8.840(2) \text{ \AA}$ et $c \sim a\sqrt{2} = 5.914(3) \text{ \AA}$. A 2K, la structure présente 3 sites cristallographiques pour les atomes d'oxygène générant un tilt des octaèdres BO_6 dans le plan (bc) et 3 sites cristallographiques différents pour les protons au sein de la structure avec des taux d'occupation faibles d'environ 1/8.

Bien que l'étude de la dynamique des protons n'a pu être étudiée par diffusion des neutrons ou RMN, le modèle a été confirmé par des méthodes spectroscopiques vibrationnelles que sont la spectroscopie des neutrons, la RMN et l'Infra-rouge.

Conclusion générale

De nouveaux matériaux ont été développés pour une application en tant qu'électrolyte pour pile à combustible à membrane céramique conductrice protonique de type PCFC. Ils ont été choisis en fonction des principaux facteurs susceptibles d'influer sur la stabilité et la conductivité protonique du composé, à savoir le facteur de Goldschmidt, proche de 1, la basicité, modérée, et la stœchiométrie en oxygène, proche ou égale à 2.6. Ainsi, une quinzaine de matériaux divisée en trois sous familles $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}$ ($x+y \leq 0.5$), $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ (Ln = Gd, Dy, Er, Yb, Ho, Lu) et $\text{BaIn}_{0.8-y}\text{Ti}_{0.2}\text{Sc}_y\text{O}_{2.6}$ ($y \leq 0.2$) ont été synthétisés par réaction solide-solide à haute température et caractérisés. Le protocole de synthèse a permis d'obtenir des échantillons monophasés. Les poudres sont homogènes et présentent des tailles de particule, après broyage planétaire, inférieures au micromètre. Des pastilles de compacité avoisinant les 95% ont été obtenues après frittage présentant une porosité de type fermée. La stabilité de ces composés a été caractérisée par diffraction des rayons X in situ en température et par analyse thermogravimétrique sous atmosphère contrôlée (air humide et CO_2). Tous ces composés peuvent s'hydrater complètement en présence de vapeur d'eau dans les conditions d'équilibre thermodynamique et sont stables sous air humide et CO_2 à 600°C.

A l'état anhydre, ces matériaux présentent à température ambiante une structure de type cubique. Les phases totalement hydratées présentent pour la plupart une structure quadratique. Certains matériaux, les moins lacunaires en oxygènes, $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.5+(x+y)/2}\square_{0.5-(x+y)/2}$ avec $x+y \geq 0.3$, conservent néanmoins une structure cubique. Dans la gamme de température de fonctionnement de la pile, 400-600°C, et dans les conditions de fonctionnement, les analyses par thermodiffraction (rayons X ou neutrons pour certaines compositions) montrent que tous les composés sont partiellement hydratés et présentent une symétrie cubique. La différence de volume entre l'état anhydre et hydraté est inférieure à 3.5% ; à température ambiante, il est moindre et n'agit pas sur l'intégrité des échantillons céramiques à la température de fonctionnement. Les volumes de maille les états hydratés et anhydres sont corrélés aux rayons ioniques moyens sur le site B de la pérovskite. Des corrélations entre les entropies et les enthalpies standards d'hydratation ont par ailleurs été mises en évidence et les fortes valeurs négatives illustrent la facilité à laquelle ces matériaux s'hydratent.

La conductivité protonique et anionique de ces phases a été déterminée à partir des spectres d'impédance complexe mesurés sous air humide et sec en température. L'analyse de ces résultats nous a permis de mettre en évidence la corrélation directe entre le niveau de conductivité

protonique de ces composés et les valeurs du facteur de Goldschmidt, de la basicité et de la stœchiométrie en oxygène correspondantes. Les meilleurs conducteurs protoniques atteignent ainsi des valeurs de conductivité supérieures à $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à 400°C . Par ailleurs les bons conducteurs protoniques à 400°C se sont avérés être également de bons conducteurs anioniques à 700°C . Les valeurs de conductivité protonique sont optimisées par rapport à $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ tout en conservant une bonne stabilité chimique vis-à-vis de CO_2 .

Pour essayer de comprendre les mécanismes d'hydratation et espérer ainsi améliorer les niveaux de conductivité une approche fondamentale a également été adoptée. Une attention particulière a été donnée à la compréhension des mécanismes de diffusion des oxygènes et des protons dans les matériaux en essayant de quantifier, de localiser et d'étudier la dynamique des mouvements des oxygènes et des protons. Pour ce faire une étude sur $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ avec $n_{\text{max}} = 0.4$ a été réalisée par diverses techniques expérimentales complémentaires permettant d'étudier en température la structure cristallographique statique ou dynamique du matériau à longue distance (diffraction des rayons-X, neutrons, ATG, diffusion des neutrons) ou à un niveau local (RMN ^1H , spectroscopies infra-rouge, diffraction électronique).

$\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ incorpore les protons ou les deutériums par réaction avec la vapeur d'eau en température donnant ainsi $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ avec $n_{\text{max}} = 0.4$. L'évolution du nombre de protons en température a été extraite des données d'ATG et couplée aux résultats obtenus par l'évolution de l'intensité des pics élastiques obtenus par diffusion des neutrons et l'étude structurale de la phase anhydre ou partiellement hydratée par diffraction des neutrons et des rayons-X.

A haute température, $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\square_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ présente une structure de type pérovskite cubique désordonnée, ($a_p \approx 4.25 \text{ \AA}$) lacunaire en oxygène avec une forte anisotropie des atomes d'oxygène liée à la présence de lacunes créant un désordre statique. Aux températures de fonctionnement entre 400 et 600°C , le composé est partiellement hydraté (nombre de protons $0.008 < n < 0.038$) et conserve la symétrie cubique. Ce nombre de protons est suffisamment bas pour ne pas induire de distorsion structurale supplémentaire du réseau hôte, la seule évolution de la structure concerne les changements au niveau des paramètres de déplacement atomique. Ce nombre est cependant suffisant pour engendrer des propriétés électriques satisfaisantes puisque les coefficients de diffusion des protons obtenus par la relation de Nernst-Einstein donnent des

valeurs oscillant entre $7.2 \cdot 10^{-6} < D^{H^+} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) < 4.2 \cdot 10^{-7}$. A ces températures il n'a cependant pas été possible de localiser les protons par la diffraction des neutrons. En dessous de 250°C le taux d'hydratation augmente drastiquement ($n > 0.3$) amenant une élongation des liaisons et une transition de phase vers une symétrie plus basse, quadratique, dans laquelle la mobilité protonique devient faible.

Par ailleurs l'évolution du nombre de protons en température est la même quelle que soit la technique utilisée : DRX, diffraction des neutrons, QENS ou ATG. Malheureusement aucun élargissement des pics élastiques n'a été observé par diffusion des neutrons, il n'a donc pas été possible d'étudier la dynamique des protons par ce moyen. Une étude par RMN à gradient de champ pulsé des coefficients de diffusion protonique à 140°C permettant l'accès à une fenêtre de temps plus grande n'a pas donné non plus résultats exploitables.

Pour réussir à localiser les protons une étude structurale à basse température sur $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ a été réalisée. Un affinement Rietveld à partir des données de diffraction de neutrons à 2K a été couplé aux résultats de la reconstruction du réseau réciproque par diffraction électronique effectuée à 100K. Une structure moyenne de symétrie orthorhombique avec un groupe d'espace $Pmna$ et $a=5.900(2) \text{ \AA}$ $b=8.840(2) \text{ \AA}$ $c=5.914(3) \text{ \AA}$ a été mise en évidence. Cette structure présente une légère distorsion par rapport à une pérovskite idéale ($a = a_p \approx 4.2 \text{ \AA}$) due à un tilt des octaèdres et à trois sites de protons splittés amenant à une multiplication de la maille par quatre ($a = a_p\sqrt{2}$, $b = 2a_p$ and $c = a_p\sqrt{2}$). Ceci a été renforcé par les résultats de RMN MAS ^1H qui montre l'existence d'au moins trois sites cristallographiques pour les protons et une possibilité de mouvements entre eux à l'ambiante. Les distances O-H sont tantôt proches des modèles existants comme $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (0.92 \AA) [37] avec une distance de $0.90(3) \text{ \AA}$ ou tantôt longues avec des distances de l'ordre de $1.26(5)$ ou $1.52(5) \text{ \AA}$. Ces valeurs sont beaucoup trop grandes pour correspondre à des distances O-H chimiquement possibles mais compte tenu de l'anisotropie très importante à 2K des atomes d'oxygène et des protons le modèle pourrait être tout de même valide si un désordre statique est pris en compte. A cette température ces anisotropies ne peuvent en effet que refléter un positionnement moyen de ces atomes. Les résultats d'infra rouge pour $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ et $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}\square_{0.4}$ ont été couplés à ceux obtenus par l'étude de l'intensité des pics inélastiques obtenus en diffusion des neutrons lors de la déshydratation de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$. Les premières exploitations confirment

bien l'existence de différentes longueurs de liaisons O-H et donc de différentes forces de liaison dans la structure.

Dans cette thèse il n'a pas été possible d'étudier les propriétés de diffusion des protons grâce au spectromètre Mibémol ou par RMN à gradient de champ pulsé. Des expériences complémentaires permettant l'accès à des coefficients de diffusion des protons moins élevés pourraient être envisagées. Des expériences sur un autre spectromètre à temps de vol plus performant (ILL IN6) ou par spin-écho, donnant accès à des fenêtres de temps plus larges (90ps → 1000 ps), sont tout à fait possibles. La RMN de type relaxométrie ou le TOF-SIMS pourraient également être utilisés dans ce but.

Les critères de sélection de phases mis en lumière dans cette thèse tels que la stœchiométrie en oxygène comprise entre 2.55 et 2.95, le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) entre 0.95 et 1 et une basicité modérée, c'est-à-dire une électronégativité moyenne de Zhang sur le site B comprise entre 1.4 et 1.5 et une différence avec celle du baryum comprise entre 0.4 et 0.5, se sont avérés pertinents. Ceux-ci pourraient être utilisés pour élaborer de nouvelles phases de structure type pérovskite.

Par ailleurs des tests des performances électrochimiques en pile complète avec les meilleurs électrolytes découverts dans cette thèse, à savoir $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_{2.6}$ et $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6}$, et les électrodes standards, anode : NiO/électrolyte et cathode : BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) ou LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), pourraient apporter des informations particulièrement intéressantes. En effet, si l'on considère une épaisseur d'électrolyte de 1 μm au lieu de 10 μm , une conductivité protonique de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ permettrait à ces matériaux de remplir le cahier des charges d'un électrolyte pour H^+ -PCFC. Les méthodes de mise en forme standards devront être adaptées en utilisant par exemple les dépôts par plasma sur anode support afin d'obtenir ce type d'épaisseur en conservant les propriétés de stabilité, de conductivité et de compacité. Ces tests permettraient de valider ces nouveaux matériaux en tant qu'électrolyte pour pile à combustible dès 400°C.

Références bibliographiques

- [1] K.D. Kreuer, Annual Review of Materials Research 33 (2003) 333.
- [2] H. Iwahara, et al., Solid State Ionics 3-4 (1981) 359.
- [3] H. Iwahara, et al., J. Electrochem. Soc. 135 (1988) (2) 529.
- [4] M. Karlsson, et al., Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) (7) 3292.
- [5] I. Ahmed, et al., Solid State Ionics 178 (2007) (7-10) 515.
- [6] I. Ahmed, et al., Int. J. Hydrog. Energy 35 (2010) (12) 6381.
- [7] V. Jayaraman, et al., Solid State Ionics 170 (2004) (1-2) 17.
- [8] M. Karlsson, et al., The Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) (4) 3228.
- [9] I. Ahmed, et al., Solid State Ionics 177 (2006) (26-32) 2357.
- [10] L. Buannic, et al., J. Mater. Chem. 20 (2010) (30) 6322.
- [11] F. Cordero, et al., Phys. Rev. B 82 (2010) (10) 7.
- [12] S. Daviero-Minaud, et al., J. Solid State Chem. 182 (2009) (2) 289.
- [13] Article Paru dans le Figaro en février 2010 (Groupe chimique Solvay).
- [14] N. Zakowsky, et al., Solid State Ionics 176 (2005) (39-40) 3019.
- [15] A. Rolle, et al., Solid State Ionics 179 (2008) (35-36) 1986.
- [16] M.S. Islam, et al., (SSPC10), Elsevier Science Bv, Montpellier, France (2000), pp. 333-338.
- [17] K.D. Kreuer, Chem. Mat. 8 (1996) (3) 610.
- [18] A.J. Jacobson, Chem. Mat. 22 (2009) (3) 660.
- [19] V.V. Kharton, et al., Solid State Ionics 174 (2004) (1-4) 135.
- [20] A. Orera and P.R. Slater, Chem. Mat. 22 (2010) (3) 675.
- [21] R. Haugrud and C. Kjølseth, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) (7) 1758.

- [22] J.B. Goodenough, et al., *Materials Chemistry and Physics* 35 (1993) (3-4) 221.
- [23] A. Maignan, et al., *J. Solid State Chem.* 142 (1999) (2) 247.
- [24] A. Manthiram, et al., *Solid State Ionics* 62 (1993) (3-4) 225.
- [25] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics* 125 (1999) (1-4) 285.
- [26] R. Le Toquin, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) (40) 13161.
- [27] Z. Tao, et al., *J. Power Sources* 195 (2010) (11) 3481.
- [28] S.A. Speakman and S.T. Misture, *Epdic 7: European Powder Diffraction, Pts 1 and 2* 378-3 (2001) 336.
- [29] S.J. Skinner and J.A. Kilner, *Materials Today* 6 (2003) (3) 30.
- [30] K. Kakinuma, et al., *International Symposium on New Frontiers of Thermal Studies of Materials*, Kluwer Academic Publ, Yokohama, Japan (1998), pp. 737-743.
- [31] J. Niwa, et al., *Journal of the Ceramic Society of Japan* 111 (2003) (10) 729.
- [32] S. Noirault, et al., *Solid State Ionics* 178 (2007) (23-24) 1353.
- [33] T. Hashimoto, et al., *C, 2nd International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials*, Kluwer Academic Publ, Suzukakedai, Japan (2001), pp. 909-917.
- [34] A. Slodczyk, et al., *J. Raman Spectrosc.* 40 (2009) (5) 513.
- [35] E. Fabbri, et al., *Fuel Cells* 9 (2009) (2) 128.
- [36] M.M. Bucko and M. Dudek, *J. Power Sources* 194 (2009) (1) 25.
- [37] K.S. Knight, *Solid State Ionics* 127 (2000) (1,2) 43.
- [38] S. Ricote, et al., *Solid State Ionics* 180 (2009) (14-16) 990.
- [39] F. Cordero, et al., *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) (18) 3.
- [40] E. Fabbri, et al., *Solid State Ionics* 181 (2010) (21-22) 1043.
- [41] I. Ahmed, et al., *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) (12) B1819.
- [42] K. Katahira, et al., *Solid State Ionics* 138 (2000) (1-2) 91.
- [43] L. Malavasi, et al., *J. Appl. Phys.* 105 (2009) (12) 123519/1.

- [44] F. Zhao, et al., *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) (9) 4258.
- [45] L. Malavasi, et al., *Los Alamos Natl. Lab., Prepr. Arch., Condens. Matter* (2007) 1.
- [46] A. Rolle, et al., In: P. Knauth, C. Masquelier, E. Traversa and E.D. Wachsman, Editors, *Symposium on Solid State Ionics*, Materials Research Society, Boston, MA (2004), pp. 57-62.
- [47] C.A.J.D. Fisher, B.; Brook, R. J. , *British Ceramic Proceedings* (1996).
- [48] D.A. Stevenson, et al., *Solid State Ionics* 62 (1993) (3-4) 279.
- [49] M. Amsif, et al., *J. Power Sources* 196 (2011) (7) 3461.
- [50] M. Saito, et al., *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 34 (2009) (2) 233.
- [51] I. Ahmed, et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) (13) 6491.
- [52] S. Noirault, et al., *Solid State Ionics* 180 (2009) (20-22) 1157.
- [53] T. Shimoyama, et al., *Solid State Ionics* 180 (2009) (6-8) 560.
- [54] L.A. Khalam, et al., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 6 (2009) (5) 571.
- [55] F. Giannici, et al., *Chem. Mat.* 21 (2009) (4) 597.
- [56] T.Q. Ta, et al., *Rare Earths 2004 Conference*, Elsevier Science Sa, Nara, JAPAN (2004), pp. 253-256.
- [57] T. Ito, et al., *Solid State Ionics* 178 (2007) (1-2) 13.
- [58] A. Rolle, et al., *Ionics* 14 (2008) (6) 477.
- [59] A. Rolle, et al., *Ionics* 14 (2008) (6) 477.
- [60] J.B. Goodenough, et al., *Solid State Ionics* 44 (1990) (1-2) 21.
- [61] E. Quarez, et al., *J. Power Sources* 195 (2010) (4) 1136.
- [62] E. Fabbri, et al., *Chemical Society Reviews* 39 (2010) (11) 4355.
- [63] V. Kharton and F. Scholz, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) (8) 515.
- [64] G.C. Mather, et al., *Solid State Ionics* 158 (2003) (3-4) 333.
- [65] I. Ahmed, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) (9) 3039.

- [66] I. Ahmed, et al., 16th International Conference on Solid State Ionics, Elsevier Science Bv, Shanghai, PEOPLES R CHINA (2007), pp. 1155-1160.
- [67] K. Nomura, et al., Solid State Ionics 154-155 (2002) 647-652
- [68] K.K. Nomura, Katsuyoshi; Yamamura, Hiroshi Transworld Research Network Recent Research Developments in Solid State Ionics (2004).
- [69] K. Kakinuma, et al., Solid State Ionics 154-155 (2002) 571.
- [70] D. Prakash, et al., J. Power Sources 167 (2007) (1) 111.
- [71] S. Noirault and S. Celerier, Travaux effectués à L'IMN non publiés (2009).
- [72] N.U. Hideshima, Ayako; Tagami, Hiroshi; Hashizume, Kenichi; Tanabe, Tetsuo Electrochemical Society Issue Ionic and Mixed Conducting Ceramics V (2008).
- [73] T. Ito, et al., Solid State Ionics 178 (2007) (1-2) 13.
- [74] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, Epdic 7: European Powder Diffraction, Pts 1 and 2 378-3 (2001) 118-123
- [75] S. Ricote, et al., J. Power Sources 193 (2009) (1) 189.
- [76] K.D. Kreuer, et al., Solid State Ionics 145 (2001) (1-4) 295.
- [77] R. Shannon, Acta Crystallographica Section A 32 (1976) (5) 751.
- [78] Y. Zhang, Inorg. Chem. 21 (2002) (11) 3886.
- [79] H. Ullmann and N. Trofimenko, J. Alloy. Compd. 316 (2001) (1-2) 153.
- [80] V. Jayaraman, et al., Solid State Ionics 170 (2004) (1-2) 25.
- [81] T.H. Etsell and S.N. Flengas, Chem. Rev. 70 (1970) (3) 339.
- [82] E. Quarez, et al., J. Power Sources 195 (2009) (15) 4923.
- [83] A. Jarry, et al., Solid State Ionics 216 (2012)(0) 11.
- [84] Société Française de la Neutronique, Site internet, poster
- [85] ILL, Neutron Data Booklet (2003).
- [86] M. Bée, J. Phys. IV Pr1 (2000) (1) 1.
- [87] F. Boue, et al., Société Française de la neutronique.

- [88] J.B. Parise, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 63 (2006) 1.
- [89] V.F. Sears and B. Toby, *Neutron News* 3 (1992) (3) 29.
- [90] P. Berastegui, et al., *J. Solid State Chem.* 164 (2002) (1) 119.
- [91] A.K. Azad and J.T.S. Irvine, *Chem. Mater.* 21 (2009) (2) 215.
- [92] Goutenoire, et al., (2001) 241
- [93] I. Ahmed, et al., *J. Alloy. Compd.* 450 (2008) (1-2) 103.
- [94] C.D. Ling, et al., *J. Solid State Chem.* 183 (2010) (3) 727.
- [95] ESPCI Paris Tech, *Cours Spectroscopie infra-rouge.*
- [96] D. Massiot, et al., *Magnetic Resonance in Chemistry* 40 (2002) (1) 70.
- [97] J. Ollivier and J.-M. Zanotti, *Collection SFN* 10 (2010) 379.
- [98] M. Karlsson, et al., *Phys. Rev. B* 77 (2008) (10) 6.

Annexes

Annexes 1

Tables cristallographiques

$Pm\bar{3}m$
 O_h^1

No. 221

$P4/m\bar{3}2/m$

$m\bar{3}m$ Cubic

Origin at centre ($m\bar{3}m$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

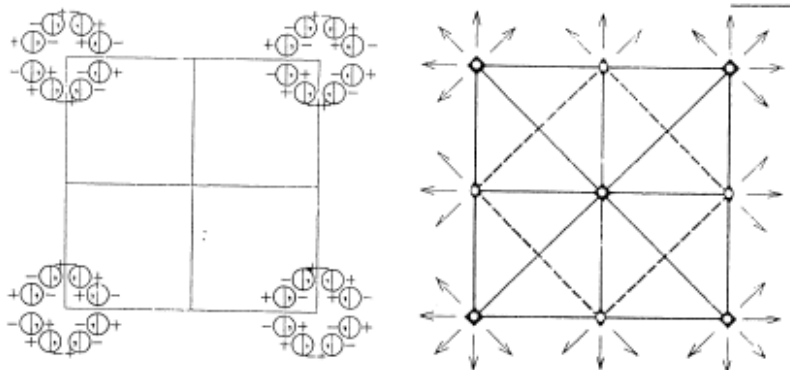
Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry	Co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
48 n 1	$x, y, z; z, x, y; y, z, x; x, z, y; y, x, z; z, y, x;$ $x, \bar{y}, \bar{z}; z, \bar{x}, \bar{y}; y, \bar{z}, \bar{x}; x, \bar{z}, \bar{y}; y, \bar{x}, \bar{z}; z, \bar{y}, \bar{x};$ $\bar{x}, y, \bar{z}; \bar{z}, x, \bar{y}; \bar{y}, z, \bar{x}; \bar{x}, z, \bar{y}; \bar{y}, x, \bar{z}; \bar{z}, y, \bar{x};$ $\bar{x}, \bar{y}, z; \bar{z}, \bar{x}, y; \bar{y}, \bar{z}, x; \bar{x}, \bar{z}, y; \bar{y}, \bar{x}, z; \bar{z}, \bar{y}, x;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{x}, \bar{y}; \bar{y}, \bar{z}, \bar{x}; \bar{x}, \bar{z}, \bar{y}; \bar{y}, \bar{x}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{y}, \bar{x};$ $\bar{x}, y, z; \bar{z}, x, y; \bar{y}, z, x; \bar{x}, z, y; \bar{y}, x, z; \bar{z}, y, x;$ $x, \bar{y}, z; z, \bar{x}, y; y, \bar{z}, x; x, \bar{z}, y; y, \bar{x}, z; z, \bar{y}, x;$ $x, y, \bar{z}; z, x, \bar{y}; y, z, \bar{x}; x, z, \bar{y}; y, x, \bar{z}; z, y, \bar{x}.$	General: $hkl:$ $hhl:$ $OkI:$ } No conditions
24 m m	$x, x, z; z, x, x; x, z, x; \bar{x}, \bar{x}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, \bar{z}, \bar{x};$ $x, \bar{x}, \bar{z}; z, \bar{x}, \bar{x}; x, \bar{z}, \bar{x}; \bar{x}, x, z; \bar{z}, x, x; \bar{x}, z, x;$ $\bar{x}, x, \bar{z}; \bar{z}, x, \bar{x}; \bar{x}, z, \bar{x}; x, \bar{x}, z; z, \bar{x}, x; x, \bar{z}, x;$ $\bar{x}, \bar{x}, z; \bar{z}, \bar{x}, x; \bar{x}, \bar{z}, x; x, x, \bar{z}; z, x, \bar{x}; x, z, \bar{x}.$	Special: No conditions
24 l m	$\frac{1}{2}, y, z; z, \frac{1}{2}, y; y, z, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, z, y; y, \frac{1}{2}, z; z, y, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{z}, \frac{1}{2}, \bar{y}; \bar{y}, \bar{z}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{z}, \bar{y}; \bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{y}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, y, \bar{z}; \bar{z}, \frac{1}{2}, y; y, \bar{z}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{z}, y; y, \frac{1}{2}, \bar{z}; \bar{z}, y, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \bar{y}, z; z, \frac{1}{2}, \bar{y}; \bar{y}, z, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, z, \bar{y}; \bar{y}, \frac{1}{2}, z; z, \bar{y}, \frac{1}{2}.$	
24 k m	$0, y, z; z, 0, y; y, z, 0; 0, z, y; y, 0, z; z, y, 0;$ $0, \bar{y}, \bar{z}; \bar{z}, 0, \bar{y}; \bar{y}, \bar{z}, 0; 0, \bar{z}, \bar{y}; \bar{y}, 0, \bar{z}; \bar{z}, \bar{y}, 0;$ $0, y, \bar{z}; \bar{z}, 0, y; y, \bar{z}, 0; 0, \bar{z}, y; y, 0, \bar{z}; \bar{z}, y, 0;$ $0, \bar{y}, z; z, 0, \bar{y}; \bar{y}, z, 0; 0, z, \bar{y}; \bar{y}, 0, z; z, \bar{y}, 0.$	
12 j mm	$\frac{1}{2}, x, x; x, \frac{1}{2}, x; x, x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, x, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2}, x; x, \bar{x}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{x}, x; x, \frac{1}{2}, \bar{x}; \bar{x}, x, \frac{1}{2}.$	
12 i mm	$0, x, x; x, 0, x; x, x, 0; 0, x, \bar{x}; \bar{x}, 0, x; x, \bar{x}, 0;$ $0, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, 0, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, 0; 0, \bar{x}, x; x, 0, \bar{x}; \bar{x}, x, 0.$	
12 h mm	$x, \frac{1}{2}, 0; 0, x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, x; x, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, x, 0; 0, \frac{1}{2}, x;$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, 0; 0, \bar{x}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \bar{x}; \bar{x}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{x}, 0; 0, \frac{1}{2}, \bar{x}.$	
8 g $3m$	$x, x, x; x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, x;$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, x; x, \bar{x}, x; x, x, \bar{x}.$	
6 f $4mm$	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x; \bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}.$	
6 e $4mm$	$x, 0, 0; 0, x, 0; 0, 0, x; \bar{x}, 0, 0; 0, \bar{x}, 0; 0, 0, \bar{x}.$	
3 d $4/mmm$	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$	
3 c $4/mmm$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$	
1 b $m\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$	
1 a $m\bar{3}m$	$0, 0, 0.$	

Tetragonal $4/m\ m\ m$

$P\ 4/m\ 2/m\ 2/m$

No. 123

$P4/m\ m\ m$
 D_{4h}^1



Origin at centre ($4/mmm$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
16	<i>u</i>	<i>1</i>	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; x, y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{x}, y, z; x, \bar{y}, z; \bar{x}, y, \bar{z}; x, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{y}, x, z; y, \bar{x}, z; \bar{y}, x, \bar{z}; y, \bar{x}, \bar{z};$ $y, x, z; \bar{y}, \bar{x}, z; y, x, \bar{z}; \bar{y}, \bar{x}, \bar{z}.$	General: No conditions
8	<i>t</i>	<i>m</i>	$x, \frac{1}{2}, z; \bar{x}, \frac{1}{2}, z; x, \frac{1}{2}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z};$ $\frac{1}{2}, x, z; \frac{1}{2}, \bar{x}, z; \frac{1}{2}, x, \bar{z}; \frac{1}{2}, \bar{x}, \bar{z}.$	Special: No conditions
8	<i>s</i>	<i>m</i>	$x, 0, z; \bar{x}, 0, z; x, 0, \bar{z}; \bar{x}, 0, \bar{z};$ $0, x, z; 0, \bar{x}, z; 0, x, \bar{z}; 0, \bar{x}, \bar{z}.$	
8	<i>r</i>	<i>m</i>	$x, x, z; \bar{x}, \bar{x}, z; x, x, \bar{z}; \bar{x}, \bar{x}, \bar{z};$ $\bar{x}, x, z; x, \bar{x}, z; \bar{x}, x, \bar{z}; x, \bar{x}, \bar{z}.$	
8	<i>q</i>	<i>m</i>	$x, y, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}; \bar{x}, y, \frac{1}{2}; x, \bar{y}, \frac{1}{2};$ $\bar{y}, x, \frac{1}{2}; y, \bar{x}, \frac{1}{2}; y, x, \frac{1}{2}; \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}.$	
8	<i>p</i>	<i>m</i>	$x, y, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0; \bar{x}, y, 0; x, \bar{y}, 0;$ $\bar{y}, x, 0; y, \bar{x}, 0; y, x, 0; \bar{y}, \bar{x}, 0.$	
4	<i>o</i>	<i>mm</i>	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}.$	
4	<i>n</i>	<i>mm</i>	$x, \frac{1}{2}, 0; \bar{x}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, x, 0; \frac{1}{2}, \bar{x}, 0.$	
4	<i>m</i>	<i>mm</i>	$x, 0, \frac{1}{2}; \bar{x}, 0, \frac{1}{2}; 0, x, \frac{1}{2}; 0, \bar{x}, \frac{1}{2}.$	
4	<i>l</i>	<i>mm</i>	$x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0; 0, x, 0; 0, \bar{x}, 0.$	
4	<i>k</i>	<i>mm</i>	$x, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}; x, \bar{x}, \frac{1}{2}; \bar{x}, x, \frac{1}{2}.$	
4	<i>j</i>	<i>mm</i>	$x, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; x, \bar{x}, 0; \bar{x}, x, 0.$	

$P4/mmm$
 D_{4h}^1

No. 123

$P 4/m 2/m 2/m$

$4/m m m$ Tetragonal

(continued)

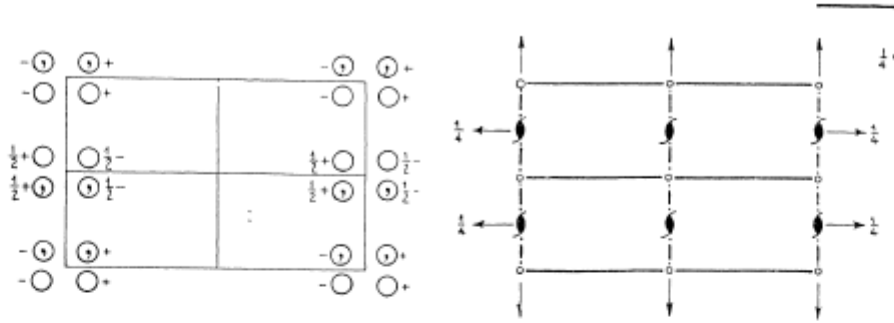
4	<i>i</i>	<i>mm</i>	$0, \frac{1}{2}, z; 0, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}, 0, z; \frac{1}{2}, 0, \bar{z}$.	$hkl: h+k-2n$
2	<i>h</i>	$4mm$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$.	} No conditions
2	<i>g</i>	$4mm$	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}$.	
2	<i>f</i>	<i>mmm</i>	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0$.	} $hkl: h+k-2n$
2	<i>e</i>	<i>mmm</i>	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$.	
1	<i>d</i>	$4/mmm$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.	} No conditions
1	<i>c</i>	$4/mmm$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$.	
1	<i>b</i>	$4/mmm$	$0, 0, \frac{1}{2}$.	
1	<i>a</i>	$4/mmm$	$0, 0, 0$.	

Orthorhombic $m m m$

$P 2/m 2/n 2_1/a$

No. 53

$P m n a$
 D_{2h}^7



Origin at centre ($2/m$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

8 i 1 $x, y, z; x, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, z; \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z.$

General:

hkl : No conditions
 $0kl$: No conditions
 $h0l$: $l+h=2n$
 $hk0$: $h=2n$
 $h00$: $(h=2n)$
 $0k0$: No conditions
 $00l$: $(l=2n)$

4 h m $0, y, z; 0, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$

Special: as above, plus
no extra conditions

4 g 2 $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}.$

hkl : $h=2n$

4 f 2 $x, \frac{1}{2}, 0; \bar{x}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

4 e 2 $x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0; \frac{1}{2} + x, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, 0, \frac{1}{2}.$

2 d $2/m$ $0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

2 c $2/m$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

2 b $2/m$ $\frac{1}{2}, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$

2 a $2/m$ $0, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$

hkl : $h+l=2n$

Symmetry of special projections

(001) $pm\bar{m}$; $a' = a/2, b' = b$

(100) pgm ; $b' = b, c' = c$

(010) cmm ; $c' = c, a' = a$

3.4. DEDUCTION OF POSSIBLE SPACE GROUPS

Table 3.2 (cont.)

ORTHORHOMBIC, Laue class mmm ($2/m 2/m 2/m$)

Reflection conditions							Laue class mmm ($2/m 2/m 2/m$)			
hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	Extinction symbol	Point group		
								222	$mm2$ $m2m$ $2mm$	mmm
							$P---$	$P222$ (16)	$Pmm2$ (25) $Pm2m$ (25) $P2mm$ (25)	$Pmmn$ (47)
				h	k	l	$P--2_1$	$P222_1$ (17) $P22_12$ (17) $P22_12_1$ (18) $P2_122$ (17) $P2_122_1$ (18) $P2_12_12$ (18) $P2_12_12_1$ (19)	$Pm2a$ (28) $P2_1ma$ (26) $Pm2_1b$ (26) $P2mb$ (28) $Pm2_1n$ (31) $P2_1mn$ (31) $Pma2$ (28) $P2_1am$ (26) $P2aa$ (27) $P2_1ab$ (29) $P2an$ (30) $Pmc2_1$ (26) $P2cm$ (28) $P2_1ca$ (29) $P2cb$ (32) $P2_1cn$ (33) $Pmm2_1$ (31)	$Pmma$ (51) $Pmmb$ (51) $Pmmn$ (59) $Pmam$ (51) $Pmaa$ (49) $Pmab$ (57) $Pman$ (53) $Pmcm$ (51) $Pmca$ (57) $Pmcb$ (55) $Pmcn$ (62)
			h	h	k	l	$P-2_1-$			
			h	h	k	l	$P-2_12_1$			
			h	h	k	l	$P2_1--$			
			h	h	k	l	$P2_1-2_1$			
			h	h	k	l	$P2_12_1-$			
			h	h	k	l	$P2_12_12_1$			
			h	h	k	l	$P--a$			
			h	h	k	l	$P--b$			
			h	h	k	l	$P--n$			
		h		h			$P-a-$			
		h	h	h	k		$P-a_0$			
		h	h	h	k		$P-ab$			
		h	$h+k$	h	k		$P-an$			
		l				l	$P-c-$			
		l	h	h		l	$P-ca$			
		l	k		k	l	$P-cb$			
		l	$h+k$	h	k	l	$P-cn$			
		$h+l$		h		l	$P-n-$			
		$h+l$	h	h		l	$P-na$			
		$h+l$	k	h	k	l	$P-nb$			
		$h+l$	$h+k$	h	k	l	$P-nn$			
	k				k		$Pb--$			
	k		h	h	k		$Pb-a$			
	k		k	h	k		$Pb-b$			
	k		$h+k$	h	k		$Pb-n$			
	k	h		h	k		$Pba-$			
	k	h	h	h	k		$Pbaa$			
	k	h	h	h	k		$Pbab$			
	k	h	$h+k$	h	k		$Pban$			
	k	l			k	l	$Pbc-$		$Pbc2_1$ (29)	$Pbcm$ (57)
	k	l	h	h	k	l	$Pbca$			$Pbca$ (61)
	k	l	k		k	l	$Pbcb$			$Pbcb$ (54)
	k	l	$h+k$	h	k	l	$Pbcn$			$Pbcn$ (60)
	k	$h+l$		h	k	l	$Pbn-$		$Pbn2_1$ (33)	$Pbnm$ (62)
	k	$h+l$	h	h	k	l	$Pbna$			$Pbna$ (60)
	k	$h+l$	k	h	k	l	$Pbnb$			$Pbnb$ (56)
	k	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$Pbnn$			$Pbnn$ (52)
	l					l	$Pc--$			
	l		h	h		l	$Pc-a$		$Pcm2_1$ (26)	$Pcmm$ (51)
	l		k		k	l	$Pc-b$		$Pc2m$ (28)	$Pcma$ (55)
	l		$h+k$	h	k	l	$Pc-n$		$Pc2a$ (32)	$Pcmb$ (57)
	l	h		h		l	$Pca-$		$Pc2_1b$ (29)	$Pcmn$ (62)
	l	h	h	h		l	$Pcaa$		$Pc2_1n$ (33)	$Pcam$ (57)
	l	h	k	h	k	l	$Pcab$		$Pca2_1$ (29)	$Pcaa$ (54)
	l	h	$h+k$	h	k	l	$Pcan$			$Pcab$ (61)
	l	l				l	$Pcc-$		$Pcc2$ (27)	$Pcan$ (60)
	l	l	h	h		l	$Pcca$			$Pccm$ (49)
	l	l	k		k	l	$Pccb$			$Pcca$ (54)
	l	l	$h+k$	h	k	l	$Pccn$			$Pccb$ (54)
	l	l				l				$Pccn$ (56)

3. SPACE-GROUP DETERMINATION AND DIFFRACTION SYMBOLS

Table 3.2 (cont.)

ORTHORHOMBIC, Laue class mmm ($2/m$ $2/m$ $2/m$) (cont.)

Reflection conditions							Laue class mmm ($2/m$ $2/m$ $2/m$)				
hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	Extinction symbol	Point group			
								222	$mm2$ $m2m$ $2mm$	mmm	
	l l l l l $k+l$	$h+l$ $h+l$ $h+l$ $h+l$ $h+l$	h h k $h+k$	h h h h		l l k k k k	$Pcn-$ $Pcna$ $Pcnb$ $Pcnn$ $Pn--$	C222 (21)	$Pcn2$ (30)	$Pcmm$ (53) $Pcna$ (50) $Pcnb$ (60) $Pcnn$ (52) $Pnmm$ (59)	
$h+k$	$k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ $k+l$ k		h k $h+k$	h h h h h h h h h h h h h h h h h h h	k k k k k k k k k k k k k k k k k k k	$Pn-a$ $Pn-b$ $Pn-n$ $Pna-$ $Pnaa$ $Pnab$ $Pnan$ $Pnc-$ $Pnca$ $Pncb$ $Pncn$ $Pnn-$ $Pnna$ $Pnnb$ $Pnnn$ $C---$			$Pnm2_1$ (31) $Pn2_1/m$ (31) $Pn2_1/a$ (33) $Pn2b$ (30) $Pn2n$ (34) $Pna2_1$ (33)	$Pnma$ (62) $Pnmb$ (53) $Pnmn$ (58) $Pnam$ (62) $Pnaa$ (56) $Pnab$ (60) $Pnan$ (52) $Pncm$ (53) $Pnca$ (60) $Pncb$ (50) $Pncn$ (52) $Pnnm$ (58) $Pnna$ (52) $Pnnb$ (52) $Pnnn$ (48)	
$h+k$	k k	h h	$h+k$ h,k	h h	k k	l l	$C--2_1$ $C--(ab)$		$C222_1$ (20)	$Cmm2$ (35) $Cm2m$ (38) $C2mm$ (38)	$Cmma$ (67) $Cmmb$ (67) $Cmcm$ (63)
$h+k$	k	h,l	$h+k$	h	k	l	$C-c-$			$Cm2a$ (39) $C2mb$ (39) $Cmc2_1$ (36) $C2cm$ (40)	$Cmca$ (64) $Ccmn$ (63)
$h+k$	k k,l	h,l h	h,k $h+k$	h h	k k	l l	$C-c(ab)$ $Cc--$			$C2cb$ (41) $Ccm2_1$ (36) $Cc2m$ (40)	$Ccmb$ (64) $Cccm$ (66) $Ccca$ (68) $Cccb$ (68)
$h+k$	k,l k,l k,l	h h,l h,l	h,k $h+k$ h,k	h h h	k k k	l l l	$Cc-(ab)$ $Ccc-$ $Ccc(ab)$			$Cc2a$ (41) $Ccc2_1$ (37)	
$h+l$	l	$h+l$	h	h		l	$B---$		B222 (21)	$Bmm2$ (38) $Bm2m$ (35) $B2mm$ (38)	$Bmmn$ (65)
$h+l$	l	$h+l$	h	h	k	l	$B-2_1-$		B22 ₁ 2 (20)	$Bm2_1b$ (36) $B2mb$ (40)	$Bmmb$ (63)
$h+l$	l	$h+l$	h,k	h	k	l	$B--b$			$Bma2$ (39)	$Bmam$ (67)
$h+l$	l	h,l	h	h		l	$B-(ac)-$			$B2cm$ (39) $B2cb$ (41)	$Bmcm$ (67) Bmb (64)
$h+l$	l	h,l	h,k	h	k	l	$B-(ac)b$			$Bbm2$ (40)	$Bbmm$ (63)
$h+l$	k,l	$h+l$	h	h	k	l	$Bb--$			$Bb2_m$ (36)	
$h+l$	k,l	$h+l$	h,k	h	k	l	$Bb-b$			$Bb2b$ (37)	$Bbmb$ (66)
$h+l$	k,l	h,l	h,k	h	k	l	$Bb(ac)-$			$Bba2$ (41)	$Bbcm$ (64) $Bbab$ (68)
$h+l$	k,l	h,l	h,k	h	k	l	$Bb(ac)b$				$Bbcb$ (68)
$k+l$	$k+l$	l	k		k	l	$A---$		A222 (21)	$Amn2$ (38) $Am2m$ (38) $A2mm$ (35)	$Amnm$ (65)
$k+l$	$k+l$	l	k	h	k	l	$A2_1--$		A2 ₁ 22 (20)		
$k+l$	$k+l$	l	h,k	h	k	l	$A--a$			$Am2a$ (40)	$Amma$ (63)
$k+l$	$k+l$	h,l	k	h	k	l	$A-a-$			$A2_ma$ (36)	
$k+l$	$k+l$	h,l	k	h	k	l	$A-a-$			$Ama2$ (40) $A2_am$ (36)	$Amam$ (63)
$k+l$	$k+l$	h,l	h,k	h	k	l	$A-aa$			$A2aa$ (37)	$Amaa$ (66)
$k+l$	k,l	l	k	h	k	l	$A(bc)--$			$Abm2$ (39)	$Abmm$ (67)
$k+l$	k,l	l	h,k	h	k	l	$A(bc)-a$			$Ac2m$ (39)	$Acmm$ (67)
$k+l$	k,l	h,l	h,k	h	k	l	$A(bc)-a$			$Ac2a$ (41)	$Abma$ (64)
$k+l$	k,l	h,l	h,k	h	k	l	$A(bc)a-$			$Aba2$ (41)	$Acam$ (64)
$k+l$	k,l	h,l	h,k	h	k	l	$A(bc)aa$				$Abaa$ (68) $Acua$ (68)

3.4 DEDUCTION OF POSSIBLE SPACE GROUPS

Table 3.2 (cont.)

ORTHORHOMBIC, Laue class mmm ($2/m$ $2/m$ $2/m$) (cont.)

Reflection conditions							Laue class mmm ($2/m$ $2/m$ $2/m$)			
hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	Extinction symbol	Point group		
								222	$mm2$ $m2m$ $2mm$	mmm
$h+k+l$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$l---$	$I222$ (23) $I2_12_12_1$ (24)	$Immm$ (71) $Im2m$ (44) $I2mm$ (44) $Im2c$ (46) $I2mb$ (46) $Ima2$ (46) $I2cm$ (46) $I2cb$ (45) $Ibm2$ (46) $lc2m$ (46) $lc2a$ (45) $Iba2$ (45)	$Immm$ (71) $Imma$ (74) $Immb$ ((74) $Imam$ (74) $Imcm$ (74) $Imcb$ (72) $Ibmm$ (74) $lcmm$ (74) $lcma$ (72) $Ibam$ (72) $Ibca$ (73) $Fmmm$ (69)
$h+k+l$	$k+l$	$h+l$	h,k	h	k	l	$l--(ab)$			
$h+k+l$	$k+l$	h,l	$h+k$	h	k	l	$l-(ac)-$	$F222$ (22)	$Fmm2$ (42) $Fm2m$ (42) $F2mm$ (42) $F2dd$ (43) $Fd2d$ (43) $Fdd2$ (43)	$Fddd$ (70)
$h+k+l$	$k+l$	h,l	h,k	h	k	l	$l-cb$			
$h+k+l$	k,l	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$l(bc)--$			
$h+k+l$	k,l	$h+l$	h,k	h	k	l	$lc-a$			
$h+k+l$	k,l	h,l	$h+k$	h	k	l	$lba-$			
$h+k+l$	k,l	h,l	h,k	h	k	l	$lbca$			
$h+k+l$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$F---$			
$h+k, h+l, k+l$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$F-dd$			
$h+k, h+l, k+l$	k,l	$h+l$	h,k	h	k	l	$Fd-d$			
$h+k, h+l, k+l$	$k+l=4n; k,l$	$h+l=4n; h,l$	$h+k=4n; h,k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$Fdd-$			
$h+k, h+l, k+l$	$k+l=4n; k,l$	$h+l=4n; h,l$	$h+k=4n; h,k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$Fddd$			

TETRAGONAL, Laue classes $4/m$ and $4/mmm$

Reflection conditions							Extinction symbol	Laue class						
								$4/m$			$4/mmm$ ($4/m$ $2/m$ $2/m$)			
hkl	$hk0$	$0kl$	hhl	$00l$	$0k0$	$hh0$	Point group							
							4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}m2$	$4/mmm$
					k		$P4$ (75)	$P\bar{4}$ (81)	$P4/m$ (83)	$P422$ (89)	$P4mm$ (99)	$P\bar{4}2m$ (111)		$P4/mmm$ (123)
				l	k		$P4_2$ (77)		$P4_2/m$ (84)	$P4_2, 2$ (90) $P4_2, 22$ (93) $P4_2, 2, 2$ (94) $\{P4_2, 22$ (91) $\{P4_2, 22$ (95) $\{P4_2, 2, 2$ (92) $\{P4_2, 2, 2$ (96)		$P\bar{4}2m$ (111) $P\bar{4}m2$ (115) $P\bar{4}2, m$ (113)		
				$l=4n$			$\{P4_1$ (76) $\{P4_3$ (78)							
				$l=4n$	k		$P4_1, 2, -$					$P4_2mc$ (105)	$P\bar{4}2c$ (112) $P\bar{4}2, c$ (114)	$P4_2/mmc$ (131)
			l	l	k		$P--c$					$P4bm$ (100)	$P\bar{4}b2$ (117)	$P4/mbm$ (127)
		k	l	l	k		$P-2, c$					$P4, bc$ (106)		$P4_2/mbc$ (135)
		k	l	l	k		$P-b-$					$P4_2cm$ (101)	$P\bar{4}c2$ (116)	$P4_2/mcm$ (132)
		l	l	l	k		$P-c-$					$P4cc$ (103)		$P4/mcc$ (124)
		l	l	l	k		$P-cc$					$P4_2nm$ (102)	$P\bar{4}n2$ (118)	$P4_2/mmm$ (136)
		$k+l$	l	l	k		$P-n-$					$P4nc$ (104)		$P4/mnc$ (128)
		$k+l$	l	l	k		$P-nc$							$P4/nmm$ (129)
	$h+k$				k		$Pn--$		$P4/n$ (85) $P4_2/n$ (86)					
	$h+k$			l	k		$P4_2/n--$							$P4_2/nmc$ (137)
	$h+k$		l	l	k		$Pn-c$							$P4/nbm$ (125)
	$h+k$	k		l	k		$Pnb-$							$P4_2/nbc$ (133)
	$h+k$	k	l	l	k		$Pnbc$							$P4_2/nmc$ (138)
	$h+k$	l		l	k		$Pnc-$							$P4/ncc$ (130)
	$h+k$	l	l	l	k		$Pncc$							$P4_2/nmm$ (134)
	$h+k$	$k+l$		l	k		$Pnn-$							$P4/nnc$ (126)
	$h+k$	$k+l$	l	l	k		$Pnnc$							
$h+k+l$	$h+k$	$k+l$	l	l	k		$l---$	$l4$ (79)	$\bar{l}4$ (82)	$l4/m$ (87)	$l422$ (97)	$l4mm$ (107)	$\bar{l}42m$ (121) $\bar{l}4m2$ (119)	$l4/nmm$ (139)
$h+k+l$	$h+k$	$k+l$		$l=4n$	k		$l4, --$	$l4_1$ (80)			$l4_1, 22$ (98)			
$h+k+l$	$h+k$	$k+l$	*	$l=4n$	k	h	$l--d$					$l4_1, md$ (109)	$\bar{l}4_1d$ (122)	
$h+k+l$	$h+k$	k, l	*	$l=4n$	k	h	$l-c-$					$l4cm$ (108)	$\bar{l}4c2$ (120)	$l4/mcm$ (140)
$h+k+l$	$h+k$	k, l	*	$l=4n$	k	h	$l-ed$					$l4, cd$ (110)		
$h+k+l$	$h+k$	k, l	*	$l=4n$	k	h	$l-a-$			$l4_1/a$ (88)				$l4_1/amd$ (141)
$h+k+l$	h,k	$k+l$	*	$l=4n$	k	h	$l-a-d$							$l4_1/acd$ (142)
$h+k+l$	h,k	k, l	*	$l=4n$	k	h	$lacd$							

*Condition: $2h+l=4n; l$.

Annexes 2

Instruments Neutroniques

Mibémol

3T2

D2B

Beam tube	Cold G6, Neutron guide 2.5 x 5 cm ²
Incident wavelength	2 < λ < 12 Å
Range of incident energies	0.6 < E < 20 meV
Monochromator = counter rotating choppers ..	20 000 RPM (equivalent)
Elastic energy resolution	1 % < $\frac{\Delta E}{E}$ < 8 %
Distance from sample to detectors	3, 58 m
Horizontal divergence	$\pm 0.1^\circ$ per Å on the sample
Vertical divergence	$\pm 0.1^\circ$ per Å on the sample
Flux at specimen	1.2×10^4 n/cm ² /sec at 5.0 Å
Beam size at specimen	2.5 x 5.0 cm ²

Detectors (size and scattering angle at specimen):

- ★ 400 ³He detectors (width = 32 mm, height = 370 mm) located at 67 positions ($\Delta\theta = 1.3^\circ$, $\Delta\lambda = 5.6 \cdot 10^{-3}$ sterad), $35^\circ < 2\theta < 147^\circ$
- ★ 32 ³He detectors (width = 32 mm, height = 250 mm) located at 4 positions between $12^\circ < 2\theta < 32^\circ$.

Auxiliary equipments available

- ★ Cryostat 1.5 K < T < 300 K
- ★ Cryogenerator 10 K < T < 300 K
- ★ Furnace 50°C < T < 400°C
- ★ Copulnace 4 K < T < 600 K
- ★ Thermo regulated bath -40°C < T < 100°C
- ★ High temperature furnace 200°C < T < 1200°C
- ★ Cryoloop 110 K < T < 700 K

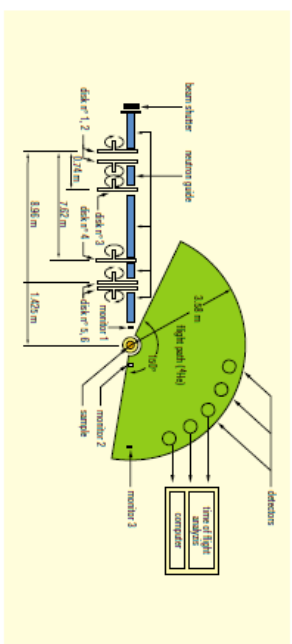
MIBEMOL is an inelastic time-of-flight neutron spectrometer. It is designed to study soft non dispersive excitations in condensed matter between 0.01 and 100 meV (1 meV = 8 cm⁻¹ = 0.25 Trl). The corresponding time-scale ranges from 10⁻¹² up to 10⁻⁸ seconds.

Typical study performed on the instrument cover field as different as spin dynamics in high Tc superconductors, tunneling, dynamics of quantum liquids, dynamics of soft matter, biology, local and long range diffusion in disordered systems.

The spectrometer is settled at the end of the G 6 cold guide. The monochromatisation of the incident beam is achieved by a system of six choppers.

The flight path from end of the guide to sample is under primary vacuum. To avoid scattering by atmospheric water the time-of-flight basis is filled with He.

As shown on Fig. 1, flux at sample, energy resolution and accessible Q range (not shown) are strongly dependent of incident wavelength on sample. Mibemol is a very versatile instrument so as to match with the best conditions needed to deal with the excitation under study. Some numerical examples showing large increase of flux upon spectrometer setting are given in table 1.



General layout of the time-of-flight spectrometer G 6-2.

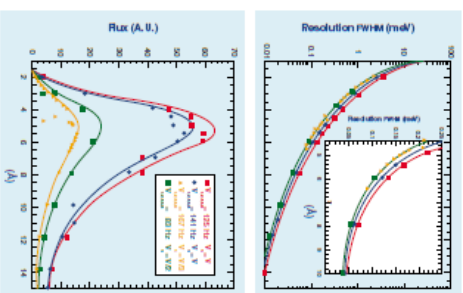


Fig. 1: Examples of some achievable instrumental conditions on Mibemol as function of neutron incident wavelength. For a given incident wavelength, while the resolution is a slowly varying function of the speed of the choppers, the flux is strongly dependent of this parameter. **Top:** Corresponding energy resolution (FWHM). Symbols and colors are the same as for bottom plot. Resolutions achieved for usual wavelength are shown in the inset.

Bottom: Flux at sample as a function of the speed of the choppers. For all curves, frequencies of chopper 1, 2, 3, 5, 6 are equal. The frequency of chopper 4 (anti-overlap chopper) is indicated.

R (μeV)	$v_2 = v_1$		$v_2 = 0$	
	λ (Å)	Flux (A.U.)	λ (Å)	Flux (A.U.)
100	133	6.3	18.4	6.4
	83	7.3	22.8	7.5
				32.7
	166	5.8	15.9	5.9
				23.5
	166	9.3	6.3	9.5
	133	10.0	6.4	10.3
	83	11.8	6.4	12.0

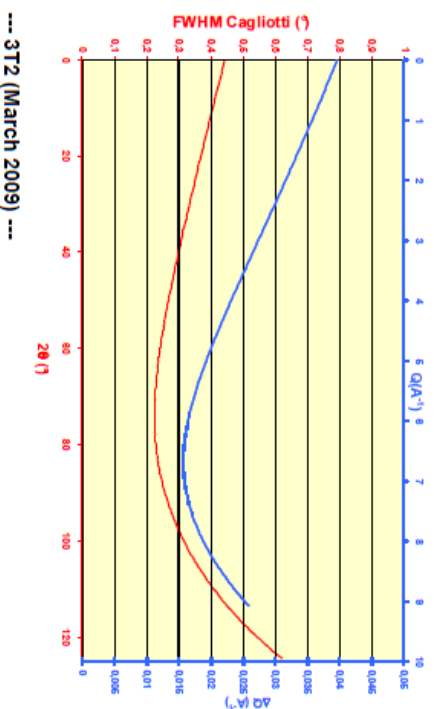
Responsible : J.M. Zanotti

e-mail : zanotti@ilb.saclay.cea.fr

3T2 High Resolution Powder Diffractometer

Type of instrument	Two-axis diffractometer
Beam tube	Thermal (30 x 80 mm ²)
Monochromator	Vertically focusing Ge (335)
Incident wavelength	1.225Å
Collimation	α_1 variable (10°, 14°, 21°)
Maximum beam size at specimen	20 x 60 mm ²
Detectors	50 ³ He detectors, 2.4° apart
Angular range	5 < 2 θ < 122°
Typical step size $\Delta(2\theta)$	0.05° (minimum $\Delta(2\theta)$ 0.02°)
Maximum flux at specimen ($\alpha_1 = 10^\circ$)	10 ⁸ n cm ⁻² s ⁻¹
Typical acquisition time ΔT ($\alpha_1 = 10^\circ$)	12h < ΔT < 24h
Relative flux Φ and Cagliotti Profile parameters	
$\alpha_1 = 10^\circ$	$\Phi = 0.255$, $V = -0.385$, $W = 0.196$
$\alpha_1 = 14^\circ$	$\Phi = 0.311$, $V = -0.429$, $W = 0.204$
$\alpha_1 = 21^\circ$	$\Phi = 0.432$, $V = -0.547$, $W = 0.232$
Asymmetry (Van Laar & Yelon)	$S_L = 0.031$, $D_L = 0.056$
Ancillary equipment	Cryofurnace (1.5 K - 650 K) Furnace (T < 1000°C, P ~10 ⁻⁶ mbar)

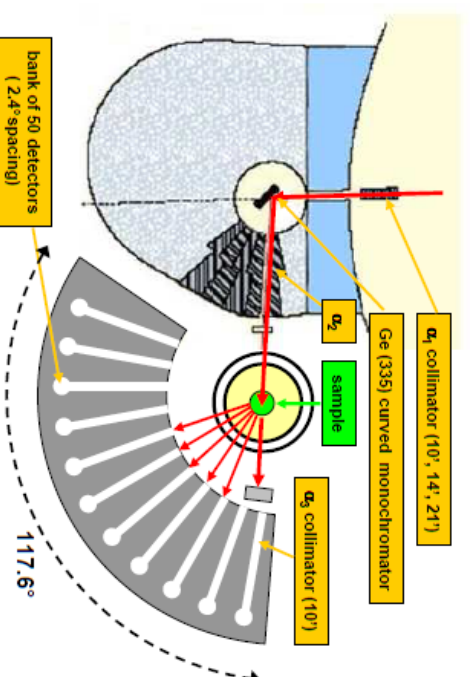
3T2 RESOLUTION CURVE ($\alpha_1 = 10^\circ$)



--- 3T2 (March 2009) ---

High Resolution Powder Diffractometer

3T2



3T2 is a high resolution two-axis diffractometer dedicated to neutron powder diffraction studies of samples with primitive unit cell volume up to ~1000 Å³. Typical applications deal with solid state physics, chemistry and material science (High-resolution refinements of nuclear structures in the range 2K < T < 1300K, in complement to XRD or magnetic structure studies on Gd₂Si₂).

- Precise localization of light elements (H/D in metal deuterides for H-storage)
- Distinction between neighbouring elements in the periodic table (Transition metals such as Mn/Fe, in complement to X-ray powder diffraction)
- Accurate estimation of temperature factors.

Instrument scientists:

F. Porcher (florence.porcher@cea.fr)
B. Rieu (bernard.rieu@cea.fr)
F. Bourée (francoise.bouree@cea.fr)
F. Damay (francoise.damay@cea.fr)

Local contacts :

D2B

Monochromator

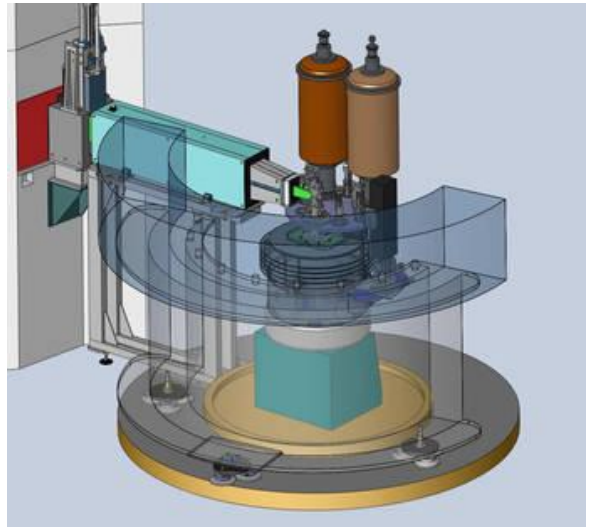
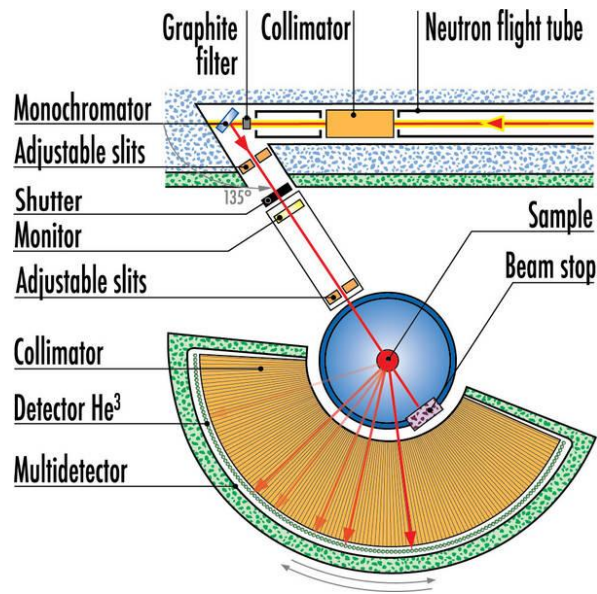
28 Ge[115] crystals of 1 x 5 x 1 cm ³	
take-off-angle	135°
Germanium [hkl]	wavelengths λ /Å
557	1.051
337	1.277
551	1.464
335	1.594 (optimum λ)
331	2.398
113	3.152
flux at sample $\lambda = 1.594$ Å	Å 10 ⁶ high resolution Å 10 ⁷ high intensity

Sample

beam size at sample	2 x 5 cm ²
angular range	5° <2 θ <165° 0° < ω <360°

Detector

128 ³ He counting tubes	
background without sample	0.1 Hz
Sample environment	
cryostat	1.5 to 300 K
cryofurnace	1.5 to 525 K
furnace	200 to 1000 K
cryomagnet	
dilution cryostat	50 to 4000 mK
pressure cell	2 GPa and 4 to 300 K
cryocooler	3.5 to 700 K



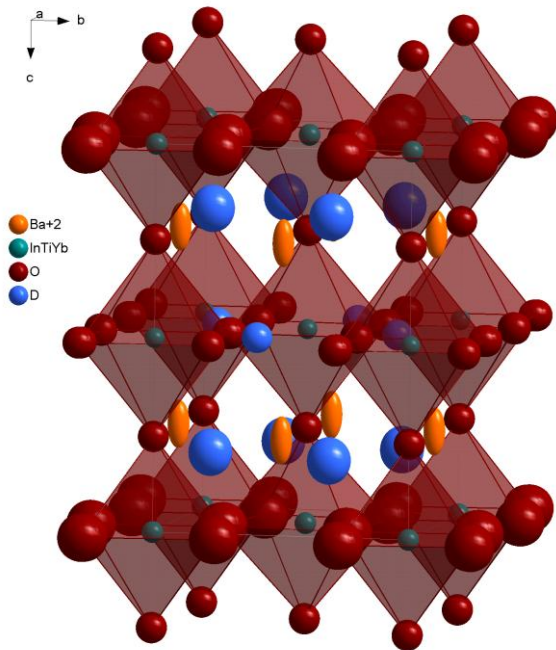
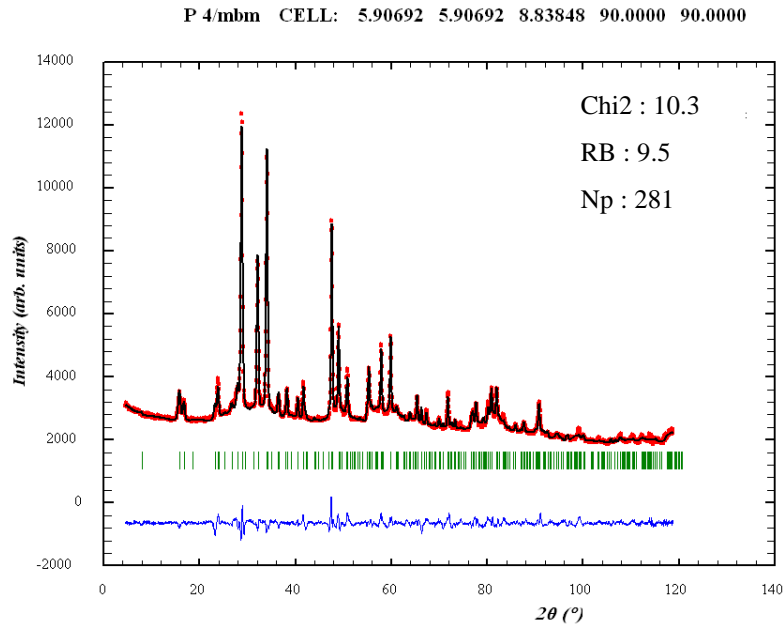
○ Quartz tube D2O bubbling ○○ Furnace (0-800°C) ○○○ Detector ○○○ Displex (4 K) ○○○ Vanadium

Annexes 3 :

**Tests d'affinements de la structure
BaIn_{0.6}Ti_{0.2}Yb_{0.2}O_{2.2}(OH)_{0.8} mesurée à
2K avec $\lambda = 1.225280 \text{ \AA}$**

Groupe d'espace quadratique
 $P4/mbm^{[1]}$ maille $a_p\sqrt{2} \sim 2a_p$

[1] V. Jayaraman, et al., *Solid State Ionics*, **170**, 1-2, 17-24 (2004) : $BaInO_3H$



Distance interatomique O-D (Å)

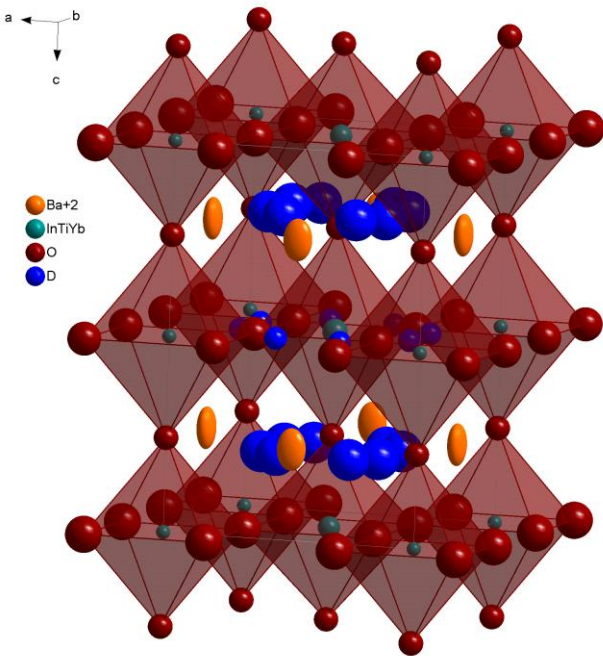
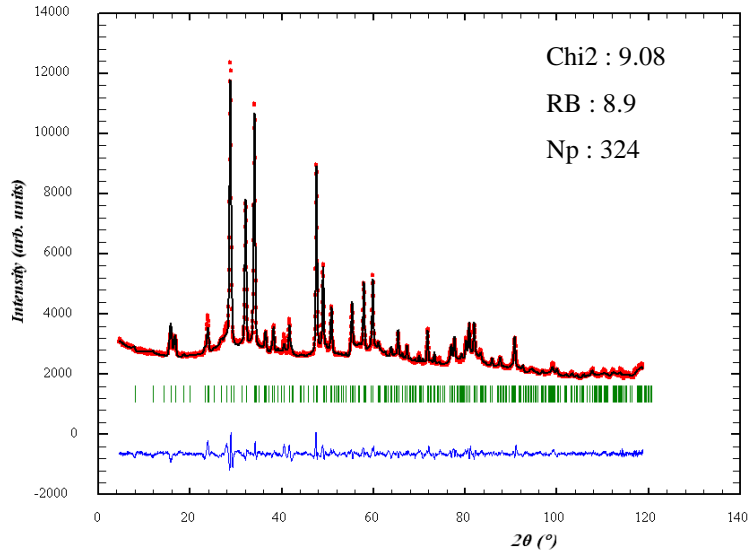
O3	D2	4x	2.2935
O2	D2	2x	1.7234
O1	D1	1x	1.1228
	D1	1x	2.2567
	D1	1x	2.2867
	D2	2x	2.8677

Taux d'occupation

D1	0.264
D2	0.132

Groupe d'espace quadratique
 $P4/mmm$ maille $a_p\sqrt{2} \sim 2a_p$

P 4/mmm CELL: 5.90712 5.90712 8.83885 90.0000 90.0000



Distance interatomique O-D (Å)

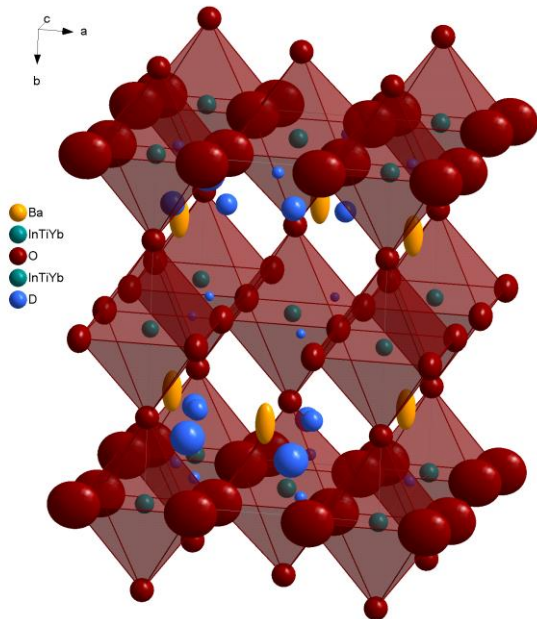
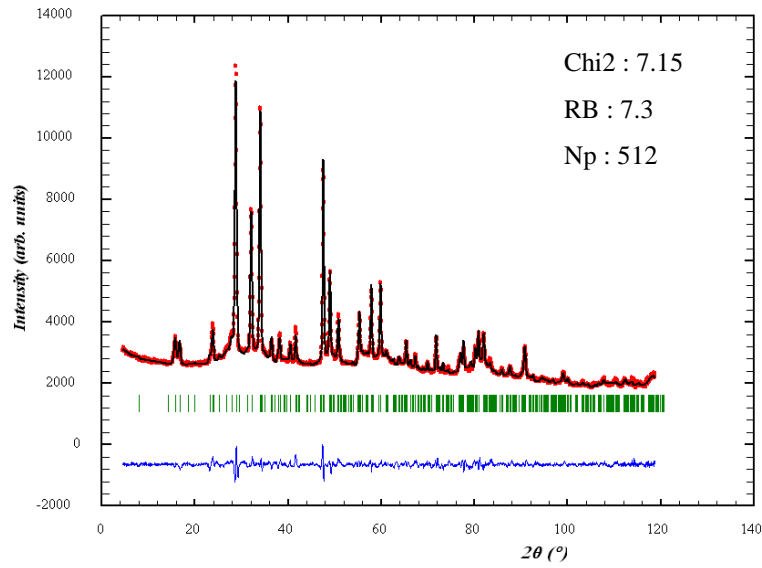
O3	D2	8x	2.6531
<u>O2</u>	<u>D1</u>	<u>2x</u>	<u>0.8820</u>
	D1	2x	2.2665
	D1	2x	2.5625
	D2	4x	2.7678
<u>O1</u>	<u>D2</u>	<u>4x</u>	<u>1.8508</u>
	D2	4x	2.9474
<u>O4</u>	<u>D2</u>	<u>8x</u>	<u>1.6658</u>

Taux d'occupation

D1	0.233
D2	0.077

Groupe d'espace Orthorhombique
 $P2_1na$ maille $\sim a_p \sqrt{2} \sim 2a_p \sim a_p \sqrt{2}$

$P2_1na$ CELL: 5.90000 8.83893 5.91328 90.0000 90.0000



Distance interatomique O-D (Å)

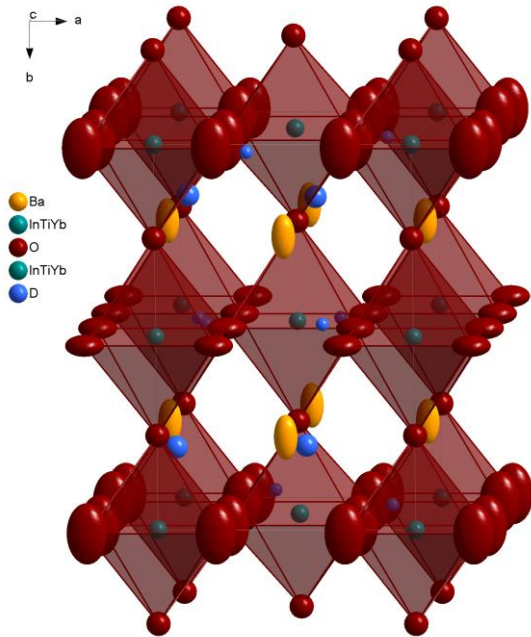
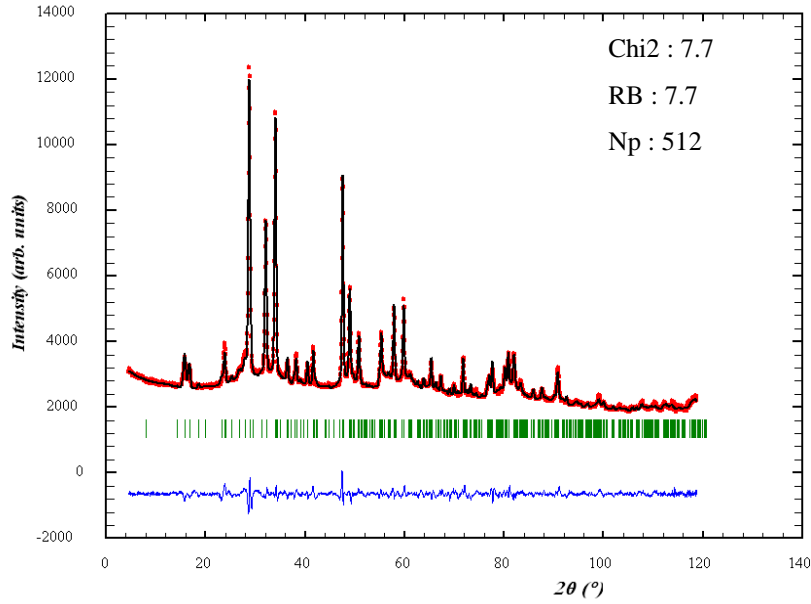
O1	D1	1x	1.0036
	D2	1x	1.9354
O2	D1	1x	2.2069
	D5	1x	1.3569
O3	D6	1x	1.8617
	D4	1x	0.9377
	D5	1x	1.7907
	D3	1x	1.8403
	D3	1x	1.8497
	D6	1x	2.2880
	D5	1x	2.3010
	D3	1x	2.4177
	D4	1x	2.4199
	D3	1x	2.4248
	D4	1x	2.4831

Taux d'occupation

D1	0.19
D2	0.09
D3	0.05
D4	0.13
D5	0.19
D6	0.13

Groupe d'espace Orthorhombique
 P2na maille $\sim a_p \sqrt{2} \sim 2a_p \sim a_p \sqrt{2}$

P 2 na CELL: 5.90014 8.83916 5.91402 90.0000 90.0000



Distance interatomique O-D (Å)

O1	D1	1x	0.9315
	D1	1x	2.3372
	D1	1x	2.4680
O2	D2	1x	2.9498
	D2	1x	1.2903
O3	D3	1x	2.8825
	D3	1x	1.5219
	D3	1x	1.7261
	D2	1x	2.1693
	D2	1x	2.5526
	D3	1x	2.6943
	D3	1x	2.8147

Taux d'occupation

D1	0.24
D2	0.12
D3	0.1

Optimisation et caractérisation des propriétés de transport de nouveaux électrolytes céramiques pour pile à combustible conductrice protonique et anionique dérivés de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ (BIT02)

Un des challenges actuels concernant les électrolytes de type pérovskite pour H^+ -SOFC est d'être à la fois un bon conducteur ionique et stable chimiquement vis-à-vis du CO_2 . Un compromis est trouvé en alliant une basicité modérée pour éviter la décomposition du matériau et une symétrie cristallographique élevée pour faciliter la diffusion des protons ou des anions. De nombreuses phases préparées en substituant In et Ti par Zr, Ln ou Sc dans l'électrolyte $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}$ ont permis de dégager et d'optimiser les critères nécessaires à l'obtention des propriétés souhaitées. Ainsi, les phases $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}$ avec Ln = Yb, Lu ou Dy et $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.6-n}$ avec $x+y \leq 0.2$ répondent le mieux au cahier des charges. Elles affichent des conductivités protonique et anionique prometteuses, i.e. $\sigma_{\text{H}^+}^{400^\circ\text{C}} \sim 1.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\sigma_{\text{O}^{2-}}^{700^\circ\text{C}} \sim 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ et une bonne stabilité chimique dans une atmosphère contenant 3% de CO_2 .

Bien que l'existence de corrélations entre structure et propriétés de transport soit connue, une meilleure compréhension à un niveau atomique des mécanismes de conduction est nécessaire dans le but d'améliorer les performances de l'électrolyte. Dans cette étude, nous avons quantifié et localisé les oxygène et les protons et étudié leur diffusion lors de l'hydratation de $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}\text{O}_{0.4-n}(\text{OH})_{2n}$ en combinant la diffraction des électrons, des rayons-X et des neutrons, la diffusion quasi-élastique des neutrons, la RMN, l'ATG et la spectroscopie IR. Une attention particulière a été portée sur la détermination structurale ainsi que sur la compréhension du mécanisme d'hydratation.

Mots-clés : Pile à combustible, Pérovskite, conductivité protonique, H^+ -SOFC, détermination structurale

Optimization and characterization of transport properties of new ceramic electrolytes for H^+ -SOFC derived from $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ (BIT02)

A major limitation of the perovskite type H^+ -SOFC electrolyte performance is the actual competition between a high level of ionic conductivity and a good stability in CO_2 containing atmosphere. A compromise must be found between a low basicity to avoid decomposition by reaction with CO_2 and a good proton and/or O^{2-} diffusion associated with a high crystallographic symmetry. With an optimization of those key features, we expect to obtain the best conductivity/stability couple. Such strategies were carried out on $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ by Zr, Ln, Sc \rightarrow In, Ti substitutions, leading to $\text{BaIn}_{0.6}\text{Ln}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ with Ln = Yb, Lu or Dy and $\text{BaIn}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_{2.6-n}$ with $x+y \leq 0.2$ for the best candidates. They demonstrate promising protonic and anionic conductivities respectively $\sigma_{\text{H}^+}^{400^\circ\text{C}} \sim 1.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $\sigma_{\text{O}^{2-}}^{700^\circ\text{C}} \sim 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ and good chemical stability under 3% CO_2 atmosphere.

Even though the strong correlations between perovskite crystal phase and transport properties are well known, a better fundamental understanding at an atomic scale of conduction mechanisms is necessary to enhance the likelihood of tailoring electrolyte performance. In this work, we attempt to quantify and to localize the oxygen and proton species and to study their motions upon hydration in $\text{BaIn}_{0.6}\text{Yb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6-n}(\text{OH})_{2n}$ by combining thermal X-ray, electron and neutron diffractions, neutron time-of-flight scattering data, MAS NMR, TGA and IR spectroscopy. A particular attention was paid on the structural determination as well as on hydration mechanism understanding.

Keywords : Fuel cell, Perovskite, proton conductivity, H^+ -SOFC, structural determination