UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL MATÉRIAUX, MATIÈRES, MOLÉCULES EN PAYS DE LOIRE

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

Titanates substitués au nickel comme matériaux d'électrode de pile à combustible ou électrolyseur à oxyde solide

THÈSE DE DOCTORAT Discipline : Science des Matériaux

> *Présentée et soutenue publiquement par*

Charline ARRIVÉ

Le 15 mars 2012, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs M. Jean-Claude GRENIER, Directeur de recherches CNRS, ICMCB M. Nikolaos BONANOS, Senior scientist, Risø
Examinateurs M. Guy OUVRARD, Professeur, IMN M. Philippe BLANCHART, Maitre de conférences, ENSCI Mme Nathalie PETIGNY, Docteur Ingénieur, St Gobain. Mme Maria-Teresa CALDÈS, Chargée de recherches, IMN

> Directeur de thèse : M. Olivier JOUBERT, Professeur, IMN Co-encadrant : M. Thibaud DELAHAYE, Docteur Ingénieur, CEA

A mes deux surprises, Océane et Jade,

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués au Laboratoire des Procédés et Composants pour l'Energie du CEA Grenoble et à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Je tiens en premier lieu à remercier leurs responsables respectifs pour leur accueil : Dr. Etienne Bouyer et Pr. Guy Ouvrard. Je suis reconnaissante envers Monsieur Bouyer pour sa confiance, son suivi bienveillant et pour ses conseils concernant mon avenir professionnel. Je remercie Monsieur Ouvrard d'avoir accepté de présider le jury de thèse. Je n'oublie pas sa disponibilité pour commenter un « proposal » que je rédigeais pour obtenir une expérience XANES au synchrotron.

J'adresse ma reconnaissance à Jean-Claude Grenier, Directeur de recherches au CNRS, et Nikolaos Bonanos, professeur au Risø/DTU (Roskilde, Danemark), qui ont accepté de juger ces travaux de thèse en tant que rapporteurs. Je suis sensible à l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie également Nathalie Petigny, Docteur Ingénieur à Saint Gobain, et Philippe Blanchart, Maître de conférences à l'ENSC Limoges, d'avoir participé à mon jury de thèse. Je tiens à remercier Mayté Caldès, chargée de recherche au CNRS, pour son aide précieuse sur les caractérisations microstructurales par microscopie électronique à transmission et pour nos discussions scientifiques animées.

Je remercie tout particulièrement Olivier Joubert, professeur à l'IMN, qui a dirigé ces travaux de thèse et qui m'a témoigné sa confiance en me laissant une grande autonomie. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour nos riches discussions scientifiques qui m'ont permis de valider une voie de recherche ou rebondir sur de nouvelles idées.

J'adresse un grand MERCI à Thibaud Delahaye, Ingénieur Chercheur au CEA, pour son encadrement dynamique, son sérieux scientifique, son enthousiasme communiquant. Il a su me remotiver quand j'en avais besoin et être là au quotidien.

Je ne peux oublier de remercier Gilles Gautier, actuellement professeur à l'UIS en Colombie. A l'initiative de ces travaux de recherches, ses nombreuses idées ont enrichi mes réflexions scientifiques et m'ont lancée pour les trois années. Coordinateur du projet ANR EVERESTE, il m'a permis d'y prendre part et de rencontrer les différents partenaires : Michel Cassir et Armelle Ringuedé du LECIME, Laurent Dessemond du LEPMI, Rose-Noëlle Vannier et Caroline Pirovano de l'UCCS et Karine Couturier du CEA. J'ai eu plaisir à les côtoyer lors des réunions de projet et à prendre part aux discussions scientifiques. Je tiens ici à les remercier de leur accueil et à leur exprimer toute ma sympathie.

J'exprime toute ma reconnaissance à Santiago Figueroa, post-doctorant à l'ESRF, pour sa disponibilité et sa gentillesse et le remercie pour les expériences d'absorption des rayons X qu'il a effectuées sur mes matériaux. Si notre collaboration n'a pas abouti à des résultats scientifiques probants, elle m'aura prouvé que cela vaut la peine d'oser.

Mes remerciements sont également destinés à l'ensemble du personnel de l'IMN et en particulier aux personnes que j'ai sollicitées lors de mes séjours à Nantes :

Catherine Rochas et Isabelle Bardin pour leur accueil, Thérèze Hizembert pour son aide administrative, Jonathan Hamon et Pierre-Emmanuel Petit pour les caractérisations DRX-HT, Philippe Deniard pour ses conseils sur les affinements Rietveld, Eric Gautron et Nicolas Gautier pour nos séances MET à la recherche des particules de Ni, Olivier Chauvet, Etienne Janod et Christophe Payen pour les discussions sur les caractérisations magnétiques et les expériences de SQUID, Alain Bleteau pour ses réparations express du banc de mesure de conductivité 4 points,...

Je souhaite également remercier toute l'équipe ST2E pour m'avoir si bien accueillie parmi eux. En particulier, les doctorants et post-doctorants : Samuel Noirault, François Moser, Marine Cuisinier, Audrey Bouvrée et Marika Letilly, qui m'ont initiée aux astuces et bons plans pour optimiser mes courts séjours à l'IMN. Une mention spéciale pour Marika, dont je partageais le bureau avec plaisir, j'ai beaucoup apprécié nos « discussions-fleuves » commençant par la science et dérivant vers l'infini et au-delà.

C'est tout naturellement que je souhaite remercier mes collègues du LPCE : Richard Laucournet pour sa disponibilité, Jean-Louis Gabelle pour ses formations sur les différents outils de caractérisation et ses anecdotes sur le CEA, Myriam Dalmasso pour sa bonne humeur, sa disponibilité, le coup de main jamais refusé, Nathalie Diaferia pour sa gentillesse, Sandrine pour nos séances de badminton défoulantes, Cyril Rado pour nos discussions thermo-stabilité qui m'ont permis de poser mes idées lors de la rédaction, Michel Bailleux et Hervé Giraud pour leur aide technique. Claude Chabrol pour la formation aux caractérisations DRX... Mes stagiaires, Alan Deroiné et Fabrice Cardonna, élèves-ingénieurs, qui m'ont permis de me confronter aux joies de l'encadrement, avec une mention spéciale

pour Alan qui a réalisé un travail très consciencieux,et toutes les personnes côtoyées au bâtiment E. Je n'oublierai pas la convivialité des pauses café.

Je remercie également mes compagnons de bureau, les thésards et post-docs de la mezzanine, pour leur sympathie : Cédric Perillat-Merceroz, Elisa Lay, Sabine Roudeau, Grégory Goupil, Mathilde Rieu, Guilhem Seure, Thibault Reynier. En particulier, Greg, Guilhem et Elisa, je n'oublierai pas toutes les bonnes soirées passées à vos côtés, j'espère qu'il y en aura d'autres. Greg, mon fournisseur officiel de romans fantastiques et de tiramisu à la framboise, mon remonteur de moral..., tu m'as manqué pour terminer cette thèse. J'espère que tu te plais au Canada avec ta petite famille !

La saga de l'été a duré jusqu'à l'automne mais avec tous les rebondissements, j'ai tenu mes lectrices fidèles en haleine pendant 5 tomes. Un grand merci à mes deux correctrices qui m'ont soutenue jusqu'au bout de la rédaction : mes deux sœurs Hélène et Mélanie !

Bien sûr, je remercie toute ma famille pour leur soutien tout le long de mes études. Et plus particulièrement, mes parents Isabelle et Thierry Lebrun, pour leurs encouragements, leur écoute dans les moments difficiles, leur fierté...je ne serai jamais allée si loin sans leur amour.

Un immense MERCI à mon mari, Paul, pour son soutien inconditionnel tout au long de ces interminables études, ces 3 années de thèse et surtout pour le marathon final de la rédaction. Toujours derrière moi, il m'a insufflé la force d'écrire les derniers mots pour mettre un point final à ce manuscrit.

Intro	oduction	1
Chaj	pitre 1 - Contexte scientifique	5
T	Introduction	7
Ī.1	Contexte énergétique et environnemental	
L2	Vers une filière hydrogène	8
1.2	Production d'hydrogène	9
II	Electrolyseur haute température	
II 1	Cellule électrochimique à oxyde solide	12
II 2	Electrolyseur ys nile à combustible	13
III	Les matériaux du cœur de cellule	
III 1	L'électrolyte	18
111, 1	a Rôle	10 18
	h Matériaux usuels	10 19
	c Fnieux des recherches	20
Ш2	L'électrode à Oa	
111.2	a Mécanismes et spécifications	
	h Matériau usuel	
	c Fnieur des recherches	23 24
Ш 3	L'électrode à Ha	27 25
III .J	a Mécanismes et spécifications	25
	h Matóriau usual	25 26
	c Nouveaux matériaux	20 28
W	Nouveaux materiaux	
	Dráparation de catalysaurs	34 37
$1 \vee .1$	Préparation d'électrodes à hydrogène	
1 V .2 V	Collule symétrique	
V V 1	Dringing	
V.1 V.2	Etat de l'art des électrodes de cellules symétriques	
v.2 VI	Conclusion	
V I VII	Déférences bibliographiques	
VII	References bibliographiques	
Chaj	pitre 2 - Synthèses et caractérisations	51
I	Les titanates : état de l'art	53
I.1	La structure pérovskite	53
	a Structure cristallographique	53
	b Stabilité de la structure pérovskite	54
	c Jeux de substitutions et non-stœchiométrie	55
I.2	Titanates basés sur SrTiO ₃	57
	a Substitution par un accepteur	58
	b Substitution par un donneur	59
	<i>c</i> Double substitution donneur et accepteur	
L3	Choix des familles de composés	
II	Démarche expérimentale	
II.1	Méthodes de synthèse	
	a Synthèse par voie citrate-nitrate	
	b Synthèse par voie NPG	
II.2	Méthodes de caractérisations	
<i>-</i>	a Caractérisations structurales	

	b Caractérisations microstructurales	
	c Caractérisations thermiques	
III	Synthèse des composés LSTN	
III.1	Bilan des synthèses	71
	a Choix des compositions	
	b Résultats	
III.2	Caractérisations structurales	76
	a Composés calcinés à 1300°C.	
	<i>b</i> Influence de la température de calcination.	
	c Conclusion	
III.3	Caractérisations microstructurales	
IV	Synthèse des composés LSTMN	
IV.1	Bilan des synthèses	
	a Choix des compositions	
	b Résultats	
IV.2	Caractérisations structurales	
IV.3	Caractérisations microstructurales	
\mathbf{V}	Conclusions	
VI	Références bibliographiques	

Chapitre 3 - Etude des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃107

Ι	Démarche expérimentale de validation d'un nouveau matériau d'électrode.	109
I.1	Etude de la stabilité chimique	109
I.2	Réactivité avec le composé d'électrolyte 8YSZ	110
I.3	Comportement thermique	110
I.4	Mesures de conductivité	111
II	Etude de la stabilité chimique : condition d'exsolution du nickel	112
II.1	Réductibilité des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O ₃ .	112
II.2	Stabilité chimique à 800°C	116
II.3	Réduction à plus haute température.	122
II.4	Discussion	124
	a Stabilité du réseau en fonction de la composition	124
	b Stabilité de la valence des métaux de transition	127
	c Capacité de la structure à former des défauts	129
II.5	Conclusion	131
III	Test de réactivité avec 8YSZ	132
III.1	Après frittage sous air	132
III.2	Après réduction <i>in situ</i> ou pré-réduction	133
III.3	Conclusion	135
IV	Caractérisation électrique	135
IV.1	Préparation des échantillons	135
IV.2	Mesures sous air	138
IV.3	Mesures sous atmosphère réductrice	141
	a Mesures après stabilisation à $800^{\circ}C$ sous Ar/H ₂ (2%)	141
	b Influence d'une pré-réduction	144
IV.4	Conclusion	147
V	Stabilité des phases pré-réduites	148
V.1	Stabilité redox	148
V.2	Stabilité à long terme	149
V.3	Conclusion	151

VI VII	Conclusion Références bibliographiques	151 153
Chaj	pitre 4 - Etude des composés (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O ₃	
I	Etude de la stabilité chimique : conditions d'exsolution du nickel	
I.1	Réductibilité des composés (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O ₃	
I.2	Stabilité chimique à 800°C	
I.3	Discussion	
	a Stabilité du réseau en fonction de la composition	
	b Stabilité de la valence des métaux de transition	
	c Capacité de la structure à former des défauts	
I.4	Conclusion	
II	Test de réactivité avec YSZ	
III	Etude du comportement thermique	180
III.1	Préparation des barreaux de conductivité	
III.2	DRX en température	
IV	Caractérisation électrique	
IV.1	Mesures sous air	
IV.2	Mesures sous atmosphère réductrice	
IV.3	Conclusion	
V	Conclusion	
VI	Références bibliographiques	193
Chaj T	pitre 5 - Caractérisations électrochimiques Démarche expérimentale	197 200
II II	Mise en forme de cellule	200
1.1	Spectroscopie d'impédance complexe sur cellules symétriques	201
1.2	a Montage 2 électrodes	201
	h Analyse des diagrammes d'impédance	202
	c Interprétation des phénomènes	202
п	LSTM50N10 comme matériau d'électrode de cellule symétrique	205
II 1	Ontimisation sous atmosphère réductrice	205
	a Optimisation du frittage partiel	205
	<i>b</i> Epaisseur optimale de la couche de LSTM50N10	208
	<i>c</i> Influence d'une couche d'interface	
	<i>d Performance de composite</i>	
II.2	Optimisation sous air	
	a Epaisseur optimale de LSTM50N10	
	<i>b</i> Influence d'une couche d'interface	
II.3	Conclusion	
III	25LSTN50 comme matériau d'électrode de cellule symétrique	
IV	LSTN25 et LSTN10 comme matériaux d'électrode à hydrogène	
V	Bilan comparatif et conclusion	
VI	Références bibliographiques	
Con	clusion générale	
Ann	exes	

Introduction

Dans le cadre de sa politique de recherche sur les énergies alternatives, le CEA travaille depuis de nombreuses années sur l'hydrogène comme nouveau vecteur énergétique. Il s'investit à tous les stades de la filière : production, stockage, distribution et conversion en énergie électrique. Aux deux extrêmes, les systèmes de transformation électrochimiques permettant la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau ou sa conversion en électricité dans les piles à combustible présentent des enjeux communs. Une des voies de recherche s'intéresse aux cellules électrochimiques à oxyde solide fonctionnant à haute température (600-1000°C) et permettant d'atteindre les meilleurs rendements.

Les électrolyseurs haute température fonctionnent sur le principe inverse des piles à combustibles à oxydes solides (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell en langue anglaise) et dans des conditions relativement semblables (T, P, gaz,...). Or, ces dernières années, de nombreux progrès ont été réalisés dans le domaine des SOFC au niveau des matériaux, de l'architecture ou encore du vieillissement des composants. De nombreux scientifiques estiment que ces recherches sont en grande partie transposables aux électrolyseurs haute température (SOEC, Solid Oxide Electrolysis Cell en langue anglaise). Dans bien des cas, les recherches sont donc menées en parallèle sur les deux systèmes électrochimiques, comme au Laboratoire des Procédés et Composants pour l'Energie (LPCE) du CEA Grenoble ou à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes, au sein desquels ces travaux de thèse ont été effectués. Que ce soit pour la technologie SOFC ou SOEC, l'enjeu reste la recherche du meilleur

compromis coûts/durabilité/performances pour aboutir à une filière économiquement viable. Les recherches effectuées visent ainsi à améliorer les performances électrochimiques des composants de cellules (électrodes et électrolyte) tout en s'efforçant de réduire les coûts de fabrication. Cela passe par la recherche prospective de nouveaux matériaux mais également par le test de nouvelles configurations de cellules ou tout du moins de cellules présentant des microstructures d'électrode particulières.

Dans ce contexte, ces travaux de thèse portent sur le développement de matériaux d'électrode de cellules symétriques. Dans cette configuration innovante, un même matériau est utilisé pour les deux électrodes (électrode à air et électrode à hydrogène), ce qui simplifie le procédé de mise en forme en permettant un co-frittage des électrodes. Une réduction du coût de production de la cellule est ainsi attendue. Un autre bénéfice se situe au niveau des

Introduction

contraintes mécaniques d'élaboration liées aux différences de coefficients de dilatation thermique, lesquelles devraient être amoindries dans ce nouveau type de cellule. Cette configuration permet, en effet, de n'avoir qu'une seule interface électrode//électrolyte et donc une seule compatibilité thermomécanique à gérer. Les composés utilisés doivent toutefois répondre aux spécifications de l'électrode à air et de l'électrode à hydrogène, ce qui complique grandement leur sélection. En particulier, ils doivent être stables sur une large gamme de pressions partielles d'oxygène (10^{-19} bar < p(O₂) < 1bar) et être actifs d'un point de vue électro-catalytique pour les deux demi-réactions électrochimiques mises en jeu dans la pile ou l'électrolyseur [1].

Les matériaux proposés dans la littérature sont généralement des composés conducteurs mixtes (conducteur électronique et ionique) de structure pérovskite ABO₃, déjà étudiés comme électrode à hydrogène en remplacement du cermet Ni/YSZ. Parmi ces candidats potentiels, les titanates basés sur le composé SrTiO₃ constituent une piste privilégiée grâce à leur haut niveau de conductivité sous atmosphère réductrice et leur grande stabilité redox [2]. L'enjeu est alors d'introduire les propriétés nécessaires à un fonctionnement symétrique par des substitutions appropriées sur le site A et le site B de la pérovskite. La substitution par le nickel a ainsi été proposée dans le cadre de cette étude. Cependant, la façon d'envisager la symétrie est différente de ce qui est classiquement rencontré dans la littérature. En effet, si sous atmosphère oxydante les titanates substitués au nickel sont monophasés, sous atmosphère réductrice, le nickel est réduit, il sort de la structure cristalline et précipite à la surface des grains d'oxyde pour former des nanoparticules métalliques. Ce phénomène appelé exsolution est connu pour promouvoir l'activité électro-catalytique des électrodes à hydrogène [3]. Son étude dans le cas des titanates substitués au nickel est au cœur de ces travaux de thèse. Ceux-ci font suite à des recherches préliminaires réalisées au LPCE ayant permis de breveter les titanates de structure pérovskite associant de facon originale les deux concepts : cellule symétrique et exsolution [4]. Ils ont été réalisés en parallèle du projet ANR EVERESTE, dont l'objectif était la validation des atouts de la configuration symétrique en fonctionnement électrolyseur en travaillant sur un matériau d'électrodes de référence et en cherchant à développer, caractériser et optimiser de nouveaux matériaux d'électrodes de cellule symétrique.

Le premier chapitre de ce manuscrit revient sur le contexte scientifique de l'étude, décrit le fonctionnement des piles à combustible et électrolyseurs à oxyde solide et rappelle les enjeux des recherches au niveau des matériaux du cœur de cellule (électrodes et

Introduction

électrolytes). L'apport des matériaux « à exsolution » comme électrode à hydrogène en remplacement des cermets classiquement utilisés est discuté. L'intérêt des cellules symétriques est commenté et les matériaux déjà testés dans cette configuration sont présentés.

Dans le deuxième chapitre, les diverses substitutions effectuées en site A et B de la pérovskite SrTiO₃ sont passées en revue. L'objectif de cette bibliographie est la recherche du meilleur compromis en vue de la sélection de composés répondant aux spécifications d'électrode à air et d'électrode à hydrogène. Le choix s'est ainsi porté sur les familles de composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ et (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃. Leurs synthèses par voie sol-gel et leurs caractérisations structurales et microstructurales sont présentées.

Les chapitres 3 et 4, au centre de ces travaux de thèse, exposent respectivement l'évaluation et la sélection de certaines compositions dans les familles (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ et (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃, comme électrode à hydrogène et électrode à air. Les critères considérés sont : la stabilité dans les conditions de fonctionnement des dispositifs (*i.e.* à 800°C sous air et sous atmosphère réductrice et humide), la compatibilité chimique et thermo-mécanique avec le matériau classique d'électrolyte 8YSZ et les propriétés de conduction sous air et sous atmosphère réductrice. Une attention particulière a été portée sur les conditions permettant d'obtenir l'exsolution du nickel sans décomposition de la phase de structure pérovskite ; condition *sine qua none* pour favoriser les propriétés électro-catalytiques sans détériorer les propriétés de conduction électronique et ionique. Les meilleurs composés ont été sélectionnés d'après ces différents critères pour poursuivre l'étude.

Le chapitre 5 présente ainsi la caractérisation des performances électrochimiques par spectroscopie d'impédance complexe sur des demi-cellules en configuration deux électrodes. La démarche d'optimisation des performances est exposée. Ce dernier chapitre permet de conclure quant à la potentialité des composés « à exsolution » développés dans ces travaux comme électrode à hydrogène et électrode de cellule symétrique.

^[1] D. M. Bastidas, S. Tao, and J. T. S.Irvine, "A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, pp. 1603-1605, 2006.

^[2] O. A. Marina, N. L. Canfield, and J.W. Stevenson, "Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate," *Solid State Ionics*, vol. 149, pp. 21-28, 2002.

^[3] B. D. Madsen, W. Kobsiriphat, Y. Wang, L. D. Marks, and S. Barnett, "SOFC Anode Performance Enhancement through Precipitation of Nanoscale Catalysts," *ECS Trans.*, vol. 7, pp. 1339-1348, 2007.

^[4] T. Delahaye et G. Gauthier, "Titanates de structure pérovskite ou dérivées et ses applications," FR2930075, 2009.

Chapitre 1 - Contexte scientifique

Ι	Introduction	.7
I.1	Contexte énergétique et environnemental	. 7
I.2	Vers une filière hydrogène	. 8
I.3	Production d'hydrogène	. 9
II	Electrolyseur haute température	11
II.1	Cellule électrochimique à oxyde solide	12
II.2	Electrolyseur <i>vs</i> pile à combustible	13
III	Les matériaux du cœur de cellule	17
III.1	L'électrolyte	18
	a Rôle	18
	b Matériaux usuels	19
	c Enjeux des recherches	20
III.2	L'électrode à O ₂	21
	a Mécanismes et spécifications	21
	b Matériau usuel	23
	c Enjeux des recherches	24
III.3	L'électrode à H ₂	25
	a Mécanismes et spécifications	25
	b Matériau usuel	26
	c Nouveaux matériaux	28
IV	Nouveaux cermets obtenus par exsolution	32
IV.1	Préparation de catalyseurs	32
IV.2	Préparation d'électrodes à hydrogène	35
\mathbf{V}	Cellule symétrique	38
V .1	Principe	38
V.2	Etat de l'art des électrodes de cellules symétriques	38
VI	Conclusion	41
VII	Références bibliographiques	42

I Introduction

I.1 Contexte énergétique et environnemental

La Terre comptait près de 3 milliards d'habitants en 1960, 50 ans plus tard la population mondiale a plus que doublé et la consommation énergétique n'a cessé de croitre passant de 4,7 Gtep¹ en 1973 à 8,4 Gtep en 2008 (Figure 1). Si les besoins en énergie suivent la courbe démographique, l'amélioration du niveau de vie de pays comme la Chine ou l'Inde va de pair avec une demande en énergie croissante ce qui accentue encore cette tendance. Parmi les différentes sources d'énergie, les combustibles fossiles représentent plus de 60% de la consommation mondiale d'énergie. Or, l'utilisation du pétrole, du gaz naturel et du charbon est responsable de la libération de milliards de tonnes de CO_2 dans l'atmosphère chaque année. Entre 1970 et 2004, les émissions annuelles de ce Gaz à Effet de Serre (GES) ont augmenté de 80% avec une accélération prononcée pour les dernières années [2].



* Les autres sources d'énergie sont principalement le nucléaire et l'hydraulique.

** Autres comprend le solaire, l'éolien, la géothermie, etc.

Les données de la rubrique biomasse et déchets antérieures à 1994 ont été estimées.

Figure 1 : répartition de la consommation mondiale d'énergie entre 1973 et 2008 [1].

Le lien entre les activités humaines et le réchauffement climatique observé ces dernières années est désormais reconnu. Cependant, à l'heure où développement économique rime avec consommation énergétique, il est difficile de réduire ces émissions. Les conséquences d'un changement climatique pourraient être dramatiques pour les équilibres physiques, économiques, sociaux et politiques de notre planète.

De plus, avec l'augmentation continue du prix du pétrole liée aux spéculations mais aussi à la raréfaction de cette ressource, la société souffre de sa dépendance. La recherche de nouvelles solutions énergétiques est donc devenue un enjeu majeur. Les initiatives se multiplient pour développer un mix alternatif au combustible fossile : le nucléaire, l'éolien, la biomasse, le

¹ tep signifie tonne d'équivalent pétrole

solaire, la géothermie, l'hydraulique, etc. Si toutes ces technologies permettent de produire de l'énergie, son stockage et son transport restent problématiques surtout si l'on considère l'intermittence de certaines énergies renouvelables et la mauvaise corrélation entre production et demande. Les pertes liées à la distribution d'électricité représentent en effet 8,8% de la production mondiale totale. L'enjeu est donc de développer une technologie bon marché pour stocker l'électricité. C'est dans ce contexte que certaines initiatives énergétiques s'appuient sur l'hydrogène comme nouveau vecteur énergétique [3] [4].

I.2 Vers une filière hydrogène

Le pouvoir calorifique massique de l'hydrogène est le plus élevé de tous les combustibles existants (120 MJ.kg⁻¹ contre 45 MJ.kg⁻¹ pour le pétrole et 50 MJ.kg⁻¹ pour le gaz naturel). Ces chiffres expliquent l'engouement de la communauté scientifique pour son utilisation future. De plus, d'un point de vue écologique, l'hydrogène constitue l'étape ultime vers une économie sans carbone. En effet, les combustibles utilisés tendent de plus en plus vers un faible ratio C/H (charbon \rightarrow pétrole \rightarrow gaz naturel \rightarrow hydrogène); le ratio est nul dans le cas de l'hydrogène. Deux secteurs sont ainsi envisagés pour l'utilisation de l'hydrogène : les transports et la production d'électricité. Dans les deux cas, les technologies mises en jeu sont basées sur la conversion de l'hydrogène dans des Piles A Combustible (PAC). Effectivement, ces systèmes permettent la recombinaison électrochimique du dihydrogène et du dioxygène pour produire de l'électricité avec formation d'eau pour seul résidu.

Différents types de piles à combustibles ont été développés ou sont à l'étude. Elles sont caractérisées par leur température de fonctionnement (70 à 1000°C), la nature de l'électrolyte (liquide, céramique ou polymère) et des électrodes utilisés, la nature de l'ion échangé entre les deux électrodes (OH⁻, CO₃²⁻, H⁺, O²⁻) ou encore la puissance générée par ces systèmes (10mW à 10MW). Parmi tous ces concepts, les technologies les plus prometteuses sont les suivantes :

- Les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, en langue anglaise). Ces PAC, utilisant comme leur nom l'indique une membrane échangeuse de protons comme électrolyte, fonctionnent à 80°C et sont proposées pour l'alimentation des ordinateurs et téléphones portables et plus particulièrement pour des applications dans les transports automobiles pour lesquelles elles font déjà l'objet de projets de démonstration [5].
- Les SOFC (Solid Oxide Fuel Cell, en langue anglaise). Ces PAC, basées sur un électrolyte conducteur anionique par ions O²⁻, fonctionnent entre 600 et 1000°C et sont

principalement proposées pour des applications stationnaires permettant la cogénération d'électricité et de chaleur pour l'habitat, le tertiaire ou l'industrie. Des systèmes fondés sur cette technologie commencent à être commercialisés. L'intégration des SOFC dans des Auxiliaires de PUissance (APU) a également été proposée pour l'alimentation en électricité des appareils à bord des grands véhicules (camions, bateaux, trains, avions...).

Les SOFC présentent l'avantage de pouvoir être alimentées directement par le gaz naturel ou les hydrocarbures ce qui est intéressant pour un déploiement à court terme de cette technologie en utilisant le réseau, déjà existant, de distribution de gaz de ville. En effet, si l'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers, il n'existe qu'à l'état combiné, principalement dans l'eau et les hydrocarbures. C'est un vecteur énergétique au même titre que l'électricité, il est donc nécessaire de le produire. Or, pour le moment, les quantités produites ne sont pas suffisantes pour un développement rapide de la filière hydrogène. A noter qu'en plus de sa production, son stockage et sa distribution constituent des défis majeurs qui nécessitent d'importants investissements et de gros efforts de recherches notamment pour diminuer les coûts et les risques et favoriser l'acceptation du public [6].

I.3 Production d'hydrogène

A ce jour, l'hydrogène est principalement utilisé dans l'industrie chimique, en particulier pour la production de propylène, d'ammoniac et de méthanol, et dans l'industrie pétrolière pour le raffinage du pétrole et l'élimination des impuretés soufrées. Ces dernières années, la consommation d'hydrogène n'a cessé de croître en lien avec une réglementation plus sévère concernant la teneur en soufre dans les carburants et le raffinage d'un pétrole plus lourd. La production annuelle d'environ 57 tonnes d'hydrogène couvre ainsi tout juste les besoins. Le développement de procédés de production propres, durables et compétitifs d'un point de vue économique est donc essentiel pour le développement de la filière hydrogène. Les technologies de production d'hydrogène peuvent être regroupées en trois catégories [7]:

Les procédés thermiques

Ils comprennent le vaporeformage des hydrocarbures, la gazéification du charbon, mais aussi, la gazéification de la biomasse, la dissociation thermique de l'eau et les cycles thermochimiques. Les deux premières technologies sont les plus matures et représentent 96% de la production mondiale d'hydrogène.

Les procédés électrolytiques

Ils utilisent l'électricité et la chaleur pour dissocier la molécule d'eau. L'électrolyse alcaline ou basse température est déjà exploitée industriellement et représente 4% de la production mondiale d'hydrogène. Correspondant au procédé inverse de celui des piles à combustible, l'électrolyse a bénéficié des avancées technologiques réalisées ces dernières années dans ce domaine. Ainsi, des électrolyseurs basés sur la technologie PEM (Proton Exchange Membrane, en langue anglaise) sont développés et permettent d'atteindre des rendements supérieurs à ceux de l'électrolyse alcaline. Toutefois, ils restent relativement chers à cause du platine utilisé comme catalyseur. De la même façon, des Electrolyseurs Haute Température de la vapeur d'eau (EHT) ou SOEC (Solid Oxide Electrolyser Cell en langue anglaise) sont en cours de développement et permettraient d'atteindre les meilleurs rendements. En effet, la substitution d'une partie de l'énergie électrique nécessaire à la réaction par de l'énergie thermique, moins coûteuse, permettrait de diminuer significativement le coût de l'H₂ produit.

Les procédés photolytiques

Ils utilisent l'énergie solaire pour dissocier la molécule d'eau via des processus électrochimiques (à partir de matériaux semi-conducteurs) ou biologiques (à partir de cyanobactéries et d'algues vertes). Ces procédés sont encore à un stade de développement très précoce, mais pourraient offrir à long terme un moyen de produire de l'hydrogène de façon durable avec un très faible impact environnemental.

Le Tableau 1 dresse un bilan des différents modes de production de l'hydrogène.

obtenu u partir des données de septembre 2010) [0].					
Méthode de	Reformage	Gazéification	Gazéification	Cycles	Electrolyse de
production	du méthane	du charbon	de la biomasse	thermochimiques	l'eau
Degré de maturité	Commercial	Commercial	R&D /prototype	R&D	R&D /Commercial
% de la prod. mondiale en 2009	78	18			4
Capacité des installations Volume H ₂ (Nm ³ /h)	100 000	100 000	40 000	150	Jusqu'à 800
Emission de CO ₂ associée	Forte	Forte	Forte mais avec un écobilan nul	Faible et indirecte	Faible et indirecte
Coût H ₂ (€/GJ)*	7 - 10	13	15	9 - 50	9 - 50

 Tableau 1 : bilan des différents modes de production de l'hydrogène (le coût des matières premières est obtenu à partir des données de septembre 2010) [8].

* en 2009 à comparer aux coûts du GJ gaz naturel (3,8 €) et du GJ diesel (9,9 €) en 2010

Le coût, la compétitivité et le temps de développement de la filière hydrogène dépendent beaucoup de la stratégie adoptée pour sa production. Ainsi, dans un premier temps, la démarche retenue est d'utiliser les infrastructures existantes et des modes de production décentralisés (principalement basés sur les combustibles fossiles). A plus long terme, l'objectif est de développer une production massive qui permettrait de réduire le coût global de l'hydrogène. Parmi les procédés regroupés dans le tableau 1, l'électrolyse, ne faisant pas intervenir d'autres composés chimiques que l'eau, l'oxygène et l'hydrogène à la différence des cycles thermochimiques, apparaît comme une technique privilégiée pour la production d'hydrogène sans émission directe de GES. Par ailleurs, avec ses rendements élevés, l'EHT est la seule à permettre la production massive d'hydrogène. Toutefois, cette technologie est encore trop chère comparée aux procédés classiques utilisant les combustibles fossiles. Tout l'enjeu des recherches est donc de la rendre compétitive. Une des voies d'étude s'intéresse ainsi aux développements de nouveaux matériaux de cœur de cellule.

II Electrolyseur haute température

Un EHT est constitué d'un empilement de cellules élémentaires ou SRU (Single Repeat Unit, en langue anglaise) représentées sur la Figure 2. Chacune d'elles est composée de trois couches céramiques, anode/électrolyte/cathode, correspondant à la cellule électrochimique à oxyde solide présentée au paragraphe suivant. Les plaques d'interconnexion généralement métalliques amènent le courant électrique et séparent les deux compartiments (anodique et cathodique). Des joints de scellement, le plus souvent en verre, assurent les étanchéités entre les compartiments anodique et cathodique et avec l'extérieur.



Figure 2 : empilement de cellules élémentaires formant un stack EHT.

Les paragraphes suivants visent à présenter le fonctionnement d'une cellule élémentaire et la différence de fonctionnement entre une pile et un électrolyseur. Le détail des aspects thermodynamiques et électrochimiques est donné dans l'Annexe 1.

II.1 Cellule électrochimique à oxyde solide

Une cellule électrochimique à oxyde solide (SOC pour Solid Oxide Cell, en langue anglaise) est constituée de deux électrodes poreuses conductrices électroniques, sièges des demi-réactions d'oxydation et de réduction (une électrode à air et une électrode à combustible *i.e.* ici à hydrogène). Les électrodes sont séparées par un électrolyte dont le rôle est d'assurer le transport des ions impliqués dans les réactions électrochimiques tout en étant isolant électrique et étanche au gaz.

Une cellule électrochimique peut fonctionner soit :

- en générateur électrochimique lorsqu'elle débite un courant dans un circuit résistif extérieur en transformant spontanément de l'énergie chimique en énergie électrique, correspondant à un mode SOFC.
- soit en mode électrolyseur lorsqu'elle est alimentée par un générateur externe qui lui fournit de l'énergie électrique permettant ainsi des transformations non spontanée d'espèces chimiques, correspondant à un mode SOEC.

Les schémas de principe de ces deux modes de fonctionnement sont présentés sur la Figure 3. Solid Oxide Electrolyser Cell (SOEC) Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)





Figure 3 : schéma de fonctionnement d'une cellule électrochimique à oxyde solide.

En fonctionnement SOEC, de la vapeur d'eau est introduite à la cathode poreuse. Lorsqu'un potentiel électrique suffisant est appliqué à la cellule, les molécules d'eau sont dissociées pour

former de l'hydrogène gazeux et des ions O^{2-} selon la demi-équation de réduction (1). Ces ions O^{2-} diffusent à travers l'électrolyte dense jusqu'à l'anode où ils sont oxydés sous forme d'oxygène gazeux selon la demi-équation d'oxydation (2).

(1)
$$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$$

(2) $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
(3) $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$

La réaction bilan d'une SOEC (3) correspond de manière globale au procédé inverse d'une pile à combustible SOFC. Les principales différences entre ces deux systèmes sont présentées au paragraphe suivant.

II.2 Electrolyseur *vs* pile à combustible

La réaction bilan d'une SOEC correspond de manière globale au procédé inverse d'une pile à combustible SOFC. En conséquence, les propriétés thermodynamiques des deux réactions sont inverses : exothermique et spontanée pour la réaction de formation de l'eau et endothermique et non spontanée pour la réaction d'électrolyse. Les deux procédés sont suffisamment proches pour que les comparaisons soient intéressantes :

- les parties réversibles des réactions sont identiques (au sens de réaction près),
- les irréversibilités jouent en sens contraire : elles s'ajoutent à la tension réversible pour une SOEC, et s'en retranchent pour une SOFC (les irréversibilités vont toujours dans le sens d'une diminution des rendements).

Ainsi, la différence de potentiel délivrée $U_{cellule}$ s'écrit selon l'équation (4) pour une pile à combustible et selon l'équation (5) pour un électrolyseur:

(4)
$$U_{cellule} = \Delta E_{eq} - \eta_{anode} - \left| \eta_{cathode} \right| - \sum_{i} R_{i}I$$

(5) $U_{cellule} = \Delta E_{eq} + \eta_{anode} + \left| \eta_{cathode} \right| + \sum_{i} R_{i}I$

où ΔE_{eq} est le potentiel de Nernst, η_{anode} et $\eta_{cathode}$ sont les surtensions anodique et cathodique, et $\sum_{i} R_i I$ est la somme des pertes ohmiques. Tous ces termes sont explicités dans l'Annexe 1. La Figure 4 présente les principales différences entre une pile et un électrolyseur du point de vue des potentiels.



Figure 4 : différence de potentiel aux bornes d'une pile ou d'un électrolyseur (η_a et $|\eta_c|$ ont été prises arbitrairement égales) La flèche indique le sens d'écoulement du courant dans la cellule [9].

Les équilibres chimiques aux électrodes sont les mêmes, seul le sens de la réaction prépondérante change. Cependant, bien que plusieurs études aient montré que les piles à combustible SOFC pouvaient fonctionner de façon réversible, des différences de performance entre le mode électrolyseur et le mode pile ont été rapportées [10]. Ainsi, Marina *et al.* ont montré que les matériaux d'électrode classiquement utilisés en SOFC fonctionnent moins bien en mode SOEC [11]. Les électrodes ne se comportent pas de façon symétrique selon le sens de la polarisation. Cette constatation est clairement visible si l'on considère les représentations de Tafel présentées aux figures 5 et 6 :



Figure 5: représentation de Tafel de la caractéristique courant - surtension obtenue pour une électrode à hydrogène à base de Ni-YSZ pour une mélange de gaz $H_2/H_2O/N_2 = 10/70/20$ et à une gamme de température comprise entre 700 et 850°C [11].



Figure 6: représentation de Tafel de la caractéristique courant - surtension obtenue pour une électrode à oxygène à base de LSM-20 (sur un électrolyte YSZ avec une couche intermédiaire de SDC) à une gamme de températures comprise entre 650 et 850°C [11].

Pour l'électrode à hydrogène, la différence de comportement a été attribuée à un processus de limitation de la diffusion en mode électrolyseur qui conduit à une augmentation de la surtension de concentration. Pour l'électrode à oxygène, des modèles théoriques ont pu montrer que l'apparition d'un courant limite en mode SOEC était principalement due à la diminution de la concentration en lacunes d'oxygène au niveau de l'interface

électrode//électrolyte. Ce phénomène, causé par les fortes densités de courant, conduit à une augmentation importante des surtensions d'activation et de concentration.

Un certain nombre de différences impose donc de ne pas généraliser les mécanismes réactionnels aux deux modes de fonctionnement :

- Le rapport des pressions partielles p(H₂O)/p(H₂) est beaucoup plus grand en mode SOEC. L'hydrogène n'est introduit que pour maintenir un milieu suffisamment réducteur à la cathode de l'électrolyseur,
- Les densités de courant en fonctionnement SOEC sont beaucoup plus importantes et peuvent entraîner un vieillissement sous courant,
- Il existe également des différences de comportements au niveau du transport des gaz principalement du fait de la différence de mécanisme de diffusion entre H₂ et H₂O.

Dès lors, bien que le développement technologique des piles à combustible SOFC serve de base à celui des SOEC, il est important d'émettre quelques réserves quant à la réversibilité des cellules électrochimiques à oxyde solide. Le meilleur matériau d'électrode à oxygène/ hydrogène sélectionné pour un fonctionnement en mode SOFC ne sera pas le meilleur en fonctionnement SOEC. Il convient donc dans la sélection des matériaux de tenir compte des différences énoncées plus haut : la stabilité sous eau des matériaux devra notamment être étudiée. Ainsi, la stabilité des matériaux développés dans cette thèse, sera testée sous différentes pressions partielles d'eau et différents rapport $p(H_2O)/p(H_2)$ (chapitre 3 et 4).

Il a également pu être montré par des modélisations que la microstructure optimale d'une électrode SOFC n'est pas celle d'une électrode SOEC puisque la diffusion des espèces est différente [12]. Selon le mode de fonctionnement souhaité, il faudra donc prendre en considération ces différences pour la mise en forme des électrodes. Enfin, des mécanismes de dégradation différents à long terme sont attendus selon le mode de fonctionnement. Ainsi, en fonctionnement SOEC, le délaminage de l'électrode à oxygène a été observé dans plusieurs études [13]. Il serait dû à un relargage important d'oxygène dans les défauts à l'interface avec l'électrolyte, la pression engendrée pouvant produire localement d'importantes fissures.

Néanmoins, le choix des matériaux pour SOEC se fait tout de même naturellement en considérant les familles de matériaux développés pour les SOFC, domaine dans lequel de nombreux efforts de R&D ont été réalisés ces dernières années, notamment pour étudier des paramètres comme la conductivité, l'activité catalytique, la correspondance des coefficients

de dilatation thermique et les techniques de synthèse et de mise en forme des cellules [14], [15], [16], [17]. Ainsi, les paragraphes suivants visent à présenter les différents composants du cœur de cellule (électrolyte et électrodes): leur rôle, les propriétés requises, les matériaux usuels et les enjeux des recherches. Les spécificités du mode électrolyse seront discutées le cas échéant.

III Les matériaux du cœur de cellule

Le développement de nouveaux composants pour les piles à combustible ou électrolyseur à oxyde solide est une tâche difficile en raison de l'interdépendance entre les diverses propriétés des électrodes, de l'électrolyte, des interconnecteurs et des joints de scellement. En effet, en plus des propriétés intrinsèques des différents matériaux, il faut tenir compte de leur compatibilité, ce qui implique de considérer l'ensemble du stack. La sélection doit donc passer par un compromis entre les différentes spécifications et les propriétés des matériaux plutôt que la sélection d'un matériau présentant une propriété avantageuse mais sans tenir compte des autres composants [18].

- ➢ Pour conserver l'intégrité de la structure pendant la mise en forme et le fonctionnement, il faut que les composants soient compatibles d'un point de vue thermomécanique. Lors des variations de températures inhérentes à la mise en forme de la cellule et au fonctionnement, les constituants de l'EHT (ou de la PAC) sont effectivement soumis à des contraintes mécaniques interfaciales directement liées à leurs différences de comportement thermique. Celles-ci peuvent conduire à la fissuration des matériaux et donc limiter la durée de vie du système. Les coefficients de dilatation thermique des différents constituants doivent donc être suffisamment proches (±2 10⁻⁶K⁻¹) pour limiter ces phénomènes lors des cycles de chauffage et de refroidissement [19].
- Les interfaces entre les différents composants doivent être homogènes et cohésives pour favoriser les transferts de charges (électrons-électrons et ions-électrons) et limiter les pertes ohmiques en fonctionnement.
- Les matériaux sélectionnés doivent être chimiquement stables et compatibles. En effet, la volatilisation de certains éléments et l'interdiffusion aux interfaces entraînent un vieillissement chimique qui se traduit en général par la formation de nouvelles phases qui peuvent perturber le fonctionnement (phase isolante à l'interface électrode//électrolyte par exemple, impuretés SiO₂ passivant l'anode...).

Le coût des matières premières ainsi que les coûts de production doivent être aussi bas que possible.

Enfin, la stabilité à long terme de l'ensemble de ces propriétés doit également être prise en compte. Que ce soit pour les cellules de type SOFC ou SOEC, l'enjeu reste la recherche du meilleur compromis coûts/performances/durabilité afin d'aboutir à une filière hydrogène économiquement viable.

Dans ce contexte, un des principaux challenges est de réduire la température de fonctionnement à des températures intermédiaires, comprises entre 600 et 750°C. En effet, malgré son intérêt thermodynamique et cinétique, la haute température (T_{fonct} >800°C) pose des problèmes de stabilité à long terme des composants de la cellule et limite la sélection des matériaux d'interconnecteurs à des céramiques très onéreuses (à base de LaCrO₃). Cependant, la plupart des matériaux du cœur de cellule développés pour un fonctionnement à 800-1000°C voient leurs performances diminuer avec l'abaissement de la température. L'enjeu est donc de développer de nouveaux matériaux performants à des températures intermédiaires.

III.1 L'électrolyte

a Rôle

Dans une cellule SOEC ou SOFC, l'électrolyte est un oxyde solide qui assure le transport des ions O^{2-} impliqués dans les réactions électrochimiques tout en séparant les demiréactions d'oxydation et de réduction. Ce composant doit donc être suffisamment dense (compacité supérieure à 94%) de façon à être imperméable aux gaz et éviter les réactions directes. Il doit posséder une haute conductivité ionique (>10⁻² S.cm⁻¹) pour permettre la migration des ions O^{2-} et doit être un isolant électronique pour ne pas perturber l'acheminement des électrons vers le circuit extérieur et éviter les courts circuits. De plus, l'électrolyte doit maintenir ces propriétés sur une large gamme de $p(O_2)$; la pression partielle d'oxygène variant de 1 atm au niveau de l'électrode à air à environ 10^{-20} atm au niveau de l'électrode à hydrogène. Il doit donc être chimiquement stable vis-à-vis de ces deux atmosphères. Enfin, de bonnes propriétés thermomécaniques sont indispensables pour résister aux variations thermiques et au fluage notamment dans le cas où l'électrolyte sert de support à la cellule (géométrie ESC Electrolyte Supported Cell en langue anglaise). Il est essentiel de noter que l'électrolyte est le composant clé de la cellule SOFC ou SOEC : son choix fixe la température de fonctionnement qui est de fait largement déterminée par la température nécessaire à l'établissement d'une conductivité ionique suffisante.

b Matériaux usuels

Les matériaux les plus largement utilisés comme électrolyte de SOEC ou SOFC sont des zircones stabilisées par des terres rares. La mise en solution dans ZrO_2 , d'oxydes contenant des ions de valence plus faible que celle du zirconium tels Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO_2 ou MgO, CaO, permet de créer des lacunes dans le sous-réseau anionique [20]. Par exemple, dans le cas de l'oxyde d'yttrium, cette solution solide peut se décrire par la réaction suivante (dans la notation de Kröger et Vink présentée dans l'Annexe 2) :

(6)
$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y_{Zr} + 3O_0^x + V_0^x$$

Avec

 $V_0^{\bullet\bullet}$: lacune d'oxygène, chargée positivement,

 Y_{z_r} : ion Y³⁺en site Zr⁴⁺ site, chargé négativement,

 O_0^x : ion oxygène à sa place dans la structure.

La création des lacunes d'oxygène induit un certain niveau de conductivité ionique qui est directement influencé par la nature et la concentration du substituant. Des études ont montré que plus le rayon ionique de ce dernier est petit et se rapproche de celui de Zr^{4+} plus la conductivité ionique est élevée. Sc^{3+} possédant le rayon ionique le plus faible parmi les substituants, la zircone scandiée ScSZ (Scandia Stabilized Zirconia en langue anglaise) présente la meilleure conductivité ionique. Cependant, elle n'est pas très utilisée comme électrolyte haute température principalement à cause du coût élevé du scandium. En comparaison, la zircone yttriée YSZ (pour Yttria Stabilized Zirconia en langue anglaise) est beaucoup plus économique et offre la meilleure combinaison entre conductivité ionique et stabilité. Les teneurs en substituant de type Y_2O_3 varient le plus souvent entre 3 et 8% molaire (notée respectivement 3YSZ et 8YSZ). Cependant, si la conduction ionique augmente avec la teneur en substituant, la résistance mécanique de la zircone stabilisée décroit. Ainsi, dans une géométrie de type ESC, la zircone 3YSZ sera préférée. Le choix du taux de substituant résulte donc d'un compromis entre tenue mécanique et conductivité ionique [14], [15].

c Enjeux des recherches

Si YSZ présente une conductivité ionique suffisante pour un fonctionnement à 800°C, à des températures intermédiaires 600-750°C, la chute ohmique liée à l'électrolyte devient trop importante, ce qui diminue les performances globales de la cellule. Pour pallier ce problème, deux voies de recherche ont été envisagées.

Dans la première voie, la diminution de la conductivité ionique intrinsèque à ces températures intermédiaires est compensée en réduisant l'épaisseur de l'électrolyte de façon à conserver sa contribution résistive constante. Une nouvelle génération de cellule (génération 2) a ainsi été proposée dans laquelle c'est l'électrode à hydrogène qui sert de support mécanique : la géométrie ASC (Anode Supported Cell en langue anglaise). L'épaisseur de l'électrolyte peut ainsi être abaissée de 100-500 µm en géométrie ESC à 3-50 µm en ASC. Tout l'enjeu réside dans les méthodes de mise en forme qui doivent permettre d'obtenir une couche du matériau d'électrolyte, fine et dense à la fois, sur une électrode poreuse.

Dans la deuxième voie de recherche, de nouveaux oxydes ont été étudiés pour leur bon niveau de conductivité ionique en vue du remplacement de l'électrolyte classique YSZ [15]. Les recherches ont porté sur : les cérines substituées (Ce_{1-x} $M_xO_{2-\delta}$, M=Y, Gd, Sm) ; les gallates de lanthane LaGaO3 substitués LSGM (La0.9Sr0.1Ga0.8Mg0.2O3) ou LSGMC $(La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.76}Mg_{0.19}Co_{0.05}O_{3-\delta})$; les composés **BIMEVOX** $(Bi_2V_{1-x}Me_xO_{5.5-\delta})$; des silicates de structure apatite $Ln_{10}Si_6O_{27}$ (Ln= La,Pr, Nd...); des oxydes de structure pyrochlore tel $Gd_{1.8}Ca_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$; des composés de structure pérovskite à base de $Ba_2In_2O_5$ substitué [21]; les composés LAMOX basés sur La₂Mo₂O₉. Dans leur état de l'art, Kharton et al. discutent des propriétés de transport de chaque famille de composés et de leur potentialité d'utilisation comme électrolyte de SOFC [22]. La Figure 7, comparant la conductivité ionique des matériaux les plus prometteurs à celles des zircones stabilisées, en est extraite. Malgré leur niveau élevé de conductivité ionique, ces nouveaux candidats présentent un certain nombre de limitations qui freinent leur développement en tant qu'électrolyte de SOFC ou SOEC : le manque de stabilité (BIMEVOX), la réactivité, une contribution électronique à la conductivité (cérines, LAMOX), la difficulté de mise en forme (apatites) ou encore le coût des matières premières.



Figure 7 : conductivité anionique de divers électrolytes solides [22].

Les composés les plus matures sont LSGM et les cérines substituées [23], [24], [25]. Ils ont été testés dans les deux modes de fonctionnement et commencent à être considérés par certains industriels [26].

III.2 L'électrode à O₂

a Mécanismes et spécifications

Les demi-réactions qui ont lieu au niveau de l'électrode à O2 sont :

(7) $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2(g) + 2e^-$ en mode électrolyseur (8) $\frac{1}{2} O_2(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ en mode une pile

La réaction électrochimique de réduction de l'oxygène gazeux (en mode pile) ou d'oxydation des ions O^{2-} (en mode électrolyseur) se produit dans les zones où les trois espèces électrons, ions et gaz se rencontrent. Elles sont appelées zones **de points triples**.

Les demi-réactions (7) et (8) se décomposent en plusieurs étapes réactionnelles (Figure 8). La plupart de ces étapes sont identiques, au sens de réaction près, quel que soit le mode de fonctionnement [27], [28]. A noter que l'existence de toutes ces étapes n'est pas démontrée à ce jour :

- > Transfert des ions O^{2-} à travers l'interface électrode// électrolyte,
- \blacktriangleright Diffusion des ions O²⁻ dans l'électrode,
- Réaction à la surface : oxydation des ions O^{2-} ou réduction de O_2 ,
- \blacktriangleright Recombinaison des espèces atomiques oxygène en molécule O₂ ou dissociation de O₂,

- Diffusion surfacique O_{ads} ou O_{2,ads},
- \blacktriangleright Désorption ou adsorption d'O₂(g) à la surface de l'électrode,
- Diffusion des molécules d'oxygène en phase gaz dans l'électrode poreuse.

Selon le matériau, la microstructure, les conditions expérimentales ou encore la géométrie de l'électrode, l'une ou l'autre de ces étapes peut être limitante. Dans le cas de matériaux d'électrode purement conducteurs électroniques (essentiellement des oxydes car les métaux non oxydables sont trop onéreux), les réactions n'ont lieu qu'à l'interface électrode/électrolyte. Pour étendre les surfaces de contact triple, des composites céramiquecéramique (cer-cer) ont été utilisés. Ils sont constitués d'un mélange entre un oxyde bon conducteur électronique et un matériau conducteur ionique (souvent identique à l'électrolyte). Dans ce cas, la microstructure de l'électrode est un élément clé qui doit permettre de contrôler la percolation des trois réseaux (porosité, matériau conducteur d'électrons, matériau conducteur d'ions O²⁻). Par ailleurs, l'électrode peut être composée de plusieurs couches pour bénéficier d'un gradient de composition allant de la composition de l'électrolyte presque pur jusqu'à la composition du matériau conducteur électronique pur en contact avec l'interconnecteur. De cette facon, le coefficient de dilatation thermique est plus facilement ajusté à travers ces différentes couches. Plus récemment, l'utilisation de matériaux à la fois conducteurs électroniques et ioniques a été proposée. Dans ces conducteurs mixtes (MIEC pour Mixed Ionic Electronic Conductor en langue anglaise), les ions O²⁻ peuvent, en effet, migrer à n'importe quelle position de l'interface entre le matériau d'électrode et la phase gazeuse. L'utilisation de tels matériaux permet ainsi d'étendre les zones actives sur toute la surface libre de l'électrode et d'améliorer la cinétique des réactions électrochimiques, par opposition aux électrodes traditionnelles dites à points triples. La Figure 8 illustre ces différents cas.



Figure 8 : représentations schématiques des sites réactionnels dans le cas où l'électrode est (a) un conducteur électronique (b) un composite (conducteur électronique/conducteur ionique) (c) un MIEC.

Une électrode à air performante doit présenter une bonne conductivité électronique généralement supérieure à 100 S.cm⁻¹, une bonne conductivité ionique (caractérisée par des coefficients de diffusion D et d'échange de surface k élevés) et une activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Mais il faut également considérer sa stabilité chimique en atmosphère oxydante (durant l'élaboration et en fonctionnement) et sa compatibilité chimique et thermique avec l'électrolyte.

b Matériau usuel

Le matériau le plus utilisé dans les cellules commerciales comme cathode SOFC (respectivement anode SOEC) est un oxyde de structure pérovskite : le manganite de lanthane substitué au strontium La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM). La substitution en Sr (de 10 à 25% atomique) peut être compensée soit par la création de lacunes d'oxygène soit par l'oxydation de Mn³⁺ en Mn⁴⁺. Mn⁴⁺ possédant une bonne stabilité chimique, la compensation est essentiellement électronique dans les conditions de fonctionnement d'une électrode à air. Le composé LSM ne présente que peu de lacunes d'oxygène, il est donc essentiellement conducteur électronique ($\sigma_{élec}$ >100 S.cm⁻¹ et σ_{ion} ~10⁻⁷ S.cm⁻¹ à 800°C sous air). Pour augmenter le nombre de points triples, LSM est donc utilisé en mélange avec le matériau d'électrolyte YSZ. Cependant, en

fonctionnement, des oxydes de manganèse MnO_x peuvent diffuser de LSM vers YSZ, entraînant la réaction de La₂O₃ ou SrO avec YSZ pour former La₂Zr₂O₇ ou SrZrO₃. Ces phases secondaires sont résistives et vont ainsi diminuer progressivement les performances. Malgré ce problème, une stabilité suffisante a été obtenue lors de tests à long terme ce qui explique l'utilisation de LSM dans les cellules commerciales [29], [30], [31].

c Enjeux des recherches

Comme mentionné plus haut, un des enjeux actuels des SOFC/SOEC est de diminuer la température de fonctionnement, principalement pour limiter le vieillissement des cellules. Cependant à des températures intermédiaires, la cinétique des réactions électrochimiques est très ralentie et notamment pour des électrodes à base de LSM. L'électrode à air devient le composant limitant de la cellule. Le développement de nouveaux matériaux d'électrode à air est indispensable pour ces IT-SOC (Intermediate Temperature SOC en langue anglaise). Les recherches se sont donc orientées vers le développement de nouveaux matériaux d'électrode conducteur mixte. La plupart des MIEC proposés sont de structure pérovskite ABO₃ (présentée au chapitre 2) ou dérivés de cette structure $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, avec en site B un ou plusieurs métaux de transition présentant une valence mixte (Mn³⁺/Mn⁴⁺, Co³⁺/Co⁴⁺, Ni²⁺/Ni³⁺ ou Fe³⁺/ Fe⁴⁺) [32], [33].

L'étude a notamment porté sur les **cobaltites** de lanthane substituées tel La_{1-x}Sr_xCoO_{3- δ} connue pour former des lacunes d'oxygène en température du fait de la réduction de Co⁴⁺. Cependant, ces cobaltites présentent des coefficients de dilatation thermique très grands en raison de la transition bas spin / haut spin des ions Co³⁺ et leur réactivité avec YSZ est importante. Pour limiter ces phénomènes, de nouveaux matériaux ont été développés en jouant sur la nature de l'ion lanthanide utilisé, en ajustant la proportion de strontium mais également en substituant Co par d'autres cations (Fe, Mn, Ni, Cu, Ga...) [34]. Le composé La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF) a ainsi été étudié [18]. Cependant, malgré d'excellentes propriétés de conduction (σ_{ion} = 8.10⁻³ S.cm⁻¹ et $\sigma_{élec}$ ~300 S.cm⁻¹ à 800°C sous air), ce matériau réagit aussi avec YSZ et nécessite l'ajout d'une couche barrière en cérine substituée [35].

Les **nickelates** basés sur la pérovskite LaNiO₃ ont également été étudié. LaNiO₃ n'est pas stable à haute température et se décompose pour former des phases de Ruddlesden Popper. Mais par substitution en site A et/ou B, la stabilité de cette pérovskite peut être améliorée et avec LaNi_{1-x}Fe_xO₃ et La_{1-y}Sr_yNi_{1-x}Fe_xO₃, un compromis intéressant a pu être
trouvé entre stabilité sous air, bonnes propriétés de transport électronique et coefficients de dilatation modérés [36], [37].

Plus récemment, des composés de structure **Ruddlesden Popper** (RP) ont également été proposés comme électrode à air : $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (avec Ln =La, Nd, Pr). Alors que dans les pérovskites la conduction ionique est assurée par les lacunes d'oxygène, dans ces composés de type RP, ce sont des oxygènes supplémentaires en site interstitiel qui sont impliqués. Leur conductivité ionique est ainsi supérieure d'un ordre de grandeur à celle des composés de structure pérovskite [32], [38].

Parmi ces nouveaux matériaux, LSCF et $Nd_2NiO_{4+\delta}$ semblent les plus prometteurs et sont désormais proposés comme alternative à LSM dans des cellules commerciales. Ils ont été testés dans les deux modes de fonctionnement [39].

III.3 L'électrode à H₂

a Mécanismes et spécifications

Les demi-réactions qui ont lieu au niveau de l'électrode à H2 sont :

(9) $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$ en mode électrolyseur

(10) $H_2 + O^2 \rightarrow H_2O + 2e^2$ en mode pile

Comme pour l'électrode à air, les demi-réactions (9) et (10) peuvent être décomposées en plusieurs étapes :

> Diffusion des gaz dans l'électrode poreuse $(H_2(g), H_2O(g))$,

- Adsorption/désorption à la surface de l'électrode,
- Dissociation ou recombinaison des molécules adsorbées,
- > Diffusion surfacique des espèces (H_{ad} , O_{ad} , OH_{ad}^-) jusqu'aux zones de point triple,
- Transport des électrons et des ions dans la structure solide,
- Réactions électrochimiques et chimiques au niveau des points triples,
- > Transfert des ions O^{2-} à travers l'interface électrode//électrolyte.

Comme pour l'électrode à oxygène, l'utilisation de conducteurs mixtes permet d'étendre les zones actives pour ces réactions et améliore la cinétique.

Si l'hydrogène permet un fonctionnement idéal de la pile, son utilisation comme combustible n'est pour le moment pas envisageable à court terme. En effet, la filière de production non émettrice de gaz à effet de serre n'est pas encore significative, les solutions de stockage et de transport de l'hydrogène ne sont pas encore fiables et/ou trop coûteuses. Pour un développement rapide des SOFC, l'utilisation des hydrocarbures ou du méthane comme combustible est donc envisagée dans un premier temps. Les réactions d'oxydation électrochimique qui peuvent se produire dans ce cas sont les suivantes :

(11)
$$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8e^{-1}$$

(12) $C_nH_{2n+2} + (3n+1)O^{2-} \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + (6n+2)e^{-1}$

L'oxydation électrochimique directe des hydrocarbures ou du méthane est en compétition avec le reformage interne grâce à l'eau formée dans les réactions (11) et (12). L'hydrogène formé subit ensuite une oxydation électrochimique selon la réaction (10)

Une électrode à hydrogène performante doit présenter une bonne conductivité électronique, une bonne conductivité ionique et une activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène ou des hydrocarbures en fonctionnement SOFC et vis-à-vis de la réduction de l'eau en fonctionnement SOEC. Il faut également tenir compte de sa stabilité chimique en atmosphère oxydante (durant l'élaboration) et en atmosphère réductrice (en fonctionnement) et de sa compatibilité chimique et thermique avec les autres composants de la cellule. Enfin elle doit être suffisamment robuste vis-à-vis de cycles redox inhérents au fonctionnement de la cellule. Pour une SOFC alimentée par des hydrocarbures, la résistance au cokage et à l'empoisonnement au soufre sont également des critères importants. La conductivité électronique doit être typiquement supérieure à 100 S.cm⁻¹. Cependant, cette spécification dépend du design de la cellule et plus particulièrement de la longueur du chemin que les électrons doivent parcourir jusqu'au collecteur de courant. Récemment, un nouveau concept a été proposé dans lequel l'électrode est constituée d'une fine couche active d'un point de vue catalytique et d'une couche collectrice [40]. Les réactions électrochimiques ne se produisent que dans la couche active dont la conductivité électronique peut être limitée à 1 S.cm⁻¹. En tenant compte de la porosité, la conductivité d'un matériau de couche active doit être de l'ordre d'une dizaine de S.cm⁻¹.

b Matériau usuel

Historiquement, les métaux nobles du groupe du platine et les métaux de transitions ont été les premiers matériaux utilisés comme anode SOFC (cathode SOEC). Ils présentent l'avantage d'être d'excellents catalyseurs des réactions électrochimiques. Cependant, les électrodes monophasés ainsi obtenues ont tendance à se délaminer à cause des différences de dilatation thermique avec le matériau d'électrolyte et la coalescence des grains de métal au cours du fonctionnement diminue progressivement leur porosité et rompt les chemins de percolation. De plus, seuls les grains en contact avec l'électrolyte interviennent réellement pour catalyser les réactions : les zones actives se résument donc à des lignes de contact.

Par la suite, pour limiter l'utilisation des métaux nobles qui sont très coûteux, et pour étendre les zones actives pour les réactions électrochimiques, les particules métalliques ont, été dispersées dans une matrice conductrice ionique (en général de même composition que l'électrolyte). Les composites céramiques-métal (cermets) ainsi formés, ont, en effet, l'avantage de comprendre un plus grand nombre de points triples. Une comparaison de l'activité catalytique de Mn, Fe, Co, Ni, Ru et Pt a montré que le nickel avait la plus grande activité envers l'oxydation de H₂. Les cermets à base de Ni sont donc les plus répandus. Ils sont en général préparés par frittage d'un mélange de poudres du matériau d'électrolyte (YSZ) et d'oxyde de nickel NiO. La réduction de NiO en nickel métal sous hydrogène ou sous hydrocarbure laisse une porosité ouverte dans l'électrode. La mise en œuvre d'un tel composite permet d'empêcher le frittage des particules de métal. Le cermet ainsi préparé présente un coefficient d'expansion thermique comparable à celui de l'électrolyte. Le nickel apporte les propriétés de conduction électronique et l'activité catalytique, tandis que l'électrolyte (YSZ) assure le maintien mécanique de l'électrode et la conduction des ions O²⁻.

Bien que ce cermet présente des performances satisfaisantes même dans le cas d'une diminution de la température de fonctionnement, il reste quelques limitations :

- Lors d'opérations prolongées, le nickel métallique a tendance à coalescer. Ce phénomène entraine une diminution progressive du nombre de points triples et une perte de percolation qui augmente les contributions résistives [41], [42]. Bien que des recherches aient été effectuées sur les méthodes de préparation du cermet pour mieux contrôler sa microstructure : assurer la meilleure percolation possible des grains du Ni tout en limitant leurs coalescence/frittage en fonctionnement, la proportion de Ni nécessaire à la conduction électronique de l'électrode reste trop importante pour éliminer totalement ce phénomène.
- Le cermet est très sensible au cycle redox. En effet, l'oxydation du Ni en NiO s'effectue avec un important changement de volume qui entraîne des contraintes mécaniques importantes dans l'électrode et peut conduire à l'éclatement de la microstructure [43].

- En fonctionnement électrolyseur, les fortes pressions partielles d'eau, p(H₂O), favorisent la diffusion du Ni et la coalescence est accélérée. Par ailleurs, le Ni peut s'oxyder en surface formant une couche moins active catalytiquement qui diminue les performances globales. Peu de données de vieillissement en mode électrolyseur sont actuellement disponibles [44].
- ➤ En fonctionnement pile avec des combustibles carbonés, le nickel catalyse la réaction de craquage des hydrocarbures : CH₄ → C + 2H₂. Le mécanisme implique la chimisorption du carbone à la surface du Ni, sa dissolution dans le métal et sa précipitation à partir d'une facette du Ni, sous forme graphite lorsque le nickel devient sursaturé en carbone. Le dépôt de carbone obstrue progressivement la porosité et conduit généralement à l'éclatement de l'électrode. D'autre part, le nickel subit un empoisonnement au soufre contenu notamment sous forme de mercaptan dans le gaz naturel, ce qui entraîne une diminution des performances au cours du temps [45].

c Nouveaux matériaux

Dans ce contexte, de nombreuses études ont été menées pour remplacer le cermet Ni/YSZ par des matériaux plus performants [40], [46], [47], [48], [49].

Cermets au cuivre

Une des voies de recherche s'est intéressée au développement de **nouveaux cermets** moins sensibles au dépôt de carbone. Des cermets Cu-YSZ ont ainsi été testés, mais, l'activité catalytique de Cu, très faible par rapport à celle de Ni, conduit à de moins bonnes performances électrochimiques. Par ailleurs, le cuivre possède un point de fusion relativement faible (1080°C) et son utilisation dans les piles SOFC est limitée par les hautes températures requises dans la plupart des procédés de fabrication. Pour améliorer la stabilité et l'activité catalytique des électrodes à base de cuivre, des alliages bimétalliques (Cu-Co, Cu-Ni) ont aussi été envisagés. Une autre approche a consisté à utiliser un métal relativement inerte comme le cuivre pour la conductivité électronique et un oxyde métallique pour apporter l'activité catalytique et la conductivité ionique. Les cermets Cu-CeO₂-YSZ ou Cu-YZT (Titania doped Yttria Zirconia) en sont deux exemples.

> MIEC

Comme dans le cas des électrodes à oxygène, l'utilisation de matériaux conducteurs mixtes pour étendre les zones électrochimiquement actives, constitue une importante voie de recherche.

Des composés de **structure fluorite** ont ainsi été proposés. Comme cela a été vu précédemment, la cérine, bon conducteur ionique, présente une contribution électronique non négligeable liée à la réduction de Ce⁴⁺ en Ce³⁺. Son activité catalytique vis-à-vis de CH₄ et sa grande résistance au dépôt de carbone semble liée à la formation de lacunes d'oxygène et à leur migration associée à la transition réversible CeO₂-Ce₂O₃. Cependant, l'étape limitante reste la faible adsorption du méthane à la surface de la cérine substituée [50], [51], [52].

Les oxydes monophasés conducteurs mixtes les plus prometteurs sont principalement de **structure pérovskite ABO**₃ ou dérivés de cette structure.

Les **chromites** (La,Sr)CrO₃, déjà utilisés comme interconnecteurs dans les SOFC, présentent une bonne stabilité sous atmosphères oxydante et réductrice et sont donc de bons candidats pour une utilisation comme électrode à hydrogène. Leur conductivité de type p liée au couple Cr^{4+}/Cr^{3+} est élevée sous air (59,1 S.cm⁻¹ pour La_{0,75}Sr_{0,25}CrO₃ à 800°C), mais diminue sous atmosphère réductrice (7,07 S.cm⁻¹ sous N₂/H₂(10%) pour La_{0,75}Sr_{0,25}CrO₃ à 800°C) [53]. Bien qu'ils ne présentent pas de dépôt de carbone en fonctionnement sous méthane, leur manque d'activité catalytique conduit cependant à des résistances de polarisation trop élevées pour un fonctionnement SOFC efficace. Pour mieux répondre aux spécifications d'une électrode à hydrogène, des substitutions en site B par Cu, Co, Mg, Mn, Fe, Ni et V ont été tentées. Le meilleur compromis en termes de stabilité et performances a été obtenu pour La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO₃ [53b]. Les calculs de stabilité thermodynamique de Sfeir ont effectivement montré que cette substitution était la plus favorable dans les conditions de fonctionnement sévères d'une anode SOFC [54]. Cependant, ce composé présente une faible conductivité électronique sous atmosphère réductrice avec 0.22 S.cm⁻¹ sous N₂/H₂(10%) à 800°C) [53] et n'est pas stable vis-à-vis des impuretés de soufre [55].

Les **titanates** basés sur SrTiO₃ constituent également une piste largement explorée. L'intérêt porté à ces matériaux provient de leur haute conductivité électrique sous atmosphère réductrice. En effet, contrairement au chrome, le Ti présente une valence mixte sous atmosphère réductrice Ti⁴⁺/Ti³⁺. De plus, ces composés sont très stables vis-à-vis de cycles redox avec un changement de volume moins important que les chromites ou d'autres pérovskites. Comme pour les composés à base de chrome, diverses substitutions ont été testées pour améliorer les propriétés de conduction ionique et les propriétés catalytiques (La, Y en site A et Ni, Mn, Fe, Co en site B). Les matériaux développés dans cette thèse entrent dans cette famille de composés. Un état de l'art plus détaillé est donné au chapitre 2 notamment pour discuter l'effet des différentes substitutions sur la stabilité et les propriétés de conduction.

Les pérovskites doubles basées sur $Sr_2Mo_2O_6$ ont été substituées en site B par Co, Ni, Mg, Mn, Fe ou V pour stabiliser la structure pérovskite sous atmosphère réductrice. La valence mixte Mo^{5+}/Mo^{6+} confère de bonnes propriétés de conduction mixte. Leur réactivité avec la plupart des électrolytes nécessitent l'utilisation de couches interfaciales. Les premiers tests en cellule complète effectués donnent de très bons résultats avec une puissance maximum de respectivement 840 mW.cm⁻² sous H₂ et 340 mW.cm⁻² sous CH₄ à 800°C pour Sr₂MgMoO₆₋₈ (avec LSGM comme électrolyte et SFC comme cathode) [56].

D'autres familles de composés ont également été étudiées : des **bronzes de tungstène** $A_2BM_5O_{15}$ (A,B = Ba, Na, et M=Nb,Ta,Mo,W...) et des **pyrochlores** $A_2B_2O_7$ (tels Gd₂TiO₇ ou Pr₂Zr₂O₇).

Composite

Globalement, même si les performances obtenues pour ces MIEC sont prometteuses avec des résistances de polarisation qui s'approchent de celles des cermets, les MIEC développés jusqu'à maintenant présentent un certain nombre de limitations.

Souvent faiblement conducteurs électroniques, ils présentent un niveau de conductivité ionique encore plus faible, inférieur à celui des matériaux d'électrolyte. De nombreuses études rapportent ainsi que l'introduction d'oxydes conducteurs ioniques tels YSZ, YDC ou GDC (Yttria Doped Ceria ou Gadolinia Doped Ceria en langue anglaise) permet d'améliorer les performances d'électrode à base de MIEC. Tao *et al.* ont ainsi rapporté pour des composites La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃/YSZ des performances comparables au cermet Ni/YSZ [57]. L'électrode est alors constituée de plusieurs couches de composites YSZ/LSCM pour obtenir un gradient de concentration [57], [58], [59].

Cermets nanostructurés

L'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation électrochimique du méthane ou même de l'hydrogène reste faible comparée à celle d'un cermet classique [60]. Dans les électrodes à base de CeO₂, il a pu être montré que l'ajout d'espèce active tels Pt, Pd, Ru, Ir ou Ni améliorait les performances [61]. De la même façon, plusieurs études ont montré que l'ajout de ces espèces actives au MIEC de structure pérovskite améliorait les performances [62], [63] [64], [65], [66], [67], [68]. La Figure 9, issue des travaux de Yoo *et al.*, illustre bien le gain en

termes de performances pour une anode basée sur $La_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$ (LST) lors de l'ajout de GDC et de Ni [69].

B.D. Madsen *et al.* ont également montré que l'ajout de 5%m de NiO multipliait par cinq la densité de puissance d'électrode composite $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,98}V_{0,02}O_3/GDC$ [70], [71]. Pour ces électrodes, les métaux actifs sont introduits en trop faible quantité pour qu'il y ait percolation et donc un effet sur la conduction électronique de l'électrode. Les cermets obtenus sont nanostructurés, les particules métalliques agissant seulement sur l'électro-catalyse des réactions.



Figure 9 : spectres d'impédance électrochimique de cellules symétriques [69]

Généralement, ces espèces actives sont ajoutées par imprégnation de l'électrode pré-frittée par une solution de sels métalliques. Après séchage, la cellule doit habituellement subir un recuit à une température comprise entre 200-1200°C pour obtenir l'oxyde correspondant. La réduction *in situ* permet ensuite d'obtenir les cermets nanostructurés [40].

Les méthodes d'imprégnation en voie liquide sont largement utilisées à l'échelle industrielle pour la préparation de catalyseurs supportés. Cependant, bien qu'elles puissent être facilement intégrées aux procédés de fabrication des composants SOFC, elles ajoutent des étapes de mise en forme et de frittage. En particulier, si l'on souhaite avoir une teneur importante de particules actives, les étapes imprégnation/recuit doivent être répétées plusieurs fois, ce qui finalement augmente les coûts de production. Par ailleurs, il est difficile de contrôler la dispersion et la répartition des éléments actifs qui vont dépendre du support (porosité et morphologie des grains). Ainsi, dans le cas d'anodes supports, il a pu être montré que l'imprégnation n'était pas homogène en épaisseur et que peu de particules métalliques se trouvaient à proximité de l'interface électrode/électrolyte [61]. De plus, ces particules métalliques ne présentent pas toujours une adhésion suffisante avec le substrat et peuvent se désolidariser, par exemple, sous l'effet du flux de gaz. Enfin, la question de la stabilité à long terme de ces électrodes est posée. En effet, les particules imprégnées sont très fines (100-300nm), or, la minimisation de l'énergie de surface favorise le frittage et la croissance des grains [72].

En alternative à ces méthode d'imprégnation, les recherches dans le domaine des catalyseurs supportés ont conduit à la mise au point d'un nouveau procédé pour obtenir ces cermets nanostructurés : l'exsolution. Ce procédé, développé pour des applications purement catalytiques, a été tout naturellement adapté à la préparation d'électrodes à hydrogène. Le paragraphe suivant dresse un état de l'art pour ces deux applications.

IV Nouveaux cermets obtenus par exsolution

Le développement du procédé d'exsolution s'est inscrit initialement dans la recherche de catalyseurs pour les réactions d'oxydation partielle (CH_4 + $\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$) et de reformage du méthane (vaporeformage $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ ou reformage à sec $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$). Pour toutes ces réactions, la problématique est de développer un catalyseur (*i.e.* des particules actives dispersées sur un support) présentant une grande activité catalytique, une grande stabilité dans le temps pour éviter le frittage des particules et la diminution de la surface active et une bonne sélectivité pour éviter les réactions secondaires. Un des mécanismes de désactivation des catalyseurs est en effet lié à la formation de coke issu des réactions secondaires suivantes :

- (13) $CH_4 \rightarrow C(s) + 2H_2$, craquage du méthane
- (14) $2CO \rightarrow C(s) + CO_2$, réaction de Boudouard

Le carbone formé bouche la porosité, empêche l'accès des réactifs, encapsule les particules actives, voire détruit totalement le support de catalyse [73].

Ces problématiques sont les mêmes que dans le cas de SOFC fonctionnant sous méthane.

IV.1 Préparation de catalyseurs

Les oxydes de structure pérovskite ABO₃ sont utilisés depuis de nombreuses années dans le domaine de la catalyse. La grande variété de substitutions possibles en site A et/ou B permet effectivement d'obtenir des propriétés très différentes et en font un catalyseur incontournable pour de nombreuses réactions [74]. La structure pérovskite sert également de précurseur à un grand nombre de catalyseurs supportés. En effet, après un traitement réducteur sous atmosphère contrôlée, il est possible de modifier le degré d'oxydation du métal

de transition en site B, jusqu'à l'état métallique : c'est l'exsolution aussi appelée méthode SPC (Solid Phase Cristallisation en langue anglaise) [75].

Slagtern *et al.* ont ainsi utilisé LaRhO₃, LaFeO₃, LaNiO₃ et La₂NiO₄ pour le reformage du méthane IIs ont montré que pendant la réaction, la pérovskite se décomposait progressivement, conduisant à la formation de particules métalliques très dispersées sur l'oxyde La₂O₃, entrainant une grande activité et une grande résistance vis-à-vis du cokage **[76]**. Ils ont par ailleurs conclu que l'introduction d'un autre métal en site B pourrait être bénéfique pour stabiliser le système catalytique et limiter la croissance des particules de Ni. La présence d'un cation moins réductible Ti ou Fe permet en effet de stabiliser la structure pérovskite qui se décompose ainsi à plus haute température sous atmosphère réductrice conduisant à des particules de Ni plus petites et moins sensibles à la formation de coke. Plusieurs pérovskites plurimétalliques ont été étudiées Ca_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Ni_yO₃ [77], [78], [79], [80], La_{1-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO₃ [81] BaTi_{1-y}Ni_yO₃ [75]. Pour LaNi_{1-y}Fe_yO₃ [82], il a pu être montré que seul le Ni était réduit sans détruire la pérovskite LaFeO₃. Ce système permet le contrôle de la migration réversible du Ni du cœur jusqu'à la surface, une réoxydation sous air permettant de régénérer la structure pérovskite et donc le catalyseur.

Hayakawa *et al.* ont comparé les catalyseurs traditionnel Ni/Al₂O₃ aux catalyseurs préparés par exsolution et par imprégnation d'oxyde de structure pérovskite. Ils ont montré que les catalyseurs préparés par exsolution sont les plus actifs et les plus résistants vis-à vis du cokage [78]. Shiozaki *et al.* ont également établi que le nickel présentait alors une meilleure affinité avec les sites B de la pérovskite qu'avec des supports plus traditionnels (Al₂O₃ ou TiO₂), ce qui entraînait une meilleure dispersion et une plus faible tendance au frittage du métal [83].

La plus grande résistance au cokage peut être attribuée au fait que les particules de Ni des catalyseurs obtenus par SPC sont plus petites. Ces observations ont été confirmées par d'autres expériences et des simulations qui ont montré que sous une taille critique la réaction de craquage ne se produisait pas [84].

Les nombreuses études réalisées sur ces catalyseurs basés sur des précurseurs de structure pérovskite ont montré que la taille nanométrique des particules n'était pas la seule responsable de la diminution de sensibilité vis-à-vis du cokage. La grande mobilité de l'oxygène dans ces catalyseurs permet également d'éliminer le carbone déposé selon la réaction suivante :

(15)
$$C+O_0 \rightarrow CO$$

Par ailleurs, il est connu que l'ajout d'un oxyde alcalino-terreux tel que MgO ou CaO diminue le dépôt de carbone [85]. La basicité importante de ces oxydes permet en effet d'augmenter la quantité de CO₂ adsorbée à la surface ce qui déplace la réaction de Boudouard ((14)) vers la formation de CO [86]. Pour les pérovskites, la présence de Ba ou La en site A semble avoir le même effet. Ainsi, plusieurs groupes ayant travaillé sur des catalyseurs dérivés des composés de structure pérovskite de type LaNiO₃ ou de structure Ruddlesden Popper de type La₂NiO₄ ont attribué la grande résistance au carbone à un effet synergique des sites du Ni et du La : les espèces carbonées formées sur le Ni peuvent être oxydées par l'oxygène apporté par La₂O₂CO₃ [86], [87], [88], [89], [90], [91].

Takehira explique que la force motrice pour la migration du Ni hors du réseau pérovskite peut être partiellement due à l'équilibre thermodynamique dans la structure. Le nombre de lacunes d'oxygène δ de SrTi_{1-x}Ni_xO_{3- δ} préparé sous air augmente sous atmosphère réductrice. Cette augmentation peut être accompagnée par la réduction des cations de la structure. La réduction de Ni²⁺ (ou même Ni³⁺) apparaît plus facile que celle de Ti⁴⁺, si l'on compare la stabilité thermodynamique des oxydes binaires NiO et TiO₂. Ni⁰ formé ne peut plus rester dans le réseau oxyde, il migre vers la surface et cristallise sous forme de nanoparticules. Ce mécanisme est illustré par la Figure 10. La solution solide du métal actif et de l'oxyde formé en état intermédiaire permet d'obtenir une grande dispersion [80].



Figure 10 : mécanisme de la cristallisation du Ni à partir d'un précurseur de structure pérovskite [80].

IV.2 Préparation d'électrodes à hydrogène

L'espoir d'un meilleur contrôle de l'activité catalytique et la facilité de préparation ont conduit à adapter le procédé d'exsolution aux matériaux d'électrode SOFC ou SOEC. Dans ce cas, la réduction de la pérovskite n'est que partielle. Les nanoparticules métalliques précipitent à la surface de l'oxyde qui conserve sa structure pérovskite et donc ses propriétés de conduction électronique et ionique. Plusieurs études ont récemment été menées et ont validé ce procédé d'exsolution pour la préparation d'électrodes à hydrogène basées sur les chromites de La et Sr.

Madsen *et al.* ont ainsi proposé La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-y}X_yO_{3-δ} avec (X=Ni, Ru) comme anode SOFC présentant l'exsolution [92] [93] [94]. Au cours du test, les performances d'une cellule LSCF-GDC/LSGM/LSCrX-GDC s'améliorent. La densité de puissance maximum augmente ainsi de 125mW/cm² à 300mW/cm² en 100h pour LSCRu. Cette augmentation est liée à la diminution de la résistance de polarisation de 1,5 Ω .cm² à 0,4 Ω .cm² (Figure 11) et est attribuée à la formation de nanoparticules de Ru ou de Ni à la surface du chromite de lanthane au cours du fonctionnement sous gaz réducteur. Cependant, alors que les particules de Ru restent inférieures à 5 nm (Figure 12), celles de Ni ont tendance à croître et atteignent 50 nm après plus de 300h de fonctionnement. Cette disparité de comportement n'est pas encore totalement comprise, mais peut être corrélée à la différence de température de fusion entre les deux métaux (T_f(Ru)=2334°C) et T_f(Ni)=1455°C) et à la différence de vitesse de diffusion des atomes en surface.



Figure 11 : Spectre d'impédance électrochimique à l'OCV d'une cellule LSCF/GDC//LSGM//LSCRu/GDC à 750°C sous H₂ après exposition sous H₂ humide pour un temps croissant. Les chiffres x indiqués correspondent aux fréquences 10^x Hz [94].



Figure 12 : micrographie MET haute résolution de la surface des particules de LSCrRu réduites à 800°C sous H₂ humide : (a) 1h et (b) 311h [94] [95].

Comparée à des cellules avec une anode basée sur LSCr, l'utilisation des matériaux dits « à exsolution » permet d'atteindre de plus fortes densités de puissance, ce qui valide l'effet électro-catalytique des nanoparticules de Ru et de Ni. La substitution au Ru donnant les meilleures performances, une étude plus approfondie a été menée et s'est intéressée à l'influence de la température de précipitation et de la quantité de Ru en site B sur la nucléation du métal en surface de l'oxyde. Par analyse des images obtenues par microscopie électronique en transmission, Kobsiriphat *et al.* ont estimé les concentrations de Ru en surface des grains d'oxyde et corrélé ces résultats aux performances électrochimiques de cellules LSCF-GDC//LSGM//LSCrRu-GDC [93]. Leurs différentes observations leur ont permis de proposer un mécanisme pour l'exsolution du Ru. Ainsi, la précipitation du métal serait due à la diminution de l'énergie libre associée à la réduction du Ru dans la phase pérovskite. La phase métallique germant à la surface des grains de chromite, formerait des nanoparticules en raison de la faible mouillabilité du Ru sur l'oxyde. Deux hypothèses ont été posées pour expliquer la faible croissance des particules de Ru au cours du temps :

- La croissance des grains serait dominée par la cinétique. La diffusion du Ru du cœur vers la surface limiterait la croissance des nanoparticules de Ru. Basé sur cette idée, le coefficient de diffusion du Ru estimé (10⁻²¹ m².s⁻¹) est en accord avec les valeurs de la littérature sur la diffusion cationique dans les chromites.
- La stabilité thermodynamique de La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-y}Ru_yO_{3-δ} limiterait l'apport de Ru. En effet, le départ de trop de métal peut être thermodynamiquement défavorable car cela conduirait à une pérovskite trop sous-stoechiométrique. Aucune phase secondaire La₂O₃ ou SrO n'a d'ailleurs été détectée par DRX ou MET.

Pour promouvoir l'activité catalytique de $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$ par l'exsolution, Jardiel *et al.* ont réalisé des substitutions partielle de Cr ou de Mn par Ni. L'influence du taux

de Ni sur la stabilité et la conductivité des composés LSCMNi a notamment été évaluée sous atmosphère réductrice à 800°C. Des observations MET ont mis en évidence l'exsolution du Ni après réduction sous hydrogène [96]. Plus récemment, Bossche *et al.* ont synthétisé les composés $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,4}X_{0,1}O_{3-\delta}$ (LSCMX avec X= Co, Fe, Mn, Ni, V). L'étude de leur stabilité a révélé qu'une phase de type Ruddlesden-Popper apparaissait au-dessus de 750°C sous N₂ /CH₄(20%) [95].

Dans ces deux études, l'activité catalytique et la sélectivité envers l'oxydation totale du méthane ont été évaluées par une technique de pulse qui permet de se rapprocher des conditions de fonctionnement d'une anode SOFC. En effet, dans ce cas, la seule source d'oxygène pour oxyder le méthane est l'ion O^{2-} du réseau de la pérovskite [60]. Les réactions qui peuvent se produire sont les suivantes :

- (16) L'oxydation totale : $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8e$ -
- (17) L'oxydation partielle : $CH_4 + 3O^{2-} \rightarrow CO + 2H_2O + 6e$ -(18) Le craquage : $CH_4 + 2O^{2-} \rightarrow C + 2H_2O + 4e$ -

Le reformage du méthane par les produits de réactions H₂O et CO₂ peut également avoir lieu.

Ces expériences ont montré que LSCMNi possédait une plus grande sélectivité envers l'oxydation totale du méthane que LSCM. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que pour LSCMNi, deux cations (Ni²⁺ et Mn⁴⁺) peuvent se réduire pour fournir des ions O²⁻, migrant vers la surface [96]. Pour les composés LSCMX, la substitution par Co et Ni augmente la vitesse de réaction avec CH₄, mais seulement après la réduction de Co et Ni et l'exsolution des nanoparticules métalliques qui se produisent au-dessus de 650°C. La substitution par le fer n'améliore pas les propriétés catalytiques [95].

Tous ces essais ont montré que l'exsolution permettait l'amélioration des propriétés électrocatalytiques de chromites substitués et ont validé leur utilisation en tant qu'électrode à hydrogène.

V Cellule symétrique

V.1 Principe

Comme cela a été exposé, le développement des matériaux de cœur de cellule est un enjeu scientifique et technique majeur. Cependant, la cellule optimale résulte d'un compromis entre propriétés intrinsèques des électrodes et compatibilité chimique et thermomécanique de l'ensemble. La réduction du nombre de composants de cellule simplifierait grandement la production de cellules robustes, fiables et moins coûteuses. Bastidas et al. ont proposé récemment un nouveau concept de SOFC allant dans ce sens : les cellules symétriques [97]. Dans cette configuration, les deux électrodes sont réalisées avec le même matériau ; il n'y a qu'un type d'interface électrode / électrolyte et par conséquent qu'une réactivité et deux coefficients de dilatation thermique à gérer. Par ailleurs, la cellule peut être assemblée en effectuant un seul traitement thermique (co-frittage) et, en supprimant une étape, des économies d'énergie sont attendues au niveau du procédé. De plus, les électrodes de cellules symétriques doivent être stables à la fois en atmosphère oxydante et réductrice. Elles devraient donc être moins sensibles aux cycles redox inhérents au fonctionnement. Par ailleurs, pour une SOFC alimentée avec des hydrocarbures, l'inversion des flux de gaz serait sans dommage pour la cellule et permettrait d'éliminer l'empoisonnement du catalyseur au soufre et les éventuels dépôts de carbone. Enfin, cette configuration pourrait permettre la réalisation de cellules réversibles fonctionnant à la fois en mode pile et électrolyseur, ce qui serait particulièrement pertinent en combinaison avec des sources d'électricité intermittentes [97], [98].

En plus de sa compatibilité chimique et thermomécanique avec l'électrolyte, un matériau d'électrode de cellule symétrique doit présenter une bonne conductivité mixte et une bonne stabilité chimique et thermique aussi bien en milieu oxydant que réducteur et/ou humide, c'est-à-dire sur une large gamme de pressions partielles d'oxygène. De plus, le matériau doit être actif d'un point de vue électro-catalytique pour les deux demi-réactions électrochimiques mises en jeu dans la pile ou l'électrolyseur.

V.2 Etat de l'art des électrodes de cellules symétriques

Les électrodes de cellules symétriques doivent être stables sous atmosphère fortement réductrice ($pO_2 < 10^{-21}$ atm). Les matériaux proposés sont donc principalement des composés déjà étudiés comme électrode à hydrogène [99]. Leurs conductivités sous air et sous atmosphère réductrice sont données dans le Tableau 2.

Composó		Conductivité à	Références	
Compose	Sous air	Sous H ₂		
$La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$	LSCM	28,8	0,22 (10%)	[53]
La _{0,7} Ca _{0,3} CrO ₃	LCC	50,1	1,6 (10%)	[53]
$Pr_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,2}Mn_{0,8}O_{3-\delta}$	PCCM	30	1 (5%)	[100]
$La_{0,8}Sr_{0,2}Sc_{0,8}Mn_{0,2}O_{3-\delta}$	LSSM	~34	~3,4 (5%)	[101] [102]
$La_4Sr_8Ti_6Fe_6O_{38-\delta}$	LSTF60	~2	~0,1 (5%)	[103]
$La_{0,4}Sr_{0,6}Ti_{0,4}Mn_{0,4}O_{3-\delta}$	LSTM	~11	~2 (4%)	[58]
$Sr_2Fe_{1,5}Mo_{0,5}O_{6-\delta}$	SFM	550	310 (100%)	[104]

Tableau 2 : conductivité des matériaux proposés comme électrode de cellule symétrique (les pourcentages correspondent à la dilution de H₂ pour les mesures sous atmosphère réductrice).

Sous air, ces composés présentent des valences mixtes (Mn^{4+}/Mn^{3+} , Cr^{4+}/Cr^{3+} ou Fe⁴⁺/Fe³⁺) qui leur confèrent de bonnes propriétés de conduction (conduction de type p). Le passage sous atmosphère réductrice entraîne la formation de lacunes d'oxygène et la réduction des cations (Mn^{4+} , Cr^{4+} et Fe⁴⁺) diminuant ainsi le nombre de porteurs de charges Les conductivités sous atmosphère réductrice sont donc systématiquement plus faibles. A noter que pour les titanates, une réduction partielle du Ti⁴⁺ en Ti³⁺ peut se produire et fournir une conductivité de type *n*. La double pérovskite $Sr_2Fe_{1,5}Mo_{0,5}O_{6-\delta}$ présente quant à elle une grande conductivité quelle que soit l'atmosphère grâce à l'équilibre Fe³⁺ +Mo⁵⁺ \leftrightarrow Fe²⁺ + Mo⁶⁺ [105].

L'optimisation des performances électrochimiques de ces composés a souvent conduit à l'introduction d'oxydes conducteurs ioniques pour augmenter la part de conduction ionique (YSZ, CeO₂, CGO). Les oxydes de cérium ont aussi pour effet d'améliorer l'activité catalytique notamment en fonctionnement sous méthane. Des composites YSZ/CeO₂ ont également été testés comme électrode de cellule symétrique. Pour tous ces composés, les résistances de polarisations des électrodes ont été mesurées sous air et sous atmosphère réductrice. Systématiquement, les résistances de polarisations mesurées sous altre sous atmosphère réductrice et le manque d'activité catalytique envers l'oxydation électrochimique du combustible expliquent ces résultats. La stabilité redox des électrodes à base de LSCM, SFM et LSSM a été étudiée en effectuant plusieurs cycles air/hydrogène ou air/méthane. Pour ces trois composés, les résistances de polarisation restent stables.

Le Tableau 3 rassemble les densités de puissance maximum (P_{max}) obtenues pour les cellules symétriques en fonctionnement SOFC.

Callula		P_{max} (mW.cm ⁻²)		Ráfáranca	
Cenule	H_2	CH_4	I(C)	Reference	
Pt-(YSZ-CeO ₂)/YSZ/(YSZ-CeO ₂)-Pt	140	40	950°C	[106]	
Pt-(LSCM-YSZ)/YSZ/(LSCM-YSZ)-Pt	550	350	950°C	[98]	
Pt-(LSCM-YSZ-CGO)/YSZ/(LSCM-YSZ-CGO)-Pt	400	120	950°C	[107]	
Pt-(LSTF-YSZ-CeO ₂)/YSZ/ (LSTF-YSZ-CeO ₂)-Pt	100	40	950°C	[103]	
Pt-PCCM/YSZ/PCCM-Pt	250	160	950°C	[100]	
Au-(LSCM-YSZ)/YSZ/(LSCM-YSZ)-Au	300	230	900°C	[97]	
SFM/LSGM/SFM-Au	835	230	900°C	[104]	
Ag-(GDC-LCC)/LSGM/(GDC-LCC)-Ag	638	491*	900°C	[108]	
Ag-LSSM/ScSZ/LSSM-Au	310	110	850°C	[102]	

Tableau 3 : densités de puissance maximum obtenues pour les cellules symétriques en fonctionnement SOFC sous hydrogène ou méthane à l'anode et sous air ou oxygène à la cathode. Pt, Au et Ag correspondent aux couches collectrices. (*valeur obtenue sous gaz de ville).

Les meilleures performances sont obtenues pour la cellule symétrique basée sur SFM, probablement parce que ce composé présente les meilleures conductivités dans les deux atmosphères. Bien que les performances restent globalement inférieures à celles de cellules classiques (800mW.cm⁻² à 800°C pour une cellule commerciale de HT ceramix LSF/YSZ/Ni-YSZ par exemple), ces tests ont permis de valider le concept de cellules symétriques.

De plus, Bastidas *et al.* ont testé les cellules symétrique à base de LSCM dans les deux modes de fonctionnement. Les ASR mesurées en mode SOFC et SOEC sont très proches avec respectivement 0,78 et 0,84 Ω .cm². Ces résultats sont prometteurs pour une utilisation réversible des cellules symétriques.

Le projet ANR EVERESTE a, par ailleurs, cherché à valider l'intérêt de cette configuration en fonctionnement EHT en travaillant sur LSCM comme matériau de référence. Une étude technico-économique a évalué le gain de la configuration symétrique comparé à une cellule classique sur le coût global d'un électrolyseur. L'objectif principal du projet était avant tout de développer et d'optimiser des matériaux d'électrode de cellule symétrique innovants. Deux voies d'études ont été envisagées :

Le premier axe consistait à développer des matériaux d'électrode présentant un fonctionnement dual tel que l'ont proposé Bastidas *et al.* [97]. Les matériaux sont de structure pérovskite basés sur la famille (La,Sr)(Ti,Mn)O₃ proposés par Fu *et al.* comme anode SOFC [58]. Des tests électrochimiques ont montré que les performances sous atmosphère réductrice restaient limitantes, mais la caractérisation de cycle redox par analyse DRX en température et sous atmosphère a révélé une bonne stabilité ainsi qu'une faible expansion volumique ΔV/V<2% [109].</p>

Dans une deuxième voie d'étude, des matériaux « à exsolution » ont été proposés comme électrode de cellule symétrique. C'est le cas des composés LSCMNi présentés au paragraphe IV.2 dont les performances électrochimiques ont été caractérisées sous air et sous Ar/H₂(2%) [110].

Les travaux présentés dans ce manuscrit correspondent à cette deuxième voie d'étude et ont été intégré en partie à ce projet ANR.

VI Conclusion

L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température est une méthode de production d'hydrogène à haut rendement. Un fonctionnement à haute température permet en effet de réduire la demande en énergie électrique et augmente ainsi le rendement du cycle thermique. L'énergie nucléaire, les énergies renouvelables et la chaleur résiduelle de procédés industriels à haute température peuvent être utilisées pour fournir la chaleur et l'électricité nécessaires à l'électrolyse. Les électrolyseurs à oxyde solide permettent donc des économies significatives par rapport aux électrolyseurs basse température. Par ailleurs, les systèmes haute température peuvent promouvoir l'activité catalytique des électrodes et ainsi diminuer les surtensions. Le procédé EHT est donc avantageux d'un point de vue cinétique et thermodynamique.

La technologie SOEC connaît depuis quelques années un regain d'intérêt du fait de la hausse des prix des hydrocarbures, mais également grâce aux progrès techniques réalisés dans le domaine parent des piles à combustible SOFC. Cependant, pour rendre ces deux technologies compétitives, l'effort de recherche se concentre notamment sur les matériaux du cœur de cellule : l'électrode à O_2 , l'électrolyte et l'électrode à H_2 .

La configuration en cellule symétrique a été proposée récemment et permettrait un certain nombre de simplifications. Les premières études ont révélés que les performances sous atmosphère réductrice sont limitantes à cause de la conductivité plus faible et du manque d'activité catalytique des électrodes. L'utilisation de matériaux à exsolution permettrait de pallier ce manque d'activité catalytique. Ainsi, l'objectif de ces travaux de thèse était de développer de nouveaux matériaux d'électrode de cellule symétrique « à exsolution ».

Monophasé sous air, ces matériaux devraient posséder de bonnes performances en tant qu'électrode à oxygène, puisqu'ils intègrent dans leur structure un élément de transition dans son état oxydé, idéalement une valence mixte (Mn^{+III}/Mn^{+IV} ou Ni^{+II}/Ni^{+III}). Sous atmosphère réductrice, c'est-à-dire du côté électrode à hydrogène, le nickel devrait passer à l'état métallique. L'exsolution du métal de transition en surface des grains de l'oxyde permettrait

d'obtenir de bonnes performances pour la réaction concernée, du fait de la faible taille des particules métalliques. En fonctionnement, la cellule ne sera donc pas vraiment symétrique. En effet, il y aura côté oxygène un oxyde de structure pérovskite et côté hydrogène un cermet dérivant de l'oxyde par exsolution du nickel métallique. Toutefois, la réduction de l'électrode à hydrogène n'intervient qu'en dernier lieu et les étapes de mises en forme sont simplifiées du fait de la symétrie de la cellule jusque-là.

Les matériaux proposés pour l'exsolution et les cellules symétriques développés sur la base des recherches sur les matériaux d'anode SOFC sont principalement des chromites de structures pérovskite. Or, les titanates constituent une autre piste largement explorée. Ces travaux de thèse se sont donc intéressés à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux titanates comme électrode à O_2 et électrode à H_2 . Le chapitre suivant revient ainsi sur l'état de l'art des titanates proposés comme anode SOFC et décrit la synthèse des familles de composés choisies.

VII Références bibliographiques

- [1] "Key Word Energy Statistics," International Energy Agency, 2010.
- [2] "Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report," Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.
- [3] "Energy Technology Perspectives 2008 Scenarios and strategies to 2050," International Energy Agency, 2008.
- [4] J.-M. Chevalier, *Les nouveaux défis de l'énergie Climat, économie, géopolitique*, Economica, Ed., 2009.
- [5] [Online]. <u>http://www.hychain.org/</u>
- [6] "Memento de l'hydrogène," Association Française de l'Hydrogène, 2008.
- [7] (2009) site Web US Departement of Energy Energy Efficiency and Renewable Energy.
 [Online].

https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_tech_roadmap.pdf

- [8] G. Goupil, "Elaboration et caractérisation de matériaux d'anode à conduction mixte protonique/électronique pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température ," Grenoble, Thèse de doctorat 2011.
- [9] E. Mahé D. Devilliers, "Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques. Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels," *L'actualité chimique*, vol. 260, pp. 31-40, Janvier 2003.
- [10] E. Erdle, W. Dönitz, R. Schamm, et A. Koch, "Reversibility and polarization behaviour of high temperature solid oxide electrochemical cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 17, pp. 817-819, 1992.
- [11] O. A. Marina *et al.*, "Electrode Performance in Reversible Solid Oxide Fuel Cells," J. *Electrochem. Soc.*, vol. 154, pp. B452--B459, 2007.
- [12] N. Minh, B. Ramamurthi, J.Ruud, J.K. Hong, P. Riley, D. Weng J. Guan, "High Performance Flexible Reversible Solid Oxide Fuel Cell," US Department of Energy,

2006.

- [13] A. V. Virkar, "Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 9527-9543, 2010.
- [14] K. C. Wincewicz et J. S. Cooper, "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives," *Journal of Power Sources*, vol. 140, pp. 280-296, 2005.
- [15] M. Ni, M. K. H. Leung, et D. Y.C. Leung, "Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 2337-2354, 2008.
- [16] E. Tsipis et V. Kharton, "Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, pp. 1039-1060, 2008.
- [17] E. Tsipis et V. Kharton, "Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 1007-1040, 2011.
- [18] F. Tietz, A. Mai, et D. Stöver, "From powder properties to fuel cell performance A holistic approach for SOFC cathode development," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1509-1515, 2008.
- [19] F. Tietz, "Thermal Expansion of SOFC Materials," *Ionics*, vol. 5, pp. 129-139, 1999.
- [20] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, et N. Imanishai, "Electrical conductivity of the ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln=lanthanides) system," *Solid State Ionics*, vol. 121, pp. 133-139, 1999.
- [21] V Jayaraman *et al.*, "Characterization of perovskite systems derived from Ba₂In₂O₅ Part I: the oxygen-deficient Ba₂In_{2(1-x)}Ti_{2x}O₅ compounds," *Solid State Ionics*, vol. 170, pp. 17-24, 2004.
- [22] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, et A. Atkinson, "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 135-149, 2004.
- [23] K. Eguchi, T. Hatagishi, et H. Arai, "Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia- or ceria-based electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, pp. 1245-1249, 1996.
- [24] T. Ishihara et T. Kannou, "Intermediate temperature steam electrolysis using LaGaO₃-based electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 192, pp. 642-644, 2011.
- [25] S. Elangovan, J. J. Hartvigsen, et L. J. Frost, "Intermediate Temperature Reversible Fuel Cells," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 4, pp. 109-118, 2007.
- [26] [Online]. <u>http://www.fuelcellmaterials.com</u>
- [27] Y. Li, R. Gemmen, et X. Liu, "Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 3345-3358, 2010.
- [28] H.-C. Yu et K.-Z. Fung, "La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5-δ} as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Materials Research Bulletin*, vol. 38, pp. 231-239, 2003.
- [29] [Online]. <u>http://www.coorstek.com</u>
- [30] [Online]. <u>http://www.hcstarck-ceramics.com</u>
- [31] [Online]. <u>http://www.shokubai.co.jp/en/</u>
- [32] C. Lalanne, "Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC: réalisation et tests de cellules," Bordeaux, Thèse de doctorat 2005.

- [33] S.J. Skinner, "Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes," *The International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, pp. 113-121, 2001.
- [34] K.T. Lee et A. Manthiram, "Effect of cation doping on the physical properties and electrochemical performance of Nd_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}M_{0.2}O_{3-δ} (M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, and Cu) cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 995-1000, 2007.
- [35] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, et A. Ahmad-Khanlou, "Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 138, pp. 79-90, 2000.
- [36] K. Kammer, L. Mikkelsen, et J. Bilde-Soerensen, "Electrical and electro-chemical characterisation of La_{0.99}Fe_{1-x}Ni_xO₃ perovskites," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 10, pp. 934-940, 2006.
- [37] E.V. Tsipis *et al.*, "Mixed conductivity, Mössbauer spectra and thermal expansion of (La,Sr)(Fe,Ni)O_{3-δ} perovskites," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 2170-2180, 2008.
- [38] E. Boehm *et al.*, "Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric Ln₂NiO₄ oxides," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 2717-2725, 2005.
- [39] F. Chauveau, J. Mougin, J.M. Bassat, F. Mauvy, et J.C. Grenier, "A new anode material for solid oxide electrolyser: The neodymium nickelate Nd₂NiO_{4+δ}," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 744-749, 2010.
- [40] M. D. Gross, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, "Recent progress in SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons," J. Mater. Chem., vol. 17, pp. 3071-3077, 2007.
- [41] T. Iwata, "Characterization of Ni-YSZ anode degradation for substrate-type solid oxide fuel cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 1521-1525, 1996.
- [42] D Simwonis, F Tietz, et D Stöver, "Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 132, pp. 241-251, 2000.
- [43] T. Klemenso, C. C. Appel, et M. Mogensen, "In Situ Observations of Microstructural Changes in SOFC Anodes during Redox Cycling," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, pp. A403--A407, 2006.
- [44] P. Kim-Lohsoontorn et J. Bae, "Electrochemical performance of solid oxide electrolysis cell electrodes under high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 7161-7168, 2011.
- [45] M. Gong, X. Liu, J. Trembly, et C. Johnson, "Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application," *Journal of Power Sources*, vol. 168, pp. 289-298, 2007.
- [46] A. Atkinson *et al.*, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells," *Nat Mater*, vol. 3, pp. 17-27, 2004.
- [47] J. B. Goodenough et Y.-H. Huang, "Alternative anode materials for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 1-10, 2007.
- [48] P. I. Cowin, C. T. G. Petit, R. Lan, J. T. S. Irvine, et S. Tao, "Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, pp. 314-332, 2011.
- [49] S. P. Jiang et S. Hwa Chan, "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells," *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 4405-4439, 2004.
- [50] O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, et M. Mogensen, "A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance," *Solid State Ionics*, vol. 123, pp. 199-208, 1999.
- [51] O. A. Marina et M. Mogensen, "High-temperature conversion of methane on a composite gadolinia-doped ceria gold electrode," *Applied Catalysis A: General*, vol.

189, pp. 117-126, 1999.

- [52] E Ramirez-Cabrera, A Atkinson, et D Chadwick, "The influence of point defects on the resistance of ceria to carbon deposition in hydrocarbon catalysis," *Solid State Ionics*, vol. 136-137, pp. 825-831, 2000.
- [53] S. P. Jiang *et al.*, "Electrical conductivity and performance of doped LaCrO₃ perovskite oxides for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 176, pp. 82-89, 2008.
- [53b] S. Tao, J.T.S. Irvine, Nat. Matters 2 (2003) 320.
- [54] J. Sfeir, "LaCrO₃-based anodes: stability considerations," *Journal of Power Sources*, vol. 118, pp. 276-285, 2003.
- [55] S. Zha, P. Tsang, Z. Cheng, et M. Liu, "Electrical properties and sulfur tolerance of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO₃ under anodic conditions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 1844-1850, 2005.
- [56] Y.-H. Huang, R. I. Dass, Z.-L. Xing, et J. B. Goodenough, "Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells," *Science*, vol. 312, pp. 254-257, 2006.
- [57] S. Tao et J. T. S. Irvine, "Synthesis and Characterization of (La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, pp. A252--A259, 2004.
- [58] Q. X. Fu, F. Tietz, et D. Stover, "La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-δ} Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. D74--D83, 2006.
- [59] S.P. Jiang, X.J. Chen, S.H. Chan, J.T. Kwok, et K.A. Khor, "(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃/YSZ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 149-157, 2006.
- [60] S. McIntosh, M. Van den Bossche, "The rate and selectivity of methane oxidation over La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_xMn_{1-x}O_{3-δ} as a function of lattice oxygen stoichiometry under solid oxide fuel cell anode conditions," *Journal of Catalysis*, vol. 255, pp. 313-323, 2008.
- [61] S. Park, R. J. Gorte, et J. M. Vohs, "Tape Cast Solid-Oxide Fuel Cells for the Direct Oxidation of Hydrocarbons," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, pp. A443--A447, 2001.
- [62] S. Primdahl et M. Mogensen, "Mixed conductor anodes: Ni as electrocatalyst for hydrogen conversion," *Solid State Ionics*, vol. 152-153, pp. 597-608, 2002.
- [63] C.D. Savaniu et J.T.S. Irvine, "La-doped SrTiO₃ as anode material for IT-SOFC," *Solid State Ionics*, vol. 192, pp. 491-493,2011.
- [64] J. Liu, B. D. Madsen, Z. Ji, et S. A. Barnett, "A Fuel-Flexible Ceramic-Based Anode for Solid Oxide Fuel Cells," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, pp. A122--A124, 2002.
- [65] X.C. Lu et J.H. Zhu, "Cu(Pd)-impregnated La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} anodes for direct utilization of methane in SOFC," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1467-1475, 2007.
- [66] H. Kurokawa, L. Yang, C. P. Jacobson, L. C. De, et S. J. Visco, "Y-doped SrTiO₃ based sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 164, pp. 510-518, 2007.
- [67] J. Wan, J.H. Zhu, et J.B. Goodenough, "La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3- δ} + Cu composite anode running on H₂ and CH₄ fuels," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 1211-1217, 2006.
- [68] X. Zhu *et al.*, "Enhanced performance of solid oxide fuel cells with Ni/CeO₂ modified La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} anodes," *Journal of Power Sources*, vol. 190, pp. 326-330, 2009.
- [69] K. B. Yoo et G. M. Choi, "Performance of La-doped strontium titanate (LST) anode on LaGaO₃-based SOFC," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 867-871, 2009.
- [70] B. D. Madsen et S. A. Barnett, "Effect of fuel composition on the performance of

ceramic-based solid oxide fuel cell anodes," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 2545-2553, 2005.

- [71] B. D. Madsen et S. A. Barnett, "La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.98}V_{0.02}O_{3-δ} Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}-Ni Anodes for Solid Oxide Fuel Cells," J. Electrochem. Soc., vol. 154, pp. B501--B507, 2007.
- [72] S. P. Jiang, "A review of wet impregnation--An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 418, pp. 199-210, 2006.
- [73] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 212, pp. 17-60, 2001.
- [74] M. A. Pena et J. L. G. Fierro, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides," *Chem. Rev.*, vol. 101, pp. 1981-2018, 2001.
- [75] R. Shiozaki *et al.*, "Partial oxidation of methane over a Ni/BaTiO₃ catalyst prepared by solid phase crystallization," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 93, pp. 3235-3242, 1997.
- [76] Å. Slagtern et U. Olsbye, "Partial oxidation of methane to synthesis gas using La-M-O catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 110, pp. 99-108, 1994.
- [77] T. Hayakawa, A. G. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki, et K. Takehira, Partial oxidation of methane to synthesis gas over some titanates based perovskite oxides, *Catalysis Letters*, Vol. 22, pp. 307-317,1993.
- [78] T. Hayakawa *et al.*, "Sustainable Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ catalyst prepared in situ for the partial oxidation of methane to synthesis gas," *Applied Catalysis A: General*, vol. 149, pp. 391-410, 1997.
- [79] K. Takehira *et al.*, "Partial oxidation of methane to synthesis gas over (Ca,Sr) (Ti,Ni) oxides," *Catalysis Today*, vol. 24, pp. 237-242, 1995.
- [80] K. Takehira *et al.*, "Partial oxidation of CH₄ into synthesis gas on Ni/perovskite catalysts prepared by SPC method," in *12th International Congress on Catalysis*, Sagrario Mendioroz Avelino and José Luis G., Eds.: Elsevier, 2000, vol. Volume 130, Part 4, pp. 3525-3530.
- [81] D. Klvana, J. Kirchnerova, P. Gauthier, J. Delval, and J. Chaouki, "Preparation of supported La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₃ perovskite catalysts and their performance in methane and odorized natural gas combustion," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 75, pp. 509-519, 1997.
- [82] H Provendier, C Petit, C Estournès, S Libs, et A Kiennemann, "Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition," *Applied Catalysis A: General*, vol. 180, pp. 163-173, 1999.
- [83] R. Shiozaki *et al.*, "Sustainable Ni/BaTiO₃ catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas," in *3rd World Congress on Oxidation Catalaysis, Proceedings of the 3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, A.M. Gaffney R.K. and J.E. Lyons, Eds.: Elsevier, 1997, vol. Volume 110, pp. 701-710.
- [84] H. S. Bengaard *et al.*, "Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 209, pp. 365-384, 2002.
- [85] O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata, et K. Fujimoto, *Chemistry Letters*, vol. 21, pp. 1953-1954, 1992.
- [86] J. Guo, H. Lou, Y. Zhu, et X. Zheng, "La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for CO₂ reforming of CH₄," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 4450-4455, 2003.
- [87] M.R. Goldwasser et al., "Combined methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over

LaFe_{1-x}Co_xO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors," *Catalysis Today*, vol. 107-108, pp. 106-113, 2005.

- [88] C. Batiot-Dupeyrat, G. A. Sierra, F. Mondragon, J. Barrault, et J.-M. Tatibouët, "CO₂ reforming of methane over LaNiO₃ as precursor material," *Catalysis Today*, vol. 107-108, pp. 474-480, 2005.
- [89] G. Sierra Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez, et F. Mondragón, "Dry reforming of methane over $\text{LaNi}_{1-y}B_yO_{3\pm\delta}$ (B = Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor," *Applied Catalysis A: General*, vol. 334, pp. 251-258, 2008.
- [90] J. R. Mawdsley et T. R. Krause, "Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen," *Applied Catalysis A: General*, vol. 334, pp. 311-320, 2008.
- [91] G. Valderrama, A. Kiennemann, et M. R. Goldwasser, "La-Sr-Ni-Co-O based perovskite-type solid solutions as catalyst precursors in the CO₂ reforming of methane," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 1765-1771, 2010.
- [92] B. D. Madsen, W. Kobsiriphat, Y. Wang, L. D. Marks, et S. Barnett, "SOFC Anode Performance Enhancement through Precipitation of Nanoscale Catalysts," *ECS Trans.*, vol. 7, pp. 1339-1348, 2007.
- [93] W. Kobsiriphat, B.D. Madsen, Y. Wang, L.D. Marks, and S.A. Barnett, "La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{1-x}Ru_xO_{3-ō}-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} solid oxide fuel cell anodes: Ru precipitation and electrochemical performance," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 257-264, 2009.
- [94] W. Kobsiriphat *et al.*, "Nickel- and Ruthenium-Doped Lanthanum Chromite Anodes: Effects of Nanoscale Metal Precipitation on Solid Oxide Fuel Cell Performance," J. *Electrochem. Soc.*, vol. 157, pp. B279--B284, 2010.
- [95] S. McIntosh, M. Van den Bossche, "Pulse Reactor Studies to Assess the Potential of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.4}X_{0.1}O_{3-\delta}$ (X = Co, Fe, Mn, Ni, V) as Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 5856-5865, 2010.
- [96] T. Jardiel *et al.*, "New SOFC electrode materials: The Ni-substituted LSCM-based compounds $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5-x}Ni_x)O_{3-\delta}$ and $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5-x}Ni_xMn_{0.5})O_{3-\delta}$ " *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 894-901, 2010.
- [97] D. M. Bastidas, S. Tao, et J. T. S. Irvine, "A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes," J. Mater. Chem., vol. 16, pp. 1603-1605, 2006.
- [98] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero López, et Pedro Núñez, "On the simultaneous use of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 278-284, 2006.
- [99] J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J.C. Ruiz-Morales, et P. Núñez, "Performance of XSCoF (X = Ba, La and Sm) and LSCrX' (X' = Mn, Fe and Al) perovskite-structure materials on LSGM electrolyte for IT-SOFC," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 2950-2958, 2007.
- [100] A. El-Himri, D. Marrero-Lopez, J. C. Ruiz-Morales, J. Pena-Martinez, et P. Nunez, "Structural and electrochemical characterisation of Pr_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}Mn_yO₃ as symmetrical solid oxide fuel cell electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 188, pp. 230-237, 2009.
- [101] Y. Zheng *et al.*, "A new symmetric solid-oxide fuel cell with La_{0.8}Sr_{0.2}Sc_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-δ} perovskite oxide as both the anode and cathode," *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 1165-1175, 2009.

- [102] Y. Zheng, R. Ran, H. Gu, R. Cai, et Z. Shao, "Characterization and optimization of La_{0.8}Sr_{0.2}Sc_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ}-based composite electrodes for intermediate-temperature solidoxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 641-648, 2008.
- [103] J. Canales-Vázquez *et al.*, "Fe-substituted (La,Sr)TiO₃ as potential electrodes for symmetrical fuel cells (SFCs)," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 552-557, 2007.
- [104] Q. Liu, C. Yang, X. Dong, et F. Chen, "Perovskite Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆ as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 10039-10044, 2010.
- [105] L. Zhang, Q. Zhou, Q. He, et T. He, "Double-perovskites A₂FeMoO_{6-δ} (A = Ca, Sr, Ba) as anodes for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 6356-6366, 2010.
- [106] J. C. Ruiz-Morales *et al.*, "An all-in-one flourite-based symmetrical solid oxide fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 177, pp. 154-160, 2008.
- [107] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J.T.S. Irvine, et P. Núñez, "Improvement of the electrochemical properties of novel solid oxide fuel cell anodes, La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} and La₄Sr₈Ti₁₁Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{37.5-δ}, using Cu-YSZ-based cermets," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 7217-7225, 2007.
- [108] Y. Zhang *et al.*, "Nanostructured GDC-impregnated La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_{3-δ} symmetrical electrodes for solid oxide fuel cells operating on hydrogen and city gas," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 3673-3680, 2011.
- [109] S. Roudeau, M. Benamira, R. Laucournet, R.N. Vannier, K. Couturier, G. Gauthier C. Pirovano, "(La,Sr)(Ti,Mn)O₃ perovskites as dual electrode materials for symmetrical solid oxide steam electrolysis cells," in *Electroceramics XII*, Trondheim, Norway, 2010.
- [110] T. Jardiel, O. Joubert, R. Laucournet, G. Gauthier, M.T. Caldes T. Delahaye, "Electrochemical properties of novel dual electrode La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.3}Ni_{0.2}O₃," *Solid States Ionics*, vol. 184, pp. 39-41, 2011.

Chapitre 2 - Synthèses et caractérisations

Ι	Les titanates : état de l'art	. 53
I.1	La structure pérovskite	. 53
	a Structure cristallographique	. 53
	b Stabilité de la structure pérovskite	. 54
	<i>c</i> Jeux de substitutions et non-stœchiométrie	. 55
I.2	Titanates basés sur SrTiO ₃	. 57
	a Substitution par un accepteur	. 58
	b Substitution par un donneur	. 59
	<i>c Double substitution donneur et accepteur</i>	. 63
I.3	Choix des familles de composés	. 66
II	Démarche expérimentale	. 67
II.1	Méthodes de synthèse	. 67
	a Synthèse par voie citrate-nitrate	. 68
	b Synthèse par voie NPG	. 69
II.2	Méthodes de caractérisations	. 70
	a Caractérisations structurales	. 70
	b Caractérisations microstructurales	. 70
	c Caractérisations thermiques	. 71
III	Synthèse des composés LSTN	.71
III.1	Bilan des synthèses	. 71
	a Choix des compositions	. 71
	b Résultats	. 72
III.2	Caractérisations structurales	. 76
	a Composés calcinés à 1300°C.	. 76
	b Influence de la température de calcination.	. 80
	c Conclusion	. 88
III.3	Caractérisations microstructurales	. 89
IV	Synthèse des composés LSTMN	.91
IV.1	Bilan des synthèses	. 91
	a Choix des compositions	. 91
	b Résultats	. 92
IV.2	Caractérisations structurales	. 93
IV.3	Caractérisations microstructurales	. 95
V	Conclusions	. 97
VI	Références bibliographiques	. 99

I Les titanates : état de l'art

Tout comme les titanates basés sur $SrTiO_3$, de nombreux composés proposés comme nouveaux matériaux d'électrode de SOC et présentés au chapitre I, sont de structure pérovskite. Le paragraphe suivant vise à présenter cette structure cristallographique et ses principales propriétés.

I.1 La structure pérovskite

a Structure cristallographique

Les oxydes de structure pérovskite ont pour formule générale ABO₃, dans laquelle A est un gros cation, en coordinance 12 (une terre rare, un alcalin ou un alcalino-terreux) et B un cation plus petit, en coordinence 6, de type métallique (Al, Ga et plus généralement un métal de transition). Dans le cas idéal, la structure pérovskite cristallise avec une symétrie cubique dans le groupe d'espace *Pm-3m* avec un motif ABO₃ par maille. C'est le cas de SrTiO₃ dont la maille élémentaire est présentée sur la Figure 1 (ICSD n° : 00-035-0734). Les cations Sr²⁺ sont situés aux sommets de la maille, les ions O²⁻ occupent le centre des faces et le cation Ti⁴⁺ plus petit est au centre du cube, dans l'environnement octaédrique (TiO₆) formé par les oxygènes.

	b			SrTiO	3		
	1	Gr	oupe d'es	space Pm-	$-3m a_p = 3$,905 Å	1
c c	e → a	Atome	Site	Х	У	Z	Tx d'occ
		Sr	1a	0	0	0	1
	Ti	Ti	1b	0,5	0,5	0,5	1
		0	3c	0,5	0,5	0	1

Figure 1 : vue éclatée d'une maille élémentaire de la structure pérovskite ABO₃ et modèle structurale décrivant SrTiO₃ dans le groupe d'espace *Pm-3m*.

Beaucoup de matériaux pérovskite présentent une déviation par rapport à cette structure cubique idéale. Les distorsions structurales peuvent être attribuées à l'un des trois mécanismes suivants :

déformation des octaèdres ;

déplacements du cation B du centre de l'octaèdre et/ou du cation A du centre du dodécaèdre ;

> rotation ou tilt des octaèdres autour d'un ou plusieurs axes.

Les deux premiers mécanismes sont des distorsions Jahn-Teller liées à la levée de dégénérescence de niveaux électroniques des métaux de transition en environnement octaédrique [1]. Le troisième mécanisme est le plus courant, il peut être causé par des changements de pression, de température et de composition et peut être réalisé en inclinant les octaèdres rigides BO₆ tout en maintenant leurs connectivités aux sommets qu'ils partagent. Ces distorsions structurales, décrites par la notation de Glazer présentée en Annexe 2, vont réduire nécessairement la symétrie et génèrer des sous-groupes dérivés de plus basse symétrie. Pour décrire ces phases, il est souvent nécessaire de choisir une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale, c'est-à-dire des paramètres de maille multiple de $a_p \sim 3,90$ Å.

b Stabilité de la structure pérovskite

La différence de taille entre les cations A et B conditionne la stabilité de la structure et la compacité de l'empilement. Goldschmidt a ainsi défini un facteur de tolérance t qui rend compte de l'influence des rayons ioniques sur la structure cristalline adoptée par les composés de types ABO₃. Il est donné par la relation (1) où r_X est le rayon ionique de l'espèce X [2].

(1)
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

La structure pérovskite est stable pour 0,75 < t < 1. La valeur t = 1 correspond à un empilement parfait de sphères pour lequel les ions A et O, B et O, considérés comme des sphères parfaites dans le modèle ionique, sont respectivement tangents entre eux. Dans le cas de pérovskites plus complexes $A_{1-x}A'_{x}B_{1-y}B'_{y}O_{3}$, les rayons moyens des ions sur chaque site sont utilisés pour r_{A} et r_{B} . Historiquement, le facteur de Goldschmidt a été relié à la structure cristalline de la pérovskite, la valeur de *t* permettant de prévoir sa symétrie [3] :

- > symétrie hexagonale pour t > 1,
- Symétrie cubique pour 0,95 < t < 1,
- > symétrie quadratique pour 0,90 < t < 0,95,
- > symétrie orthorhombique pour 0,80 < t < 0,90.

En réalité, il s'agit plus d'une mesure de la déviation à la structure idéale.

La stabilité de la structure pérovskite dépend également de l'ionicité moyenne des liaisons cation-anion. Cette propriété est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre cations et anions $\Delta \chi_{A-O}$ et $\Delta \chi_{B-O}$ donnée par l'équation (2). Il existe plusieurs tables

d'électronégativité dont l'échelle de Pauling [4]. La structure est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un caractère ionique fort.

(2)
$$\Delta E = \frac{\Delta \chi_{A-O} + \Delta \chi_{B-O}}{2}$$

Une autre condition d'existence de la phase pérovskite est l'électro-neutralité de la structure, *i.e.* la somme des charges des cations A et B doit être égale à la charge totale des anions oxygène. Cette condition est remplie au moyen d'une distribution de charges appropriée sur les sites A et B ($A^{3+}B^{3+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{1+}B^{5+}O_3$).

Ces trois propriétés définissant la stabilité de la phase pérovskite sont interdépendantes. En effet, le rayon ionique d'un cation est fonction de son degré d'oxydation. De même, l'électronégativité d'un atome est affectée par la charge effective qu'il porte. Le caractère ionique des liaisons métal-oxygène dépend donc du degré d'oxydation de l'ion métallique considéré. Ainsi les limites du facteur de tolérance pour passer d'une distorsion à une autre varient selon la charge de A et B.

c Jeux de substitutions et non-stæchiométrie

Dans les composés de structure pérovskite, il est possible de substituer A et/ou B par de nombreux cations. Ces composés offrent ainsi une large variété de solutions solides. Ces jeux de substitutions permettent de contrôler les propriétés des composés qui sont principalement déterminées par la nature des cations occupant les sites A et B, mais également par les conditions extérieures telles que la température ou la pression partielle d'oxygène. Les composés de structures pérovskites présentent des propriétés très diverses : diélectriques, magnétiques, électriques, optiques, catalytiques. Les applications sont donc très variées. Par exemple : BaTiO₃ est utilisé comme capacité multicouche, (La,Ca,Sr)MnO₃ comme magnétorésistance géante, LiLaTiO₃ comme matériau de batterie et Pb(Zr,Ti)O₃ comme piézoélectrique.

Les substitutions peuvent être effectuées avec des ions de même valence (substitutions isovalentes). Dans ce cas, une solution solide peut être obtenue en toutes proportions. L'évolution des propriétés physiques selon le degré de substitution est causée par la différence de rayons ioniques des cations impliqués (c'est le cas de la solution solide CaTiO₃-SrTiO₃). Lorsque les ions introduits sont de valences différentes (substitutions aliovalentes), l'électroneutralité impose la compensation des charges. Il y a substitution par un accepteur d'électrons lorsque l'ion substitué présente un degré d'oxydation plus grand que celui du réseau hôte ;

substitution par un donneur dans le cas inverse. Les mécanismes de compensation des charges sont à l'origine des propriétés particulières de la structure pérovskite. En effet, ils peuvent entraîner la formation de lacunes d'oxygène et/ou le changement de degré d'oxydation d'un cation métallique (réduction ou oxydation). Un excès apparent d'oxygène a également été rapporté correspondant en fait à des lacunes sur les sous-réseaux cationiques [5].

Ainsi, l'importante diversité des composés de structure pérovskite résulte de la grande flexibilité de cette structure, qui lui permet d'accepter d'importants écarts à la stœchiométrie par la formation de différents types de défauts. Pour des concentrations faibles en défauts, la non-stœchiométrie peut être interprétée en termes de défauts ponctuels (désordre de Schottky ou Frenkel) : lacunes cationiques sur les sites A et/ou B, lacunes anioniques. Lorsque la concentration en défauts augmente, la non-stœchiométrie peut être accommodée par la mise en ordre des défauts afin de minimiser l'énergie réticulaire. Un réarrangement structural peut conduire à la formation de micro-domaines de composition chimique et/ou de structures différentes de la matrice [6]. Pour des concentrations en défauts élevées, un ordre à longue distance peut s'établir, donnant naissance à de nouvelles structures dérivées de la structure pérovskite :

- Une structure déficitaire en oxygène notée ABO_{3-δ} peut s'ordonner en composés notés A_nB_nO_{3n-1} correspondant à une alternance de couches octaédrique et tétraédrique selon l'axe b. La brownmillerite correspond à la structure comportant le maximum de lacunes d'oxygène A₂B₂O₅.
- → Une structure déficitaire en site B notée $AB_{1-x}O_{3-\delta}$ peut conduire à la formation de phases de Ruddlesden-Popper (RP) noté $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ou (AO)(ABO₃)_n dans lesquels des couches pérovskites alternent avec des couches AO de type NaCl.
- Une structure déficitaire en site A notée $A_{1-x}BO_{3-\delta}$ peut conduire pour x > 0,25 à la formation de structures de la classe des bronzes tel $La_{2/3}TiO_3$.

Ainsi, par des substitutions appropriées sur les sites A et/ou B, il est possible de créer des lacunes anioniques (notées $V_0^{\bullet\bullet}$). Ordonnées à basse température, elles peuvent devenir mobiles à haute température (typiquement pour T > 600°C) et conférer une conductivité ionique à ces composés, grâce à la migration de l'oxygène au sein du réseau lacunaire. Par ailleurs, les substitutions peuvent induire simultanément une valence mixte sur le métal de transition, ce qui peut permettre de moduler (en général augmenter) leur conductivité électronique. Le composé de structure pérovskite peut donc présenter une conductivité mixte qui est une propriété essentielle pour les matériaux d'électrode SOC, comme mentionné au chapitre I. Cependant, les mécanismes de compensation à l'origine de ces propriétés peuvent être très complexes et il est toujours difficile de prévoir un comportement. Il est possible, en effet, d'assister à une association de défauts qui peuvent diminuer la conductivité globale, alors qu'une augmentation était attendue [7].

I.2 Titanates basés sur SrTiO₃

Le composé SrTiO₃ présente une structure cubique idéale et suscite depuis plusieurs décennies un intérêt particulier comme système modèle pour l'étude des matériaux qui dérivent de la structure pérovskite. Ferroélectrique, diélectrique, supraconducteur, semiconducteur, il présente des propriétés physiques très intéressantes qui ont fait l'objet de nombreuses recherches [8]. Il est notamment utilisé comme substrat pour la croissance épitaxiale de couches minces d'oxydes de structure pérovskite et comme composé diélectrique dans la microélectronique [9], [10]. Si la plupart des travaux sur SrTiO₃ ont été effectués pour des applications à basse température ou à température ambiante, ses propriétés de transport et sa grande stabilité sous atmosphère réductrice à haute température font de ce composé un bon candidat comme électrode à hydrogène pour les SOC.

Sous air, SrTiO₃ présente une configuration électronique en d^{0} . Aucun électron ne se trouve dans la bande de conduction et le composé est isolant. Cependant, il est possible d'introduire des porteurs de charges sous atmosphère réductrice à haute température [11]. En effet, les lacunes d'oxygène formées entraînent la réduction partielle du Ti⁴⁺ en Ti³⁺, ce qui permet la conduction par un transfert d'électrons de cation à cation par un double échange sur l'oxygène. Le composé devient alors SrTi⁴⁺_{1-\delta/2}Ti³⁺_{\delta/2}O_{3- δ} et devient semi-conducteur de type *n* ou même conducteur métallique pour de faibles niveaux de charges introduites et donc pour de faibles niveaux de réduction [12], [13]. Toutefois, une partie des électrons générés lors de la réduction du titane ne participent pas au processus de conduction, car ils sont piégés par les lacunes d'oxygène [14]. Pour limiter ce phénomène et favoriser la création d'un grand nombre de porteurs de charges dans les bandes de conduction 3d du Ti, des substitutions aliovalentes ont été réalisées :

- Substitution par un accepteur en site B : SrTi_{1-x}M_xO₃ où M est un métal de transition Fe, Ni, Co ou Mn qui favorise une conduction de type p et l'introduction de lacunes d'oxygène permettant d'augmenter le niveau de conductivité anionique.
- Substitution par un donneur en site A : Sr_{1-x}A_xTiO₃ où A est une terre rare, telles La,
 Y, Nd, ou Gd qui favorise la réduction du Ti.

- Substitution par un donneur en site B : $SrTi_{1-x}M_xO_3$ où M est un métal de transition tel Nb qui peut directement fournir des électrons dans la bande 3d du Ti.
- Substitution en site A et B pour associer les effets précédemment cités.

Ces différents cas sont discutés dans les paragraphes suivants. Les rayons ioniques des substituants proposés en site A et B sont rassemblés dans le Tableau 1.

Rayon ionique en Å des cations en coordinence VI proposés en substitution de Ti ⁴⁺ de rayon 0,605 Å										
Ce^{3+} Nb^{5+} Sc^{3+} Cr^{3+} Mn_{HS}^{3+} Fe_{HS}^{3+} Co_{HS}^{3+} Ga^{3+}							Al ³⁺	Ni ²⁺		
1,01	01 0,64 0,745 0,615		0,615	0,645	0,645	0,61	0,62	0,535	0,690	
Rayon ionique en Å des cations en coordinence XII proposés en substitution de Sr ²⁺ de rayon 1,44 Å										
Y ³⁺	La ³	⁺ (Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd ³⁺	Sm	3+	Gd^{3+}	Yb^{3+}	
1,19	1,3	6 1	,34	1,31	1,27	1,2	4	1,23	1,16	

Tableau 1 : rayons ioniques des différents substituants du strontium et du titane [2].

a Substitution par un accepteur

L'introduction d'un cation de plus faible valence en site B (Co^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} ,...) entraîne la formation de lacunes d'oxygène pour compenser le déficit de charges positives et conserver l'électro-neutralité de la structure. Dans le cas du fer, la substitution se fait selon l'équation (3) en notation de Kröger et Vink :

(3)
$$Fe_2O_3 \xrightarrow{SrTiO_3} 2Fe'_{Ti} + 3O_0^x + V_0^{\bullet\bullet}$$

Cette compensation de charges permet d'augmenter la conductivité ionique grâce à un plus grand nombre de lacunes d'oxygène, mais aussi grâce aux liaisons B-O plus faibles [15]. Par ailleurs, cette substitution permet d'introduire sous air une conductivité de type p non négligeable. Les solutions solides SrCoO₃-SrTiO₃ (STC) et SrFeO₃-SrTiO₃ (STF) ont ainsi été envisagées pour des applications comme électrode de SOC [15], [16], [17] et comme membrane perméable à l'oxygène [18], [19], [20], [21]. La conductivité des ions O²⁻ et la conductivité électronique sous air augmentent avec le taux de substitution par l'ion accepteur. Ainsi, la conductivité ionique de STF peut atteindre 0,2 S.cm⁻¹ à 1000°C pour de forts taux de substitution en fer, mais reste toujours inférieure à la conductivité électronique. Le transport de l'oxygène à travers les composés à base de SrTiO₃ et oxyde. Les applications comme électrodes de SOC restent toutefois limitées par des conductivités de type p sous air et de type n sous atmosphère réductrice trop faibles (respectivement ~0,9 S.cm⁻¹ sous air et ~0,15 S.cm⁻¹ sous une pO₂ de 10⁻¹⁴ Pa à 800°C pour Sr_{0,9}Ti_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-δ}) [17]. De plus, les composés STF

manquent de stabilité dans des conditions hautement réductrice $pO_2 < 10^{-12}$ Pa et présentent une réactivité importante avec YSZ, conduisant à la formation du composé résistif SrZrO₃ à de faibles températures.

D'autres substitutions par Mn, Al, Ni ont été envisagées, mais se sont limitées pour le moment aux études de solubilité et à la compréhension des mécanismes de compensation de charges [22], [23], [24].

b Substitution par un donneur

La³⁺ représente un substituant approprié car il présente un rayon ionique proche de celui de Sr²⁺ (Tableau 1). Sous conditions réductrices, la compensation de l'excès de charges introduit dans les composés substitués au La, notés LST, est de nature électronique et passe par la réduction de Ti⁴⁺ en Ti³⁺ [25]. Les composés La_xSr_{1-x}Ti³⁺_xTi⁴⁺_{1-x}O₃ peuvent alors être considérés comme une solution solide entre LaTi³⁺O₃ et SrTi⁴⁺O₃ dans laquelle le ratio La/Sr permet de contrôler la stœchiométrie en Ti³⁺. Sunstrom *et al.* ont montré que par réaction directe de LaTiO₃ et SrTiO₃ (fusion à l'arc sous Ar), il y avait solubilité totale entre ces deux composés. Cette solution solide présente alors une transition structurale progressive de la symétrie cubique, propre à SrTiO₃ (groupe d'espace Pm-3m), vers la symétrie orthorhombique, propre à LaTiO₃ (groupe d'espace Pbm) avec l'augmentation du taux de substitution du strontium par le lanthane dans SrTiO₃. Dans le même temps, ces composés passent d'un comportement métallique à semi-conducteur [26]. En conditions très réductrices, la concentration en porteurs de charges peut encore être augmentée par la création de lacunes d'oxygène, le composé devient : $La_xSr_{1-x}Ti^{3+}_{x+\delta/7}Ti^{4+}_{1-x-\delta/7}O_{3-\delta}[\delta V_0^{**}]$.

Sous atmosphère oxydante, Ti⁴⁺ est trop stable pour permettre une compensation électronique. De précédentes études ont montré que la substitution de Sr^{2+} par La³⁺ entraînait une augmentation du taux d'oxygène aboutissant aux composés La_xSr_{1-x}TiO_{3+δ}. Plusieurs études se sont intéressées aux mécanismes d'accommodation de cet excès d'oxygène [27], [28], [29], [30], [31]. En effet, l'empilement *c*ubique à *f*aces *c*entrées (*cfc*) laisse peu de place pour l'introduction d'éléments en site interstitiel. Plusieurs théories ont été proposées :

Tilley *et al.* ont proposé une accommodation par la formation de défauts planaires basés sur des lacunes $V_{Sr}^{"}$ [32]. Le strontium libéré par l'incorporation de La³⁺ se combine avec l'oxygène pour former SrO. Cet oxyde de strontium peut soit ségréger aux joints de grains, soit former des couches ou des structures bidimensionnelles dans le réseau de SrTiO₃ correspondant à des défauts planaires ou des intercroissances de type Ruddlesden-Popper Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}. Ils ont, en effet, observé par Microscopie Electronique à Transmission (MET) des micro-domaines de type Sr₃Ti₂O₇. Cette théorie a été reprise par plusieurs équipes mais sans qu'il n'y ait chaque fois de preuve directe. Dans ce cas, les composés LST répondraient selon l'atmosphère à l'équilibre suivant :

(4)
$$Sr_{1-\frac{3x}{2}}La_{x}TiO_{3} + \frac{x}{2}SrO \longleftrightarrow La_{x}Sr_{1-x}Ti_{x}^{3+}Ti_{1-x}^{4+}O_{3}$$

Pour Bowden *et al.*, l'oxygène excédentaire serait lié à l'apparition de plans de cisaillement entre les octaèdres d'oxygène [33]. Cette hypothèse a été renforcée par Canales-Vazquez *et al.* qui ont observé par MET des défauts de type La₂TiO₇ distribués plus ou moins aléatoirement pour des LST à faible teneur en lanthane [31]. Ces défauts sont déjà observés lorsque LaTiO₃, préparé sous atmosphère réductrice, est traité sous atmosphère oxydante. Pour les composés à fortes teneurs en lanthane (x > 0,8), un arrangement des défauts est observé. Les composés deviennent lamellaires et leur structure est mieux décrite par la formulation La₄Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2} [34].

Tout comme leur structure, la conductivité électrique des composés LST est très dépendante des conditions de préparation des échantillons (pO₂ et température). Sous air, l'excès d'oxygène et le manque de porteurs de charges électroniques (Ti'_{Ti}) et ioniques ($V_o^{\bullet\bullet}$) conduisent à de très faibles niveaux de conductivité avec de grandes énergies d'activation (σ ~2.10⁻⁵ S.cm⁻¹ à 800°C pour La_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3+\delta}) [35]. En diminuant la pO₂, l'excès d'oxygène des LST peut être supprimé et des porteurs de charges peuvent être créés, la conductivité augmente. Par ailleurs, cette conductivité de type *n* dépend du taux de substitution en lanthane avec un optimum sous air et sous atmosphère réductrice vers x = 0,33 correspondant au terme n = 12 des composés lamellaires La₄Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2} [34], [36].

Les composés LST sont souvent préparés sous atmosphère réductrice pour favoriser la compensation électronique et introduire un maximum de porteurs de charges. Plusieurs études ont en effet montré que les conductivités des composés LST frittés sous atmosphère réductrice étaient systématiquement supérieures à celles des composés frittés sous air [25], [37]. Le composé $La_{0,3}Sr_{0,7}TiO_3$ atteint ainsi 200 S.cm⁻¹ après frittage à 1650°C sous Ar/H₂(2%) contre 2 S.cm⁻¹ après frittage à 1650°C sous air (à 1000°C et pO₂=10⁻¹³ Pa) [25]. Pour les composés préparés sous air, il est possible que la présence des défauts La₂TiO₇ ou RP, riches en
oxygène, bloque la diffusion de l'oxygène et interfère avec la réduction du titane, limitant ainsi la conductivité électronique [38]. Pour éviter l'apparition de ces défauts et améliorer la conductivité électronique, certains auteurs ont proposé la synthèse de composés sous-stœchiométriques en site A de formulation : $La_xSr_{1-3x/2}TiO_3$ [39], [40].

Bien que la conductivité des composés frittés sous atmosphère réductrice soit très intéressante pour une application comme électrode à hydrogène, ces composés ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, le niveau de conductivité est donc particulièrement sensible aux cycles redox [25], [37]. Hashimoto *et al.* observent que la conductivité de La_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃, fritté à 1500°C sous N₂/H₂(9%), ne revient pas à sa valeur initiale après une oxydation suivie d'une réduction et diminue ainsi de 100 à 30 S.cm⁻¹ (à 1000°C et pO₂ = 10^{-13} Pa) [37]. En fait, les composés réduits à haute température contiennent probablement plus de lacunes d'oxygène et de Ti³⁺ que les composés à l'équilibre thermodynamique à 1000°C et pO₂ = 10^{-13} Pa.

Hui *et al.* ont mesuré la conductivité de SrTiO₃ substitué par Y, La, Pr, Sm, Nd, Gd ou Yb sous atmosphère réductrice. Une conductivité très élevée a été rapportée pour les composés substitués à l'yttrium comparés aux autres substituants terre rare [41]. Cette différence pourrait s'expliquer non seulement par la différence de rayon ionique mais aussi par d'autres facteurs comme la structure électronique, le caractère ionique ou covalent des liaisons et la polarisabilité. Contrairement à La³⁺ qui permet une solution solide totale [42], la solubilité de l'yttrium dans SrTiO₃ est inférieure à 10% at. pour les composés préparés sous atmosphère réductrice et inférieure à 4% at. pour les composés préparés sous air. Le composé $Y_{0.08}Sr_{0.88}TiO_{3-\delta}$ (YST) se situe à la limite de la solubilité et possède le meilleur niveau de conductivité avec 64 S.cm⁻¹ à 800°C (pO₂₋₁10⁻¹⁹atm). En augmentant la sous-stœchiométrie en site A, la conductivité dans des conditions similaires peut encore être améliorée jusqu'à 82 S.cm⁻¹ pour Sr_{0.86}Y_{0.08}TiO_{3- $\delta}}. Les mécanismes de compensation de charges sont les mêmes$ que pour les composés LST [43]. Après réduction à haute température, la conductivité descomposés YST n'est pas stable vis-à-vis des cycles redox, même si son niveau reste supérieurà celui des composés frittés sous air.</sub>

La substitution de Sr^{2+} par Ce^{3+} a également été proposée. Les composés (Ce,Sr)TiO₃ préparés sous atmosphère réductrice présentent aussi un comportement métallique selon le taux de substitution, mais n'ont été étudiés que pour des applications basse température. Plus récemment, Périllat-Merceroz *et al.* ont proposé la double substitution en site A par La³⁺ et Ce³⁺. Le composé La_{0,23}Ce_{0,1}Sr_{0,67}TiO₃ (LCST) a été obtenu pur sous atmosphère réductrice.

Cependant, un traitement sous atmosphère oxydante entraîne l'oxydation de Ti^{3+} en Ti^{4+} et la précipitation de phase lamellaire La₂TiO₇ qui permettent d'incorporer l'excès d'oxygène. Parallèlement, une phase riche en cérium ségrége aux joints de grains. Cette exsolution de CeO₂ n'est pas totalement réversible lors d'un retour sous atmosphère réductrice. Comme dans le cas du Ni discuté au chapitre 1, l'exsolution de la cérine améliore les performances catalytiques et augmente la résistance au cokage [30], [44].

Les composés SrTiO₃ substitués par Nb⁵⁺ en site B présentent les mêmes caractéristiques que LST et YST. L'excès de charges apporté par le niobium est accommodé par une compensation ionique sous air avec la formation de lacunes de Sr et par une compensation électronique sous atmosphère réductrice. Ti⁴⁺ et Nb⁵⁺ pourraient tous deux être réduits, ce qui conduirait alors à des niveaux de conductivité électronique plus élevés [14], [39]. Le composé Sr_{0.94}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O₃ atteint ainsi 120 S.cm⁻¹ à 1000°C et pour une pO₂ de 10⁻¹⁸ atm. après un frittage à 1400°C pendant 12h sous atmosphère réductrice. Toutefois, des analyses XANES (X-ray Adsorption Near Edge Spectroscopy, en langue anglaise) couplées à des analyses thermogravimétriques ont finalement révélé que seul le titane était réduit. Nb reste à son degré d'oxydation +V dans la gamme de pO₂ étudiée par Blennow *et al.* [45]. Il n'a pas un effet direct sur la conductivité électronique. Cependant, augmenter la quantité de Nb dans le réseau améliore le recouvrement des orbitales du Ti, ce qui explique son effet positif. La conductivité des composés substitués par Nb semble moins affectée par des cycles redox, ce qui peut s'expliquer par une faible diffusivité de l'oxygène [14], [39].

Outre leur niveau de conductivité électronique élevé, l'intérêt des LST et YST comme matériaux d'électrode à SOC réside dans leur grande tolérance vis-à-vis des sulfures contenus dans certains combustibles (jusqu'à 1% de H₂S) [46], [47], [48] et aussi dans leur stabilité dimensionnelle vis-à-vis des cycles redox ($\Delta L/L_0 < 0,1\%$) [25]. Cependant, comme mentionné au chapitre I, leur activité électro-catalytique et leur conductivité ionique restent trop faibles et conduisent à des résistances de polarisation trop grandes. Par exemple, La_{0.35}Sr_{0.65}TiO₃ fritté sous air atteint 52 Ω cm² sous hydrogène humide à 850°C et La₄Sr₈Ti₁₂O_{38+δ} fritté sous air et réduit 48h à 1000°C atteint 2,97 Ω .cm² sous hydrogène humide à 900°C [49]. Le manque d'activité catalytique est d'autant plus flagrant en fonctionnement sous méthane [36]. Les premières cellules complètes réalisées avec YST comme anode SOFC n'ont pas abouti non plus à des performances très significatives (P_{max} < 25mW.cm² à 900°C) [50]. Blennow *et al.* ont eux aussi testé les performances électrochimiques de Sr_{0.94}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O₃ en configuration symétrique. Si un frittage sous atmosphère réductrice permet de diminuer la

résistance de polarisation de 30%, celle-ci reste supérieure à 100 Ω .cm² sous hydrogène humide à 850°C. En composite avec YSZ, elle atteint 16.3 Ω .cm² ce qui reste rédhibitoire pour une électrode à hydrogène [51].

c Double substitution donneur et accepteur

Les propriétés catalytiques et la conductivité ionique des LST peuvent être améliorées en rendant le site B plus sensible vis-à-vis de la réduction. La substitution par un ou des élément(s) présentant un degré d'oxydation plus faible que le Ti et acceptant plus facilement un nombre de coordination inférieur à 6, favorise la formation de lacunes d'oxygène et la migration des ions O²⁻. Les éléments Sc, Mn, Ga, Fe, Co, Ni, Ce ont ainsi été proposés pour substituer le titane.

Une des voies de recherche s'est intéressée à la substitution d'accepteurs en faible proportion (< 10% en site B) dans le composé La₄Sr₈Ti₁₂O₃₈, correspondant au meilleur conducteur parmi les LST. Les composés $La_4Sr_8Ti_{12-x}X_xO_{38-\delta}$ avec X= Sc, Mn, Ga, Al (LSTX) ont ainsi été proposés [31], [34], [36], [52], [53], [54], [55]. Si la substitution de Sr²⁺ par La³⁺ apporte un excès de charges et entraîne l'apparition de sur-structures plus riches en oxygène sous air et la formation de Ti'_{Ti} sous atmosphère réductrice, la substitution par des cations de valence inférieure a un effet inverse. Ainsi, selon le degré de substitution, il est possible d'éviter l'apparition des phases lamellaires de type La₂TiO₇ sous air [54]. De la même façon, l'introduction de substituants tels qu'Al³⁺ ou Mn³⁺ peut limiter la formation de porteurs de charges sous atmosphère réductrice. Par conséquent, la conductivité électronique sous atmosphère réductrice des composés substitués est en général inférieure à celle du composé non substitué : ~ 30 S.cm⁻¹ pour $La_4Sr_8Ti_{12}O_{38}$ et 0,7 S.cm⁻¹ pour $La_4Sr_8Ti_{11}Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{38-\delta}$ sous Ar/H₂ (5%) humide à 800°C [34].

Le Tableau 2 compare les résistances de polarisation sous hydrogène et méthane d'électrodes basées sur ces composés LSTX. Il est toutefois difficile de comparer leurs performances électrochimiques à celles du composé non substitué, car celui-ci n'a pas été testé en composite avec YSZ. Le matériau le plus prometteur est le composé La₄Sr₈Ti₁₁Mn_{0,5}Ga_{0,5}O_{38-δ} (LSTMG), proposé par Morales *et al.* [34]. La substitution du Mn par le Ga entraîne une diminution du paramètre de maille, du coefficient d'expansion thermique et de la conductivité électrique [55]. Cependant, les performances électrochimiques du composite LSTMG/YSZ sont supérieures à celles du composite La₄Sr₈Ti₁₁MnO_{38-δ}/YSZ et

équivalentes à celles des meilleurs matériaux d'anode SOFC alternatifs au cermet (LSCM/YSZ présenté au chapitre 1).

Floatrada	$R_p (\Omega.cm^2)$	Déférences	
Electiode	H ₂ humide	CH ₄ humide	Kelelelices
Au-La ₄ Sr ₈ Ti ₁₂ O _{38-δ}	2,97	8,93	[36]
Au-(La ₂ Sr ₄ Ti _{5,7} Sc _{0,3} O _{19-δ} -YSZ)	0,5	1,2	[31]
Au-(La ₄ Sr ₈ Ti ₁₁ MnO _{38-δ} -YSZ)	0,43	1,14	[56]
$Au-(La_{4}Sr_{8}Ti_{11}Mn_{0,5}Ga_{0,5}O_{38-\delta}-YSZ)$	0,2	0,57	[34]
Au-(La ₄ Sr ₈ Ti ₁₁ AlO _{38-δ} -YSZ)	2,21	9,5	[54]
$Au-(La_4Sr_8Ti_{6,5}Fe_{5,5}O_{38-\delta}-YSZ-CeO_2)$	~1,9	>4	[57]

Tableau 2 : résistances de polarisation d'électrodes à base de La₄Sr₈Ti_{12-x}X_xO_{38-δ} avec X=Sc, Mn,Ga, Al, Fe.

Dans une autre voie de recherche, des substitutions dans des proportions plus importantes (> 10% en site B) ont été proposées notamment par le fer et le manganèse.

Marina *et al.* ont comparé les performances de $La_{0,35}Sr_{0,65}Ti_{0,8}X_{0,2}O_3$ où X= Ni, Cu, Fe, Cr et Co et $La_{0,35}Sr_{0,65}Ti_{1-x}Ce_xO_3$ [49]. Les meilleurs performances ont été obtenues pour la substitution au cérium avec 0,2 Ω .cm² de résistance de polarisation à 850°C sous hydrogène humide pour un rapport Ti/Ce = 4. Cependant, la grande différence de rayons ioniques entre Ce⁴⁺ et Ti⁴⁺ ne permet pas d'obtenir des composés monophasés (Tableau 1). Les bonnes performances proviennent en fait d'un composite (Ce,La)O₂- (La,Sr)TiO₃.

De la même façon, Hui *et al.* ont travaillé sur la substitution du titane par des cations accepteurs dans YST [11]. Ils ont montré que les composés $Y_xSr_{1-1,5x}Ti_{0,95}M_{0,05}O_{3-\delta}$ (avec M= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Al ou Ga) présentent des conductivités systématiquement inférieures à celle du composé YST non substitué. Le taux de diminution dépend du substituant et notamment de la force des liaisons M-O. En effet, moins cette liaison est stable, plus l'oxygène sera perdu facilement pour former les défauts électroniques nécessaires à la conduction. Parmi tous les cations testés, le cobalt conduit au meilleur niveau de conductivité avec 45 S.cm⁻¹ à 800°C et pO₂= 10⁻¹⁹ atm pour Y_{0,10}Sr_{0,85}Ti_{0,95}Co_{0,05}O_{3-δ} après une réduction à 1400°C pendant 5h. Par ailleurs, ce composé semble moins sensible à la réoxydation que le composé YST, probablement grâce à l'existence d'une valence mixte Co³⁺/Co⁴⁺.

Vazquez *et al.* ont synthétisé les composés $La_4Sr_8Ti_{12-x}Fe_xO_{38-\delta}$ (LSTF) avec 1,5 < x < 6 [57]. Sous air, la présence de Fe introduit une conductivité de type *p* et augmente

significativement la conductivité. Celle du composé La₄Sr₈Ti₆Fe₆O_{38- $\delta}} atteint ainsi 2 S.cm⁻¹ alors que celle du composé non substitué est inférieure à 10⁻³ S.cm⁻¹ sous air à 800°C. Sous atmosphère réductrice, l'effet de la substitution est inverse et la conductivité de type$ *n* $est plus faible (0,1 S.cm⁻¹ sous Ar/H₂(5%) à 800°C). Ce composé LSTF, initialement proposé comme matériau d'électrode de cellule symétrique, est ainsi plus performant sous air avec une R_p de ~0,4 <math>\Omega$.cm² contre ~2 Ω .cm² sous atmosphère réductrice (pour x=6) à 900°C (Chapitre I V.2).</sub>

Fagg *et al.* ont aussi étudié des titanates substitués au fer : $La_xSr_{1-x}Ti_{1-y}Fe_yO_3$ (avec $0 \le x \le 0,45$ et $0,40 \le y \le 0,80$). Ils ont montré que les composés les plus riches en Sr réagissaient avec YSZ pour former SrZrO₃ [17]. Selon les taux de substitution x et y, les composés LSTF se décomposent sous atmosphère réductrice pour former du Fe métallique et éventuellement des phases de RP. La réductibilité augmente avec le degré de substitution en fer et avec les lacunes en site A et diminue quand le Sr est substitué par le La. La composition la plus stable est La_{0,4}Sr_{0,6}Ti_{0,6}Fe_{0,4}O₃ ; elle présente une conductivité de type *p* de 3,2 10⁻² S.cm⁻¹ sous air à 800°C et de 0,8 S.cm⁻¹ sous N₂/H₂(10%) à 800°C. Aucun test électrochimique n'a été effectué sur cette série de composés.

Fu et al. ont synthétisé les pérovskites $La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ (avec x= 0 - 0,2 - 0,4 -0,6) et évalué leurs performances comme matériaux d'anode en termes de structure cristalline, stabilité chimique, expansion chimique et thermique et propriétés électrochimiques et électriques [35]. Les mécanismes de compensation de charges en fonction de la pression partielle d'oxygène, p(O₂), et de la proportion de Mn jouent un rôle clé dans la détermination de la structure cristalline et des propriétés électriques. Sous atmosphère oxydante, la conductivité électrique totale est dominée par la conductivité de type p liée à Mn³⁺/Mn⁴⁺. Sous atmosphère réductrice, la conductivité de type n liée à Ti³⁺ est améliorée tandis que la contribution de type p diminue avec la réduction du Mn et donc la diminution du nombre de porteurs de charges. Parmi les compositions étudiées, La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.4}Mn_{0.6}O₃ (LSTM4646) présente une conductivité électrique de 1,5 S.cm⁻¹ sous Ar/H₂(4%) humide et 20 S.cm⁻¹ sous air à 810°C. Ces valeurs répondent aux spécifications pour des couches actives d'électrode. LSTM apparaît comme un bon candidat d'électrode de cellules symétriques. Ce composé est compatible chimiquement et thermiquement avec l'électrolyte YSZ. Avec 0,46 Ω .cm² sous Ar/H₂(4%) humide à 815°C, le composite LSTM4646/YSZ présente des performances électrochimiques du même ordre de grandeur que LSCM/YSZ. Sous méthane humide, la résistance de polarisation est plus de deux fois supérieure avec $1,09 \ \Omega.cm^2$ à $815^{\circ}C$, montrant bien que l'activité électro-catalytique reste limitée. D'autre part, Fu et al. rapportent une expansion irréversible de LSTM 4646 entre l'air et l'Ar/H₂(4%) humide avec $\Delta L/L_0 > 0,5\%$ [35]. Cette expansion chimique peut introduire des contraintes mécaniques importantes qui limitent l'utilisation de ce matériau aux cellules supportées sur l'électrolyte.

I.3 Choix des familles de composés

L'objectif de cette thèse était de développer de nouveaux matériaux d'électrode de cellule symétrique à « exsolution » en partant des titanates de strontium substitués au lanthane. Dans ces LST substitués, les propriétés de conduction et la stabilité sous atmosphère réductrice sont contrôlées en particulier par la proportion en titane. Si la substitution par un accepteur comportant une valence mixte permet en général d'améliorer la conductivité sous air, une trop grande proportion de cations réductibles tels Mn ou Fe, déstabilise la structure sous atmosphère réductrice et diminue la conductivité par rapport aux LST non substitués. Tout l'enjeu de ces travaux était donc de trouver le meilleur compromis entre performances sous air et stabilité/performances sous atmosphère réductrice en faisant varier la composition.

Dans un premier temps, afin de bénéficier de l'exsolution du Ni sous atmosphère réductrice et de l'apport supplémentaire de ce précipité sur les performances électrochimiques, cette étude s'est intéressée à la substitution du Ti par le Ni et ce, dans des proportions suffisantes pour améliorer la conductivité électronique sous air grâce à une valence mixte Ni²⁺/Ni³⁺. Peu de recherches ont été effectuées sur les substitutions par le Ni pour des applications à hautes températures. Cependant, des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ ont été étudiés récemment pour leur activité photo-catalytique à basse température [58], [59]. Par ailleurs, les nickelates substitués, dérivés de LaNiO₃ (chapitre 1), présentent de bonnes propriétés de transports sous air et ont été proposés comme matériaux de cathode SOFC. La famille de composés (La,Sr)(Ti,Ni^{2+/3+})O₃ semble donc pouvoir répondre au cahier des charges défini précédemment.

Dans un deuxième temps, le titane a été doublement substitué : par le nickel, en faible quantité pour obtenir son exsolution sous atmosphère réductrice, et par un autre cation accepteur, en plus grande proportion, pour contrôler les propriétés de conduction sous air. Parmi toutes les substitutions effectuées sur les composés LST, la substitution par le Mn semble très prometteuse. En effet, le manganèse est capable d'ajuster sa valence (+4, +3 et +2) et permet d'incorporer ou de relâcher de l'oxygène selon les conditions tout en gardant la structure stable [35], [60]. De plus, les conductivités sous air des composés La_{0,4}Sr_{0,6}Ti₁. _yMn_yO₃ sont compatibles avec une application comme électrode à oxygène. Les composés (La,Sr)(Ti,Mn^{3+/4+},Ni)O₃ constituent donc la deuxième famille étudiée.

II Démarche expérimentale

II.1 Méthodes de synthèse

La voie solide est une méthode de synthèse facile à mettre en œuvre et peu coûteuse, largement utilisée pour la synthèse d'oxydes de structure pérovskite. Elle consiste à faire réagir directement les précurseurs (oxyde ou carbonate) par traitement thermique à haute température pour obtenir le composé pur, après une homogénéisation par broyage manuel ou mécanique. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite en général plusieurs étapes de broyage et calcination à haute température et conduit à des tailles de particules trop importantes (quelques dizaines de microns). De nombreuses voies de synthèse alternatives ont été développées pour la préparation de matériaux de structure pérovskite : coprécipitation, voie sol-gel, méthode Pechini, etc. [61], [62], [63], [64], [65]. Ces méthodes passent par la mise en solution des différents éléments et permettent un mélange au niveau atomique qui conduit à des composés de grande pureté présentant en général une bonne homogénéité et des particules submicroniques.

Dans ce projet, les composés ont été préparés par combustion de gels nitrate-citrate ou de gel nitrate-polyacrylamide (méthode NPG). Ces méthodes sont des variantes de la technique Pechini permettant d'accélérer le procédé de synthèse et d'obtenir des poudres à faibles tailles de particules [64].

Dans les deux cas, les différents précurseurs sont préparés de la façon suivante :

- La₂O₃ (Rhodia, 99,9%) et SrCO₃ (Alfa Aesar, 99,99%) sont calcinés 10h à respectivement 1000°C et 400°C, pour éliminer l'eau (et le CO₂ dans le cas du lanthane) de manière à faciliter l'introduction des précurseurs en proportions stoechiométriques.
- La perte au feu de l'acétate de nickel (CH₃CO₂)₂Ni (Alfa Aesar, >99%) est déterminée après une calcination de 2h à 1000°C ; celle de MnCO₃ (Alfa Aesar, 99,985%) après une calcination de 10h à 700°C. Ceci permet de connaître la quantité exacte de précurseurs à introduire par rapport à la stœchiométrie recherchée.
- L'isopropoxyde de titane, Ti{OCH(CH₃)₂}₄ (Alfa Aesar, 99,995%), est préalablement dilué dans un mélange éthylène glycol / acide citrique pour limiter les risques de précipitation lors des synthèses. La concentration en ions titane de cette solution est déterminée par perte au feu après une calcination de 10h à 1000°C.

a Synthèse par voie nitrate-citrate

Cette synthèse fait intervenir plusieurs étapes :

1. Chélation des cations et gélification :

L'acide citrique est un complexant fort, il forme des complexes stables avec les cations métalliques en conditions acides. Cette complexation garantit une bonne homogénéité et évite la précipitation préférentielle d'un des cations. Par la suite, le chauffage en présence d'éthylène glycol entraîne la polyestérification des chélates lorsque le volume du mélange est suffisamment réduit. La viscosité du mélange augmente progressivement jusqu'à formation d'un gel polymérique.

2. <u>Réaction redox et combustion :</u>

L'acide citrique (combustible et réducteur) et les nitrates (comburant et oxydant) réagissent dans une réaction fortement exothermique. Selon le ratio comburant/combustible, cette réaction est plus ou moins spontanée et génère suffisamment de chaleur pour entraîner la réaction entre les différentes espèces très réactives SrO, La₂O₃, TiO₂, MnO et NiO et pour conduire à des oxydes plus ou moins cristallisés (en général comportant encore des résidus organiques, à minima des carbonates dans le cas de La et Sr). Pour la synthèse des composés LSTN et LSTMN, le ratio nitrate/citrate a été maintenu dans une zone où la combustion n'est pas spontanée et doit être initiée [66]. La combustion produit une grande quantité de gaz en une courte période ce qui maintient la poudre bien dispersée dans un large volume [67].

3. Calcination :

Finalement, une ou plusieurs étapes de calcination sont nécessaires pour obtenir le composé final monophasé.

En détails, les précurseurs sont ajoutés en proportions stœchiométriques à une solution d'acide nitrique HNO₃ (65% m) et d'acide citrique $C_6H_8O_7$. L'agent complexant est ajouté en excès pour éviter la précipitation des cations (ratio acide citrique : cation = 3:1). Le volume du mélange est réduit par chauffage à 150°C jusqu'à ce qu'il commence à gélifier. Une solution d'ammoniaque (NH₄OH à 28% vol.) est alors ajoutée à chaud pour neutraliser la solution et augmenter le pH jusqu'à 8. Des études sur la synthèse par autocombustion ont en effet montré que l'ajout d'une base favorisait la formation d'un réseau polymérique et donc l'homogénéité du composé final [68]. Le volume du mélange est de nouveau réduit, par évaporation d'une partie de l'eau qu'il contient, jusqu'à gélification. Le gel est alors mis à

sécher à l'étuve à 150°C. Lors du séchage, le gel gonfle et une « meringue » noire aérée, appelée xérogel, est alors obtenue. Une pyrolyse de ce xérogel sous épiradiateur IR permet de poursuivre la réaction de combustion. Celle-ci se produit avec un grand dégagement de gaz (CO_2 , H_2O ,...) et donne une poudre très fine. Cette poudre est broyée et calcinée à 600°C pendant 3h (rampes de 5°C.min⁻¹) pour supprimer une grande partie des résidus organiques. Après un broyage pour homogénéiser la poudre obtenue, une dernière étape de calcination permet d'obtenir le composé pur.

Lors de la synthèse des composés LSTMN, l'ajout de la solution d'ammoniaque entraînait parfois la précipitation d'hydroxyde de Mn (Mn(OH)₂) qui devait ensuite être redissout en ajoutant de l'acide citrique et nitrique. Pour éviter cette étape et mieux contrôler la gélification et le passage du gel au xérogel, une variante de la synthèse nitrate-citrate a alors été utilisée : la synthèse par voie NPG.

b Synthèse par voie NPG

Pour cette synthèse, la mise en solution des précurseurs s'effectuent de la même façon. La solution n'est pas neutralisée, elle est maintenue à pH acide et la polymérisation est assurée majoritairement par l'ajout de 30 mL d'un monomère organique, l'acide acrylique ($C_3H_4O_2$, Acros Organics 99,5% m.) et 3 g d'un agent réticulant, le N-N'-méthylène bisacrylamide ($C_7H_{10}N_2O_2$, Fluka, 99% m.) pour 100 mL de solution. Un chauffage intense à 300°C et l'ajout de quelques gouttes de H_2O_2 (Alfa Aesar 95% m.) permettent d'initier la polymérisation. Un gel se forme instantanément par polyestérification entre les groupes carboxyliques et hydroxyles. Cette réaction permet d'obtenir un piégeage rapide des cations dans le réseau polymérique et évite ainsi toute précipitation préférentielle d'un cation. Le gel obtenu est soumis à un premier traitement thermique dans un four à micro-ondes (30 min à 600W) qui permet de le sécher et d'éliminer une partie des composés organiques. A cette étape, le gel se met à gonfler et le xérogel est alors formé. Il est broyé manuellement et la poudre obtenue est calcinée à 900°C pendant 3h (rampes de 5°C.min⁻¹) pour supprimer une grande partie des résidus organiques. Après un broyage pour homogénéiser la poudre obtenue, un ultime traitement thermique permet d'obtenir le composé pur.

II.2 Méthodes de caractérisations

a Caractérisations structurales

Les données de Diffraction des Rayons X (DRX) ont été enregistrées sur un diffractomètre Brüker "D8 Advance" fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano (θ -2 θ) et équipé d'un détecteur rapide Lynxeye. Les rayons X, générés au moyen d'une anticathode de cuivre, sont filtrés pour ne conserver que les raies K α_1 et K α_2 . Malgré le filtre de nickel, des résidus liés à la raie K β peuvent quand même être visibles sur les diffractogrammes. Ces analyses par DRX permettent de vérifier la pureté d'une poudre, d'évaluer sa cristallinité mais aussi de déterminer la structure cristalline d'un composé. Dans ce cas, l'enregistrement est effectué à température ambiante sur une large gamme angulaire, typiquement de 15 à 105° par pas de 0,02°, avec un temps par pas suffisant pour obtenir un bon rapport signal/bruit. Les affinements de structure par la méthode Rietveld ont été réalisés à l'aide du logiciel Fullprof [69], [70]. La démarche est présentée dans l'Annexe 3.

Les clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée et l'imagerie haute résolution ont été réalisés grâce à un microscope électronique en transmission Hitachi H9000Nar, fonctionnant à 300 kV avec une résolution de Scherzer de 1,8 Å. Avant observation, l'échantillon est préparé en dispersant la poudre dans de l'éthanol au moyen d'ultrasons. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone.

b Caractérisations microstructurales

La morphologie des poudres a été observée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un MEB Philips XL30 équipé d'une sonde d'analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, en langue anglaise).

La taille des particules dispersées dans de l'éthanol a été caractérisée par granulométrie laser (Malvern Mastersize S) en utilisant le modèle de Fraunhofer.

La surface spécifique des poudres a été mesurée par la méthode BET (Brunauer Emmett Teller) en réalisant l'adsorption et la désorption de l'azote à 69K en utilisant un appareil BECKMANN COULTER (SA 3100TM Series). Avant l'analyse, l'échantillon est dégazé pendant 3h à 300°C.

c Caractérisations thermiques

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur une masse de composé m_0 à l'aide d'un appareil Setaram TG 92-16.18 mono-fléau équipé d'un creuset en Pt. L'objectif était de suivre la variation de masse $\Delta m/m_0(\%)$ pendant le traitement thermique (5) sous air. Une expérience à blanc réalisée préalablement permet de soustraire la contribution liée au creuset.

(5) $20^{\circ}\text{C} \xrightarrow{2^{\circ}C/\min} 1500^{\circ}\text{C}/1\text{h} \xrightarrow{10^{\circ}C/\min} 20^{\circ}\text{C}$

III Synthèse des composés LSTN

III.1 Bilan des synthèses

a Choix des compositions

Le choix a été fait de synthétiser des composés LSTN en faisant varier le degré de substitution en Ni pour pouvoir étudier son influence sur les propriétés de conduction et sur la stabilité de la structure ; le ratio La/Sr étant ajusté de façon à introduire une valence mixte sur le nickel. Une série de références a été synthétisée dans laquelle l'excès de charges apporté en site A par La³⁺ est contrebalancé totalement par le déficit lié à la substitution de Ti⁴⁺ par Ni²⁺ selon l'équation (6) en notation de Kröger et Vink:

(6)
$$La_2O_3 + NiO \xrightarrow{SrTiO_3} 2La_{Sr}^{\bullet} + Ni_{Ti}'' + 4O_0^x$$

Dans cette famille $La_{2x}Sr_{1-2x}Ti_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ (0,1<x<0,5), appelée LSTN, si la compensation de charges est bien totale et se fait selon l'équation (6), le nickel est purement divalent, les composés sont totalement oxydés ($\delta = 0$) et la série peut alors être considérée comme une solution solide entre $LaTi_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ (appelé LTN50) et SrTiO₃, à l'approximation près que ces pérovskites de composition extrême n'ont pas exactement la même structure (*cf.* Tableau 3).

En augmentant la proportion de Sr^{2+} en site A dans les composés LSTN, un déficit de charges est introduit, la compensation peut passer par la formation de lacunes d'oxygène et/ou par l'oxydation du Ni²⁺ en Ni³⁺. Ces mécanismes correspondent à la relation suivante :

Dans le cas d'une compensation purement électronique, cela revient à considérer une solution solide entre SrTiO₃, LTN50 et LaNiO₃. Les séries de composés $La_{3x/2}Sr_{1-3x/2}Ti_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ (50LSTN, y=x/2), $La_{5x/3}Sr_{1-5x/3}Ti_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ (33LSTN, y=x/3) et $La_{7x/4}Sr_{1-7x/4}Ti_{1-\delta}$

 $_xNi_xO_{3-\delta}$ (25LSTN, y=x/4) ont ainsi été synthétisées. L'objectif était d'obtenir respectivement 50%, 33% et 25% de nickel trivalent.

Le diagramme de phase de la Figure 2, rassemble les différentes compositions qui ont été testées. Le Tableau 3 récapitule les principales données cristallographiques des composés de référence.



Figure 2 : représentation schématique des différentes familles de composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ étudiées.

Composé	Caractéristiques structurales	Réf	
S-TiO	Cubique Pm-3m	ICSD n°: 00-	
511103	a=b=c= 3,905 Å	035-0734	
LaNiO	Rhomboédrique R-3c	[71]	
Laino ₃	a=5,446 Å et c=13,154 Å	[/1]	
	Orthorhombique Pbnm	[71]	
Laini _{0.5} 11 _{0.5} O ₃	a=5,517 Å, b=5,551 Å, c=7,856 Å	[/1]	

Tableau 3 : structures des composés de référence.

Dans une seconde approche, une sous-stœchiométrie a été introduite sur le site A de la pérovskite. Pour conserver l'électro-neutralité, la compensation de charges s'effectue alors par la formation de lacunes d'oxygène et/ou par l'oxydation d'une partie du Ni²⁺ en Ni³⁺. Les composés $La_{2x-0,05}Sr_{1-2x}Ti_{1-x}Ni_xO_3$ (x= 0,3; 0,4; 0,5), appelés 5ssLSTN, ont ainsi été synthétisés avec 5% de lacunes en site A.

b Résultats

Tous les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ ont été synthétisés par voie nitrate-citrate. Le traitement de calcination a été fixé dans un premier temps à 1300°C pendant 12h pour obtenir la meilleure cristallinité possible (rampes de 5°C/min). Le Tableau 4 rassemble les résultats obtenus pour les différentes compositions testées. Le degré d'oxydation du nickel est donné

en considérant une compensation purement électronique après synthèse sous air. L'écart à la stœchiométrie en oxygène δ est donc pris égal à 0.

Série	x	Dénomination	Degré d'oxydation du Ni	Facteur de tolérance t	Pureté
	0,10	LSTN10		0,992	Trace de NiO
LOTN	0,25	LSTN25		0,977	Oui
LSIN La Sr. Ti Ni O	0,30	LSTN30	+2	0,972	Oui
2x 1-2x 1-x x 3	0,40	LSTN40		0,963	Oui
	0,50	LTN50		0,953	Oui
251 OTM	0,30 25LSTN30			0,978	Oui
$\begin{array}{c} 25\text{LSTN}\\\text{La} & \text{Sr} & \text{Ti} & \text{Ni} & \text{O}\\ 7x/4 & 1-7x/4 & 1-x & x & 3\end{array}$	0,40	25LSTN40	+2,25	0,970	Oui
	0,50	25LSTN50		0,962	Oui
221 OTN	0,30	33LSTN30		0,979	pérovskite + NiO
La Sr Ti Ni O N	0,40	33LSTN40	+2,33	0,972	pérovskite + RP +
5A/5 1-5A/5 1-A A 5	0,50	33LSTN50		0,965	NiO
501 STN	0,30	50LSTN30		0,983	pérovskite + NiO
$La_{\mu}Sr_{\mu}Ti_{\mu}Ni_{\mu}O_{\mu}$	0,40	50LSTN40	+2,5	0,977	pérovskite + RP +
3x/2 1- $3x/2$ 1-x x 3	0,50	50LSTN50		0,971	NiO
5ssLSTN	0,30	5ssLSTN30	+2,5		
$La_{2x-0,05}Sr_{1-2x}Ti_{1-x}Ni_xO_3$	0,40	5ssLSTN40	+2,375		pérovskite + NiO
	0,50	5ssLTN50	+2,3		

Tableau 4 : bilan des synthèses des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃.

Les composés LSTN (x > 0,10) et 25LSTN ont été obtenus purs (*cf.* Figure 3). Alors que les poudres des composés LSTN sont de couleurs vertes de plus en plus foncées lorsque la proportion en Ni augmente, les composés 25LSTN sont de couleurs noires. Cette coloration noire est souvent associée à une conductivité électronique sous air. En effet, l'oxyde de nickel stœchiométrique dans lequel le nickel est totalement divalent est isolant et de couleur verte, tandis que Ni_{1-x}O comporte du Ni³⁺, il est semi-conducteur et de couleur noire [3].



Figure 3 : diffractogrammes des séries LSTN et 25LSTN après calcination à 1300°C-12h.

Les pics des composés 25LSTN ($x \ge 0,40$) et LSTN ($x \ge 0,30$) correspondent aux raies *hkl* du composé LTN50 référencé dans la littérature [71]. Les composés LSTN10, LSTN25 et 25LSTN30 comportent moins de pics ce qui laisse présager qu'ils cristallisent dans une structure plus symétrique. Toutefois, le composé LSTN10 présente des traces de NiO. La solution solide entre SrTiO₃ et LTN50 ne semble donc pas être totale.

Les essais de synthèse sous air n'ont pas permis la formation des composés 33LSTN et 50LSTN et ont conduit à un mélange de phases. Dans les deux cas, la phase majoritaire est un oxyde de structure pérovskite dont les pics principaux correspondent à ceux du composé parent LTN50 de symétrie orthorhombique. Les phases secondaires sont l'oxyde de nickel pour x=0,3 et en plus, une phase de Ruddlesden-Popper de type La₂NiO₄ ou (La,Sr)₂NiO₄ pour x>0,3. La Figure 4 donne, par exemple, les diffractogrammes des composés de la série 50LSTN.

Pour 33LSTN et 50LSTN, la proportion de phases secondaires augmente avec le degré de substitution en Ni. Comme mentionné précédemment, ces composés peuvent être considérés comme une solution solide entre SrTiO₃, LTN50 et LaNiO₃. Or, le composé de référence LaNiO₃ est connu pour sa faible stabilité thermodynamique. Il commence à se

décomposer à des températures supérieures à 900°C en suivant l'équation (8) et conduit pour des températures supérieures à 1200°C à un mélange de La₂NiO₄ et NiO [72] [73].



(8) $LaNiO_3 \longrightarrow La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} + NiO + O_2$

Figure 4 : diffractogrammes des composés La_{3x/2}Sr_{1-3x/2}Ti_{1-x}Ni_xO₃ après calcination à 1300°C-12h.

Il est donc possible que les composés 33LSTN et 50LSTN, riches en Ni³⁺, correspondant à une proportion non négligeable de LaNiO₃, ne soient stables qu'à basse température. Le mélange de phases obtenu après calcination à 1300°C pourrait alors correspondre au début de décomposition de la phase pérovskite. Selon cette hypothèse, pour les composés x=0,3, seul l'oxyde de Ni ségrégerait ; les phases RP, La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}, restant dans la structure pérovskite sous forme d'intercroissances. A noter que Takahashi *et al.* ont également identifié La₂NiO₄ comme un intermédiaire dans la formation de LaNiO₃ [73]. Des calcinations à plus basse température (1000°C) et des recuits à la même température ont été tentés, mais sans succès. Dans les deux cas, la proportion de phases secondaires reste inchangée.

Les phases sous-stœchiométriques 5ssLSTN n'ont pas été obtenues pures. L'oxyde de nickel a ségrégé pour conduire à la formation d'une phase pérovskite avec un rapport A/B plus proche de 1. Des recuits à plus haute température et des traitements thermiques à plus basse température ont été tentés mais n'ont pas abouti à l'obtention des composés monophasés.

A partir de ces premiers résultats, l'étude des séries 33LSTN, 50LSTN et 5ssLSTN n'a pas été approfondie par la suite.

III.2 Caractérisations structurales

a Composés calcinés à 1300°C.

Dans un premier temps, la structure de tous les composés LSTN et 25LSTN a été affinée par la méthode Le Bail, dans le groupe d'espace Pbnm, avec une maille élémentaire de dimensions $\sqrt{2a_p} \times \sqrt{2a_p} \times 2a_p$. où a_p est le paramètre de maille de la pérovskite cubique. Ce groupe d'espace est celui qui a été déterminé par Rodriguez et al. pour le composé LTN50. Cependant, en analysant en détail l'indexation des pics, il s'avère que pour les composés LSTN10, LSTN25 et 25LSTN30, les raies h+k+l=2n+1 sont systématiquement absentes, ce qui est typique d'une maille centro-symétrique I. La théorie des relations entre groupes d'espace autorise seulement les transitions de *Pbnm* vers les groupes de plus grande symétrie Imma, I4/mcm ou P4/mbm [1]. Pour les trois composés, le groupe d'espace orthorhombique Imma donne les meilleures valeurs de R_{Bragg} et χ^2 . Il correspond en fait à une rotation des octaèdres moins prononcée. Il peut en effet être décrit comme un système à deux rotations (a $a^{-}c^{0}$) tandis que *Pbnm* correspond à un système à trois rotations ($a^{-}a^{-}c^{+}$) dans la notation de Glazer (décrite en Annexe 2). Cette transition vers une structure plus symétrique pour les composés les moins substitués (x ≤ 0.3) est en accord avec les structures cristallographiques respectives des composés extrêmes (c.f. Tableau 3) et avec l'évolution du facteur de Goldschmidt donné dans le Tableau 4.

Les résultats des affinements Rietveld sont listés dans les tableaux 6 et 7. Les figures 5 et 6 donnent les diagrammes RX sur poudre affinés pour les composés LTN50 et LSTN25, illustrant respectivement la structure *Pbnm* et *Imma*. Les positions atomiques pour chaque composé sont détaillées en Annexe 3.

Modèle structurale <i>Pbnm</i> (n°62)								
$\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$								
Atome	Positio	n z	x	У	Z			
La/Sr	4c	~	0	~0	0,25			
Ti/Ni	4b	0	,5	0	0			
01	8d	~0	,25	~0,25	~0			
O2	4c	~	0	~0,5	0,25			
	Résultats des affinements dans le groupe d'espace Pbnm							
Composé	LSTN30	LSTN40	LTN50	25LSTN40	25LSTN50			
a(Å)	5,5587(4)	5,5572(7)	5,557(1)	5,5506(3)	5,5472(4)			
b(Å)	5,5329(4)	5,5424(7)	5,5519(9)	5,5239(3)	5,5325(4)			
c(Å)	7,8228(6)	7,837(1)	7,842(1)	7,8128(4)	7,8249(6)			
$V(Å^3)$	240,59(2)	241,38(4)	241,92(4)	239,55(2)	240,15(3)			
R _{Bragg}	3,07	2,16	4,98	5,74	3,96			
χ^2	3,56	2,84	2,82	4,68	4,15			

Tableau 5 : bilan des affinements dans le groupe d'espace Pbnm.

Tableau 6 : bilan des affinements dans le groupe d'espace Imma.

Modèle structurale <i>Imma</i> (n°74)								
$\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$								
Atome F	Position	Х	у	Z				
La/Sr	4e	0	0,25	~0,5				
Ti/Ni	4a	0	0	0				
01	4e	0	0.25	~0				
O2	8g	0,25	~0	0.25				
Résultats c	les affinement	s dans	s le groupe d'esp	pace Imma				
Composé	LSTN10		LSTN25	25LSTN30				
a(Å)	5,517(2)		5,5284(4)	5,5548(4)				
b(Å)	7,8318(6))	7,8121(5)	7,8042(7)				
c(Å)	5,531(2)		5,5592(3)	5,5222(5)				
$V(Å^3)$	238,97(9))	240,09(2)	239,39(2)				
R _{Bragg}	4,37		3,5	5,29				
χ^2	5,62		3,18	3,03				



Figure 5 : résultat de l'affinement Rietveld dans le groupe d'espace *Pbnm* du diagramme de DRX sur poudre de LTN50 après synthèse sous air à 1300°C-12h.



Figure 6 : résultat de l'affinement Rietveld dans le groupe d'espace *Imma* du diagramme de DRX sur poudre de LSTN25 après synthèse sous air à 1300°C-12h.

Dans la Figure 7, le volume normalisé V_n est donné en fonction du taux de substitution en Ni pour les deux séries LSTN et 25LSTN. Il est défini comme le ratio du volume de maille V par le nombre de motifs par maille Z (ici Z = 4).



Figure 7 : évolution du volume normalisé V_n des composés La_{2x}Sr_{1-2x}Ti_{1-x}Ni_xO₃ (LSTN) et La_{7x/4}Sr_{1-7x/4}Ti_{1-x}Ni_xO₃ (25LSTN). Le volume normalisé du composé LTN50 de référence est donné d'après les travaux de Rodriguez *et al.* [71] ; celui de SrTiO₃ d'après la fiche JCPDS n°35-0734.

L'évolution de V_n est linéaire et conforme à la loi de Vegard entre SrTiO₃ et le composé LTN50, extrême de la série LSTN (x=0,5). Les volumes des composés 25LSTN sont systématiquement inférieurs (de 0,5 à 0,7%) à ceux des composés LSTN pour un même taux de substitution en Ni.

Dans cette série 25LSTN, le rapport $\text{La}^{3+}(r = 1,36 \text{ Å})/\text{Sr}^{2+}(r = 1,44 \text{ Å})$, systématiquement plus faible que dans la série LSTN, conduit à un rayon moyen du site A plus grand et introduit un déficit de charges [2]. Comme mentionné précédemment, l'électroneutralité peut être conservée par la formation de lacunes d'oxygène (V_0'') et/ou par l'oxydation du Ni²⁺ (0,69 Å) en Ni³⁺ (0,60 Å) [2]. Le premier mécanisme de compensation entraîne généralement une expansion de la maille liée à la plus grande répulsion entre les cations lorsqu'un site oxygène est vacant [74]. Le deuxième mécanisme conduit, quant à lui, à une diminution du rayon ionique moyen en site B. Par ailleurs, selon les lois de Pauling concernant les forces de liaisons, le nickel trivalent (plus électronégatif) renforce les liaisons B-O dans les blocs BO₆ du réseau pérovskite et diminue la taille des octaèdres [75]. La présence de Ni³⁺ entraîne donc une contraction de la maille. Ainsi, la diminution de volume entre les deux séries va bien dans le sens d'une compensation électronique par la formation de nickel trivalent. Cependant, l'effet global peut cacher des mécanismes de compensation mixtes.

Il est important de noter que le composé LTN50 de référence, synthétisé par Rodriguez *et al.*, présente un volume bien plus faible que celui du composé x = 0,5 de la série LSTN [71]. Dans les deux cas, les composés ont été synthétisés par voie citrate-nitrate. Cependant, alors que dans la littérature, le traitement de calcination était effectué à une température comprise entre 800 et 1000°C, ici, le composé a été calciné à 1300°C. Cette grande différence entre les températures de synthèse pourrait justifier la différence de volume entre les deux composés qui résulterait de variations de stœchiométrie ou d'arrangements structuraux.

Le traitement à 1300°C-12h a été initialement choisi pour obtenir la meilleure cristallinité possible en vue de la caractérisation structurale des nouveaux composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃. Cependant, il est en général plus avantageux de partir de poudres calcinées à plus basse température : la taille des particules est plus petite et plus favorable à la mise en forme et au contrôle de la microstructure de l'électrode. L'influence de la température de calcination sur la structure des composés LSTN et 25LSTN a donc été étudiée dans un deuxième temps.

b Influence de la température de calcination

Les composés LSTN10, LSTN25, LTN50 et 25LSTN30, 25LSTN50 ont été calcinés 12h à 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C. Après chaque traitement, les poudres ont été analysées par DRX et les paramètres de mailles affinés. Tous les composés sont obtenus purs au sens des RX pour tous les traitements testés. La croissance des cristallites pourrait être à l'origine de la diminution de la largeur des pics observée sur les diagrammes RX lorsque la température de synthèse augmente. L'évolution du volume de maille normalisé est donnée sur la Figure 8.

Pour la plupart des composés, le volume de maille évolue très peu avec la température de calcination. Seul le composé LTN50 voit son volume augmenter avec la température jusqu'à stabilisation à partir d'une calcination à 1200°C-12h. Parallèlement, sa couleur évolue progressivement du noir au vert lorsque la température de calcination augmente. Pour mieux comprendre ce phénomène, des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les composés après calcination à 1000°C et 1300°C. La Figure 9 présente les résultats pour les composés LTN50, LSTN25 et 25LSTN30.



Figure 8 : évolution du volume de maille normalisé en fonction de la température de calcination.



Figure 9 : perte de masse sous air des composés LTN50, LSTN25 et 25LSTN30 après calcination à 1000°C-12h et 1300°C-12h.

Après une calcination à 1300°C, pour tous les composés LSTN et 25LSTN, la perte de masse sous air est inférieure à 0,1%. Correspondant à moins de 0,15 mg pour une masse de poudre analysée de 150 mg et un creuset de 3,8 g, cette perte est de l'ordre de celle obtenue pour le creuset Pt seul (blanc). Après synthèse à 1300°C sous air, les composés semblent donc stables : leur stœchiométrie n'évolue plus avec la température. Cette observation est en accord avec un volume de maille qui se stabilise dès 1200°C pour le composé LTN50. La couleur verte de la poudre est également un indice qui va dans le sens d'un composé plus stœchiométrique comportant uniquement du nickel divalent.

Après calcination à 1000°C, les pertes de masse sont plus significatives avec 0,69% pour 25LSTN30, 0,73% pour LSTN25 et 0,82% pour LTN50. Cependant, l'allure des courbes est différente d'un composé à l'autre. Alors que pour 25LSTN30, LSTN25 et les autres composés LSTN (x < 0,5) et 25LSTN, la majeure partie de la perte de masse se situe en dessous de 800°C, pour LTN50, la perte de masse la plus importante se situe au-dessus de 1100°C. Ces pertes de masse peuvent être attribuées à :

L'évaporation de l'eau adsorbée pour des températures inférieure à 200°C.

L'élimination du dioxyde de carbone adsorbé pour 400°C<T<500°C [76].</p>

- La décomposition de carbonates selon les réactions suivantes [76], [77] :
 - (9) $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \xrightarrow{500^\circ C} (\text{LaO})_2\text{CO}_3 + 2\text{CO}_2$
 - (10) $(LaO)_2CO_3 \xrightarrow{770^\circ C} La_2O_3 + CO_2$
 - (11) SrCO₃ $\xrightarrow{1250C-1300C}$ SrO+CO₂

Une perte irréversible de l'oxygène du réseau.

Ainsi, les pertes de masse observées par ATG en dessous de 800°C, correspondraient à de l'oxyde de carbone adsorbé ou à des carbonates $La_2(CO_3)_3$, formés du fait de la forte basicité du La. Les pertes de masse observées au-dessus de 1100°C, pourraient être dues au départ d'oxygène, liée à la réduction d'un cation ou à la formation de lacunes d'oxygène pour compenser un déficit de charges positives. Dans le cas des composés comportant du Sr, elles pourraient aussi être liées à la décomposition de carbonate SrCO₃, formé du fait de la forte basicité du Sr. Dans tous les cas, ces hypothèses laissent supposer que la stœchiométrie des composés calcinés à 1000°C n'est pas celle attendue et que la compensation entre La_{Sr}^{\bullet} et $Ni_{Ti}^{"}$ n'est pas totale.

La couleur noire de LTN50 après calcination à 1000°C-12h semble indiquer la présence de Ni³⁺. Or comme mentionné précédemment, le nickel trivalent entraîne généralement une contraction de la maille. La présence de Ni³⁺ dans les poudres de LTN50 calcinées à « basses températures » pourrait donc expliquer le plus faible volume de maille. Cette hypothèse est renforcée par les travaux de Zinkevich *et al.* sur la stabilité de LaNiO₃ sous air. Ils ont en effet observé par ATG, une perte de masse au-dessus de 1100°C et l'ont attribuée au début de décomposition de LaNiO₃ avec la réduction du Ni³⁺ en Ni²⁺ [78]. Les pertes de masse au-dessus de 1100°C correspondraient alors à une proportion Ni³⁺/Ni_{totale} d'environ 15% pour le composé LTN50 et 9% pour le composé 25LSTN30.

Dans leurs travaux sur les composés $La_{1-x}Ti_{0,5}Ni_{0,5}O_3$, sous-stœchiométriques en site A, Yakovlev *et al.* ont montré que le déficit de charges positives était compensé par la

formation simultanée de Ni³⁺ et de lacunes d'oxygène [7]. Des simulations ont par ailleurs révélé que ces composés pouvaient présenter une association de défauts de type : $V_A^{m} - V_O^{\bullet \bullet} - Ni_{Ni}^{\bullet}$. Pour le composé LTN50 synthétisé ici, une calcination à une température inférieure à 1200°C pourrait donc stabiliser le Ni³⁺ de la même façon, *i.e.* dans un composé sous-stœchiométrique en site A et lacunaire en oxygène. L'oxyde La₂O₃ résiduel pourrait alors soit réagir pendant la descente en température pour former un carbonate La₂(CO₃)₃, soit former des couches correspondant à des défauts planaires de type RP. Une plus haute température de calcination, moins favorable à la stabilisation de Ni³⁺, permettrait de former un composé plus stœchiométrique.

De façon générale, la présence de Ni³⁺ peut s'expliquer par des inhomogénéités de composition, et/ou des inhomogénéités structurales.

Pour valider ces hypothèses, les poudres de LTN50 calcinées à 1000°C et 1300°C ont tout d'abord été observées au MEB en mode électrons rétrodiffusés et analysées par EDS. Aucune phase secondaire n'a été détectée quelle que soit la température de calcination. Le Tableau 7 donne les stœchiométries en La, Ti et Ni issues des pourcentages massiques déterminés par analyses EDS. Les valeurs sont proches de la stœchiométrie attendue.

Tableau 7 : stœchiométrie des composés LTN50 déterminés d'après les pourcentages massiques des éléments La, Ti, Ni déterminés par analyses EDS. La stœchiométrie en Ti a été fixée arbitrairement égale à 0,5 pour mieux comparer à la stœchiométrie théorique.

	La	Ti	Ni
LTN50 calciné à 1000°C-12h	1,04(6)	0,50(3)	0,50(2)
LTN50 calciné à 1300-12h	1,03(4)	0,500(3)	0,52(1)

Parallèlement, les mêmes poudres ont également été caractérisées par microscopie électronique à transmission pour vérifier la présence de défauts de structure.



Figure 10 : images de microscopie électronique en transmission du composé LTN50 calciné à 1000°C-12h.

Comme le montre la Figure 10, les particules de la poudre calcinée à 1000°C sont constituées de grains d'une taille inférieure à 100 nm. Cette granulométrie très fine, typique d'une synthèse par auto-combustion, a considérablement compliqué la caractérisation par diffraction électronique et l'imagerie haute résolution. De plus, les cristaux se détérioraient rapidement sous le faisceau. Ainsi, l'étude de cet échantillon n'a pas été plus approfondie.

La calcination à 1300°C-12h de la poudre de LTN50 s'accompagne d'une croissance significative des grains. De nombreux cristaux sont maclés comme le montre l'image haute résolution de la Figure 11. Les clichés de diffraction obtenus pour ces cristallites maclés correspondent à la superposition des taches de diffraction des deux orientations. Ainsi, dans la figure 11, le cliché 2, obtenu par la transformée de Fourier de la zone 2, correspond à la superposition des clichés 1 et 3, également obtenus par des transformées de Fourier. Sur la base de ces observations, les clichés de diffraction électronique de cristallites non maclées et maclées ont pu être analysés (Figure 12 (a) et (b)). Dans les deux cas, les taches de diffraction ont pu être indexées dans le groupe d'espace Pbnm en accord avec l'affinement Rietveld réalisé à partir des données DRX. Pour le cliché (a), le plan correspond à l'axe de zone [1-10]. Le cliché (b) correspond à la superposition des clichés de diffraction pour chaque cristallite maclée, en jaune et rouge. Le plan centré est le [001]. Le maclage de grains de structure orthorhombique cristallisant dans le groupe d'espace Pbnm a déjà été rapporté dans la littérature [79] [80]. Il apparait lors de la croissance cristalline, lors de transformations de phase ou lors de déformations mécaniques [81]. Il est dû aux valeurs très proches des paramètres a et b, conduisant à la superposition des raies (112), (200) et (020).



Figure 11 : image haute résolution de microscopie électronique en transmission du composé LTN50 calciné à 1300°C-12h. La flèche noire montre le plan de macle. Les images 1, 2 et 3 à droite, sont les transformées de Fourier des rectangles 1, 2 et 3. Elles sont obtenues à l'aide du logiciel Digital Micrograph et correspondent aux clichés de diffraction pour chaque zone.



Figure 12 : clichés de diffraction électronique (a) d'une cristallite non maclée et (b) d'une cristallite maclée, indexés dans le groupe d'espace *Pbnm*. Sur le cliché (b), le maclage introduit des taches de diffraction supplémentaires (points jaunes) liées à la diffraction simultanée selon les deux axes de zones [1-10] et [001].

La présence de ces macles suggère une certaine flexibilité de la structure cristalline, mais ne peut être responsable du volume de maille plus important observé pour les poudres calcinées à haute température. Bien que le maclage puisse avoir une incidence sur les propriétés de conduction, l'étude de ce phénomène n'a pas été poursuivie. Des analyses EDS ont été réalisées sur plusieurs particules de poudre de LTN50 calcinée à 1300° C. La phase principale est bien du type La(Ti,Ni)O₃ comme le montre l'analyse EDX de la Figure 13(a). Une phase secondaire a cependant été identifiée (Figure 13(b)). L'indexation des pics EDS montre qu'il s'agit d'un nickelate de lanthane. Cette hypothèse est renforcée par le fait que le grain déjà peu cristallisé (voire amorphe) soit très instable sous le faisceau d'électrons, ce qui permet de l'identifier comme une phase facilement réductible.



Figure 13 : Analyse EDS sur la poudre de LTN50 calciné à 1300°C-12h. (a) Phase principale (b) phase secondaire peu cristallisé.

Aucune image n'a pu être enregistrée à cause de la désagrégation du grain sous le faisceau. Cependant, le cliché de diffraction électronique a pu être modélisé pour déterminer les distances entre les plans réticulaires d_{hkl} . Les deux images sont données sur la Figure 14.



Figure 14 : (a) cliché de diffraction électronique de la phase secondaire et (b) modélisation correspondante réalisée à l'aide du programme Digital Micrograph.

Les valeurs d_{hkl} expérimentales, données dans le Tableau 8, ont été comparées à celles de la base de données de diffraction ICDD pour des nickelates de lanthane (système La-Ni-O). Avec des d_{hkl} très proches de ceux issus de la modélisation, LaNiO₃ a ainsi pu être identifiée comme la phase la plus probable (cf. Tableau 8).

Tableau 8 : comparaison des d_{hkl} déterminées d'après la modélisation de la figure 13 avec les d_{hkl} de LaNiO₃ (n° 033-0710) issus de la base de données ICDD. Seules les raies, dont l'intensité est supérieure à 50% de l'intensité de la raie principale, sont reportées dans le tableau.

d(Å)	Lal	NiO ₃
$u_{hkl}(A)$	d(Å)	Intensité
experimentation	$\mathbf{u}_{hkl}(\mathbf{A})$	(u. a.)
3,84	3,850	70
2,68	2,730	100
2,26	2,229	80
1,92	1,932	90
1,58	1,578	90
1,36	1,365	60
1,21	1,221	60

Le composé LTN50 calciné à 1300°C pendant 12h contient donc une phase secondaire très peu cristallisée de type LaNiO₃. La perte de masse observée au-dessus de 1100°C pour LTN50 calciné à 1000°C est probablement liée à la réduction du Ni³⁺ et correspond à la température de décomposition de LaNiO₃, observée dans la littérature **[82]**. Cette phase secondaire doit donc être présente en plus grande quantité dans la poudre calcinée à basse température : jusqu'à 8%m. en considérant une perte liée à la réduction du Ni³⁺ de 0,26% pour LTN50 calciné à 1000°C (Figure 9). Il n'est pas exclu que la non-stœchiométrie du composé LTN50, La_{1-y}Ti_{0,5}Ni_{0,5-y}O_{3-δ}, conduise à des compensations de charges stabilisant également du Ni³⁺ Le calcul de la proportion de phases secondaires en partant de l'ATG n'est donc donné qu'à titre indicatif. Après calcination à 1300°C-12h, la perte de masse devient

négligeable, de l'ordre du blanc : la phase secondaire décelée au MET doit donc se trouver en faible proportion.

L'augmentation de volume de maille du composé LTN50 avec la température de calcination reflète ainsi l'obtention de composés de plus en plus proches de la stœchiométrie attendue, avec la diminution de la proportion de Ni³⁺, contenue dans la phase secondaire et éventuellement stabilisée dans un composé La_{1-v}Ti_{0.5}Ni_{0.5-v}O₃.

c Conclusion

Les composés LSTN et 25LSTN sont purs au sens des RX après calcination à 1000°C-12h. Pour le composé LTN50, des pertes de masse non négligeables observées sous air et l'évolution du volume de maille en fonction de la température de calcination ont conduit à mener une étude plus poussée par observation MET et diffraction électronique. Cette étude a révélé la présence d'une phase secondaire de type LaNiO₃ dans la poudre calcinée à 1300°C-12h. La décomposition de cette phase est probablement responsable de perte de masse, observée par ATG sous air au-dessus de 1100°C, pour la poudre calcinée à 1000°C-12h. Cette phase secondaire est donc présente en plus grande quantité après calcination à basse température. Après 1300°C-12h, la perte de masse très faible, de l'ordre du blanc, suggère que la phase secondaire reste en faible proportion.

Si l'on considère l'évolution des volumes de maille, les composés LSTN (x > 0,5) et 25LSTN semblent moins sensibles à la température de calcination. Cependant, des pertes de masse non négligeables sous air ont été observées pour des poudres calcinées à 1000°C-12h. Elles peuvent être attribuées à la décomposition de carbonates La₂(CO₃)₃ et SrCO₃ et éventuellement à la réduction en température de Ni³⁺, stabilisé dans une pérovskite (La,Sr) (Ti,Ni)O₃ ou dans une phase secondaire LaNiO₃ comme pour le composé LTN50. L'étude de ces poudres basses température n'a toutefois pas été approfondie pour répondre à ces hypothèses.

Pour obtenir une stœchiométrie plus proche de celle attendue et une meilleure homogénéité chimique et structurale des composés LSTN et 25LSTN, il a été choisi de poursuivre l'étude à partir des poudres obtenues après calcination à 1300°C-12h.

III.3 Caractérisations microstructurales

Les poudres calcinées à 1300°C-12h ont été observées au MEB. Comme le montrent les exemples de la Figure 15, après synthèse par voie citrate-nitrate, ces poudres sont constituées de particules de quelques micromètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres.



Figure 15 : micrographies en mode électrons secondaires des composés LSTN25 et LTN50 synthétisés par voie citrate nitrate et calcinés à 1300°C-12h.

Des mesures granulométriques ont été réalisées sur les composés LSTN et 25LSTN. A chaque fois, plusieurs mesures ont été effectuées au cours du temps en maintenant la suspension sous agitation. La Figure 16 présente un exemple de résultats obtenus pour le composé LTN50 après traitement à 1300°C-12h. Les figures 12 (a) et 12 (b) font clairement apparaître une évolution dans la distribution de taille de particules entre 5 min et 30 min d'agitation. La population des grosses particules (> 100 μ m) diminue au profit des particules de taille inférieure. Ce phénomène est lié à la présence d'agglomérats mous qui sont progressivement désagrégés sous l'effet de l'agitation mécanique. Après plusieurs minutes d'agitation, la distribution de taille de particules n'évolue plus, les particules restantes peuvent alors être considérées comme des agglomérats durs.



Figure 16 : distributions en taille et volumes cumulés croissants de la taille de particules de la poudre LTN50 après calcination à 1300°C-12h (a) après 5 min sous agitation (b) après 30 min sous agitation.

Après stabilisation (Figure 16(b)), la distribution de taille de particules révèle une répartition trimodale très large, s'étendant des particules submicroniques à une taille de particules de 400 μ m. Ainsi, une population de particules présente une taille centrée sur 0,3 μ m, une deuxième sur 4-8 μ m et la dernière est centrée sur 70-100 μ m. Cette mesure tend à confirmer le caractère aggloméré/agrégé de la poudre. Cette distribution de taille de particules trimodale très étendue a été mise en évidence pour tous les composés LSTN et 25LSTN.

Le calcul du volume cumulé permet de déterminer les indices granulométriques. Les indices d_{10} , d_{50} , d_{90} des composés extrêmes des séries LSTN et 25LSTN sont donnés dans le Tableau 9. Ils correspondent aux mesures réalisées après stabilisation sous agitation.

Composé	LSTN10	LSTN25	LTN50	25LSTN30	25LSTN50
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	1,06	0,63	0,45	0,76	0,84
d ₁₀ (μm)	0,49	0,32	0,37	0,65	0,71
d ₅₀ (μm)	22,04	17,72	17,24	15,94	17,24
d ₉₀ (μm)	104,3	148,66	141,66	132,68	122,7

Tableau 9 : valeurs des surfaces spécifiques et des indices granulométriques pour différents pourcentage volumique de quelques composés LSTN et 25LSTN après calcination à 1300°C-12h.

Tous les composés présentent une taille moyenne de particules (d_{50}) supérieure à 15 µm. Leurs surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET sont comprises entre 0,5 et 1 cm².g⁻¹ ce qui est en accord avec les observations par microscopie et les mesures de tailles de particules. Ces valeurs relativement faibles pour des poudres synthétisées par voie nitratecitrate s'expliquent par les températures de synthèse élevées utilisées. En effet, la calcination à 1300°C-12h, privilégiée pour obtenir la meilleure homogénéité possible, conduit à des poudres pré-frittées. Dans l'ensemble, cette microstructure n'est pas favorable pour la mise en forme d'électrodes par sérigraphie. La poudre nécessitera une étape de broyage planétaire pour pouvoir être conditionnée avant la préparation d'une encre.

IV Synthèse des composés LSTMN

IV.1 Bilan des synthèses

a Choix des compositions

Les compositions LSTMN ont été fixées en partant des travaux de Fu *et al.* sur les composés $La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ (LSTM, 0 < x < 0,6) [35]. Le composé le plus substitué en Mn $La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0,4}Mn_{0,6}O_{3-\delta}$ (LSTM4646) présente un degré d'oxydation moyen du Mn de 3,33. C'est le composé le plus conducteur sous air. Cependant, ce composé manque de stabilité sous atmosphère réductrice et présente un début de décomposition après un traitement de 12h à 850°C sous Ar/H₂ (4%). Le choix du ratio Ti/Mn résulte donc d'un compromis entre stabilité sous atmosphère réductrice et conductivité. Les compositions LSTMN ont été fixées en considérant les aspects suivants :

- La proportion de Ti en site B est maintenue au-dessus de 35%.
- Le degré de substitution en Mn varie entre 0,4 et 0,55.
- > Le ratio La^{3+}/Sr^{2+} est ajusté pour obtenir un degré d'oxydation moyen du Mn de 3,33, en considérant une compensation de charges totale $\delta=0$.
- Dans les composés LSTMN, c'est le manganèse qui contrôle la conductivité sous air, le nickel n'est substitué que pour permettre la formation de nanoparticules métalliques par exsolution sous atmosphère réductrice. Ni²⁺ est donc introduit en faible proportion

(5 à 10% en site B), en considérant une solution solide entre LSTM et le composé parent La_2NiO_4 .

Deux séries de composés ont ainsi été synthétisées : $La_{0,2+2/3x}Sr_{0,8-2/3x}Ti_{0,9-x}Mn_xNi_{0,1}O_3$ appelée LSTMN10 et $La_{0,1+2/3x}Sr_{0,9-2/3x}Ti_{0,95-x}Mn_xNi_{0,05}O_3$ appelée LSTMN5 avec 0,4 < x < 0,55. Des sous-stœchiométries de 5% en site A ont été tentées sur le composé x = 0,5 de la série LSTMN5 et sur le composé ($La_{0,4}Sr_{0,6})_{0,95}(Ti_{0,4}Mn_{0,6})_{0,95}Ni_{0,05}O_3$ dérivant de LSTM4646.

b Résultats

Le Tableau 10 rassemble les résultats obtenus pour les différentes compositions synthétisées. Le degré d'oxydation du manganèse est donné en considérant le nickel dans son degré d'oxydation +2 et une non-stœchiométrie en oxygène δ égale à 0. Pendant la synthèse par voie citrate-nitrate des composés LSTMN10, la précipitation de Mn(OH)₂ a quelquefois nécessité l'ajout d'acide pour être dissous. Pour mieux contrôler tous les paramètres de la synthèse, il a été choisi de synthétiser les composés suivants (LSTMN5, 5ssLSTM50N5 et LSTM46465) par voie NPG. Comme pour les familles LSTN et 25LSTN, le traitement thermique a été fixé à 1300°C pendant 12h pour obtenir les meilleures cristallinité et homogénéité possibles.

Série	x	Dénomination	Degré d'oxydation du Mn	Facteur de tolérance	Pureté
	0,40	LSTM40N10	3,33	0,959	Oui
LSTMN10	0,45	LSTM45N10	3,33	0,970	Oui
$La \int_{0,2+\frac{2}{3}x} Sr \int_{0,8-\frac{2}{3}x} I\iota_{0,9-x} Mn_x N\iota_{0,1} O_3$	0,50	LSTM50N10	3,33	0,982	Oui
	0,55	LSTM55N10	3,33	0,981	Oui
	0,40	LSTM40N5	3,33	0,963	Oui
LSTMN5	0,45	LSTM45N5	3,33	0,975	Oui
$La_{0,1+\frac{2}{3}x} Sr_{0,9-\frac{2}{3}x} Il_{0,9-x} MIn_x Nl_{0,05} O_3$	0,50	LSTM50N5	3,33	0,989	Oui
	0,55	LSTM55N5	3,33	0,986	Oui
$La_{0,38}Sr_{0,57}Ti_{0,45}Mn_{0,50}Ni_{0,05}O_3$	0,50	5ssLSTM50N5	3,63		Mélange pérovskite
$La_{0,38}Sr_{0,57}Ti_{0,38}Mn_{0,57}Ni_{0,05}O_3$	0,57	LSTMN46465	3,68		+ $Mn_{3}O_{4}$

Tableau 10 : bilan des synthèses des composés LSTMN.

Tous les composés stœchiométriques LSTMN5 et LSTMN10 ont été obtenus purs. Seuls les deux composés sous-stœchiométriques (sur le site A) ne sont pas monophasés et comportent un mélange entre l'oxyde de manganèse et une pérovskite LSTMN avec un rapport A/B plus proche de 1. Pour ces composés, la sous-stœchiométrie peut être compensée par la création de lacunes d'oxygène et/ou l'oxydation du Mn³⁺ en Mn⁴⁺. Si l'on considère une compensation électronique pure, la grande proportion de Mn⁴⁺ qui devrait se former pour conserver l'électro-neutralité, pourrait expliquer la difficulté de formation de ces phases. Des recuits à plus haute température et des calcinations à plus basse température ont été tentés mais n'ont pas abouti à l'obtention de ces composés monophasés.

IV.2 Caractérisations structurales

Comme les composés LSTM étudiés par Fu *et al.*, les composés LSTMN cristallisent en symétrie rhomboédrique [35]. Leurs structures ont été affinées par la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace *R-3c*. Les résultats de ces affinements sont listés dans le Tableau 11. La Figure 17 donne le diagramme RX affiné du composé LSTM50N10. Les positions atomiques pour chaque composé sont détaillées en Annexe 3.

Modèle structurale <i>R</i>-3 <i>c</i> (n°167)								
	$\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{3}a_p$							
Atome	Position	Х	у	Z				
La/Sr	ба	0	0	0,25				
Ti/Mn/Ni	6b	0	0	0				
Ο	18e	~0,5	0	0,25				
	Résultats des	affinements dans le gro	oupe d'espace R-3c					
Composé	LSTM40N10	LSTM45N10	LSTM50N10	LSTM55N10				
a(Å)	5,5278(4)	5,5266(4)	5,5255(3)	5,5268(2)				
c(Å)	13,461(1)	13,450(1)	13,43778(8)	13,4290(7)				
$V(Å^3)$	356,21(3)	355,76(3)	355,31(3)	355,24(2)				
R _{Bragg}	3,24	3,44	3,09	3,60				
χ^2	8,26	7,21	7,53	8,75				
Composé	LSTM40N5	LSTM45N5	LSTM50N5	LSTM55N5				
a(Å)	5,5206(7)	5,5193(3)	5,5186(3)	5,5182(4)				
c(Å)	13,472(2)	13,461(1)	13,4504(9)	13,444(1)				
$V(Å^3)$	355,58(5)	355,12(3)	354,75(3)	354,53(3)				
R _{Bragg}	4,13	2,8	3.06	3,12				
χ2	5,93	7,42	6.58	7,84				

Tableau 11 : bilan des affinements d	les composés (La,Sr)(Ti,Mi	n,Ni)O3 dans le groupe d'espac	e R-3 c
٨	Modèle etrusturale D 2a	$(n^{0}167)$	



Figure 17 : résultat de l'affinement Rietveld dans le groupe d'espace *R-3c* du diagramme de DRX sur poudre du composé LSTM50N10 après synthèse sous air à 1300°C-12h.

Dans la Figure 18, le volume normalisé V_n est donné en fonction du degré de substitution en Mn pour les deux séries LSTMN10 et LSTMN5. Il est défini comme étant le ratio du volume de maille V, par Z, le nombre de motifs par maille (ici Z = 6). A noter que lorsque x = 0 dans la série LSTMN10, la stœchiométrie devient La_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,9}Ni_{0,1}O₃ et

correspond au composé LSTN10 présenté au paragraphe III. Le volume normalisé de ce composé extrême est également reporté sur la Figure 18.



 $\begin{array}{l} \mbox{Figure 18: \acute{e}volution du volume normalis\acute{e} V_n \mbox{ des composés } La_{0,2 + 2x/3} Sr_{0,8-2x/3} Ti_{0,9-x} Mn_x Ni_{0,1} O_3 \mbox{ (LSTMN10)} \\ \mbox{ et } La_{0,1 + 2x/3} Sr_{0,9-2x/3} Ti_{0,95-x} Mn_x Ni_{0,05} O_3 \mbox{ (LSTMN5)}. \end{array}$

L'évolution des volumes normalisés est discutée en considérant les rayons ioniques des différents cations en site A et B : La^{3+} (1,36 Å), Sr^{2+} (1,44 Å), Ti^{4+} (0,605 Å), Mn^{3+} (BS 0,645 Å) et Mn^{4+} (0,53 Å) [2]. Si la non-steechiométrie en oxygène δ de ces composés est bien égale à 0, le ratio Mn^{4+}/Mn^{3+} reste constant et avec 0,607 Å, le rayon moyen des cations de Mn est très proche de celui du Ti^{4+} . La substitution du Ti par le Mn ne peut donc expliquer la diminution de volume observée lorsque x augmente. En fait, cette évolution est plus due à une diminution du rayon moyen en site A avec un ratio La^{3+}/Sr^{2+} de plus en plus grand. Pour un même degré de substitution en Mn, les composés LSTMN10 présentent un volume plus grand que les composés LSTMN5. Cette observation est en accord avec la plus grande proportion de Ni²⁺. Pour être certain que cette différence entre les deux séries n'est pas simplement due aux différentes méthodes de synthèse utilisées, le composé LSTM55N10 a été synthétisé par la voie citrate-nitrate et par la voie NPG. Après calcination à 1300°C-12h, les paramètres de mailles affinés par la méthode de Rietveld sont les mêmes (à 3σ) quelle que soit la synthèse (Annexe 3).

IV.3 Caractérisations microstructurales

Comme les micrographies de la Figure 19 le montrent, après calcination à 1300°C-12h, les poudres des composés LSTMN sont constituées de particules de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres. Plus particulièrement pour le composé LSTM55N5 synthétisé par voie NPG, les particules sont constituées d'agrégats de grains micrométriques pré-frittés clairement apparents sur la micrographie. Pour le composé LSTM55N10, les joints de grains ne sont pas visibles, les particules semblent moins denses et laissent apparaître une porosité résiduelle. Elles s'apparentent à des agglomérats durs.



Figure 19 : micrographie en mode électron secondaire du composé LSTM55N5 synthétisé par voie NPG et du composé LSTM55N10 synthétisé par voie citrate nitrate et calcinés à 1300°C-12h.

Des mesures granulométriques ont été réalisées sur les composés LSTMN10 et LSTMN5. Comme précédemment, plusieurs mesures ont été effectuées au cours du temps. L'évolution dans la distribution de tailles de particules est observée de la même manière que pour les composés LSTN. Les résultats discutés ici sont ceux obtenus après stabilisation sous agitation. Les particules peuvent donc être considérées comme des agrégats ou agglomérats durs. Les composés LSTMN10 préparés par voie nitrate-citrate présentent une distribution de tailles de particules trimodale comme les composés LSTN et 25LSTN (*cf.* III.3). Les composés LSTMN5 préparés par voie NPG ont une distribution de tailles de particules plus resserrée et centrée autour de 70 μ m. La Figure 20 compare, par exemple, les répartitions granulométriques des poudres LSTM55N5 et LSTM55N10.


Figure 20 : répartitions granulométriques de la poudre LSTM55N5 synthétisée par voie NPG et calcinée à 1300°C-12h et de la poudre LSTM55N10 synthétisée par voie citrate-nitrate et calcinée à 1300°C-12h.

Les indices d_{10} , d_{50} , d_{90} des composés extrêmes des séries LSTMN5 et LSTMN10 sont donnés dans le Tableau 12. Tous les composés présentent une taille moyenne de particules (d_{50}) de façon générale plus importante que pour les composés LSTN et 25LSTN. L'évolution des indices dans la série LSTMN10 est probablement due à la différence de réactivité des poudres, issues des synthèses par voie citrate-nitrate ayant nécessité l'ajout d'acide pour dissoudre le précipité Mn(OH)₂.

 Tableau 12 : valeurs des surfaces spécifiques et des indices granulométriques pour différents pourcentages volumiques de quelques composés LSTMN après calcination à 1300°C-12h.

Composé	LSTM40N10	LSTM55N10	LSTM40N5	LSTM55N5
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	0,43	~0,2	~0,1	~0,1
d ₁₀ (μm)	2,48	4,31	13,56	8,82
d ₅₀ (μm)	19,59	53,06	48,15	46,46
d ₉₀ (μm)	120,51	246,38	107,23	154,06

Les surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET sont toutes inférieures à 0,5 m².g⁻¹, ce qui est en accord avec les observations MEB révélant des particules relativement denses.

V Conclusions

Les composés (La,Sr)TiO₃ notés LST ont été largement étudiés comme matériaux d'anode SOFC en remplacement du cermet Ni/YSZ. Bien qu'ils possèdent généralement une bonne conductivité électronique sous atmosphère réductrice et une bonne stabilité redox, leur faible activité catalytique conduit à des performances électrochimiques bien inférieures à

celles de Ni/YSZ. L'objectif de ces travaux de thèse était de synthétiser de nouveaux matériaux d'électrode de cellule symétrique à exsolution à partir de ces LST.

Les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ constituent la première famille de composés étudiés. Une première série de composés appelés LSTN a été synthétisée dans laquelle la compensation de charge entre $2La_{Sr}^{*}$ et $Ni_{Ti}^{"}$ est totale, le nickel est divalent. Tous les composés LSTN (x>0,10) ont été obtenus purs au sens des RX. LSTN10 présente une trace de NiO qui montre que la solubilité de LaTi_{0,5}Ni_{0,5}O₃ dans SrTiO₃ n'est pas totale. Dans trois autres séries de composés, le ratio La/Sr a été ajusté pour favoriser la compensation des charges par l'oxydation du Ni³⁺. Cependant, l'incorporation de Ni³⁺ dans les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ semble limitée par la faible stabilité thermodynamique de LaNiO₃ et seuls les composés de la série 25LSTN, pour lesquels l'objectif était d'avoir 25% de Ni³⁺, ont été obtenus purs au sens des RX.

Tous les composés LSTN et 25LSTN cristallisent en symétrie orthorhombique. Une transition structurale est observée de *Pbnm* vers *Imma* pour x < 0,3. L'évolution du volume normalisé est linéaire et suit la loi de Vegard entre les volumes de maille des composés extrêmes de la solution solide. Les volumes des composés 25LSTN sont plus petits que ceux des composés LSTN, ce qui est en accord avec la présence de Ni³⁺ dans la structure.

L'influence de la température de calcination sur la structure cristallographique a révélé une augmentation significative du volume de maille de LTN50 pour des calcinations à des températures de plus en plus hautes. La perte de masse par ATG et le changement de couleur du composé semblent indiquer la stabilisation de Ni³⁺ dans ce composé à basse température. Des observations MET couplées à des analyses EDX ont révélé la présence de LaNiO₃ sous forme de grains très peu cristallisés. Cette phase secondaire, présente après calcination à basse température, est progressivement résorbée pour des calcinations à des températures de plus en plus hautes. Cependant, même après calcination à 1300°C pendant 12h, elle reste présente mais n'est plus en proportion suffisante pour donner lieu à une perte de masse significative sous air. Le reste des composés LSTN et 25LSTN présentent peu d'évolution du volume de maille avec la température de calcination. Les pertes de masse par ATG semblent cependant indiquer la présence de carbonates dans ces composés après les calcinations à basse température. La présence d'une phase secondaire comportant du Ni³⁺ après calcination à 1000°C-12h n'est pas non plus à exclure, même si l'étude n'a pas été approfondie pour vérifier cette hypothèse. Pour obtenir les composés les plus proches de la stœchiométrie désirée et favoriser l'homogénéité des composés, la température de calcination a été maintenue à 1300°C pour la suite de l'étude. Ce choix s'est fait au détriment de la microstructure de la poudre obtenue qui comporte des agrégats durs défavorables à la mise en forme d'électrodes par sérigraphie ou à l'obtention d'une surface active d'électrode importante. Une étape de broyage planétaire devra donc être effectuée.

Les composés (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃ appelés LSTMN constituent la deuxième famille de matériaux étudiés. Les composés LSTMN10 ont été synthétisés par voie citrate-nitrate, les composés LSTMN5 et les composés sous-stœchiométriques ont été synthétisés par voie NPG. Seuls les composés stœchiométriques LSTMN5 et LSTMN10 ont été obtenus purs. Ils cristallisent dans le groupe d'espace R-3c comme leurs composés parents LSTM. Le composé LSTM55N10 synthétisé dans les deux voies de synthèse présente les mêmes paramètres de maille pour les deux méthodes après calcination à 1300°C-12h. La seule différence semble se situer au niveau microstructural avec une distribution trimodale de tailles de particules pour la voie citrate et plus resserrée (presque mono-modale) pour la voie NPG. Comme pour les composés LSTN et 25LSTN, le choix d'un traitement de calcination à 1300°C conduit à des poudres très agglomérées qui devront être broyées avant de pouvoir être mises en forme.

Les chapitres 3 et 4 s'intéressent à évaluer le potentiel respectif des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ et (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃ utilisés comme matériaux d'électrode à oxygène et hydrogène.

VI Références bibliographiques

- [1] R. H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press Inc., Ed. Thunder Bay, Ontario, Canada, 2002.
- [2] R. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Cryst. A*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [3] J.-F. Marucco, *Chimie des Solides*, EDP Sciences ed., 2004.
- [4] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," J. Am. Chem. Soc, vol. 53, pp. 1367-1400, 1931.
- [5] P. Decorse, G. Caboche, et L.-C. Dufour, "A comparative study of the surface and bulk properties of lanthanum-strontium-manganese oxides $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ as a function of Sr-content, oxygen potential and temperature," *Solid State Ionics*, vol. 117, pp. 161-169, 1999.
- [6] G. Goglio, "Synthèse, caractérisation et étude des propriétés physiques de manganates magnétorésistifs bidimensionnels," Université de Nantes, Nantes, Thèse de doctorat 1998.
- [7] S.O. Yakovlev *et al.*, "Defect formation and transport in La_{0.95}Ni_{0.5}Ti_{0.5}O₃," *Solid State Sciences*, vol. 8, pp. 1302-1311, 2006.
- [8] Université de Versaille Saint Quentin en Yveline. (2011) Journée Colloques sur le

SrTiO₃. [Online]. <u>http://www.colloquesto.uvsq.fr/</u>

- [9] L. Li, J. Zhao, et Z. Gui, "The thermal sensitivity and dielectric properties of SrTiO₃-based ceramics," *Ceramics International*, vol. 30, pp. 1073-1078, 2004.
- [10] T. Yoshimura, N. Fujimura, et T. Ito, "The initial stage of BaTiO₃ epitaxial films on etched and annealed SrTiO₃ substrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 174, pp. 790-795, 1997.
- [11] S. Hui et A. Petric, "Electrical conductivity of yttrium-doped SrTiO₃: influence of transition metal additives," *Materials Research Bulletin*, vol. 37, pp. 1215-1231, 2002.
- [12] M. Cardona, "Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A651--, 1965.
- [13] E. Weise, "On the Electrical Conductivity of Some Alkaline Earth Titanates," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, pp. 801--, 1953.
- [14] S. Hashimoto, F.W. Poulsen, et M. Mogensen, "Conductivity of SrTiO₃ based oxides in the reducing atmosphere at high temperature," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 439, pp. 232-236, 2007.
- [15] V. V. Kharton *et al.*, "Faradaic efficiency and oxygen permeability of Sr_{0.97}Ti_{0.60}Fe_{0.40}O_{3-δ} perovskite," *Solid State Ionics*, vol. 128, pp. 117-130, 2000.
- [16] V.V. Kharton *et al.*, "Transport Properties and Thermal Expansion of Sr_{0.97}Ti_{1-x}Fe_xO₃' (x=0.2-0.8)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 156, pp. 437-444, 2001.
- [17] D. P. Fagg, V. V. Kharton, J. R. Frade, et A. A. L. Ferreira, "Stability and mixed ionicelectronic conductivity of (Sr,La)(Ti,Fe)O_{3-δ} perovskites," *Solid State Ionics*, vol. 156, pp. 45-57, 2003.
- [18] S. Steinsvik, R. Bugge, J. Gjoennes, J. Taftoe, et T. Norby, "The defect structure of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} (x=0-0.8) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 58, pp. 969-976, 1997.
- [19] J. R. Jurado, F. M. Figueiredo, B. Gharbage, et J. R. Frade, "Electrochemical permeability of Sr_{0.7}(Ti,Fe)O_{3-δ} materials," *Solid State Ionics*, vol. 118, pp. 89-97, 1999.
- [20] J. R. Jurado, F. M. Figueiredo, et J. R. Frade, "Overpotential terms on the electrochemical permeability of Sr_{0.97}(Ti,Fe)O_{3-y} materials," *Solid State Ionics*, vol. 122, pp. 197-204, 1999.
- [21] A. A. L. Ferreira, J. C. C. Abrantes, J. R. Jurado, et J. R. Frade, "Oxygen stoichiometry of Sr_{0.97}(Ti,Fe)O_{3-δ} materials," *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 761-764, 2000.
- [22] C.-J. Shin, H.-I. Yoo, et C.-E. Lee, "Al-doped SrTiO₃: Part I, anomalous oxygen nonstoichiometry," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1081-1087, 2007.
- [23] A. Tkach, P. M. Vilarinho, D. Nuzhnyy, et Jan Petzelt, "Sr- and Ti-site substitution, lattice dynamics, and octahedral tilt transition relationship in SrTiO₃:Mn ceramics," *Acta Materialia*, vol. 58, pp. 577-582, 2010.
- [24] A. M. Beale *et al.*, "Combined experimental and computational modelling studies of the solubility of nickel in strontium titanate," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, pp. 4391-4400, 2009.
- [25] O. A. Marina, N. L. Canfield, et J. W. Stevenson, "Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate," *Solid State Ionics*, vol. 149, pp. 21-28, 2002.
- [26] S.M. Kauzlarich, P. Klavins J.E. Sunstrom, "Synthesis, Structure and Properties of La_{1-x}Sr_xTiO₃," *Chemistry of Material*, vol. 4, pp. 346-353, 1992.
- [27] S. A. Howard, J. K. Yau, and H. U. Anderson, "Structural characteristics of Sr_{1-x}La_xTiO₃

as a function of oxygen partial pressure at 1400 °C," *Journal of Applied Physics*, vol. 65, pp. 1492-1498, 1989.

- [28] N.G. Eror et U. Balachandran, "Self-compensation in lanthanum-doped strontium titanate," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 40, pp. 85-91, 1981.
- [29] R Moos, T Bischoff, W Menesklou, et K. Hardtl, "Solubility of lanthanum in strontium titanate in oxygen-rich atmospheres," *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 4247-4252, 1997.
- [30] C. Périllat-Merceroz, "Titanates de structures pérovskite et dérivées: Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d'anode SOFC," Lille, Thèse de doctorat 2009.
- [31] J. Canales-Vazquez, J. C. Ruiz-Morales, J. T. S. Irvine, et W. Zhou, "Sc-Substituted Oxygen Excess Titanates as Fuel Electrodes for SOFCs," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, pp. A1458--A1465, 2005.
- [32] R.J.D. Tilley, "An electron microscope study of perovskite-related oxides in the Sr-Ti-O system," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 21, pp. 293-301, 1977.
- [33] M.E. Bowden, D.A. Jefferson, et I.W.M. Brown, "Determination of Layer Structure in $Sr_{1-x}La_xTiO_{3+0.5x}$ (0 < x < 1) Compounds by High-Resolution Electron Microscopy," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 117, pp. 88-96, 1995.
- [34] J. C. Ruiz-Morales *et al.*, "Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation," *Nature*, vol. 439, pp. 568-571, 2006.
- [35] Q. X. Fu, F. Tietz, et D. Stover, "La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-δ} Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. D74--D83, 2006.
- [36] J. Canales-Vázquez, S. W. Tao, et J. T. S. Irvine, "Electrical properties in La₂Sr₄Ti₆O₁₉₋₅: a potential anode for high temperature fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 159, pp. 159-165, 2003.
- [37] S. Hashimoto, L. Kindermann, P. Larsen, F. Poulsen, et M. Mogensen, "Conductivity and expansion at high temperature in $Sr_{0.7}La_{0.3}TiO_{3\pm\delta}$ prepared under reducing atmosphere," *Journal of Electroceramics*, vol. 16, no. 2, pp. 103-107, 2006, 10.1007/s10832-006-3490-1.
- [38] S. Hashimoto, L. Kindermann, F.W. Poulsen, et M. Mogensen, "A study on the structural and electrical properties of lanthanum-doped strontium titanate prepared in air," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 397, pp. 245-249, 2005.
- [39] P. R. Slater, D. P. Fagg, et J. T. S. Irvine, "Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells," J. *Mater. Chem.*, vol. 7, pp. 2495-2498, 1997.
- [40] C.D. Savaniu et J.T.S. Irvine, "La-doped SrTiO₃ as anode material for IT-SOFC," *Solid State Ionics*, vol. 192, pp. 491-493, 2011.
- [41] S. Hui et A. Petric, "Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1673-1681, 2002.
- [42] R. Moos, "Electronic transport properties of Sr_{1-x}La_xTiO₃ ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 393--, 1996.
- [43] Q.X. Fu, S.B. Mi, E. Wessel, et F. Tietz, "Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted SrTiO₃," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 811-820, 2008.
- [44] G. Gauthier, P. Roussel, M. Huvé, P. Gélin, R.-N. Vannier C. Périllat-Merceroz, "Synthesis and Study of a Ce-Doped La/Sr Titanate for Solid Oxide Fuel Cell Anode

Operating Directly on Methane," Chem. Mater., vol. 23, pp. 1539-1550, 2011.

- [45] P. Blennow, A. Hagen, K. K. Hansen, L. R. Wallenberg, et M. Mogensen, "Defect and electrical transport properties of Nb-doped SrTiO₃," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 2047-2058, 2008.
- [46] M. Gong, X. Liu, J. Trembly, et C. Johnson, "Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application," *Journal of Power Sources*, vol. 168, pp. 289-298, 2007.
- [47] H. Kurokawa, L. Yang, C. P. Jacobson, L. C. De, et S. J. Visco, "Y-doped SrTiO₃ based sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 164, pp. 510-518, 2007.
- [48] R. Mukundan, E. L. Brosha, et F. H. Garzon, "Sulfur Tolerant Anodes for SOFCs," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, pp. A5--A7, 2004.
- [49] L.R. Pederson, O.A. Marina, "Novel Ceramic Anodes for SOFCs Tolerant to Oxygen, Carbon and Sulfur," in 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, 2002, pp. 481-489.
- [50] X. Huang, H. Zhao, X. Li, W. Qiu, et W. Wu, "Performance of planar SOFCs with doped strontium titanate as anode materials," *Fuel Cells Bulletin*, vol. 2007, pp. 12-16, 2007.
- [51] P. Blennow, K. K. Hansen, L. R. Wallenberg, et M. Mogensen, "Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped SrTiO₃," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 63-70, 2009.
- [52] D. N. Miller et J. T.S. Irvine, "B-site doping of lanthanum strontium titanate for solid oxide fuel cell anodes," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 7323-7327, 2011.
- [53] J. C. Ruiz-Morales *et al.*, "A new anode for solid oxide fuel cells with enhanced OCV under methane operation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 1821-1830, 2007.
- [54] D. Miller et J. T. S. Irvine, "Al-Doped (La,Sr)TiO_{3+δ} Anodes for the Direct Oxidation of Methane in SOFCs," *ECS Trans.*, vol. 7, pp. 1447-1454, 2007.
- [55] M.J. Escudero, J.T.S. Irvine, et L. Daza, "Development of anode material based on Lasubstituted SrTiO₃ perovskites doped with manganese and/or gallium for SOFC," *Journal of Power Sources*, vol. 192, pp. 43-50, 2009.
- [56] A. Ovalle, J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, et J. T.S. Irvine, "Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 1997-2003, 2006.
- [57] J. Canales-Vázquez *et al.*, "Fe-substituted (La,Sr)TiO₃ as potential electrodes for symmetrical fuel cells (SFCs)," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 552-557, 2007.
- [58] F. Li, K. Yu, L.-L. Lou, Z. Su, et S. Liu, "Theoretical and experimental study of La/Ni co-doped SrTiO₃ photocatalyst," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 172, pp. 136-141, 2010.
- [59] A. Jia, Z. Su, L.-L. Lou, et S. Liu, "Synthesis and characterization of highly-active nickel and lanthanum co-doped SrTiO₃," *Solid State Sciences*, vol. 12, pp. 1140-1145, 2010.
- [60] P. Singh, "Electrical conduction behavior of La and Mn substituted strontium titanate," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, pp. 123704--, 2006.
- [61] S. Liu *et al.*, "Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO₃ nanopowders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, pp. L12--L14, 2008.
- [62] P. Lenormand, S. Castillo, J.-R. Gonzalez, C. Laberty-Robert, et F. Ansart, "Lanthanum ferromanganites thin films by sol-gel process. Influence of the organic/inorganic R ratio on the microstructural properties," *Solid State Sciences*, vol. 7, pp. 159-163, 2005.
- [63] M. Mori, N. M. Sammes, et G. A. Tompsett, "Fabrication processing condition for dense

sintered La_{0.6}AE_{0.4}MnO₃ perovskites synthesized by the coprecipitation method (AE=Ca and Sr)," *Journal of Power Sources*, vol. 86, pp. 395-400, 2000.

- [64] M.P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor," 3330697, July 11, 1967.
- [65] A Tarancon, G Dezanneau, J Arbiol, F Peiro, and J.R Morante, "Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerisation," *Journal of Power Sources*, vol. 118, pp. 256-264, 2003.
- [66] F. Deganello, G. Marci, et G. Deganello, "Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 439-450, 2009.
- [67] J. Chandradass, M. H. Kim, et D.-S. Bae, "Influence of citric acid to aluminium nitrate molar ratio on the combustion synthesis of alumina-zirconia nanopowders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 470, pp. L9--L12, 2009.
- [68] M. Epifani, E. Melissano, G. Pace, et M. Schioppa, "Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol-gel processing of metal complexes," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 115-123, 2007.
- [69] J. Rodriguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, pp. 55-69, 1993.
- [70] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, "FullProf 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction," *Newsletter of the International Union of Crystallography*, vol. 20, 1998.
- [71] E. Rodríguez, I. Álvarez, M. L. López, M. L. Veiga, et C. Pico, "Structural, Electronic, and Magnetic Characterization of the Perovskite LaNi_{1-x}Ti_xO₃ (0<=x<=)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 148, pp. 479-486, 1999.
- [72] D.O. Bannikov et V.A. Cherepanov, "Thermodynamic properties of complex oxides in the La-Ni-O system," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pp. 2721-2727, 2006.
- [73] J. Takahashi, T. Toyoda, T. Ito, et M. Takatsu, "Preparation of LaNiO₃ powder from coprecipitated lanthanum-nickel oxalates," *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 1557-1562, 1990.
- [74] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, et A. Ahmad-Khanlou, "Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 138, pp. 79-90, 2000.
- [75] L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, et S.R. Sehlin, "Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 2. The system La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃," *Solid State Ionics*, vol. 76, pp. 273-283, 1995.
- [76] M. A. Peralta, M. S. Zanuttini, M. A. Ulla, et C. A. Querini, "Diesel soot and NO_x abatement on K/La₂O₃ catalyst: Influence of K precursor on soot combustion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 399, pp. 161-171, 2011.
- [77] P. Pascal, Nouveau traité de Chimie Minérale Vol. IV, Masson et Cie, Ed., 1964.
- [78] M. Zinkevich, N. Solak, H. Nitsche, M. Ahrens, et F. Aldinger, "Stability and thermodynamic functions of lanthanum nickelates," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 438, pp. 92-99, 2007.
- [79] L. Bocher *et al.*, "CaMn_{1-x}Nb_xO₃ Perovskite-Type Phases As Promising New High-Temperature n-Type Thermoelectric Materials," *Inorganic Chemistry*, vol. 47, pp. 8077-8085, 2008.
- [80] Laura Bocher et al., "High-temperature stability, structure and thermoelectric properties

of CaMn_{1-x}Nb_xO₃ phases," Acta Materialia, vol. 57, pp. 5667-5680, 2009.

- [81] W.-L. Wang et H.-Y. Lu, "Phase-Transformation-Induced Twinning in Orthorhombic LaGaO₃: {121} and [010] Twins, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, pp. 281-291, 2006
- [82] R.M. Garcia de la Cruz, H. Falcón, M.A. Peña, et J.L.G. Fierro, "Role of bulk and surface structures of La_{1-x}Sr_xNiO₃ perovskite-type oxides in methane combustion," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 33, pp. 45-55, 2001.

Chapitre 3 - Etude des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃

Ι	Démarche expérimentale de validation d'un nouveau matériau d'électrode.	109
I.1	Etude de la stabilité chimique	109
I.2	Réactivité avec le composé d'électrolyte 8YSZ	110
I.3	Comportement thermique	110
I.4	Mesures de conductivité	111
II	Etude de la stabilité chimique : condition d'exsolution du nickel	112
II.1	Réductibilité des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O ₃ .	112
II.2	Stabilité chimique à 800°C	116
II.3	Réduction à plus haute température.	122
II.4	Discussion	124
	a Stabilité du réseau en fonction de la composition	124
	b Stabilité de la valence des métaux de transition	127
	c Capacité de la structure à former des défauts	129
II.5	Conclusion	131
III	Test de réactivité avec 8YSZ	132
III.1	Après frittage sous air	132
III.2	Après réduction in situ ou pré-réduction	133
III.3	Conclusion	135
IV	Caractérisation électrique	135
IV.1	Préparation des échantillons	135
IV.2	Mesures sous air	138
IV.3	Mesures sous atmosphère réductrice	141
	a Mesures après stabilisation à $800^{\circ}C$ sous $Ar/H_2(2\%)$	141
	b Influence d'une pré-réduction	144
IV.4	Conclusion	147
\mathbf{V}	Stabilité des phases pré-réduites	148
V.1	Stabilité redox	148
V.2	Stabilité à long terme	149
V.3	Conclusion	151
VI	Conclusion	151
VII	Références bibliographiques	153

Comme cela a été présenté au chapitre 1, les matériaux d'électrode de SOC doivent répondre à de nombreuses spécifications. Les composés $(La,Sr)(Ti,Ni)O_3$ ont donc été évalués comme électrode à air et électrode à hydrogène en étudiant leur stabilité structurale et chimique, leur conductivité totale sous air et sous atmosphère réductrice et leur compatibilité chimique et thermo-mécanique avec le composé d'électrolyte 8YSZ. Une attention particulière a été portée sur la réductibilité des composés LSTN et 25LSTN et sur les conditions d'exsolution du Ni. La première partie de ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour chacun de ces critères.

I Démarche expérimentale de validation d'un nouveau matériau d'électrode.

I.1 Etude de la stabilité chimique

a Réductibilité

La réductibilité des composés 25LSTN et LSTN a été étudiée en effectuant une analyse thermogravimétrique (Setaram TGA92) sous $Ar/H_2(2\%)$ selon le cycle (1). Un traitement préalable sous air permet d'éliminer l'eau et les carbonates adsorbés (600°C/30min et rampes de 10K/min).

(1) $20^{\circ}C \xrightarrow{2^{\circ}C.\min^{-1}} 1500^{\circ}C/1h \xrightarrow{10^{\circ}C.\min^{-1}} 20^{\circ}C$

Après ce traitement, les produits de décomposition des phases pérovskites ont été déterminés par analyse DRX des poudres réduites. Des tests de réduction ont également été effectués suivant le traitement (2) sous Ar/H₂(2%) (débit 15 L/h). Chaque fois, les poudres réduites ont été analysées par DRX.

(2) $20^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C.\min^{-1}} T/2h \xrightarrow{5^{\circ}C.\min^{-1}} 20^{\circ}C$

b Stabilité chimique et structurale

La stabilité chimique et structurale des composés a été évaluée après des traitements réalisés selon le cycle (3) sous air et sous atmosphère réductrice.

(3) $20^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C.\min^{-1}} 800^{\circ}C/48h \xrightarrow{5^{\circ}C.\min^{-1}} 20^{\circ}C$

Sous atmosphère réductrice, trois traitements ont été effectués sous des mélanges gazeux, correspondant à différents modes de fonctionnement :

- Ar/H₂(2%) correspondant à un fonctionnement limite d'anode de SOFC (particulièrement sévère $pO_2 < 10^{-15}$) quand la pile ne produit pas de courant,
- Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) correspondant à un fonctionnement de cathode de SOEC ou d'anode de SOFC,

Ar/H₂(2%)/H₂O(20%) correspondant à un fonctionnement de cathode de SOEC ou un fonctionnement extrême d'anode de SOFC pour de fortes densités de courant.

L'argon est utilisé comme gaz porteur et le gaz Ar/H₂(2%) a été humidifié en le faisant buller dans l'eau à température ambiante pour avoir 3% d'eau (P_{sat} = 3,26 kPa à 25°C) et à 60°C pour avoir 20% d'eau (P_{sat} =19,9 kPa). Après chaque traitement, les poudres ont été analysées par DRX.

Des observations au microscope électronique à transmission ont également été réalisées et couplées à des analyses EDX (MET Hitachi H9000Nar). Les images ont été exploitées grâce au logiciel Digital Micrograph.

I.2 Réactivité avec le composé d'électrolyte 8YSZ

La réactivité des composés avec le composé d'électrolyte 8YSZ (TOSOH TZ8Y) a été évaluée en réalisant des mélanges de poudres (8YSZ/LSTN) à 50% massique, homogénéisés au mortier et compactés sous forme de pastilles par pressage uniaxial (200 MPa). Les pastilles ainsi obtenues ont été traitées thermiquement sous air à la température de frittage des électrodes. Après ce traitement, elles ont été broyées et les poudres obtenues caractérisées par DRX.

Pour évaluer la réactivité des composés dans les conditions de fonctionnement, de nouvelles pastilles ont été préparées à partir des mélanges de poudres déjà traités sous air et recuites à 800° C pendant 48h sous Ar/H₂(2%). Après ce traitement, les pastilles ont été broyées et les poudres obtenues caractérisées par DRX.

Pour certains composés, la réactivité a également été évaluée après des traitements de réduction à plus haute température (T > 1000° C).

I.3 Comportement thermique

Le comportement thermique des composés a été étudié par dilatométrie. Les mesures dilatométriques ont été effectuées sous air sur des pastilles de poudres, pressées de façon uniaxiale à 200 MPa, au moyen d'un système Setaram DHT 2050K en géométrie verticale. Le traitement effectué est le suivant (4) :

(4) $20^{\circ}C \xrightarrow{2^{\circ}C.\min^{-1}} 1500^{\circ}C/10\min \xrightarrow{10^{\circ}C.\min^{-1}} 20^{\circ}C$

Ces expériences ont permis d'une part, de déterminer les températures de frittage optimales pour préparer les pastilles et barreaux en vue des mesures de conductivité en identifiant la température à laquelle la vitesse de frittage (ou vitesse de retrait) est maximale. D'autre part, pour chaque composé, le coefficient de dilatation thermique a été déterminé lors de la descente en température (lorsque la pastille est dense) selon l'équation (5) :

(5)
$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \times \frac{1}{\Delta T}$$

I.4 Mesures de conductivité

Dans le cas de cette étude, la grandeur mesurée est une résistance qui rapportée à la géométrie de l'échantillon (longueur de l'échantillon l et surface S) permet de calculer la conductivité d'un matériau selon l'équation (6) :

(6)
$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S}$$

La résistance électrique a été mesurée sous air et sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$ par spectroscopie d'impédance complexe (1 < f < 2.10⁶ Hz) sur des pastilles de 8 à 10 mm de diamètre et 3 à 4 mm d'épaisseur. Pour améliorer les contacts électriques, une laque d'or est déposée sur chaque face et traitée à 750°C pendant 30 min sous air ou sous $Ar/H_2(5\%)$. La résistance totale de la pastille a été relevée sur les spectres d'impédance à l'intersection basse fréquence de l'axe Z'' = 0.

Pour les composés les plus conducteurs, les résistances mesurées par cette méthode sont du même ordre de grandeur que les résistances des fils et les résistances de contact. Pour s'affranchir de ces contributions liées à l'appareillage, il est nécessaire de passer par la méthode de mesure 4 points (courant continu) dans laquelle, deux contacts permettent d'injecter le courant et deux autres de relever la tension (Figure 1). Les tests ont été réalisés sur des barreaux (1,5x1x8 mm) obtenus par usinage mécanique des pastilles préalablement frittées. Les contacts électriques sont assurés par 4 fils d'or fixés grâce à une laque d'or, traitée à 750°C pendant 30 min sous air ou sous Ar/H₂(5%).



Figure 1 : barreau de mesure 4 pointes sur son support alumine et schéma des contacts électriques.

La conductivité totale de chaque composé a été mesurée sous air et sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$. Pour chaque composé, la conductivité totale a été corrigée pour tenir compte de la densité relative de l'échantillon, en utilisant la relation empirique (7) :

(7)
$$\sigma_{cor} = \frac{\sigma_{mes}}{(1 - \pi/100)^2} = \frac{\sigma_{mes}}{(C/100)^2}$$

où π est la porosité et C la compacité exprimées en % [1].

II Etude de la stabilité chimique : condition d'exsolution du nickel

La réductibilité des différents composés a été évaluée dans un premier temps en suivant leur décomposition par analyse thermogravimétrique sous atmosphère réductrice. Dans un deuxième temps, la stabilité des composés en condition de fonctionnement d'une pile à combustible et d'un électrolyseur a été vérifiée.

II.1 Réductibilité des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃.

La Figure 2 présente la perte de masse en fonction de la température pour les composés LSTN et 25LSTN lors de l'analyse thermogravimétrique (ATG) sous $Ar/H_2(2\%)$ jusqu'à 1500°C. Les pertes de masse observées sont principalement dues au départ de l'oxygène du réseau par réaction avec l'hydrogène selon l'équation (8).

(8)
$$O_o^X + H_2 \rightarrow V_o^{\bullet \bullet} + H_2O + 2e^{-1}$$

Les électrons libérés provoquent la réduction des cations du réseau : Ni^{3+} , Ni^{2+} et/ou Ti^{4+} . Si l'on considère les équilibres thermodynamiques de NiO/Ni et TiO_2/Ti_4O_7 [2], la réduction du nickel jusqu'à Ni^0 est plus facile que celle de Ti^{4+} en Ti^{3+} dans les oxydes simples, il en est probablement de même pour les composés pérovskites comportant Ti et Ni en site B. Une seule étape de réduction est observée pour la plupart des composés LSTN ; elle est donc attribuée à la réduction du Ni²⁺. Les composés sont stables jusqu'à 1000°C (Figure 2(a)). Au-delà, des pertes de masses, continues jusqu'à 1500°C, sont observées.



Figure 2 : suivi par ATG sous Ar/H₂(2%) de la perte de masse en fonction de la température des composés LSTN (a) et 25LSTN (b).

Seul le composé LSTN10 comporte un premier palier de réduction, entre 500°C et 800°C, qui pourrait être dû à la réduction de l'oxyde de nickel résiduel. Dans ce cas, cette perte de masse correspondrait à un pourcentage massique de NiO d'environ 0,5%m. Ce résultat est en accord avec la proportion déterminée par affinement Rietveld sur le composé après synthèse.

Les pertes de masse théoriques pour les composés LSTN ont été calculées en considérant la réduction totale du Ni^{+2} en Ni^{0} , elles sont données dans le Tableau 1 et comparées aux pertes expérimentales.

Tableau 1 : pertes de masse théoriques calculées pour la réduction du nickel et pertes de masse expérimentales relevées sur la courbe d'ATG des composés 25LSTN.

Х	0,5	0,4	0,3	0,25	0,1
$\frac{\Delta m}{m_0}$ théorique (%)	3,33	2,80	2,21	1,84	0,82
$\frac{\Delta m}{m_0}$ expérimentale (%)	3,34	3,02	2,28	1,85	0,70

Les composés LTN50, et LSTN25 présentent des pertes de masse expérimentales proches des pertes de masse théoriques, tandis que celles des composés LSTN30 et LSTN40 sont supérieures à celles calculées pour la réduction totale du nickel. Dans ces deux composés, il est possible qu'une partie du Ti⁴⁺ ait également été réduit ce qui expliquerait la perte d'oxygène supplémentaire. Selon cette hypothèse, la proportion de Ti³⁺ en fin de traitement, serait d'environ 3% pour x = 0,3 et 10% pour x = 0,4. Enfin, dans le composé LSTN10, la perte d'oxygène reste inférieure à la perte théorique, tout le nickel ne semble pas avoir été réduit.

Les composés 25LSTN présentent tous une première perte de masse entre 250°C et 500°C (Figure 2(b)). Elle correspond à la réduction du Ni³⁺ en Ni²⁺, comme l'ont observé Garcia *et al.* pour les composés $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ [3]. Les pertes de masse théoriques et expérimentales, données dans le Tableau 2, sont relativement proches pour ce premier palier de réduction, laissant suggérer que le Ni³⁺ est dans des proportions voisines de 25%.

Un deuxième palier de réduction entre 500°C et 750°C, peu marqué, pourrait être lié à la réduction d'oxyde de nickel résiduel. Pour les trois composés, la proportion de NiO reste inférieure à 0,6% m. ce qui explique que cette phase secondaire ne soit pas detectée par DRX. De plus, la raie la plus intense pour NiO, (200) située à 43,3° chevauche les raies (122) et (212) des composés 25LSTN cristallisant dans le groupe d'espace *Pbnm*.

Enfin, comme pour les composés LSTN, la dernière perte de masse peut être attribuée à la réduction du Ni²⁺ en Ni⁰. Les pertes de masse théoriques pour la réduction totale du Ni^{+2/+3} en Ni⁰, données dans le Tableau 2, sont relativement proches des pertes expérimentales pour les composés 25LSTN40 et 25LSTN50. Par contre, le composé 25LSTN30 semble plus stable, tout le nickel n'a pas été réduit.

	Х	0,5	0,4	0,3
Perte d'oxygène pour la réduction de Ni ³⁺ en Ni ²⁺	$\frac{\Delta m}{m_0}$ théorique (%)	0,43	0,36	0,28
	$\frac{\Delta m}{m_0} \exp (imentale \ (\%))$	0,48	0,40	0,25
Perte d'oxygène pour la	$\frac{\Delta m}{m_0}$ théorique (%)	3,85	3,22	2,53
Ni ³⁺ /Ni ²⁺ en Ni ⁰	$\frac{\Delta m}{m_0} \exp (imentale \ (\%))$	3,81	3,29	2,34

Tableau 2: pertes de masses théoriques calculées pour la réduction du nickel et pertes de masse expérimentales relevées sur la courbe d'ATG.

Pour les deux familles étudiées, il est important de noter que plus le composé à un faible taux de substitution en nickel, plus il est stable sous atmosphère réductrice et se réduit à haute température. Ainsi, après l'ATG, alors que les composés LTN50 et 25LSTN50 sont totalement réduits conduisant à un mélange La_2TiO_5 et Ni (et SrTiO₃), LSTN10 ne présente qu'un début de décomposition, visible par l'apparition de pieds de pics. Les composés LSTN25 et 25LSTN30 comportent quant à eux, une phase pérovskite majoritaire de type SrTiO₃ ou $La_xSr_{1-x}TiO_3$ et des phases secondaires : La_2O_3 , Ni et La_2TiO_5 . Ces exemples sont illustrés par les diagrammes de DRX sur poudre de la Figure 3.



Figure 3 : diagramme de DRX sur poudres des différents composés après analyse thermogravimétrique sous Ar/H₂(2%).

Par ailleurs, si les deux familles sont comparées, pour un même taux de substitution en Ni, la perte de masse liée à la réduction du Ni²⁺ en Ni⁰ est plus précoce pour les composés LSTN que pour les composés 25LSTN.

II.2 Stabilité chimique à 800°C

Après les différents tests de stabilité à 800°C pendant 48h sous air ou sous atmosphère réductrice (*cf.* I.2), aucune phase secondaire n'est détectée par analyse DRX sur poudres. L'augmentation de la pression partielle d'eau ne semble pas avoir d'impact sur la stabilité de la structure : aucun signe d'hydrolyse n'a été relevé et les composés ne forment pas d'hydroxydes cristallisés. Pour tous les composés 25LSTN et LSTN, les diagrammes ont été affinés par la méthode de Rietveld et les résultats sont donnés dans les tableaux 3 et 4. Tous les composés conservent la même structure.

Concernant les composés LSTN (0, 1 < x < 0, 3), aucune évolution des paramètres de maille n'est observée après les tests sous air et sous atmosphère réductrice. Le composé LSTN10 voit son volume de maille diminuer légèrement après les traitements sous atmosphère réductrice. Cette diminution de volume peut être liée au fait que le composé n'est pas stechiométrique après synthèse avec la présence d'une faible proportion de phase secondaire NiO. Pour les composés LSTN les plus substitués (x > 0.3), il n'y a pas ou d'évolution après traitement sous air, sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(20\%)$. Cependant, le traitement sous $Ar/H_2(2\%)$ entraîne une augmentation significative des paramètres de maille, avec un écart supérieur à trois fois la déviation standard. L'expansion volumique atteint ainsi 0,04% pour LSTN40 et 0,05% pour LTN50 et peut être expliquée par la création de lacunes d'oxygène, $V_0^{\bullet\bullet}$, entraînant une plus grande répulsion entre les différents cations. Le traitement sous Ar/H₂(2%) est le plus réducteur de tous, ce qui explique qu'il ait le plus d'effet sur la stœchiométrie en oxygène des composés. Au vu de ces résultats, il semble que les composés les plus substitués en Ni perdent plus facilement de l'oxygène.

Concernant les composés 25LSTN, le traitement sous air n'a pas d'incidence sur les paramètres de maille, tandis que les traitements sous atmosphère réductrice conduisent systématiquement à une augmentation du volume de maille, avec environ 0,2% pour 25LSTN30 et environ 0,3% pour 25LSTN40 et 25LSTN50. Cette expansion chimique peut s'expliquer par la réduction du Ni³⁺(0,60 Å) en Ni²⁺ (0,69 Å), entrainant une augmentation du rayon moyen en site B. D'autre part, cette réduction du nickel s'accompagne de la perte

d'oxygène du réseau. A noter que pour les deux familles, tous les paramètres de maille évoluent de la même façon : l'expansion est isotrope.

Tableau 3 : paramètres de maille des composés 25LSTN après les différents tests de stabilité. *n.s.* veut dire non significatif et indique que les paramètres structuraux sont les mêmes à trois fois la déviation standard. Chaque fois, le chiffre entre parenthèse correspond à l'erreur sur le dernier chiffre et est égal à trois fois l'écart type.

		25LSTN30 Imma		
Atmosphère du test de stabilité	Air	Ar/H ₂ (2%) H ₂ O(20%)	Ar/H ₂ (2%) H ₂ O(3%)	Ar/H ₂ (2%)
a(Å)	5,5548(4)	5,5563(6)	5,5559(12)	5,5540(11)
b(Å)	7,8045(5)	7,815(1)	7,8154(19)	7,8214(19)
$c(Å^3)$	5,5222(4)	5,5258(7)	5,5258(13)	5,5240(12)
$V(Å^3)$	239,40(2)	239,95(4)	239,94(5)	239,96(7)
$\Delta V/V_{synthèse}$ (%)	n.s.	0,23%	+0,23%	0,24%
R _{Bragg}	4,09	3,42	7,51	5,14
χ^2	2,79	3,81	5,48	6,03
		25LSTN40 Pbnm		
Atmosphère du test de stabilité	Air	Ar/H ₂ (2%) H ₂ O(20%)	Ar/H ₂ (2%) H ₂ O(3%)	Ar/H ₂ (2%)
a(Å)	5,5509(2)	5,5569(4)	5,5569(4)	5,5572(9)
b(Å)	5,5232(2)	5,5293(4)	5,5290(4)	5,5281(9)
$c(Å^3)$	7,8134(2)	7,8230(7)	7,8227(6)	7,8220(14)
$V(Å^3)$	239,55(1)	240,37(2)	240,34(2)	240,30(5)
$\Delta V/V_{synthèse}$ (%)	n.s.	0,34%	+0,33%	0,31%
R _{Bragg}	4,69	6,23	6,06	4,02
χ^2	4,80	4,14	3,07	1,82
		25LSTN50 Pbnm		
Atmosphère du test de stabilité	Air	$Ar/H_2(2\%)$ $H_2O(20\%)$	$Ar/H_2(2\%)$ $H_2O(3\%)$	$Ar/H_2(2\%)$
$a(\dot{\Delta})$	5 5/69(6)	55517(4)	5 5518(5)	5 5514(4)
$h(\hat{A})$	5 5327(7)	5 5397(5)	5,5316(5)	5 5395(5)
$C(\mathring{A}^3)$	7,8245(10)	7 8344(6)	7 8343(8)	7 8343(7)
$V(Å^3)$	240 13(5)	240 94(3)	7,03+5(0) 240.94(4)	7,03+3(7) 240 92(4)
$\frac{\sqrt{V}}{\sqrt{V_{\text{synth}iss}}}$	n.s.	0.33%	+0.33%	0.32%
R _{Bragg}	5.53	3.4	4.34	5.49
χ^2	2,75	2,49	2,52	2,67

		LSTN10 Imma		
Atmosphère du test de stabilité	Air	Ar/H ₂ (2%)	$Ar/H_2(2\%)$ $H_2O(3\%)$	$Ar/H_2(2\%)$ $H_2O(20\%)$
a(Å)	5,5229(9)	5,520(1)	5,518(5)	5,522(4)
b(Å)	7.8304(8)	7.830(1)	7.830(1	7.827(4)
$c(Å^3)$	5 5230(9)	5 524(1)	5 525(5)	5 525(4)
$V(Å^3)$	238 85(6)	238 76(5)	2387(2)	238.8(1)
$\Delta V/V \rightarrow (\%)$	n s	-0.07%	-0.11%	-0.06%
R _p	5.93	9.24	6.41	8 53
γ^2	6.15	16.9	7 97	10.4
λ	0,15	LSTN25 Imma	1,71	10,4
Atmosphère du			$\Delta r/H_{2}(2\%)$	$\Delta r/H_{2}(2\%)$
test de stabilité	Air	$Ar/H_2(2\%)$	$H_{2}O(3\%)$	$H_{2}O(20\%)$
a(Å)	5,5289(6)	5,5292(7)	5,5291(6)	5,5290(7)
b(Å)	7.8135(8)	7.814(1)	7.8138(8)	7.8142(9)
$c(Å^3)$	5.5571(5)	5.5570(7)	5,5574(6)	5.5557(6)
$V(Å^3)$	240.07(3)	240.09(4)	240.10(3)	240.04(4)
$\Delta V/V_{\text{synthèse}}$ (%)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
R _{Brace}	3 65	4 39	3 76	3.92
γ^2	3.40	3 99	3.62	3,73
λ	5,10	LSTN30 Phnm	5,02	5,75
Atmosphère du			$Ar/H_{2}(2\%)$	$Ar/H_{2}(2\%)$
test de stabilité	Aır	$Ar/H_2(2\%)$	$H_2O(3\%)$	$H_2O(20\%)$
a(Å)	5,5551(6)	5,5554(7)	5,5555(13)	5,5556(8)
b(Å)	5.5331(7)	5.5336(7)	5.5338(15)	5.5337(9)
$c(Å^3)$	7.8258(9)	7.8257(11)	7.8254(21)	7.826(1)
$V(Å^3)$	240 54(4)	240 57(4)	240 58(5)	240 58(4)
$\frac{\Lambda V}{V_{\text{sumthies}}}$ (%)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
R _{Brace}	4 63	3.04	6.83	4 23
γ^2	3.03	2.71	4 26	3.22
λ	5,05	LSTN40 Pbnm	1,20	3,22
Atmosphère du			$\Delta r/H_{2}(2\%)$	$\Delta r/H_{2}(2\%)$
test de stabilité	Air	$Ar/H_2(2\%)$	$H_{2}(2\%)$	$H_{2}(2\%)$
$\frac{1}{2}$	5 556(1)	5 5571(4)	5 5562(4)	5 5560(7)
$\frac{a(A)}{b(\Lambda)}$	5,330(1) 5,5422(0)	5,5371(4)	5,5302(4) 5,5427(4)	5,5300(7) 5,5428(7)
$O(\Lambda)$	7,3422(9)	7,8383(6)	7 8373(6)	7,3428(7)
$V(\Lambda^3)$	7,037(1) 241.31(8)	7,8383(0) 241.47(5)	241 36(3)	7,0370(9) 241.37(3)
$\frac{\mathbf{v}(\mathbf{A})}{\mathbf{A}\mathbf{V}/\mathbf{V}}$	241,31(0)	241,47(3)	241,30(3)	241,37(3)
$\Delta \mathbf{v} / \mathbf{v}_{synthèse}$ (%)	11.S 5 71	+0,04%	2.25	11.8.
R _{Bragg}	5,71	2,07	3,33	3,94
χ	0,33	2,07	2,19	5,30
A tree car h à re-dre		LINJUPONM	A =/II (20/)	A =/IL (20/)
Atmosphere du	Air	$Ar/H_2(2\%)$	$Af/H_2(2\%)$	$AI/H_2(2\%)$
	5 555(2)	5 5572(0)	$\Pi_2 \cup (5\%)$	$\Pi_2 \cup (20\%)$
a(A)	5,555(2)	5,5572(9)	5,530(2)	5,552(1)
D(A)	3,332(2) 7.841(2)	3,3327(9)	3,332(2)	3,330(1) 7 842(1)
C(A)	7,041(2)	7,843(1)	7,842(2)	(, 843(1))
$\frac{\mathbf{V}(\mathbf{A}^{*})}{\mathbf{A}\mathbf{V}/\mathbf{V}}$	241,8(1)	242,03(0)	241,9(1)	241,94(9)
$\Delta \mathbf{v} / \mathbf{v}_{\text{synthèse}} (\%)$	II.S.	+0,03%	II.S.	n.s.
K _{Bragg}	0,33	3,54	/,1/	0,20
χ_	2,99	2,28	5,38	2,75

Tableau 4 : bilan des affinements des composés LSTN après les différents tests de stabilité. *n.s.* veut dire non significatif et indique que les paramètres structuraux sont les mêmes à trois fois la déviation standard.

Bien que les analyses DRX ne révèlent pas la présence de nickel métal, les observations MET couplées à l'analyse EDS ont mis en évidence l'exsolution du Ni avec l'apparition de nanoparticules métalliques à la surface des grains d'oxyde. La Figure 4 montre les micrographies obtenues pour les composés LTN50, LSTN25 et 25LSTN40 après traitement sous Ar/H₂(2%). La Figure 5 présente une image MET pour le composé LSTN40 traité sous Ar/H₂(2%) et les spectres EDX correspondants aux analyses réalisées pour la particule (zone A) et la matrice (zone B). Pour tous les composés, les particules de Ni observées présentent un diamètre inférieur à 50 nm.



Figure 4 : micrographies MET des composés (a) LTN50, (b) LSTN25 et (c) 25LSTN40 après traitement à 800°C pendant 48h sous Ar/H₂(2%).



 $\label{eq:Figure 5:micrographic MET et spectres EDS des zones A et B du composé LSTN40 après traitement à 800°C pendant 48h sous Ar/H_2(2\%).$

Pour tous les composés, le faible nombre de particules observées rend impossible leur comptage comme l'ont fait Kobsiriphat *et al.* [4]. Cette faible densité de particules peut s'expliquer par le fait que le gaz utilisé est de l'hydrogène dilué. La réaction (8) peut donc être limitée par l'apport d'hydrogène. Par ailleurs, il est possible que les composés soient plus stables d'un point de vue thermodynamique que les composés (La,Sr)(Cr,Ni)O₃ ou (La,Sr)(Cr,Ru)O₃ étudié par Kosbiriphat *et al.* (stabilité de Cr^{3+/4+} inférieure à celle de Ti⁴⁺)

Il est donc difficile de comparer les différents composés ou les différents traitements de réduction (Ar/H₂(2%) sec ou humide) et d'estimer, par ce biais, l'influence du taux de substitution en Ni sur la proportion de métal après différents traitements de réduction. Lorsque le gaz est humidifié, la pression partielle d'oxygène augmente, la réduction du Ni est probablement encore moins favorisée. Ainsi, Petunchi *et al.* [5] rapportent que la réduction de LaCoO₃ en présence de vapeur d'eau demande de plus longues périodes pour qu'un équilibre soit atteint. Le taux de réduction est plus bas et contrairement à un traitement sous atmosphère réductrice exempte d'eau, il n'y a pas d'enrichissement de la surface en Co⁰. En fait, la réduction du cobalt est empêchée par la présence de groupements hydroxyles adsorbés à la surface. Le même phénomène pourrait empêcher ou ralentir la réduction du Ni dans les composés LSTN et 25LSTN, d'autant que la présence des ions Sr²⁺, plus basiques que La³⁺, favorise la réaction avec l'eau et la formation de groupements hydroxyles [5]. En fonctionnement sous forte pression partielle d'eau, en mode électrolyseur, il faudra donc prévoir un traitement de conditionnement pour réduire la poudre plus rapidement et avoir l'exsolution rapide du Ni⁰.

De façon générale, les composés LSTN et 25LSTN sont très stables à 800°C, température de fonctionnement d'une SOC. Ces observations sont en accord avec les expériences de thermogravimétrie sous Ar/H₂(5%), dans lesquels les composés ne commencent à perdre de la masse qu'au-delà de 1000°C. La présence de particules de Ni après le test de stabilité de 48h à 800°C sous Ar/H₂(2%) laisse suggérer que la réduction du Ni²⁺, bien que peu favorable au niveau cinétique en-dessous de 1000°C, soit déjà possible d'un point de vue thermodynamique dès 800°C. Ainsi, pour favoriser la formation de nanoparticules de Ni, il a été proposé de pré-réduire les composés sous Ar/H₂(2%) à des températures supérieures à 1000°C.

II.3 Réduction à plus haute température

En se plaçant au début du palier de réduction du Ni²⁺, il devrait être possible d'obtenir pour des traitements plus courts, une densité de nanoparticules métalliques plus importante. La température de pré-réduction choisie ne doit toutefois pas être trop haute pour ne pas décomposer la phase pérovskite. Pour déterminer cette température de pré-réduction optimale, plusieurs traitements thermiques de réduction (par incrément de 50°C) ont été tentés selon le cycle thermique (9). Les poudres réduites ont ensuite été analysées par DRX.

(9)
$$25^{\circ}C \xrightarrow{200^{\circ}C/h} T_{red}(^{\circ}C)/2h \xrightarrow{200^{\circ}C/h} 25^{\circ}C$$

La Figure 6 donne, par exemple, l'évolution structurale à température ambiante du composé LSTN25 soumis à des traitements de réduction à 1200°C, 1250°C et 1300°C. Les diagrammes RX de la poudre non réduite et de celle réduite 48h à 800°C sous Ar/H₂(2%) sont également présentés.



Figure 6 : diagrammes de DRX obtenus sur les poudres de LSTN25 après différents traitements de réduction : (a) 1300°C pendant 2h, (b) 1250°C pendant 2h, (c) 1200°C pendant 2h, (d) 800°C pendant 48h. Le diagramme RX (e) est donné en référence et correspond à la poudre brute après synthèse et avant réduction.

Le composé LSTN25 est stable (dans la limite de détection des RX) sous Ar/H₂(2%) jusqu'à 1200°C. Les traitements de réduction à des températures supérieures entrainent l'apparition des phases secondaires La₂O₃, puis La₂TiO₅ et Ni (diagrammes (a) et (b)). Si la haute température favorise la réduction du Ni, la formation de lacunes en site B, V_{Ni}'' , déstabilise la structure pérovskite et entraîne la ségrégation des espèces du site A et finalement le début de

décomposition de la phase pérovskite. Pour LSTN25, le traitement de réduction optimal a été fixé à 1200°C pendant 2h (diagramme (c)), il correspond au dernier traitement testé sans apparition de phase secondaire. Les températures de pré-réduction ont ainsi été déterminées de la même façon pour tous les composés LSTN et 25LSTN, elles sont données dans les Tableau 5 etTableau 6. Ceux-ci rassemblent également les résultats des affinements de structure des composés après réduction à haute température.

Tableau 5 : influence d'un traitement de pré-réduction à haute température (T > 1000°C) sur la structure des composés LSTN.

		LSTN			
Composé	LSTN10	LSTN25	LSTN30	LSTN40	LTN50
Groupe d'espace	Imma	Imma	Pbnm	Pbnm	Pbnm
$T_{red}(^{\circ}C)$	1300°C	1200°C	1100°C	1050°C	1000°C
a(Å)	5,511(3)	5,5304(9)	5,5599(4)	5,5572(3)	5,5538(5)
b(Å)	7,836(4)	7,8147(11)	5,5339(4)	5,5432(4)	5,5604(5)
$c(Å^3)$	5,542(3)	5,5613(8)	7,8240(5)	7,8389(5)	7,8453(7)
$V(Å^3)$	239,29(9)	240,35(3)	240,73(2)	241,48(3)	242,27(4)
$\Delta V/V_{synthèse}$ (%)	+0,13	+0,11	+0,06	+0,04	+0,14
R _{Bragg}	19,5**	9,27*	2,98	1,85	2,18
γ^2	13.7**	7.89*	2.9	3.55	3.08

*Les valeurs de R_{Bragg} et χ^2 élevées sont dues à l'utilisation de support en silice laissant une contribution amorphe aux bas angles. ** Pour LSTN10, un désordre sur les positions x et y de l'oxygène O(2) entraîne une oscillation, qui peut être due à la non stœchiométrie du composé.

Tableau 6 : influence d'un traitement de pré-réduction à haute température (T > 1000°C) sur la structure des composés 25LSTN.

25LSTN					
Composé	25LSTN30	25LSTN40	25LSTN50		
Groupe d'espace	Imma	Pbnm	Pbnm		
$T_{red}(^{\circ}C)$	1150°C	1100°C	1050°C		
a(Å)	5,559(1)	5,5573(4)	5,5526(9)		
b(Å)	7,818(2)	5,5324(4)	5,5415(9)		
$c(Å^3)$	5,530(1)	7,8267(5)	7,8365(13)		
$V(Å^3)$	240,36(4)	240,63(2)	241,13(3)		
$\Delta V/V_{synthèse}$ (%)	+0,41	+0,45	+0,42		
R _{Bragg}	8,72*	2,83	6,15*		
χ^2	8,43*	4,09	4,45*		

*Les valeurs de R_{Bragg} et χ^2 élevées sont dues à l'utilisation de support en silice laissant une contribution amorphe aux bas angles.

Plus le taux de substitution en Ni est grand, plus la température optimale fixée pour le traitement de pré-réduction est basse. Pour un même taux de substitution en Ni, la température fixée pour les composés 25LSTN est supérieure de 50°C à celle des composés LSTN, ce qui est en accord avec la plus grande stabilité du Ni²⁺ observée lors des analyses thermogravimétriques.

Tous les composés LSTN et 25LSTN conservent leurs structures après le traitement de réduction à haute température (même symétrie et même groupe d'espace). Ce dernier entraîne

toutefois une augmentation du volume de maille, plus marquée que pour la réduction à 800°C pendant 48h sous Ar/H₂(2%). A noter que tous les paramètres de maille évoluent de la même façon, l'expansion est isotrope. Pour les composés LSTN (x < 0,5), l'expansion de volume est de plus en plus faible lorsque la température de réduction diminue. Le composé LTN50, réduit 2h à 1000°C, ne suit pas cette tendance ; il présente une augmentation de volume plus importante. Le fait qu'il ne contienne pas de strontium pourrait jouer sur sa stabilité et sa capacité à créer des lacunes d'oxygène et expliquer son augmentation de 0,14% proche de celle de LSTN10 réduit 2h à 1300°C.

Comme auparavant, l'expansion de la maille peut être liée à la formation de lacunes d'oxygène, entraînant ainsi une plus grande répulsion entre les cations, la concentration en lacunes d'oxygène étant probablement plus importante après ces réductions à haute température. Par ailleurs, si à 800°C, la réduction du Ni est favorisée par rapport à celle du Ti, à plus haute température, la réduction du Ti devient thermodynamiquement favorable. Selon cette hypothèse, l'augmentation du volume pourrait aussi s'expliquer par la réduction du Ti⁴⁺ (r = 0,605 Å) en Ti³⁺(r = 0,67 Å) et donc par l'augmentation du rayon moyen en site B.

Les observations MET effectuées sur les composés ont révélé la présence de nanoparticules de Ni. Cependant, la densité de particules visibles reste trop faible pour pouvoir juger si le traitement de pré-réduction augmente ou non la quantité de Ni exsolu.

II.4 Discussion

De nombreuses études sur la stabilité chimique des oxydes de structure pérovskite ont été réalisées en s'appuyant sur une approche thermodynamique [2], [6], [7], [8], [9]. D'après ces travaux, la stabilité peut être discutée en considérant :

- la stabilité du réseau en fonction de la composition, en considérant les grandeurs standard de la thermodynamique (P=1 bar et T=298K),
- la stabilité des degrés d'oxydation/valences du métal de transition en site B suivant le milieu oxydant ou réducteur,

la capacité du réseau à accepter des défauts, autrement dit à s'adapter sous contrainte.

Ces trois critères sont présentés dans les paragraphes suivants et permettent de mieux comprendre les résultats des différents tests de stabilité.

a Stabilité du réseau en fonction de la composition

L'énergie de stabilisation δ d'un composé de structure pérovskite ABO₃ est définie comme la variation d'enthalpie lors de la réaction de formation du composé pérovskite à partir des constituants oxydes binaires (équation (10)). Elle est donnée par la relation (11) :

(10)
$$AO_n + BO_m \xrightarrow{\delta(ABO_3)} ABO_3$$

(11) $\delta(ABO_3) = \Delta_f H^{\circ}(ABO_3) - [\Delta_f H^{\circ}(AO_n) + \Delta_f H^{\circ}(BO_m)]$

Le composé de structure pérovskite est stable si l'énergie $\delta(ABO_3)$ est inférieure à zéro. Des études systématiques ont montré que cette énergie de stabilisation était reliée de façon linéaire au facteur de tolérance *t*, présenté au chapitre 2 [6], [10]. L'énergie de stabilisation devient de plus en plus négative, sa valeur absolue devient de plus en plus grande lorsque *t* augmente et s'approche de 1 (1 étant la valeur pour une structure cubique idéale).

Dans une deuxième approche, la stabilité d'un solide ionique peut être évaluée en considérant l'énergie réticulaire E_R qui est définie comme l'énergie dégagée lors de la formation du cristal à partir de ses composants gazeux ionisés, situés à l'infinie :

(12)
$$A^+(gaz) + X^-(gaz) \xrightarrow{E_R} AX(cristal) E_R < 0$$

Elle peut être calculée comme étant la somme entre l'énergie d'interaction électrostatique entre les ions chargés (répulsion entre ions de même charge et attraction entre ions de charges différentes) et l'énergie de répulsion électronique (chaque ion étant constitué d'un noyau central et d'un nuage électronique). Elle peut aussi être déterminée en utilisant un cycle thermodynamique (cycle de Born-Haber), à partir de grandeurs expérimentales (énergie d'ionisation, affinité électronique, enthalpie de réaction...). Un solide est d'autant plus stable que son énergie réticulaire est élevée. Il a pu être montré que cette énergie augmente avec le caractère ionique des liaisons [11]. Or, comme présenté au chapitre 2, l'ionicité moyenne des liaisons, ΔE , peut être évaluée à partir de la différence d'électronégativité entre cations et anions.

Ainsi, sans avoir accès aux données thermodynamiques, la stabilité de la structure pérovskite peut être évaluée en considérant les deux facteurs définis précédemment : le facteur de Goldschmidt *t* et l'ionicité moyenne ΔE . Leur évolution en fonction du taux de substitution en Ni, x, est donnée sur la Figure 7. ΔE est calculée à partir des électronégativités données par Pauling (χ_{La} = 1,1 ; χ_{Sr} = 0,95, χ_{Ti} = 1,54 ; χ_{Ni} = 1,91 ; χ_{O} = 3,44) [12].



Dans les séries LSTN et 25LSTN, les taux de Ni et La augmentent conjointement. Lorsque x augmente, le facteur de Goldschmidt et l'ionicité moyenne des liaisons diminuent. Les composés les plus substitués en Ni et La sont donc les moins stables d'un point de vue thermodynamique.

Pour un même taux de substitution en Ni, le facteur de Goldschmidt et l'ionicité moyenne des composés LSTN sont plus faibles que ceux des composés 25LSTN. En fait, la nature des cations en site A joue sur la iono-covalence des liaisons B-O. Les composés 25LSTN comportent plus de Sr^{2+} . Or, ces cations moins chargés que les ions La^{3+} pour un rayon ionique légèrement supérieur (r(Sr^{2+}) =1,44 Å et r(La^{3+})=1,36 Å), entraînent une diminution de l'attraction électrostatique moyenne des cations du site A envers O²⁻, ce qui augmente l'attraction des O²⁻ par le site B. Les liaisons B-O sont renforcées. Pour un même taux de Ni, les composés LSTN sont donc moins stables que les composés 25LSTN.

Lorsque l'ionicité des liaisons diminue, les O^{2-} sont moins liés et peuvent réagir plus facilement avec l'hydrogène (selon l'équation (8)) ; les lacunes d'oxygène formées peuvent être plus mobiles, ce qui améliore la cinétique de réduction par une meilleure homogénéisation entre surface et cœur des grains.

D'autre part, la distorsion de plus en plus importante de la structure pérovskite avec le degré de substitution en nickel va également dans le sens d'une plus faible stabilité des liaisons B-O, car le recouvrement des orbitales est moins bon.

Pour résumé, la réductibilité augmente avec les taux de substitution en Ni et La. Cette constatation est en accord avec les conclusions tirées après les analyses thermogravimétriques, les tests de stabilité à 800°C et la détermination des températures de pré-réduction optimales. Fagg *et al.* ont observé la même tendance pour les composés (La,Sr)(Ti,Fe)O₃ [13], [14].

b Stabilité de la valence des métaux de transition

La stabilité chimique des oxydes complexes est déterminée par la nature chimique du constituant le moins stable. D'un point de vue énergétique, la réaction de décomposition de la phase (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ sous atmosphère réductrice peut ainsi être divisée en deux étapes [6] : Décomposition de l'oxyde complexe en ses constituants binaires :

(13)
$$(La, Sr)(Ti, Ni)O_3 \xrightarrow{-\delta(ABO_3)} \frac{1}{2}La_2O_3 + SrO + Ti^{4+}O_2 + Ni^{2+}O + (Ni_2^{3+}O_3)$$

Réduction des métaux de transition :

(14)
$$NiO \xrightarrow{-\Delta_r G^\circ(NiO)} Ni + \frac{1}{2}O_2$$

(15) $TiO_2 \xrightarrow{-\Delta_r G^\circ(TiO_2)} Ti + O_2$
(16) $\Delta_r G^\circ = RT \ln(pO_2)$

A noter que la réaction (15) cache plusieurs composés intermédiaires, dans lesquels le titane est à un degré d'oxydation inférieur à 4.

Cette dernière étape reflète l'équilibre qui existe entre l'oxyde et la phase gazeuse, la stabilité des oxydes de métaux de transition BO_m peut alors être évaluée au moyen des diagrammes d'Ellingham, donnant $\Delta_r G^{\circ}(NiO)$ et $\Delta_r G^{\circ}(TiO_2)$ en fonction de la température. Les diagrammes de stabilité, $log(pO_2)=f(1000/T)$, peuvent également être tracés pour avoir une indication directe de la stabilité sous une pression partielle d'oxygène et à une température données. Dans ces diagrammes, chaque droite représente l'équilibre entre deux états de valence du métal de transition considéré. La stabilité thermodynamique du métal de transition BO_m est donc déterminée principalement par la stabilité relative des différents degrés d'oxydation.

Pour évaluer la stabilité des composés $(La,Sr)(Ti,Ni)O_3$ en fonction de la pression partielle d'O₂, il est donc intéressant d'étudier les diagrammes de stabilité des systèmes Ti-O et Ni-O. Ils sont donnés à la Figure 8.



Figure 8 : diagramme de stabilité simplifié des systèmes Ti-O et Ni-O [2].

A 800°C, seul Ni²⁺ est réduit dans les conditions de fonctionnement d'une électrode à hydrogène $(10^{-22} < p(O_2) < 10^{-13,5} \text{ bar})$. Pour des températures supérieures à 1000°C, si l'environnement est suffisamment réducteur $(p(O_2) < 10^{-18} \text{ bar})$, il peut y avoir un début de réduction du Ti⁴⁺, avec la formation de phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1}.

L'hypothèse de la formation du Ti³⁺ à haute température est étayée par les études effectuées sur les composés parents (La,Sr)TiO₃ [15], [16]. Comme présenté au chapitre 2, un traitement de réduction à haute température favorise la formation de défauts Ti'_{Ti} . Toutefois, pour les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃, la présence de Ni en site B, plus réductible que le titane, peut limiter la formation de ces défauts.

D'après ce diagramme d'équilibre (figure 8), Ni²⁺ et Ti³⁺ ne peuvent pas coexister. Cependant, la stabilité des oxydes binaires NiO et TiO₂ ne donne qu'une indication partielle de la stabilité de la pérovskite et des degrés d'oxydation. Le fait que le Ni²⁺ soit dans une structure pérovskite peut aider à la stabilisation de ce degré d'oxydation à des pressions partielles d'oxygène plus faibles. D'ailleurs, la structure pérovskite est connue pour permettre la stabilisation d'éléments dans des degrés d'oxydation inhabituels par des processus de compensation de charges complexes ou de stabilisation de défauts [10]. Ainsi, bien que la présence de nanoparticules de Ni témoigne d'un début de décomposition, après réduction à des températures supérieures à 1000°C, la structure pérovskite est conservée, le nickel divalent reste majoritaire. La stabilité thermodynamique du métal de transition BO_m est certainement modulée selon l'environnement du cation dans la structure.

c Capacité de la structure à former des défauts

Nakamura *et al.* définissent la stabilité pratique de la structure ABO₃ comme la pression partielle d'oxygène à laquelle la phase se décompose pour une température fixée. Elle dépend non seulement de la stabilité absolue de la phase ABO₃ (énergie réticulaire), mais aussi du potentiel chimique des phases issues de sa décomposition [7]. Plus l'énergie de stabilisation de ces phases secondaires est grande (en valeur absolue), plus elles se formeront facilement. Lorsqu'un composé est soumis à un traitement de réduction, des défauts ponctuels vont être crées : lacunes d'oxygène $V_o^{\bullet\bullet}$, électrons, lacunes cationiques... Si la stabilisation de ces défauts dans la structure est énergétiquement plus favorable que la formation de phases secondaires, la structure conserve son intégrité. Dans le cas contraire, il peut y avoir ségrégation et/ou démixtion de ces phases secondaires.

Pour les composés LSTN et 25LSTN, l'augmentation du volume de maille et la présence de nanoparticules de Ni, observées après la réduction *in situ* (800°C pendant 48h sous Ar/H₂(5%)) et la pré-réduction, témoignent de la formation de défauts dans la structure. Ainsi, bien qu'elle semble stable (aucune phase secondaire n'est visible au DRX), le processus de décomposition a déjà commencé avec la formation de lacunes d'oxygène $V_o^{\bullet\bullet}$, la réduction du Ni, Ni''_{Ni} , éventuellement celle du titane Ti'_{Ti} et la précipitation de Ni⁰ en surface des grains d'oxyde. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour l'exsolution du Ni :

1. <u>Ségrégation de phases secondaires :</u>

La formation de Ni⁰ déstabilise la phase de structure pérovskite : elle se décompose, ce qui entraîne localement la ségrégation de phases secondaires riches en La et Sr.

Dans cette étude, les composés ont été considérés stables tant qu'aucune phase secondaire n'était visible par DRX. Or comme discuté au chapitre 2, la pureté au sens des RX n'exclut pas la présence de ces phases secondaires. Leur détection par cette technique peut être limitée par leur faible proportion, la faible taille des cristallites ou le caractère amorphe des phases secondaires.

2. <u>Réarrangement structural :</u>

La formation de Ni⁰ et sa migration vers la surface des grains/ou vers les joints de grains s'accompagnent de la création de lacunes en site B, V_{Ni}'' . Un réarrangement structural permet d'accommoder ces défauts. La structure pérovskite conserve donc son intégrité.

Bien que la formation de lacunes en site B soit peu favorable d'un point de vue énergétique à cause de la grande charge formelle et de la faible taille des cations en site B, plusieurs composés lacunaires en site B, de type $A_nB_{n-1}O_{3n}$, ont été répertoriés dans la littérature [17], [18], [19], [20]. Par ailleurs, de façon formelle, une zone déficitaire en site B, peut être considérée comme une zone riche en site A. Ainsi, les phases lamellaires de type Ruddlesden Popper, $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, correspondant à une alternance de plan AO et ABO₃, sont connues pour être des produits de décomposition des pérovskites ABO₃ [8], [9], [21]. Des défauts planaires de ce type sont fréquemment rencontrés dans les pérovskites [21], [22]. Dans les composés LSTN et 25LSTN, il est donc possible que la formation de défauts de ce genre permette d'accommoder les lacunes en site B. Toutefois, les analyses DRX après les ATG réalisées sur les composés LSTN et 25LSTN ont montré que La₂TiO₅ était un des produits de décomposition. Pour des réductions moins sévères, des défauts de type A₂BO₅ pourraient aussi être stabilisés dans la structure.

Il existe de nombreuses structures dérivées, présentant des lacunes d'oxygène, des lacunes en site B ou un excès en site A. Elles sont données sur la Figure 9, en fonction de leurs rapports O/A et A/B.



Figure 9 : structures dérivées de la structure pérovskite en fonction des rapports O/A et A/B

Pour le moment, aucun élément ne permet de conclure en faveur de l'une ou l'autre hypothèse. L'apparition des phases secondaires dépend donc de la capacité de la structure pérovskite à accommoder les défauts formés lors du traitement de réduction et de l'énergie de stabilisation des phases secondaires.

II.5 Conclusion

De façon générale, les composés LSTN et 25LSTN sont stables après les traitements à 800°C sous air et sous atmosphère réductrice et humide. L'expansion chimique reste faible et conciliable avec une intégration en cellule électrochimique, même après une réduction à haute température ($\Delta V/V_{synthèse} < 0.5\%$). Ces matériaux semblent donc compatibles avec une application comme électrodes de cellule symétrique à oxygène et/ou électrode à hydrogène du point de vue de leur stabilité chimique et structurale.

Les différentes expériences ont montré que l'exsolution du nickel à 800°C sous Ar/H₂(2%) (réduction *in situ*), bien que limitée par une cinétique lente, est possible pour tous les composés LSTN et 25LSTN. Cependant, la faible densité de nanoparticules observées au MET a conduit à proposer une pré-réduction à plus haute température (T > 1000°C) pour favoriser l'exsolution. Dans ce cas, la réduction du Ti⁴⁺ devient thermodynamiquement favorable.

Selon le traitement, réduction *in situ* ou pré-réduction, les composés ne sont pas dans le même état d'équilibre thermodynamique. Les défauts formés $V_{Ni}^{"}$, $V_{O}^{"}$ ou Ti'_{Ti} peuvent se trouver dans des proportions différentes. Or, ils ont une grande influence sur les propriétés électriques. Pour comparer l'effet de traitement de réduction *in situ* et de pré-réduction, il est donc apparu important d'évaluer la quantité de Ni⁰ et de Ti³⁺. Plusieurs méthodes ont été envisagées : ré-oxydation suivie par thermogravimétrie, mesures magnétiques, mesures de spectroscopie électronique de surface (XPS), mesures d'absorption X (XANES). Cependant, les faibles quantités à caractériser et les limitations propres à chaque technique n'ont pas permis d'aboutir à des résultats probants.

Si dans le domaine de la catalyse, le but est d'obtenir la meilleure dispersion possible du métal sur un support oxyde, pour une application comme électrode de SOC, il est essentiel que le support/la matrice conserve ses propriétés de conduction électroniques et/ou ioniques après exsolution. La décomposition de la structure pérovskite et la formation de phases secondaires, pourraient être rédhibitoires pour les performances électriques. Il serait donc intéressant d'approfondir l'étude et de vérifier comment est accommodé le départ de Ni en réalisant notamment une étude poussée par Microscopie Electronique à Transmission. Elle permettrait de répondre aux deux hypothèses posées plus haut. Par ailleurs, la réduction étant un processus de surface, elle permettrait de vérifier l'homogénéité des grains.

III Test de réactivité avec 8YSZ

III.1 Après frittage sous air

Comme le présentera plus en détail le chapitre 5, les cellules électrochimiques sont préparées par sérigraphie d'encre du matériau d'électrode sur un électrolyte 8YSZ dense. Cette méthode de mise en forme nécessite un traitement de consolidation ou frittage pour assurer la cohésion de l'assemblage et donner la tenue mécanique aux électrodes. Dans un premier temps, la réactivité des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ avec le composé 8YSZ a été évaluée après ce traitement d'accroche/frittage. La Figure 10 donne les diagrammes RX des mélanges 8YSZ/LSTN et 8YSZ/25LSTN après un frittage à 1300°C pendant 3h sous air. Les pics non-indexés correspondent à ceux de la phase pérovskite. Ce premier test a mis en évidence la formation d'une phase pyrochlore La₂Zr₂O₇ pour les composés LSTN et 25LSTN comportant une proportion de lanthane supérieure à 60%, soit pour un taux de nickel x supérieur à 0,3. Ce résultat est cohérent avec la plus faible stabilité thermodynamique des composés les plus riches en La et Ni, qui vont réagir plus facilement avec le composé 8YSZ [6].


Figure 10 : diagrammes de DRX réalisés sur les mélanges (a) 8YSZ/LSTN et (b) 8YSZ/25LSTN après traitement à 1300°C pendant 3h sous air, les pics qui ne sont pas indexés sont ceux de la phase (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ de structure pérovskite.

III.2 Après réduction in situ ou pré-réduction

Pendant le frittage sous air, les composés LSTN10, LSTN25, LSTN30 et 25LSTN30 n'ont pas réagi avec le composé 8YSZ. Des tests de réactivité ont donc été effectués après les traitements de réduction *in situ* (à 800°C sous Ar/H₂(2%)) ou de pré-réduction (à la température propre à chaque composé). En effet, comme discuté précédemment, ces traitements sous atmosphère réductrice entraînent la formation de nanoparticules de Ni⁰, ce

qui peut déstabiliser la structure pérovskite et la rendre plus réactive vis-à-vis des autres composants de la cellule et notamment de l'électrolyte 8YSZ.

Les figures 11 et 12 donnent respectivement les diagrammes RX des mélanges $8YSZ/(La,Sr)(Ti,Ni)O_3$ après traitement de réduction *in situ* et après traitement de pré-réduction. Les pics non-indexés correspondent à ceux de la phase pérovskite.



Figure 11 : diagrammes de DRX réalisés sur les mélanges 8YSZ/(La,Sr)(Ti,Ni)O₃ après traitement à 800°C pendant 48h sous Ar/H₂(2%).



Figure 12 : diagrammes de DRX réalisés sur les mélanges 8YSZ/(La,Sr)(Ti,Ni)O₃ après traitement de préréduction pendant 2h sous Ar/H₂(2%) à la température déterminée pour chaque composé.

Seul le composé LSTN25 voit apparaître une phase $La_2Zr_2O_7$. Les autres composés ne réagissent pas quel que soit le traitement de réduction.

III.3 Conclusion

Seuls les composés LSTN10, LSTN30 et 25LSTN30 ne présentent pas de réactivité apparente après les différents tests effectués. Pour les autres composés, la formation de la phase pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ nécessite l'utilisation d'une couche barrière pour empêcher la diffusion des espèces. Habituellement, les couches barrières utilisées sont en cérine CeO₂ dopée par Y³⁺, Gd³⁺ ou Sm³⁺ [23], [24], [25], [26].

IV Caractérisation électrique

Les composés LSTN et 25LSTN proposés comme électrode de cellule symétrique doivent présenter une conductivité suffisante sous air et sous atmosphère réductrice. Comme présenté au chapitre 2, les composés LST sont connus pour leur bonne conductivité sous atmosphère réductrice mais la substitution par un accepteur tend à diminuer cette conductivité de type n liée à la présence de Ti. Cependant, dans le cas du fer par exemple, plus la concentration en accepteur est importante, meilleure est la conductivité sous air. La sélection d'un matériau d'électrode pour cellule symétrique résulte donc d'un compromis entre ces deux effets. Tous les composés ont donc été caractérisés d'un point de vue électrique sous air et sous atmosphère réductrice pour étudier l'influence du ratio Ti/Ni. Par ailleurs, les séries LSTN et 25LSTN ont été comparées pour vérifier le bénéfice d'une valence mixte Ni^{2+/}Ni³⁺ sur la conductivité sous air.

Après un exposé de la préparation des échantillons, les résultats sont présentés sous air et sous atmosphère réductrice en discutant l'effet d'un traitement de pré-réduction.

IV.1 Préparation des échantillons

Comme indiqué au chapitre 2, les poudres obtenues après synthèse à 1300°C-12h présentent de gros agrégats constitués de grains plus ou moins frittés. Cette microstructure rend difficile le compactage et diminue la réactivité des poudres ce qui conduit à l'utilisation de très hautes températures pour fritter les échantillons. De plus, même en partant de poudres désagglomérées au broyeur planétaire et/ou en utilisant un liant (PVA PolyVinylAlcohol), la tenue mécanique à cru des pastilles reste trop faible. Tous les tests de frittage à partir de poudres issues d'un traitement à 1300°C pendant 12h ont ainsi conduit à des pastilles encore poreuses et/ou fissurées. Pour favoriser la compacité et la tenue à cru et obtenir une bonne densité finale, les pastilles ont été préparées à partir de poudres calcinées 3h à 1000°C.

L'intérêt de ces poudres dites « basse température » est de présenter une taille de particules plus faible et une surface spécifique plus grande (7,38 m².g⁻¹ pour LSTN10 calciné à 1000°C-3h par exemple), ce qui leur permet d'être plus réactives et de fritter à des températures plus basses, comme le met en évidence la Figure 13.



Figure 13 : courbes dilatométriques mesurées sur des pastilles de LTN50 préparées à partir de poudre après calcination à 1300°C-12h (en noir) et 1000°C-3h (en vert). Les dérivées des courbes données en pointillés sont normalisées pour une comparaison plus aisée.

Toutefois, comme discuté au chapitre 2, des phases amorphes, notamment des carbonates et/ou des nickelates de type LaNiO₃, peuvent encore être présentes dans ces poudres basse température. La synthèse n'est pas terminée et se poursuit donc pendant le traitement de frittage à haute température. A noter que le frittage se fait systématiquement à des températures supérieures à 1300°C. Au final, le barreau découpé dans les pastilles pour les mesures de conductivité est constitué d'une phase considérée comme étant équivalente à celle obtenue après un traitement à 1300°C-12h, à l'exception des joints de grains au niveau desquels peuvent se trouver des impuretés, du désordre, une part d'amorphisation ou des surstructures.

Des expériences de dilatométrie ont été effectuées pour déterminer les températures auxquelles la vitesse de frittage est maximale ce qui correspond au minimum de la dérivée première de la courbe de dilatométrie. Les poudres ont été compactées sous forme de pastilles (Φ ~10mm et 1,5-3mm d'épaisseur). Après frittage, les densités ont été mesurées par pesée hydrostatique dans l'éthanol, méthode permettant de tenir compte de la porosité ouverte des échantillons. Les traitements de frittage et les compacités atteintes pour chaque composé sont rassemblés dans le Tableau 7, dans lequel la densité théorique d_{calc} est calculée selon l'équation (17) :

(17)
$$d_{calc} = \frac{M \times Z}{N_A \times V}$$

où M est la masse molaire du composé, Z le nombre de motifs par maille, N_A le nombre d'Avogadro et V le volume de maille déterminé issu de l'affinement des paramètres de maille.

Composé	d.	Traitement de	Compacité (%)
Compose	u _{calc}	frittage	dexp/dcalc
LSTN10	5,39	1550°C-10h	92
LSTN25	5,86	1350°C-48h	88
LSTN30	5,99	1350°C-48h	92
LSTN40	6,31	1350°C-48h	94
LTN50	6,62	1350°C-48h	91
25LSTN30	5,92	1400°C-5h	91,8
25LSTN40	6,18	1480°C-5h	97
25LSTN50	6,45	1480°C-5h	97

Tableau 7 : traitements de frittage et compacités atteintes pour les pastilles de conductivité.

En parallèle, ces expériences de dilatométrie permettent d'évaluer les coefficients d'expansion thermique des matériaux et de les comparer à celui de l'électrolyte 8YSZ (10,5 10^{-6} K^{-1} -10,9. 10^{-6} K^{-1}) [27]. Le Tableau 8 rassemble les coefficients de dilatation thermique déterminés entre 1300°C et 300°C lors des descentes en température.

 Tableau 8 : coefficients de dilatation thermique déterminés sur les courbes de dilatométrie lors des descentes en température.

Composé	Coefficient de dilatation thermique (10^{-6} K^{-1})		
LSTN10	11,5		
LSTN25	12,2		
LSTN30	11,9		
LSTN40	11,9		
LTN50	10,3 12,8 (300°C-1000°C) (1100°C-1300°C		
25LSTN30	11,8		
25LSTN40	11,0		
25LSTN50	1	1,1	

L'expansion thermique est linéaire pour tous les composés. Seuls le composé LTN50 présente une anomalie accompagnée d'un léger changement de pente comme le montre la Figure 14.



Figure 14 : expansion thermique du composé LTN50, mesurée en descendant en température.

Yakovlev *et al.* ont également observé ces anomalies pour les composés $La_{1-y}Ti_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ (y = 0,05 et 0,1) et ont montré qu'elles pouvaient être dues à une transition structurale de la symétrie orthorhombique (groupe d'espace Pbnm) vers la symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3c) [28] [29]. Les coefficients de dilatation moyens sont tous compris entre 10. 10^{-6} et 13. 10^{-6} K⁻¹. Les composés LSTN et 25LSTN sont donc compatibles d'un point de vue thermomécanique avec l'électrolyte 8YSZ.

IV.2 Mesures sous air

L'évolution en température de la conductivité des composés LSTN et 25LSTN, mesurée sous air entre 300 et 800°C, est reportée sur la Figure 15. Les composés présentent un comportement typique des semi-conducteurs, leurs conductivités augmentent avec la température et suivent une loi activée :

(18)
$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

où *k* la constante de Boltzmann, E_a est l'énergie d'activation, et *A* un facteur pré-exponentiel dont la signification physique dépend du processus de conduction. Les énergies d'activation et les valeurs de conductivité à 800°C sont rassemblées dans le Tableau 9. A noter que le composé LSTN10 présente une allure différente des autres composés avec un changement de pente autour de 550°C, deux énergies d'activation ont donc été déterminées.



Figure 15 : conductivité des composés (a) LSTN et (b) 25LSTN sous air en fonction de la température.

Taux de substitution en Nickel x	E _a (eV)	$\sigma_{air} (S.cm^{-1})$ à 800°C		
	Série LSTN			
0,50	0,34	$3,5.\ 10^{-2}$		
0,40	0,46 (400°C <t<800°c)< td=""><td>$2,1.\ 10^{-2}$</td></t<800°c)<>	$2,1.\ 10^{-2}$		
0,30	0,52	2,4. 10 ⁻³		
0,25	0,53	$2,2.\ 10^{-3}$		
0,10	0,92 (300°C <t<500°c) 1,53 (600°C<t<800°c)< td=""><td>2,8. 10⁻³</td></t<800°c)<></t<500°c) 	2,8. 10 ⁻³		
Série 25LSTN				
0,50	0,13	5,3		
0,40	0,21	1		
0,30	0,42	2,1. 10 ⁻²		

Tableau 9 : énerg	ie d'activation e	t conductivité à 8	800°C sous air de	s composés LSTN	et 25LSTN
rusiouu > r onorg	ie a accivation e	conductivite a	Joo C Doub ull ut	b composes ho h	

Pour mieux comparer les composés entre eux, la

Figure 16 donne la conductivité en fonction du taux de substitution en Ni à différentes températures.



Figure 16 : conductivité sous air en fonction du taux de substitution en Ni, x, à 800°C, 500°C et 300°C.

En première approximation, ces résultats sont discutés en s'intéressant uniquement au site B de la pérovskite. En effet, les cations en site A ne contribuent pas aux niveaux électroniques qui gouvernent les propriétés de transport et n'ont qu'une influence indirecte sur la conductivité [11]. Comme dans le cas des composés LSTF et LSTM, présentés au chapitre 2, la conductivité sous air des LST substitués au nickel semble contrôlée par la proportion de cations accepteurs [14], [30]. Ainsi, le niveau de conductivité augmente avec le taux de substitution en nickel tandis que l'énergie d'activation diminue. Cette évolution est liée à la fois à une augmentation du nombre de porteurs de charges et à une meilleure mobilité des porteurs. Les énergies d'activation (pour x>0,1), du même ordre de grandeur que pour les composés LSTF [13] et LTN [31] (entre 0,25 et 0,4 eV), correspondent à une conduction par petit polaron liée à la valence mixte Ni²⁺/Ni³⁺ [32].

Dans la famille LSTN, le nickel est normalement divalent mais comme discuté au chapitre 2, il est possible qu'une légère non-stœchiométrie change les mécanismes de compensation induisant des défauts Ni³⁺. Comme pour le monoxyde NiO, isolant de Mott-Hubbard [11], les électrons peuvent également passer d'un site à un autre par disproportionation du Ni²⁺ selon l'équation :

(1)
$$2Ni^{2+} \rightarrow Ni^+ + Ni^{3+}$$

Dans les deux cas, la proportion de Ni^{3+} reste faible. Le faible nombre de porteurs de charges dans cette série de composés limite la conductivité qui reste inférieure à 0,05 S.cm⁻¹.

Les énergies d'activation déterminées pour le composé LSTN10 sont bien supérieures à celles des autres composés de la série LSTN et approchent la valeur moyenne de celles des composés LST sous air [33]. Elles peuvent indiquer un processus de conduction différent et sont probablement liées aux faibles concentrations en porteurs de charges (ioniques et/ou électroniques).

Pour un même taux de substitution en Ni, le niveau de conductivité des composés 25LSTN est systématiquement supérieur à celui des composés LSTN et l'énergie d'activation est inférieure. Dans cette série, les composés comportent environ 25% de nickel trivalent. Pour un même taux de nickel, le nombre de porteurs de charges est donc plus important que dans les composés LSTN. A 800°C, le composé 25LSTN50 atteint ainsi 5,3 S.cm⁻¹, ce qui est suffisant pour une couche active d'électrode à air. Ce résultat confirme l'intérêt de stabiliser le Ni³⁺ pour la conductivité sous air.

Outre la concentration en sites donneur et accepteur (liée ici au taux de substitution en nickel et au ratio Ni^{3+}/Ni^{2+}), la conductivité est aussi influencée par la distorsion de la structure cristalline. En effet, la mobilité des porteurs dépend des distances inter-sites et des angles B-O-B. Plus ces angles sont proches de 180°, plus les distances B-B sont faibles et meilleur est le recouvrement des orbitales atomiques. Bien qu'il soit généralement intéressant de corréler les résultats de conductivité aux valeurs des angles B-O-B et distances B-B, cette interprétation n'est pas pertinente dans cette étude. En effet, pour les composés LSTN et 25LSTN, la distorsion de la structure augmente avec le taux de substitution en nickel x, ce qui tendrait à diminuer la conductivité. Or, ici la conductivité augmente avec x. En fait, pour ces séries de composés, le facteur prépondérant est l'augmentation du nombre de porteurs de charges.

IV.3 Mesures sous atmosphère réductrice

a Mesures après stabilisation à $800^{\circ}C$ sous $Ar/H_2(2\%)$

Si la réduction du Ni³⁺ en Ni²⁺ sous faible pO_2 est un phénomène rapide, la réduction du Ni²⁺ en Ni⁰ a une cinétique beaucoup plus lente comme présenté au paragraphe II. Pendant les mesures de conductivité, la réduction peut être d'autant plus ralentie que l'échantillon est dense. Pour laisser le temps aux lacunes d'oxygène de diffuser et avoir un échantillon le plus

homogène possible, les échantillons ont été pré-traités à 800°C pendant 48 h sous $Ar/H_2(2\%)$ avant d'en mesurer la conductivité.

La conductivité des composés LSTN et 25LSTN, mesurée entre 300°C et 800°C sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$, est reportée sur la Figure 17. Comme sous air, les composés présentent un comportement semi-conducteur avec l'activation en température de la conductivité.



Figure 17 : conductivité des composés (a) LSTN et (b) 25LSTN mesurée sous Ar/H₂(5%)/H₂O(3%) en fonction de la température sur des échantillons pré-traités sous Ar/H₂(2%) à 800°C pendant 48h.

Le Tableau 10 donne les valeurs de conductivité à 800°C et les énergies d'activation pour chaque composé. A noter que deux énergies d'activation ont été déterminées pour la plupart des composés. De légers changements de pente sont en effet observés entre 500°C et 600°C et pourraient être liés soit à des changements de régime de conduction, soit à des transitions structurales en température.

Taux de substitution	E _a (eV)		$\sigma_{\rm r}$ (S cm ⁻¹) \dot{a} 800°C	
en Nickel x	$300 < T < 500^{\circ}C$	600< T<800°C	O_{red} (S.CIII) a 800 C	
	Série	e LSTN	-	
0,50	0,76	0,81	2,6. 10 ⁻⁴	
0,40	0,70	0,77	$1,8.\ 10^{-3}$	
0,30	0,58	0,63	7,2. 10^{-4}	
0,25	0,81	0,94	3,8. 10 ⁻³	
0,10	0,	09	0,7	
	Série	25LSTN		
0,50	0,4	47	$1,5.\ 10^{-2}$	
0,40	0,57	0,68	2. 10^{-3}	
0,30	0,78	1,09	8. 10 ⁻⁴	

Tableau 10: énergie d'activation et conductivités à 800°C des composés LSTN et 25LSTN sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$.

Les niveaux de conductivité des composés LSTN (x > 0,10) et 25LSTN ont clairement chuté par rapport aux mesures sous air. Parallèlement, les énergies d'activation ont augmenté et ne correspondent plus à un processus de conduction par sauts d'électrons ou petits polarons. ($E_a > 0,5eV$).

Pour la série 25LSTN, le niveau de conductivité augmente avec le taux de substitution en Ni, tandis que l'énergie d'activation diminue. Pour la série LSTN, il est plus difficile de donner une tendance claire. Le composé LTN50, le plus substitué en Ni, est le composé le moins bon conducteur. Le composé LSTN10, le moins substitué en Ni, est le meilleur conducteur, sa conductivité sous atmosphère réductrice est supérieure à celle sous air. Son énergie d'activation est très faible (< 0,1 eV).

Après le traitement à 800°C sous Ar/H₂(2%), la réduction du Ni³⁺ entraîne une diminution du nombre de porteurs de charges électroniques. La diminution du niveau de conductivité lorsque la pression partielle d'oxygène diminue témoigne d'un comportement typique de conducteurs de type p. Parallèlement, ce traitement entraîne la formation de lacunes d'oxygènes $V_0^{\bullet\bullet}$, qui, si elles sont mobiles, sont à l'origine d'une contribution ionique. Pour un même taux de nickel en site B, les composés 25LSTN forment plus de lacunes d'oxygène que les composés LSTN puisqu'ils comportent plus de nickel trivalent. Le plus grand nombre de porteurs de charges ioniques pourrait expliquer le meilleur niveau de conductivité observé pour ces composés. Comme présenté au paragraphe II, la réduction du

titane en condition de fonctionnement semble peu favorable, la conductivité électronique de type *n* apportée par le couple Ti³⁺/Ti⁴⁺ reste donc faible pour la plupart des composés. Seul le composé LSTN10 présente une conductivité sous atmosphère réductrice supérieure à celle sous air. Dans ce composé, la contribution électronique de type *n* devient significative. Ce comportement correspond à celui des composés LST et serait dû à la formation de Ti³⁺. La formation de défaut Ti'_{Ti} pourrait être favorisée par la plus grande proportion de titane en site B. De plus, le composé LSTN10 présentait une trace de NiO après synthèse sous air, il est donc possible qu'une compensation incomplète entre La^{\bullet}_{Sr} et Ni''_{Ti} entraîne une compensation de charges électroniques sous atmosphère réductrice, avec la formation de défauts Ti'_{Ti} comme pour les composés LST [34], [35], [36].

Pour des niveaux de conductivité très faibles, la distorsion structurale peut devenir l'effet prédominant, ce qui pourrait expliquer que le composé LTN50, le plus distordu, soit le moins bon conducteur.

b Influence d'une pré-réduction

Pour vérifier l'effet du traitement de pré-réduction à haute température (T > 1000°C) sur les propriétés de conduction, le barreau a été traité selon le traitement de réduction sélectionné précédemment pour chaque composé (*cf.* Equation 9 et Tableau 5 et 6). Les résultats pour ces échantillons pré-réduits sont présentés sur la Figure 18 dans laquelle, les niveaux de conductivité après stabilisation à 800°C (en pointillé) sont donnés comme référence. Le Tableau 11 donne les énergies d'activation et la conductivité à 800°C.

$Ar/H_2(5\%)/H_2O(5\%)$ apres pre-reduction a $1_{red} > 1000$ °C					
Température de	E _a (e	eV)	$\sigma \cdot (\mathbf{S} \mathrm{cm}^{-1})$		
pré-réduction	200 × T × 500°C	$600 < T < 800^{\circ}C$			
(°C)	500 < 1<500 C	< 1<500°C 600< 1<800°C 8			
	Série LSTN				
1000	0,6	58	5,1. 10 ⁻³		
1050	0,25	0,46	5,1. 10 ⁻³		
1100	0,17	0,29	$2,1.\ 10^{-1}$		
1200			2,3		
1300			17,8		
Série 25LSTN					
1050	0,49	0,61	$2,5.\ 10^{-2}$		
1100	0,7	'3	$2,5.10^{-3}$		
1150	0,69	1,06	1.1. 10 ⁻³		
	apres pre-reduction a 1 Température de pré-réduction (°C) 1000 1050 1100 1200 1300 1050 11050 11050 11050 11050 11050	Example aprespre-reduction at $T_{red} > 1000$ C Température de pré-réduction (°C) E_a (e $300 < T < 500^{\circ}$ C $300 < T < 500^{\circ}$ C Série LSTN $0,60$ 1000 $0,70$ 1100 $0,17$ 1200 0.60 1300 0.60 1050 $0,49$ 1100 $0,77$ 1150 $0,69$	Température de pré-réduction (°C)Ea (eV) $300 < T < 500^{\circ}C$ $600 < T < 800^{\circ}C$ Série LSTN 1000 $0,68$ 1050 $0,25$ $0,46$ 1100 $0,17$ $0,29$ 1200 $$		

Tableau 11 : énergie d'activation et conductivité des composés LSTN et 25LSTN à 800°C sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$ après pré-réduction à $T_{red} > 1000°C$

Pour tous les composés LSTN (Figure 18-a et b), la pré-réduction entraîne une augmentation du niveau de la conductivité sous atmosphère réductrice et une diminution de l'énergie d'activation. L'effet est de plus en plus prononcé à mesure que la proportion de Ni en site B diminue et que la température du traitement de pré-réduction augmente. Pour les composés LSTN30 et LSTN40, les E_a deviennent inférieures à 0,5 eV, ce qui pourrait indiquer un mécanisme de conduction par saut d'électrons, cette fois lié au couple Ti³⁺/Ti⁴⁺.

Pour les composés 25LSTN (Figure 18-c), la pré-réduction semble avoir moins d'effets indiquant qu'il n'y a pas formation de Ti^{3+} , ou que les électrons sont piégés et peu mobiles. A noter que dans ces composés, il pourrait être plus difficile de former du Ti^{3+} du fait de la plus grande proportion en strontium, qui stabilise le Ti^{4+} , rend les liaisons Ti-O moins covalentes et les ions O²⁻ moins mobiles. Les énergies d'activation restent comprises entre 0,5 et 1,1 eV, la contribution majoritaire est ionique.

Pour les composés les moins substitués en Ni, LSTN25 et LSTN10, la pré-réduction entraîne une augmentation très significative de la conductivité. Le comportement de ces deux composés n'est plus semi-conducteur : une légère augmentation de la conductivité est observée lorsque la température diminue. Cette évolution correspond à une conduction de type métallique et peut être attribuée à la formation de Ti³⁺ (3d¹) comme cela a déjà été rapporté pour les composés parents LST ou YST [16], [15], [37] [38]. A 800°C, la conductivité est multipliée respectivement par un facteur 600 pour LSTN25 et 25 pour LSTN10, permettant d'atteindre la spécification d'une électrode à hydrogène fonctionnelle (de l'ordre de 10 S.cm⁻¹).

A noter que pour un même traitement thermique de réduction, l'état de réduction de la poudre et celui du barreau dense peuvent différer. En effet, la réduction est un phénomène de surface. L'homogénéité d'un échantillon dense, comportant moins de surface active, dépend donc de la cinétique de diffusion des lacunes d'oxygène.



Figure 18 : conductivité des composés LSTN et 25LSTN après une pré-réduction à haute température

IV.4 Conclusion

Le Tableau 12 donne un récapitulatif des modes de conduction selon les différents tests effectués.

Atmosphère de test	Pré-traitement	Conductivité majoritaire	Porteurs de charges
Air	Aucun	Type <i>p</i>	Trous lié au couple Ni ²⁺ /Ni ³⁺
Λ_{r}/Π (5%)/ Π O(2%)	48h sous Ar/H ₂ (2%) à 800°C	ionique	$V_o^{\bullet \bullet}$
AI/H ₂ (<i>3</i> %)/H ₂ O(3%)	Pré-réduit à T>1000°C	Type <i>n</i>	Electrons lié au couple Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺

Tableau 12 : Type de conduction selon l'atmosphère de test et les pré-traitements effectués.

Sous air, les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ ($x \ge 0,25$) présentent un comportement semiconducteur de type *p* avec des énergies d'activation comprises entre 0,1 et 0,6 eV, la présence de Ni³⁺ permet bien d'accroître le niveau de conductivité, qui augmente également avec le taux de substitution en Ni. Sous Ar/H₂(5%)/H₂O(3%), la conductivité diminue du fait de la réduction du Ni³⁺ en Ni²⁺ et donc du nombre de porteurs de charges électroniques moins important. La conduction devient majoritairement ionique et est liée à la proportion de lacunes d'oxygène et à leur mobilité. Après la pré-réduction à haute température, la réduction d'une partie du Ti⁴⁺ en Ti³⁺ introduit des porteurs de charges électroniques, la conductivité est majoritairement de type *n*.

Avec 5,3 S.cm⁻¹ à 800°C, seul le composé 25LSTN50 présente une conductivité sous air suffisante pour envisager son utilisation comme électrode à air. Sous atmosphère réductrice, sa conductivité reste relativement faible (avec 2,5 10⁻² S.cm⁻¹ à 800°C après la pré-réduction). Cependant, pour une couche fonctionnelle suffisamment fine, cette faible conductivité n'est pas toujours rédhibitoire, si elle est accompagnée d'une bonne activité catalytique et d'une conductivité ionique suffisante [39]. Il est donc intéressant d'étudier les propriétés électrochimiques de ce composé sous air et sous atmosphère réductrice en regardant notamment l'influence du traitement de pré-réduction.

Les composés LSTN10 et LSTN25 présentent des conductivités sous air trop faibles pour envisager leur utilisation comme électrode à air ; cependant, après la pré-réduction, leurs conductivités sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$ atteignent respectivement 17,8 et 2,3 S.cm⁻¹ à 800°C. Ces valeurs sont compatibles avec une utilisation comme électrode à hydrogène.

V Stabilité des phases pré-réduites

Bien que les niveaux de conductivité des composés LSTN10 et LSTN25 pré-réduits à haute température soient très intéressants pour une application comme électrode à hydrogène, ces composés ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. La question est donc de savoir si à la température de fonctionnement, ils évoluent vers des phases moins riches en défauts $V_o^{\bullet\bullet}$ et Ti'_{Ti} et par conséquent moins conductrices. Par ailleurs, les phases stabilisées à haute température doivent aussi résister aux cycles redox inhérents au fonctionnement des SOC. Pour répondre à ces questions, la conductivité des phases pré-réduites a été mesurée après un cycle redox et à 800°C au cours du temps.

V.1 Stabilité redox

Comme présenté au chapitre 1, une électrode à hydrogène doit présenter une bonne stabilité redox, *i.e.* elle doit conserver ses performances électrique et électrochimique après avoir subi plusieurs cycles redox. De plus, l'expansion ou la contraction chimique, liée à l'incorporation ou au relargage d'oxygène et éventuellement au changement de degré d'oxydation, lors des cycles redox, doit être suffisamment faible pour que la cellule conserve son intégrité mécanique. La stabilité redox des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ n'a pas fait l'objet d'une étude systématique. Cependant, un test préliminaire a été effectué pour valider l'utilisation des phases pré-réduites.

En effet, de faibles dégradations du niveau de conductivité ont déjà été rapportées pour d'autres titanates substitués, préalablement réduits à haute température et soumis à des cycles redox. Hashimoto *et al.* ont montré qu'après une réduction à haute température, la conductivité sous atmosphère réductrice des composés Sr(Ti,Nb)O₃ n'était pas affectée par les cycles redox, alors que celle des composés LST diminuait après exposition sous air et ne retrouvait pas sa valeur initiale après une re-réduction. Ils expliquent ces comportements par des différences de diffusivité de l'oxygène après les réductions à haute température [40]. Fu *et al.* ont également rapporté qu'une valeur stable pouvait être atteinte par les composés YST après plusieurs cycles redox, suggérant qu'un nouvel état d'équilibre était atteint [41].

La Figure 19 présente la conductivité en fonction de la température des composés LSTN10 et LSTN25 mesurée sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$ après un cycle redox : réoxydation à 800°C pendant 5h puis stabilisation 1h sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$. Les niveaux de conductivité des phases pré-réduites sont donnés comme référence.



Figure 19 : Influence d'un cycle redox sur la conductivité de LSTN10 et LSTN25.

Bien qu'une faible diminution du niveau de conductivité soit observée, l'ordre de grandeur reste le même. Le composé LSTN10 conserve son comportement métallique tandis que le composé LSTN25 retrouve un comportement semi-conducteur. Cette diminution est attribuée à une proportion de défauts $V_o^{\bullet\bullet}$ et Ti'_{Ti} moins importante après le cycle redox. En fait, les composés pré-réduits comportement probablement plus de défauts que des composés à l'équilibre thermodynamique à 800°C [16].

Ce premier test de stabilité redox donne des résultats encourageants pour l'utilisation de ces composés pré-réduits comme électrode à hydrogène. Cependant, il serait intéressant de poursuivre cette étude en regardant comment évolue la conductivité après plusieurs cycles redox.

Par ailleurs, il est important de noter que les cinétiques d'oxydation et réduction (réaction de surface) peuvent être très différentes pour un échantillon dense (barreau de conductivité) et pour un échantillon poreux (couche d'électrode), la surface active (en contact avec le gaz) étant bien plus grande dans l'échantillon poreux. De même, les joints de grains sont connus pour jouer un grand rôle dans la conductivité ionique et par conséquent dans la cinétique d'oxydation/réduction [38], [42]. La microstructure des échantillons peut donc fortement influencer la stabilité redox des composés.

V.2 Stabilité à long terme

Le traitement de pré-réduction n'est intéressant que si le niveau de conductivité atteint à haute température est stable et n'évolue plus à la température de fonctionnement. Dans les composés SrTiO₃ et BaTiO₃ substitués par des ions donneurs, il a été montré qu'à 800°C, le retour à l'équilibre thermodynamique n'était pas complet du fait d'une faible diffusion ionique [37]. Cependant, pour les composés LSTN10 et LSTN25, l'exsolution du Ni pourrait se poursuivre à 800°C, favorisant la diffusion des lacunes d'oxygène. Le degré d'oxydation du titane pourrait encore changer pour assurer la compensation de charges. Pour vérifier la stabilité des phases pré-réduites, la conductivité a été mesurée à 800°C sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$ au cours du temps à raison d'un point enregistré par heure. La Figure 20 donne les isothermes obtenues pour les composés LSTN10 et LSTN25 et rappelle les niveaux de conductivités des composés pré-réduits puis ré-oxydés et réduits *in situ*.



Figure 20 : conductivité à 800°C de la LSTN25 pré-réduit à 1200°C-2h mesurée en fonction du temps.

Les niveaux de conductivité sont stables pendant plusieurs centaines d'heures, indiquant que les défauts formés à haute températures sont stables à 800°C ou que la cinétique d'équilibration est très lente.

Parallèlement à ces mesures de conductivité en fonction du temps, un test de stabilité a été effectué à 800°C pendant 500h sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ sur les poudres des composés LSTN10 et LSTN25 pré-réduites. Les résultats des affinements des données DRX sont donnés dans le Tableau 13.

Composé	LSTN10	LSTN25
Groupe d'espace	I4/mcm	Imma
$T_{red}(^{\circ}C)$	1300°C	1200°C
a(Å)	5,5260(6)	5,5289(5)
b(Å)	5,5260(6)	7,8130(6)
$c(Å^3)$	7,827(1)	5,5592(4)
$V(Å^3)$	239,01(3)	240,14(3)
$\Delta V/V_{synthèse}$ (%)	n.s.	n.s.
R _{Bragg}	7,18	3,56
χ^2	5,87	3,90

Tableau 13 : bilan des affinements des composés LSTN10 et LSTN25 après le test de stabilité de 500h à 800° C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%). *n.s.* veut dire non significatif et signifie que les paramètres structuraux sont les mêmes à trois fois la déviation standard.

Après le test de stabilité de 500h à 800°C sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$, le composé LSTN25 conserve la structure orthorhombique. Le composé LSTN10 semble plus symétrique et son diagramme de DRX est mieux affiné dans une symétrie quadratique (groupe d'espace I4/mcm). Pour ce composé, le pic du Ni est clairement visible en DRX et correspond à une proportion massique de 1,3%, soit un peu moins de 45% du Ni initialement en site B. Pour les deux composés, le volume de maille diminue par rapport à celui après la pré-réduction à haute température et rejoint celui après synthèse. Cette évolution suggère que les défauts formés à haute température se sont résorbés ou qu'ils se sont ordonnés.

V.3 Conclusion

Les études sur plus de 500h ont montré une bonne stabilité des phases et de leurs caractéristiques physico-chimiques. Ces composés sont prometteurs pour une utilisation comme électrode à hydrogène. Cependant, les cinétiques d'oxydation et de réduction peuvent dépendre de la microstructure, il serait donc intéressant d'aller plus loin en effectuant des tests de stabilité redox sur des cellules électrochimiques par spectroscopie d'impédance complexe. Par ailleurs, il convient également de vérifier l'expansion chimique lors des cycles redox en effectuant des mesures dilatométriques ou de DRX en température et sous atmosphère.

VI Conclusion

Les composés LSTN et 25LSTN ont été caractérisés comme électrode à air et à hydrogène pour SOC.

Ils sont stables à 800°C sous air et sous atmosphère réductrice et humide. Les différentes expériences ont montré que l'exsolution du nickel à 800°C sous $Ar/H_2(5\%)$ (réduction *in situ*), bien que limitée par une cinétique lente, est possible pour tous les

composés LSTN et 25LSTN. Cependant, la faible densité de nanoparticules observées au MET a conduit à proposer une pré-réduction à plus haute température (T > 1000°C) pour favoriser l'exsolution. Dans ce cas, la réduction du Ti⁴⁺ devient thermodynamiquement favorable. L'expansion chimique reste faible et conciliable avec une intégration en cellule électrochimique, même après la pré-réduction à haute température ($\Delta V/V_{synthèse} < 0,5\%$). Ces matériaux semblent donc compatibles avec une application comme électrodes de cellule symétrique à oxygène et/ou électrode à hydrogène du point de vue de leur stabilité chimique et structurale.

Les tests de réactivité avec le composé d'électrolyte 8YSZ, réalisés après frittage et éventuellement réduction *in situ* et pré-réduction ont mis en évidence, pour la plupart des composés, la formation d'une phase pyrochlore La₂Zr₂O₇, connue pour être isolante ionique et néfaste aux propriétés électrochimiques. Seuls les composés LSTN10, LSTN30 et 25LSTN30 ne présentent pas de réactivité apparente même si un début d'interdiffusion des cations n'est pas exclu. Selon les composés sélectionnés, l'utilisation d'une couche barrière s'avère donc indispensable pour limiter les pertes résistives. Les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ sont toutefois compatibles d'un point de vue thermomécanique avec l'électrolyte 8YSZ. La mise en forme des électrodes ne devrait pas poser de problème car les coefficients d'expansion thermique sont proches de celui de 8YSZ.

La conductivité a été mesurée sous air et sous atmosphère réductrice, ce qui a permis de sélectionner plusieurs candidats d'électrode.

Sous air, la conductivité de type p est contrôlée par la proportion de Ni et le ratio Ni²⁺/Ni³⁺. Seul le composé 25LSTN50, le plus substitué en Ni et comportant environ 25% de Ni trivalent, présente une conductivité sous air suffisante pour une application comme électrode à air. Sous atmosphère réductrice, la réduction du Ni³⁺ diminue le nombre de porteurs de charges électroniques, des lacunes d'oxygène sont formées. Pour la plupart des composés, la conductivité diminue et semble majoritairement ionique. Le ratio Ti/Ni à 50% est le meilleur compromis entre conductivité sous air et sous atmosphère réductrice. Sous atmosphère réductrice la conductivité reste inférieure à 10⁻¹ S.cm⁻¹. Cependant, il parait intéressant de tester les performances électrochimiques du composé 25LSTN50 comme électrode de cellule symétrique. En effet, bien que sa conductivité sous atmosphère réductrice soit relativement faible, l'apport électrocatalytique des nanoparticules de nickel pourrait être très important et permettre d'avoir une électrode fonctionnelle performante. La caractérisation électrochimique sous air et sous atmosphère réductrice du composé 25LSTN50 est exposée au chapitre 5.

Seul le composé LSTN10, le moins substitué en Ni, présente une contribution de type n non négligeable liée au Ti et à la présence de défauts Ti'_{Ti} . Le traitement de pré-réduction permet d'augmenter le nombre de ces défauts et augmente significativement la conductivité sous atmosphère réductrice des composés LSTN. Les plus riches en Ti, LSTN25 et LSTN10 deviennent métalliques. A 800°C, leurs conductivités atteignent respectivement 2,3 S.cm⁻¹ et 17,8 S.cm⁻¹, valeurs répondant aux spécifications pour des électrodes à hydrogène. Par ailleurs, ces composés pré-réduits conservent leur haute conductivité après un cycle redox et leurs niveaux de conductivité restent stables à 800°C pendant plusieurs centaines d'heures. Pour confirmer leur intérêt comme nouveaux matériaux d'électrode à hydrogène, leurs performances électrochimiques ont été étudiées sous atmosphère réductrice. Elles sont présentées au chapitre 5.

De façon générale, la conductivité des composés, la stabilité à long terme et la stabilité redox doivent être étudiées plus avant et être discutées en termes de chimie des défauts. En effet, l'exsolution est un processus de surface. Il peut entraîner du désordre, qui peut dépendre de la microstructure et entraîner un gradient de composition dans le grain, en particulier si l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint complètement. De plus, la structure et les propriétés des composés (La,Sr)TiO₃ sont connues pour être très dépendantes des conditions de préparation des échantillons. Selon la pression partielle d'oxygène à laquelle ils sont soumis, ces composés peuvent accommoder des défauts planaires de type Ruddlesden-Popper ou une surstoechiométrie en oxygène pour assurer la compensation de charges. Par ailleurs, dans ces composés, il a été montré que les joints de grains influencent énormément les propriétés de conduction. Tous ces phénomènes peuvent jouer un grand rôle dans la stabilité, le comportement redox et les propriétés électriques des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃.

VII Références bibliographiques

- [1] M. Zahid, I. Arul Raj, F. Tietz, P. Lersch, et D. Stöver, "Electrical conductivity of perovskites in the quasi-ternary system La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃-La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ for application as cathode-interconnect contact layer in sofc," in *Proceedings of the 9th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, SOFC IX*, Quebec, 2005, pp. 1708-1716.
- [2] D. Lynch et D. Bullard, "Phase equilibria in the titanium-oxygen system," *Metallurgical* and Materials Transactions B, vol. 28, pp. 447-453, 1997-06-01.
- [3] R.M. Garcia de la Cruz, H. Falcón, M.A. Peña, et J.L.G. Fierro, "Role of bulk and surface structures of La_{1-x}Sr_xNiO₃ perovskite-type oxides in methane combustion," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 33, pp. 45-55, 2001.
- [4] W. Kobsiriphat, B.D. Madsen, Y. Wang, L.D. Marks, et S.A. Barnett, "La_{0.8}Sr_{0.2}Cr₁₋

 $_{x}Ru_{x}O_{3-\delta}-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ solid oxide fuel cell anodes: Ru precipitation and electrochemical performance," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 257-264, 2009.

- [5] J.O. Petunchi et E.A. Lombardo, "The effect of bulk and surface reduction upon the catalytic behavior of perovskite oxides," *Catalysis Today*, vol. 8, pp. 201-219, 1990.
- [6] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, et M. Dokiya, "Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials," *Solid State Ionics*, vol. 52, pp. 43-56, 1992.
- [7] T. Nakamura, G. Petzow, et L.J. Gauckler, "Stability of the perovskite phase LaBO₃ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results," *Materials Research Bulletin*, vol. 14, pp. 649-659, 1979.
- [8] D.O. Bannikov et V.A. Cherepanov, "Thermodynamic properties of complex oxides in the La-Ni-O system," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pp. 2721-2727, 2006.
- [9] M. Zinkevich, N. Solak, H. Nitsche, M. Ahrens, et F. Aldinger, "Stability and thermodynamic functions of lanthanum nickelates," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 438, pp. 92-99, 2007.
- [10] M. A. Pena et J. L.G. Fierro, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides," *Chem. Rev.*, vol. 101, pp. 1981-2018, 2001.
- [11] J.-F. Marucco, Chimie des solides, EDP Sciences, Ed., 2004.
- [12] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 53, pp. 1367-1400, 1931.
- [13] D. P. Fagg, V. V. Kharton, J. R. Frade, et A. A. L. Ferreira, "Stability and mixed ionicelectronic conductivity of (Sr,La)(Ti,Fe)O_{3-δ} perovskites," *Solid State Ionics*, vol. 156, pp. 45-57, 2003.
- [14] D.P. Fagg *et al.*, "The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO₃ in the search for potential SOFC anode materials," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 1831-1835, 2001.
- [15] O. A. Marina, N. L. Canfield, et J. W. Stevenson, "Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate," *Solid State Ionics*, vol. 149, pp. 21-28, 2002.
- [16] S. Hashimoto, L. Kindermann, P. Larsen, F. Poulsen, et M. Mogensen, "Conductivity and expansion at high temperature in Sr_{0.7}La_{0.3}TiO₃ prepared under reducing atmosphere," *Journal of Electroceramics*, vol. 16, no. 2, pp. 103-107, 2006, 10.1007/s10832-006-3490-1.
- [17] R.H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*. Thunder Bay, Ontario, Canada: Almaz Press Inc., 2002.
- [18] G. Trolliard, N. Ténèze, Ph. Boullay, M. Manier, et D. Mercurio, "HRTEM study of cation-deficient perovskite-related A_nB_{n-δ}O_{3n} (n>4delta) microphases in the Ba₅Nb₄O₁₅-BaTiO₃ system," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 173, pp. 91-100, 2003.
- [19] G. Trolliard, N. Ténèze, Ph. Boullay, et D. Mercurio, "TEM study of cation-deficientperovskite related A_nB_{n-1}O_{3n} compounds: the twin-shift option," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, pp. 1188-1196, 2004.
- [20] T. Suzuki et M. Fujimoto, "First-principles structural stability study of nonstoichiometryrelated planar defects in SrTiO₃ and BaTiO₃," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, pp. 5622-5629, 2001.
- [21] D. Makovec et M. Drofenik, "Microstructural changes during the reduction/reoxidation process in donor-doped BaTiO₃," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp.

2593-2599, 2000.

- [22] T. Suzuki, Y. Nishi, et M. Fujimoto, "Ruddlesden-Popper Planar Faults and Nanotwins in Heteroepitaxial Nonstoichiometric Barium Titanate Thin Films," *Journal Of American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 3185-3195, 2000.
- [23] T. Tsai et S. A Barnett, "Increased solid-oxide fuel cell power density using interfacial ceria layers," *Solid State Ionics*, vol. 98, pp. 191-196, 1997.
- [24] A. Martinez-Amesti *et al.*, "Reactivity between La(Sr)FeO₃ cathode, doped CeO₂ interlayer and yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cell applications," *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 401-410, 2008.
- [25] T. Tsai et S. A. Barnett, "Effect of Mixed-Conducting Interfacial Layers on Solid Oxide Fuel Cell Anode Performance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, pp. 1696-1701, 1998.
- [26] M. Yang *et al.*, "Effects of GDC interlayer on performance of low-temperature SOFCs," *Journal of Power Sources*, vol. 175, pp. 345-352, 2008.
- [27] F. Tietz, "Thermal Expansion of SOFC Materials," *Ionics*, vol. 5, pp. 129-139, 1999.
- [28] S.O. Yakovlev *et al.*, "Defect formation and transport in La_{0.95}Ni_{0.5}Ti_{0.5}O₃," *Solid State Sciences*, vol. 8, pp. 1302-1311, 2006.
- [29] S. Yakovlev *et al.*, "Mixed conductivity, thermal expansion and defect chemistry of Asite deficient LaNi_{0.5}Ti_{0.5}O₃," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 4279-4282, 2007.
- [30] Q. X. Fu, F. Tietz, et D. Stover, "La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-δ} Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," J. Electrochem. Soc., vol. 153, pp. D74--D83, 2006.
- [31] E. Rodríguez, I. Álvarez, M. L. López, M. L. Veiga, et C. Pico, "Structural, Electronic, and Magnetic Characterization of the Perovskite LaNi_{1-x}Ti_xO₃ (0<=x<=)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 148, pp. 479-486, 1999.
- [32] C. Déportes *et al.*, *Electrochimie des Solides*, EDP Sciences, Ed.: Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- [33] C. Périllat-Merceroz, "Titanates de structures pérovskite et dérivées: Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d'anode SOFC," Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, Thèse de doctorat 2009.
- [34] Xue Li *et al.*, "Synthesis and electrical properties of Co-doped Y_{0.08}Sr_{0.92}TiO_{3-δ} as a potential SOFC anode," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1588-1592, 2008.
- [35] Xue Li *et al.*, "Electrical conduction behavior of La, Co co-doped SrTiO₃ perovskite as anode material for solid oxide fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 6407-6414, 2009.
- [36] S. Hui et A. Petric, "Electrical conductivity of yttrium-doped SrTiO₃: influence of transition metal additives," *Materials Research Bulletin*, vol. 37, pp. 1215-1231, 2002.
- [37] Q.X. Fu, S.B. Mi, E. Wessel, et F. Tietz, "Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted SrTiO₃," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 811-820, 2008.
- [38] A. Atkinson *et al.*, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells," *Nat Mater*, vol. 3, pp. 17-27, 2004.
- [39] M.D. Gross, J.M. Vohs, et R.J. Gorte, "A Strategy for Achieving High Performance with SOFC Ceramic Anodes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, pp. B65-B69, 2007.
- [40] S. Hashimoto, F.W. Poulsen, et M. Mogensen, "Conductivity of SrTiO₃ based oxides in the reducing atmosphere at high temperature," *Journal of Alloys and Compounds*, vol.

439, pp. 232-236, 2007.

- [41] Q. Fu, F. Tietz, D. Sebold, S. Tao, et J. T.S. Irvine, "An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 663-669, 2007.
- [42] R. Moos, "Electronic transport properties of Sr_{1-x}La_xTiO₃ ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 393--, 1996.

Chapitre 4 – Etude des composés (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃

Ι	Etude de la stabilité chimique : conditions d'exsolution du nickel	
I.1	Réductibilité des composés (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O ₃	
I.2	Stabilité chimique à 800°C.	
I.3	Discussion	
	a Stabilité du réseau en fonction de la composition	
	b Stabilité de la valence des métaux de transition	
	c Capacité de la structure à former des défauts	
I.4	Conclusion	177
II	Test de réactivité avec YSZ	
III	Etude du comportement thermique	
III.1	Préparation des barreaux de conductivité	
III.2	DRX en température	
IV	Caractérisation électrique	
IV.1	Mesures sous air	
IV.2	Mesures sous atmosphère réductrice	
IV.3	Conclusion	
V	Conclusion	191
VI	Références bibliographiques	193

Les composés (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃ ont été évalués comme électrode à oxygène et électrode à hydrogène de la même manière que les composés LSTN et 25LSTN. Leur stabilité structurale et chimique, leur compatibilité chimique et thermo-mécanique avec le matériau d'électrolyte 8YSZ et leur conductivité totale sous air et sous atmosphère réductrice ont été étudiées. La démarche expérimentale appliquée est la même que celle présentée au chapitre précédent.

I Etude de la stabilité chimique : conditions d'exsolution du nickel

I.1 Réductibilité des composés (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃

La Figure 1 présente la perte de masse en fonction de la température pour les composés LSTMN10 et LSTMN5 lors de leur analyse thermogravimétrique sous $Ar/H_2(2\%)$ de l'ambiante à 1500°C.



Figure 1 : suivi par ATG sous Ar/H₂(2%) de la perte de masse en fonction de la température des composés (a) LSTMN10 et (b) LSTMN5.

Pour mieux comparer le comportement des différents composés, les dérivées des courbes de thermogravimétrie sont données Figure 2.



Figure 2 : dérivées des courbes de thermogravimétrie présentées figure 1.

Les pertes de masses observées sont principalement dues au départ de l'oxygène du réseau par réaction avec l'hydrogène selon l'équation (1).

(1)
$$O_0^X + H_2 \rightarrow V_0^{\bullet \bullet} + H_2O + 2e^{-1}$$

Les électrons libérés peuvent provoquer la réduction des cations du réseau : Mn⁴⁺, Mn³⁺, Ni²⁺ (éventuellement Ni³⁺) et Ti⁴⁺. Trois étapes de réductions sont observées, plus ou moins distinctement, notées : perte I entre 300°C et 700°C, perte II entre 1000°C et 1300°C et perte III au-dessus de 1400°C. Entre les paliers de réduction I et II, une perte de masse continue est observée. Bien qu'il soit difficile d'attribuer ces différentes étapes à l'un ou l'autre des éléments réductibles, ces expériences permettent de discuter la stabilité relative des composés LSTMN5 et LSTMN10. Le Tableau 1 présente les pertes de masse expérimentales (perte I et

perte totale) relevées sur les courbes de thermogravimétrie et les pertes de masse théoriques calculées, en considérant qu'après synthèse le manganèse est à un degré d'oxydation moyen de +3,33, le nickel de +2 et la non-stœchiométrie en oxygène δ est égale à 0, selon les hypothèses établies au chapitre 2. Celles-ci sont données sans à priori sur l'ordre dans lequel intervient la réduction des différentes éléments ; il peut, en effet, y avoir réduction simultanée de plusieurs cations.

	LSTMN10				
$\frac{\Delta m}{m_0}$ (%)	Taux de substitution en Mn	0,40	0,45	0,50	0,55
	Perte I	0,62	0,72	0,8	0,85
Expérimentale	Total	3,15	3,62	3,95	4,32
	Mn^{4+} en Mn^{3+}	0,50	0,56	0,62	0,67
	Mn^{3+} en Mn^{2+}	1,51	1,69	1,86	2,02
Théoriaue	Min en Min $1,51$ $1,69$ $1,86$ Ni ²⁺ en Ni ⁰ $0,76$ $0,75$ $0,74$ Ti ⁴⁺ en Ti ³⁺ $2,14$ $1,93$ $1,72$ Total $4,67$ $4,69$ $4,70$	0,74			
1	Ti ⁴⁺ en Ti ³⁺	2,14	1,93	1,72	1,51
	Total	4,67	4,69	4,70	4,72
Taux de	Taux de réduction $Total_{exp}$ $Total_{th}$ (%)67%77%84%				92%
LSTMN5					
Λm					
$\frac{m_0}{m_0} (\%)$	Taux de substitution en Mn	0,40	0,45	0,50	0,55
$\frac{\frac{2m}{m_0}}{m_0}$	Taux de substitution en Mn Perte I	0,40	0,45 0,9	0,50 1,04	0,55 0,94
$\frac{\frac{2m}{m_0}(\%)}{Expérimentale}$	Taux de substitution en Mn Perte I Total	0,40 0,84 3,25	0,45 0,9 3,45	0,50 1,04 3,66	0,55 0,94 4,10
$\frac{m_0}{m_0} (\%)$ Expérimentale	Taux de substitution en Mn Perte I Total Mn ⁴⁺ en Mn ³⁺	0,40 0,84 3,25 0,52	0,45 0,9 3,45 0,58	0,50 1,04 3,66 0,64	0,55 0,94 4,10 0,69
$\frac{2m}{m_0} (\%)$ <i>Expérimentale</i>	Taux de substitution en Mn Perte I Total Mn ⁴⁺ en Mn ³⁺ Mn ³⁺ en Mn ²⁺	0,40 0,84 3,25 0,52 1,56	0,45 0,9 3,45 0,58 1,73	0,50 1,04 3,66 0,64 1,91	0,55 0,94 4,10 0,69 2,08
$\frac{m_0}{m_0} (\%)$ <i>Expérimentale Théorique</i>	Taux de substitution en MnPerte ITotal Mn^{4+} en Mn^{3+} Mn^{3+} en Mn^{2+} Ni $^{2+}$ en Ni 0	0,40 0,84 3,25 0,52 1,56 0,39	0,45 0,9 3,45 0,58 1,73 0,39	0,50 1,04 3,66 0,64 1,91 0,38	0,55 0,94 4,10 0,69 2,08 0,38
$\frac{m_0}{m_0} (\%)$ Expérimentale Théorique	Taux de substitution en MnPerte ITotalMn ⁴⁺ en Mn ³⁺ Mn ³⁺ en Mn ²⁺ Ni ²⁺ en Ni ⁰ Ti ⁴⁺ en Ti ³⁺	0,40 0,84 3,25 0,52 1,56 0,39 2,14	0,45 0,9 3,45 0,58 1,73 0,39 1,93	0,50 1,04 3,66 0,64 1,91 0,38 1,72	0,55 0,94 4,10 0,69 2,08 0,38 1,51
$\frac{m_0}{m_0} (\%)$ <i>Expérimentale Théorique</i>	Taux de substitution en MnPerte ITotalMn ⁴⁺ en Mn ³⁺ Mn ³⁺ en Mn ²⁺ Ni ²⁺ en Ni ⁰ Ti ⁴⁺ en Ti ³⁺ Total	0,40 0,84 3,25 0,52 1,56 0,39 2,14 4,60	0,45 0,9 3,45 0,58 1,73 0,39 1,93 4,62	0,50 1,04 3,66 0,64 1,91 0,38 1,72 4,64	0,55 0,94 4,10 0,69 2,08 0,38 1,51 4,66

 Tableau 1 : pertes de masse expérimentales relevées sur les courbes d'ATG et pertes de masses théoriques calculées pour la réduction du manganèse et du nickel.

Pour les deux séries de composés, la perte I est de plus en plus grande lorsque le taux de Mn augmente. Elle peut être reliée à la réduction du Mn⁴⁺, qui est le cation le plus réductible [1]. Toutefois, les pertes de masse observées sont plus grandes que celles calculées en considérant qu'un tiers du manganèse est tétravalent. La différence est plus importante dans les composés LSTMN5 que dans les composés LSTMN10. D'autre part, les dérivés des courbes thermogravimétriques révèlent la présence d'épaulement ou de deux minima distincts entre 300°C et 600°C. La perte I pourrait donc finalement correspondre à deux processus de réduction.

Il est possible que les composés LSTMN5 et LSTMN10 stabilisent du Mn^{4+} supplémentaire en même temps qu'une sur-stœchiométrie en oxygène, ce qui expliquerait que la perte I soit plus importante que prévue. En effet, dans les composés parents (La,Sr)MnO_{3±δ}, la proportion de Mn^{4+} n'est pas seulement fixée par la proportion de Sr^{2+} mais aussi par la sur-stœchiométrie en oxygène δ qui dépend de la température de traitement, de la pression partielle en oxygène et des vitesses des rampes en température [1], [2], [3]. Le composé LaMnO_{3±δ} peut lui aussi accommoder une large proportion de Mn^{4+} par une sur-stœchiométrie en oxygène qui se traduit au niveau de la structure cristallographique par la formation de lacunes cationiques en site A et B [4].

Dans le chapitre 3, les ATG réalisées sur les composés 25LSTN ont montré que le Ni^{3+} se réduisait entre 250°C et 500°C et le NiO résiduel entre 500°C et 750°C. Dans une deuxième hypothèse, la perte de masse supplémentaire pourrait donc être attribuée à la réduction de Ni^{3+} stabilisé dans la structure en même temps qu'une sur-stœchiométrie en oxygène ou à la réduction d'oxyde de Ni resté en dehors de la structure pérovskite après synthèse.

Dans tous les cas, il semblerait que les mécanismes de compensation de charges dans les composés LSTMN ne soit pas aussi simples que ce qui était envisagé au chapitre 2. En particulier, les deux familles de composés pourraient présenter des mécanismes de compensation différents avec différentes proportions de Mn^{4+} , Ni^{3+} , NiO résiduel et non-stœchiométrie en oxygène δ .

Pour un même taux de nickel, plus le composé contient de Mn, plus le taux de réduction final est important. Pour les composés LSTMN10, plus le taux de Mn est important, plus la perte II commence tôt. Pour les composés LSTMN5, cette perte II est moins marquée. Si l'on compare avec le comportement des composés LSTN, cette perte II pourrait correspondre à la réduction du Ni²⁺. La plus faible proportion de Ni expliquerait alors qu'elle soit moins marquée dans les composés LSTMN5.

Enfin, la perte III pourrait être liée à la réduction partielle du Mn^{3+} en Mn^{2+} et éventuellement du Ti⁴⁺ en Ti³⁺.

Ces ATG réalisées, les poudres ont été analysées par DRX. La Figure 3 donne par exemple le diagramme de diffraction sur poudre pour le composé LSTM45N10.



Figure 3 : diagramme de DRX sur poudre du composé LSTM45N10 après analyse thermogravimétrique sous Ar/H₂(2%) jusqu'à 1500°C.

En dehors des pics du Ni, les pics n'ont pas pu être indexés par des composés définis (*i.e.* répertoriés dans la base de données), ils ont toutefois été identifiés comme appartenant à une phase pérovskite probablement (La,Sr)(Ti,Mn)O₃ et une phase Ruddlesden Popper de type (La,Sr)₂MnO₄ et du Ni métallique.

Ainsi, bien que les composés LSTMN soient plus réductibles que les composés LSTN, la décomposition de la phase n'est pas totale après ces réductions sévères (à haute température) et ne va pas jusqu'à la formation des oxydes simples et ce, en raison de la grande stabilité thermodynamique de la phase de type Ruddlesden-Popper [5]. Pour les composés à exsolution utilisés comme électrode de SOC, le fait de conserver une structure pérovskite ou dérivée de cette structure après réduction est un critère essentiel pour améliorer les propriétés électrocatalytiques grâce au nickel métallique sans dégrader complètement les propriétés de conduction électronique et ionique de la matrice oxyde.

I.2 Stabilité chimique à 800°C

Comme pour les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃, la stabilité des composés LSTMN dans les conditions de fonctionnement d'une pile SOFC et d'un électrolyseur EHT a été étudiée en effectuant des traitements de 48h à 800°C sous air, sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(20\%)$, sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ et $Ar/H_2(2\%)$. La Figure 4 donne l'évolution structurale du composé LSTM55N5. La Figure 5 présente les zooms des pics situés à ~58° pour les composés extrêmes après les différents tests de stabilité.



Figure 4 : diffractogrammes de DRX sur poudre obtenus à partir du composé LSTM55N5 après les différents tests de stabilité.



Figure 5 : zoom sur les diffractogrammes de DRX sur poudre des composés (a) LSTM40N10 (b) LSTM55N10 (c) LSTM40N5 et (d) LSTM55N5 après les différents tests de stabilité.

Bien qu'aucune phase secondaire ne soit détectée après les différents tests de stabilité, les composés LSTMN présentent une évolution structurale plus marquée que les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃, avec un décalage plus important et un changement de forme des pics témoignant à la fois d'une évolution des paramètres de maille et d'une probable transition/transformation structurale. Pour tous les composés LSTMN5 et LSTMN10, les diagrammes de DRX ont été affinés par la méthode de Rietveld. Les résultats sont présentés dans les tableaux 2 et 3.

Pour mieux comparer l'impact des différents tests de stabilité, la Figure 6 présente l'évolution des volumes de maille normalisés des composés LSTMN5 et LSTMN10.



 $\label{eq:stability} \begin{array}{l} Figure \ 6: \acute{e}volution \ des \ volumes \ de \ maille \ normalis\acute{e}s \ V_n \ des \ composés \ La_{0,2} \ _{+2x/3}Sr_{0,8-2x/3}Ti_{0,9-x}Mn_x \ Ni_{0,1}O_3 \\ (LSTMN10) \ et \ La_{0,1} \ _{+2x/3}Sr_{0,9-2x/3}Ti_{0,95-x}Mn_x \ Ni_{0,05}O_3 \ (LSTMN5) \ après \ les \ différents \ tests \ de \ stabilit\acute{e}. \end{array}$

LSTM40N10				
Atmosphère du		$Ar/H_2(2\%)$	$Ar/H_2(2\%)$	
test de stabilité	Aır	$H_2O(20\%)$	$H_2O(3\%)$	$Ar/H_2(2\%)$
Groupe d'espace	R-3c	R-3c	R-3c	Pm-3m
a(Å)	5,527(1)	5,5321(4)	5,533(1)	3.921(1)
$c(Å^3)$	13,459(4)	13,487(1)	13,500(5)	
$V(Å^3)$	356.06(6)	357.46(3)	357.92(7)	60.27(1)
$V_n(A^3) = V/Z$	59.34(1)	59.58(1)	59.65(1)	60.27(1)
$\Delta V/V_{\text{synthèse}}$ (%)	-0.04	+0.35	+0.48	+1.52
R _{Bragg}	11.9	5.17	10.1	9.89
γ^2	6.61	3.5	5.5	6.41
λ	0,01	LSTM45N10	0,0	0,11
Atmosphère du		$Ar/H_{2}(2\%)$	$Ar/H_{2}(2\%)$	
test de stabilité	Air	$H_{2}O(20\%)$	$H_{2}O(3\%)$	$Ar/H_2(2\%)$
Groupe d'espace	R-3c	R-3c	R-3c	Pm-3m
a(Å)	5 526(1)	5 5310(7)	5 533(1)	3 9192(5)
$c(Å^3)$	13.449(3)	13.478(2)	13.492(4)	0,5152(0)
$V(Å^3)$	355.61(5)	357.08(5)	357.65(6)	60.20(1)
$V_n(A^3) = V/Z$	59.27(1)	59.51(1)	59.61(1)	60.20(1)
$\frac{\Lambda V}{V_{\text{sumthing}}}$ (%)	-0.04	+0.37	+0.53	+1.53
R _{Brace}	10.6	4 85	9.91	9 29
γ^2	5 39	2.34	5	7 26
λ	0,07	LSTM50N10		,,_0
Atmosphère du		$\Delta r/H_{2}(2\%)$	$\Delta r/H_{a}(2\%)$	
test de stabilité	Air	$H_{2}(2\%)$	$H_{2}O(3\%)$	$Ar/H_2(2\%)$
Groupe d'espace	R-3c	R-3c	R-3c	Pm-3m
a(Å)	5 5244(7)	5 5308(4)	5 5328(9)	3 920(1)
$C(Å^3)$	13 436(2)	13471(1)	13 484(3)	5,720(1)
$V(Å^3)$	355 11(4)	356 85(3)	357 47(4)	60 22(2)
$V(\dot{A}^3) - V/Z$	59 19(1)	59 48(1)	59 58(1)	60,22(2)
$\frac{V_{\rm n}(X) - V/Z}{\Lambda V/V} \rightarrow (\%)$	-0.05	<u> </u>	±0.61	<u>00,22(2)</u> ⊥1 60
R _p	9.42	6 14	9.07	9.02
γ^2	4 45	2 41	4 76	8.05
λ	т,т5	LSTM55N10	4,70	0,05
Atmosphère du		$\Delta r/H_{2}(2\%)$	$\Delta r/H_{2}(2\%)$	
test de stabilité	Air	$H_{2}(20\%)$	$H_2O(3\%)$	$Ar/H_2(2\%)$
Groupe d'espace	R_3c	R_{-3c}	$\frac{1120(370)}{R_{-}30}$	Pm_3m
$\frac{1}{2}$	T 50 1 (0)	5 534(1)	5 536(1)	3.925(1)
	5 57×4(X)	1 1 1 1 1 1 1		
$c(\dot{\Delta}^3)$	5,5284(8)	13.458(4)	13 467(3)	5,725(1)
$\frac{c(Å^3)}{V(Å^3)}$	5,5284(8) 13,434(3) 355 58(4)	13,458(4) 356 90(5)	$\begin{array}{c} 3,330(1) \\ 13,467(3) \\ 357,44(4) \end{array}$	60 44(3)
$\frac{c(Å^{3})}{V(Å^{3})}$	5,5284(8) 13,434(3) 355,58(4) 59,26(1)	13,458(4) 356,90(5) 59,48(1)	$\begin{array}{r} 3,350(1) \\ 13,467(3) \\ 357,44(4) \\ 59,57(1) \end{array}$	60,44(3) 60,44(3)
$\frac{c(Å^{3})}{V(Å^{3})}$ $\frac{V_{n}(Å^{3}) = V/Z}{AV/V_{n} \oplus AV/V_{n}}$	5,5284(8) 13,434(3) 355,58(4) 59,26(1) +0.09	3,534(1) 13,458(4) 356,90(5) 59,48(1) +0.47	$\begin{array}{r} 3,330(1) \\ \hline 13,467(3) \\ \hline 357,44(4) \\ \hline 59,57(1) \\ +0.62 \end{array}$	60,44(3) 60,44(3) +2.08
$\frac{c(Å^{3})}{V(Å^{3})}$ $\frac{V_{n}(Å^{3}) = V/Z}{\Delta V/V_{\text{synthèse}} (\%)}$ R_{n}	5,5284(8) 13,434(3) 355,58(4) 59,26(1) +0,09 10	3,334(1) 13,458(4) 356,90(5) 59,48(1) +0,47 15.2	13,467(3) 357,44(4) 59,57(1) + 0,62	60,44(3) 60,44(3) +2,08
$\frac{c(Å^{3})}{V(Å^{3})}$ $\frac{V(Å^{3})}{V_{n}(Å^{3})} = V/Z$ $\frac{\Delta V/V_{\text{synthèse}} (\%)}{R_{\text{Bragg}}}$	5,5284(8) 13,434(3) 355,58(4) 59,26(1) +0,09 10 4 99	3,334(1) 13,458(4) 356,90(5) 59,48(1) +0,47 15,2 6,36	13,467(3) 357,44(4) 59,57(1) +0,62 9,9 4 98	60,44(3) 60,44(3) + 2,08 11,6 8,89

 Tableau 2 : bilan des affinements des diagrammes de DRX sur poudre obtenus à partir des composés

 LSTMN10 après les différents tests de stabilité.

*Les valeurs de R_{Bragg} et χ^2 élevées sont dues à l'utilisation de support en silice laissant une contribution amorphe aux bas angles.
	LSTM40N5					
Atmosphère du	A *	$Ar/H_2(2\%)$	$Ar/H_2(2\%)$			
test de stabilité	Air	$H_2O(20\%)$	$H_2O(3\%)$	$Ar/H_2(2\%)$		
Groupe d'espace	R-3c	R-3c	R-3c	Pm-3m		
a(Å)	5,522(2)	5,5278(5)	5,528(1)	3,923(1)		
$c(\dot{A}^3)$	13,476(9)	13.518(2)	13,529(1)			
$V(Å^3)$	355.81(2)	357.73(6)	358.07(7)	60.39(2)		
$V_n(A^3) = V/Z$	59.30(1)	59.62(1)	59.68(1)	60.39(2)		
$\frac{\Lambda V}{V_{\text{currenth}}}$	+0.06	+0.60	+0.70	+1.90		
R _{Bragg}	6	5.69	10.1	12.2		
γ^2	2.57	3.85	6.06	6.08		
λ.	_,	LSTM45N5		.,		
Atmosphère du		$Ar/H_{2}(2\%)$	$Ar/H_{2}(2\%)$			
test de stabilité	Air	$H_{2}O(20\%)$	$H_{2}(2\%)$	$Ar/H_2(2\%)$		
Groupe d'espace	R-3c	R-3c	R-3c	Pm-3m		
$\frac{1}{2}$	5 521(1)	5 5260(5)	5 5259(8)	3 9242(7)		
$\frac{d(A)}{c(\mathring{A}^3)}$	13.464(5)	13 513(2)	135237(0)	3,7242(7)		
$V(\Lambda^3)$	355 38(7)	357 37(6)	357 74(5)	60.43(1)		
V(A) $V(Å^3) - V/Z$	50,30(7)	50 56(1)	50 62(1)	60.43(1)		
$\frac{\mathbf{v}_{n}(\mathbf{A}) - \mathbf{v}/\mathbf{L}}{\mathbf{A}\mathbf{V}/\mathbf{V}}$	39,23(1)	39,30(1)	39,02(1)	00,43(1)		
$\Delta V/V_{\text{synthèse}}$ (%)	+0,07	+0,03	+0,/4	+2,10		
K _{Bragg}	12	/,51	10,7	11,3		
χ	5,72	4,54	5,38	1,28		
	[A (71 (201))			
Atmosphere du	Air	$Ar/H_2(2\%)$	$Ar/H_2(2\%)$	$Ar/H_2(2\%)$		
test de stabilite		$H_2O(20\%)$	$H_2O(3\%)$	2,		
Groupe d'espace		D 0				
Groupe à espace	R-30	R-3c	R-3c	Pm-3m		
a(Å)	R-3c 5,522(1)	R-3c 5,5276(5)	R-3c 5,527(2)	Pm-3m 3,924(1)		
a(Å) c(Å ³)	R-3c 5,522(1) 13,457(3)	R-3c 5,5276(5) 13,504(2)	R-3c 5,527(2) 13,528(7)	Pm-3m 3,924(1)		
$\begin{array}{c} a(\text{\AA}) \\ \hline c(\text{\AA}^3) \\ \hline V(\text{\AA}^3) \\ \hline \end{array}$	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5)	R-3c 5,5276(5) 13,504(2) 357,34(6)	R-3c 5,527(2) 13,528(7) 357,85(8)	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1)		
$\frac{a(\text{\AA})}{c(\text{\AA}^3)}$ $\frac{V(\text{\AA}^3)}{V_n(\text{\AA}^3) = V/Z}$	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1)	R-3c 5,5276(5) 13,504(2) 357,34(6) 59,56(1)	R-3c 5,527(2) 13,528(7) 357,85(8) 59,64(1)	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) 60,42(1)		
$\begin{array}{c} a(\text{\AA}) \\ c(\text{\AA}^3) \\ \hline V(\text{\AA}^3) \\ \hline V_n(\text{\AA}^3) = V/Z \\ \hline \Delta V/V_{\text{synthèse}} (\%) \end{array}$	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) + 0,16	R-3c 5,5276(5) 13,504(2) 357,34(6) 59,56(1) +0,73	R-3c 5,527(2) 13,528(7) 357,85(8) 59,64(1) + 0,87	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) 60,42(1) +2,19		
$\frac{a(\text{\AA})}{c(\text{\AA}^3)}$ $\frac{V(\text{\AA}^3)}{V_n(\text{\AA}^3) = V/Z}$ $\frac{\Delta V/V_{\text{synthèse}} (\%)}{R_{\text{Bragg}}}$	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) + 0,16 11,9	R-3c 5,5276(5) 13,504(2) 357,34(6) 59,56(1) +0,73 3,38	R-3c 5,527(2) 13,528(7) 357,85(8) 59,64(1) + 0,87 11,1	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) 60,42(1) +2,19 13		
$\frac{a(\text{\AA})}{c(\text{\AA}^3)}$ $\frac{V(\text{\AA}^3)}{V_n(\text{\AA}^3)} = V/Z$ $\frac{\Delta V/V_{\text{synthèse}} (\%)}{R_{\text{Bragg}}}$ $\frac{\chi^2}{\chi^2}$	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) +0,16 11,9 6,12	R-3c 5,5276(5) 13,504(2) 357,34(6) 59,56(1) +0,73 3,38 4,2	R-3c 5,527(2) 13,528(7) 357,85(8) 59,64(1) +0,87 11,1 7,29	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) 60,42(1) +2,19 13 9,4		
$\frac{a(\text{\AA})}{c(\text{\AA}^3)}$ $\frac{V(\text{\AA}^3)}{V_n(\text{\AA}^3)} = V/Z$ $\frac{\Delta V/V_{\text{synthèse}} (\%)}{R_{\text{Bragg}}}$ $\frac{\chi^2}{\chi^2}$	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) + 0,16 11,9 6,12	R-3c 5,5276(5) 13,504(2) 357,34(6) 59,56(1) +0,73 3,38 4,2 LSTM55N5	R-3c 5,527(2) 13,528(7) 357,85(8) 59,64(1) + 0,87 11,1 7,29	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) +2,19 13 9,4		
a(Å) $c(Å^3)$ $V(Å^3)$ $V_n(Å^3) = V/Z$ $\Delta V/V_{synthèse}$ (%) R_{Bragg} χ^2 Atmosphère du	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) +0,16 11,9 6,12	R-3c 5,5276(5) 13,504(2) 357,34(6) 59,56(1) +0,73 3,38 4,2 LSTM55N5 Ar/H ₂ (2%)	R-3c 5,527(2) 13,528(7) 357,85(8) 59,64(1) + 0,87 111,1 7,29 Ar/H ₂ (2%)	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) +2,19 13 9,4		
$\frac{a(\text{\AA})}{c(\text{\AA}^3)}$ $\frac{V(\text{\AA}^3)}{V_n(\text{\AA}^3)} = V/Z$ $\frac{\Delta V/V_{\text{synthèse}} (\%)}{R_{\text{Bragg}}}$ $\frac{\chi^2}{\chi^2}$ Atmosphère du test de stabilité	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) +0,16 11,9 6,12 Air	R-3c 5,5276(5) 13,504(2) 357,34(6) 59,56(1) +0,73 3,38 4,2 LSTM55N5 Ar/H ₂ (2%) H ₂ O(20%)	$\begin{array}{c} \text{R-3c} \\ \hline \text{S},527(2) \\ \hline 13,528(7) \\ \hline 357,85(8) \\ \hline 59,64(1) \\ \hline +0,87 \\ \hline 11,1 \\ \hline 7,29 \\ \hline \text{Ar/H}_2(2\%) \\ \text{H}_2\text{O}(3\%) \end{array}$	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) 60,42(1) +2,19 13 9,4 Ar/H ₂ (2%)		
Broupe d'espace $a(Å)$ $c(Å^3)$ $V(Å^3)$ $V_n(Å^3) = V/Z$ $\Delta V/V_{synthèse}$ (%) R_{Bragg} χ^2 Atmosphère du test de stabilitéGroupe d'espace	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) +0,16 11,9 6,12 Air R-3c	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c} \text{R-3c} \\ \hline \text{S},527(2) \\ \hline 13,528(7) \\ \hline 357,85(8) \\ \hline 59,64(1) \\ +0,87 \\ \hline 11,1 \\ \hline 7,29 \\ \hline \\ \text{Ar/H}_2(2\%) \\ \text{H}_2\text{O}(3\%) \\ \hline \\ \text{R-3c} \end{array}$	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) +2,19 13 9,4 Ar/H ₂ (2%) Pm-3m		
a(Å)c(ų)V(ų)V(ų)V_n(ų) = V/Z $\Delta V/V_{synthèse}$ (%) R_{Bragg} χ^2 Atmosphère dutest de stabilitéGroupe d'espacea(Å)	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) + 0,16 11,9 6,12 Air R-3c 5,5199(6)	R-3c 5,5276(5) 13,504(2) 357,34(6) 59,56(1) +0,73 3,38 4,2 LSTM55N5 Ar/H ₂ (2%) H ₂ O(20%) R-3c 5,5270(4)	$\begin{array}{c} \text{R-3c} \\ \hline \text{S},527(2) \\ \hline 13,528(7) \\ \hline 357,85(8) \\ \hline 59,64(1) \\ +0,87 \\ \hline 11,1 \\ \hline 7,29 \\ \hline \\ \text{Ar/H}_2(2\%) \\ \text{H}_2\text{O}(3\%) \\ \hline \\ \text{R-3c} \\ \hline 5,5259(8) \\ \end{array}$	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) +2,19 13 9,4 Ar/H ₂ (2%) Pm-3m 3,925(1)		
a(Å)c(ų)V(ų)V(ų)V_n(ų) = V/Z $\Delta V/V_{synthèse}$ (%) R_{Bragg} χ^2 Atmosphère dutest de stabilitéGroupe d'espacea(Å)c(ų)	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) +0,16 11,9 6,12 Air R-3c 5,5199(6) 13,442(2)	$\begin{array}{r c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c} \text{R-3c} \\ \hline \text{S},527(2) \\ \hline 13,528(7) \\ \hline 357,85(8) \\ \hline 59,64(1) \\ \hline +0,87 \\ \hline 11,1 \\ \hline 7,29 \\ \hline \\ \text{Ar/H}_2(2\%) \\ \text{H}_2\text{O}(3\%) \\ \hline \\ \text{R-3c} \\ \hline 5,5259(8) \\ \hline 13,516(3) \\ \hline \end{array}$	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) 60,42(1) +2,19 13 9,4 Ar/H ₂ (2%) Pm-3m 3,925(1)		
a(Å) $c(Å^3)$ $V(Å^3)$ $V(Å^3)$ $V_n(Å^3) = V/Z$ $\Delta V/V_{synthèse}$ (%) R_{Bragg} χ^2 Atmosphère dutest de stabilitéGroupe d'espace $a(Å)$ $c(Å^3)$ $V(Å^3)$	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) +0,16 11,9 6,12 Air R-3c 5,5199(6) 13,442(2) 354,69(3)	$\begin{array}{r c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{r} \text{R-3c} \\ \hline \text{S},527(2) \\ \hline 13,528(7) \\ \hline 357,85(8) \\ \hline 59,64(1) \\ +0,87 \\ \hline 11,1 \\ \hline 7,29 \\ \hline \text{Ar/H}_2(2\%) \\ \text{H}_2\text{O}(3\%) \\ \hline \text{R-3c} \\ \hline 5,5259(8) \\ \hline 13,516(3) \\ \hline 357,43(5) \\ \hline \end{array}$	Pm-3m 3,924(1) 60,42(1) +2,19 13 9,4 Ar/H ₂ (2%) Pm-3m 3,925(1) 60,44(1)		
Broupe a copace $a(Å)$ $c(Å^3)$ $V(Å^3) = V/Z$ $\Delta V/V_{synthèse}$ (%) R_{Bragg} χ^2 Atmosphère dutest de stabilitéGroupe d'espace $a(Å)$ $c(Å^3)$ $V(Å^3)$ $V_n(Å^3) = V/Z$	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) +0,16 11,9 6,12 Air R-3c 5,5199(6) 13,442(2) 354,69(3) 59,12(1)	$\begin{array}{r c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{r} \text{R-3c} \\ \hline \text{S},527(2) \\ \hline 13,528(7) \\ \hline 357,85(8) \\ \hline 59,64(1) \\ +0,87 \\ \hline 11,1 \\ \hline 7,29 \\ \hline \\ \text{Ar/H}_2(2\%) \\ \text{H}_2\text{O}(3\%) \\ \hline \\ \text{R-3c} \\ \hline 5,5259(8) \\ \hline 13,516(3) \\ \hline 357,43(5) \\ \hline 59,57(1) \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{r c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		
a(Å)c(Å ³)V(Å ³)V(Å ³) = V/Z $\Delta V/V_{synthèse}$ (%) R_{Bragg} χ^2 Atmosphère dutest de stabilitéGroupe d'espacea(Å)c(Å ³)V(Å ³)V(Å ³) = V/Z $\Delta V/V_{synthèse}$ (%)	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) +0,16 11,9 6,12 Air R-3c 5,5199(6) 13,442(2) 354,69(3) 59,12(1) +0,05	$\begin{array}{r c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{r} \text{R-3c} \\ \hline \text{S},527(2) \\ \hline 13,528(7) \\ \hline 357,85(8) \\ \hline 59,64(1) \\ +0,87 \\ \hline 11,1 \\ \hline 7,29 \\ \hline \\ \text{Ar/H}_2(2\%) \\ \text{H}_2\text{O}(3\%) \\ \hline \\ \text{R-3c} \\ \hline 5,5259(8) \\ \hline 13,516(3) \\ \hline 357,43(5) \\ \hline 59,57(1) \\ +0.82 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{r} \text{Pm-3m} \\ 3,924(1) \\ \hline \\ 60,42(1) \\ 60,42(1) \\ +2,19 \\ \hline \\ 13 \\ 9,4 \\ \hline \\ \text{Ar/H}_2(2\%) \\ \hline \\ \text{Pm-3m} \\ 3,925(1) \\ \hline \\ 60,44(1) \\ 60,44(1) \\ +2.29 \\ \hline \end{array}$		
a(Å)c(ų)V(ų)V(ų)V_n(ų) = V/Z $\Delta V/V_{synthèse}$ (%) R_{Bragg} χ^2 Atmosphère dutest de stabilitéGroupe d'espacea(Å)c(ų)V(ų)V(ų)V(ų)V(ų)V(ų)V(ų)V(ų)V(ų)Nn(ų) = V/Z $\Delta V/V_{synthèse}$ (%)R	R-3c 5,522(1) 13,457(3) 355,33(5) 59,22(1) +0,16 11,9 6,12 Air R-3c 5,5199(6) 13,442(2) 354,69(3) 59,12(1) +0,05 12,3	$\begin{array}{r c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{r} \text{R-3c} \\ \hline \text{S},527(2) \\ \hline 13,528(7) \\ \hline 357,85(8) \\ \hline 59,64(1) \\ +0,87 \\ \hline 11,1 \\ \hline 7,29 \\ \hline \text{Ar/H}_2(2\%) \\ \text{H}_2\text{O}(3\%) \\ \hline \text{R-3c} \\ \hline 5,5259(8) \\ \hline 13,516(3) \\ \hline 357,43(5) \\ \hline 59,57(1) \\ +0,82 \\ \hline 10.5 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{r} \text{Pm-3m} \\ 3,924(1) \\ \hline \\ 60,42(1) \\ 60,42(1) \\ +2,19 \\ 13 \\ 9,4 \\ \hline \\ \text{Ar/H}_2(2\%) \\ \hline \\ \text{Pm-3m} \\ 3,925(1) \\ \hline \\ 60,44(1) \\ 60,44(1) \\ +2,29 \\ 10.5 \\ \hline \end{array}$		

 Tableau 3 : bilan des affinements des diagrammes de DRX sur poudre obtenus à partir des composés

 LSTMN5 après les différents tests de stabilité.

*Les valeurs de R_{Bragg} et χ^2 élevées sont dues à l'utilisation de support en silice laissant une contribution amorphe aux bas angles.

Après le test de stabilité sous air, le volume de maille augmente légèrement pour les composés LSTMN5 tandis qu'il diminue pour les composés LSTMN10. Ces évolutions peuvent être dues à un rééquilibrage de la stœchiométrie en oxygène des échantillons qui ont été soit refroidis trop rapidement à température ambiante après synthèse, soit sortis avant refroidissement complet des fours à cause de leur forte inertie thermique en dessous de 300°C. Ces événements semblent avoir agi comme des trempes empêchant la stabilisation thermodynamique de la stœchiométrie en oxygène [6]. Ce phénomène n'était pas observé pour les composés LSTN et est donc probablement lié à la présence du manganèse. En effet, les composés de structure pérovskite du diagramme La-Sr-Mn-O sont connus pour être métastables, la proportion d'oxygène et la valence du Mn dépendant notamment du traitement thermique et du régime de refroidissement [3]. La différence de comportement entre les séries LSTMN5 et LSTMN10 pourrait indiquer que les mécanismes de compensation de charges sont différents. Cependant, il n'est pas non plus exclu que les différentes méthodes de synthèse utilisées (citrate-nitrate pour LSTMN10 et NPG pour LSTMN5) aient également un impact sur la non-stechiométrie en oxygène δ . Des différences de distribution de tailles de particules, comme celles relevées au chapitre 2, pourraient conduire à un équilibrage en oxygène différent. En effet, Barnabé et al. ont noté que différentes tailles de cristallites pouvaient conduire à différents δ [4].

Après les deux tests sous atmosphère réductrice et humide, les composés LSTMN conservent leur structure rhomboédrique (groupe d'espace R-3c). L'augmentation de la pression partielle d'eau ne semble pas avoir d'impact sur la stabilité de la structure, aucun signe d'hydrolyse n'a été relevé et les composés ne forment pas d'hydroxyde. Cependant, pour les deux traitements, l'expansion volumique de la maille est importante : de 0,3 à 0,7% pour les composés LSTMN10 et de 0,6 à 0,8 % pour les composés LSTMN5. Ce gonflement de la maille, qui est de plus en plus grand lorsque le taux de Mn augmente, est dû à la fois à la formation de lacunes d'oxygène $V_o^{\bullet\bullet}$ et à la réduction des cations. La réduction de Mn⁴⁺ (r = 0,53 Å) en Mn³⁺ ($r_{HS} = 0,645$ Å) et éventuellement de Ni³⁺ (0,60 Å) en Ni²⁺ (r = 0,69 Å) entraîne en effet une augmentation du rayon moyen en site B. L'expansion volumique est plus importante après le traitement sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ qu'après celui sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(20\%)$. Dans les faits, augmenter la proportion d'eau revient à augmenter la pression partielle d'oxygène. Le traitement sous l'atmosphère la plus humide est donc moins réducteur, les lacunes d'oxygène sont plus difficiles à former. Le degré d'oxydation moyen du Mn peut donc être légèrement plus grand après le traitement sous atmosphère très humide (20% d'eau).

Pour un même taux de Mn, les composés LSTMN5 présentent une expansion volumique systématiquement plus importante que celle des composés LSTMN10. Ce résultat est cohérent avec la perte de masse plus importante observée par ATG entre 300°C et 700°C (perte I). Comme proposé plus haut, si les composés LSTMN5 comportent initialement plus de Mn⁴⁺ ou du Ni³⁺, la réduction entraîne bien une expansion plus importante.

Après le traitement sous Ar/H₂(2%), les composés évoluent vers une structure plus symétrique avec la disparition de la raie (113) à ~38° propre au groupe d'espace *R-3c*. Dans un premier temps, les diagrammes RX ont été affinés en symétrie cubique dans le groupe d'espace *Pm-3m*. En effet, la transformation structurale de *R-3c* à *Pm-3m* a déjà été observée lors de la réduction des manganites, LSCM [7] ou LSCMNi [8]. Cependant, pour les composés LSTMN5 (x>0,4) et LSTMN10, cet affinement n'est pas optimal comme le met en évidence la Figure 7 pour le composé LSTM55N10.



Figure 7 : résultat de l'affinement Rietveld dans le groupe d'espace *Pm-3m* du diagramme de DRX sur poudre du composé LSTM55N10 après traitement sous Ar/H₂(2%) à 800°C-48h.

Le résidu Y_{obs} - Y_{calc} est important car les formes des pics ne sont pas bien modélisées. De plus, les flèches noires indiquent la présence d'épaulements qui sont retrouvés pour tous les pics de la phase. L'indexation des pics dans d'autres groupes d'espace a été tentée, mais sans succès. Finalement, il s'avère que les composés LSTMN5 (x > 0,4) et LSTMN10 traités sous Ar/H₂(2%) sont constitués d'un mélange de deux phases pérovskites, de symétrie cubique ou quadratique, aux paramètres de maille très proches puisque les pics se chevauchent. Les paramètres et volume de maille, donnés plus haut dans les tableaux 2 et 3, correspondent donc à une moyenne des deux phases. L'expansion volumique moyenne est très importante : de 1,4% à 2,2%. Avec une pression partielle d'oxygène inférieure à 10⁻¹⁷ bar, les conditions de ce test sous Ar/H₂(2%) sont les plus sévères de toutes. Pendant ce traitement, un plus grand nombre de lacunes d'oxygène peut donc être formé, une partie du manganèse peut être réduit jusqu'au degré d'oxydation +2. Or, avec 0,83 Å, Mn^{2+} possède un rayon ionique 30% supérieur à celui de Mn^{3+} , ce qui expliquerait que l'expansion volumique soit bien plus importante. Bien que moins favorable, la réduction d'une partie de Ti⁴⁺ (r = 0,605 Å) en Ti³⁺(r = 0,67 Å) pourrait également contribuer à l'augmentation du volume de la maille.

Comme pour les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ réduits, le Ni métallique n'est pas détecté par diffraction des rayons X dans les composés LSTMN après les différents tests de stabilité. Cependant, les observations par MET réalisées après des traitement à 800°C sous Ar/H₂(2%) ou Ar /H₂(2%)/H₂O(3%) ont confirmé l'exsolution du Ni pour tous les composés. Les figures 8 et 9 donnent ainsi l'exemple des composés LSTM50N10 et LSTM50N5. Les particules de Ni sont repérables à leurs formes sphériques et apparaissent en transparence par contraste plus élevé.



Figure 8 : micrographie MET des composés (a) LSTM50N10, (b) LSTM50N5 après traitement à 800°C pendant 48h sous Ar/H₂(2%).



Figure 9 : micrographies MET et spectres EDS correspondants aux composés (a) LSTM50N10, (b) LSTM50N5 après traitement à 800°C pendant 48h sous Ar/H₂(2%). La présence d'Al, Cu et C est liée au support des échantillons.

Les ATG semblent indiquer que la réduction du Ni²⁺ ne se produit que pour des températures supérieures à 1000°C (perte II). Cependant, l'exsolution du nickel est thermodynamiquement favorable dès 800°C comme le prouvent les micrographies par MET. Bien qu'aucune analyse quantitative ne confirme cette hypothèse, comparée aux composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃, l'exsolution du Ni à 800°C pourrait être facilitée par un plus grand nombre de lacunes d'oxygène formées grâce à la présence du Mn, plus réductible que le nickel.

I.3 Discussion

La stabilité des composés LSTMN peut être discutée en considérant les critères définis dans le chapitre 3.



a Stabilité du réseau en fonction de la composition

Figure 10 : évolution du facteur de Goldschmidt et de l'ionicité moyenne en fonction du taux de substitution en Mn.

Alors que dans les familles LSTN et 25LSTN, le facteur de Goldschmidt t et l'ionicité moyenne des liaisons ΔE évoluaient dans le même sens ; pour les composés LSTMN, ΔE diminue, tandis que t augmente lorsque le taux de substitution en Mn augmente. Un optimum pourrait donc exister entre l'effet de la structure et l'effet de la force des liaisons. Il n'a cependant pas été mis en évidence lors des expériences d'ATG et des tests de stabilité.

Pour un même taux de substitution en Mn, les composés LSTMN10 présentent une ionicité et un facteur de tolérance plus faibles que les composés LSTMN5. Ils sont donc

moins stables et forment plus facilement des lacunes d'oxygène. Cette conclusion est en accord avec le fait que la perte II soit plus précoce et que le taux de réduction soit plus important après l'analyse thermogravimétrique sous Ar/H₂(2%).

b Stabilité de la valence des métaux de transition

Pour discuter de la stabilité des composés LSTMN en fonction de la pression partielle d'O₂, les diagrammes de stabilité des systèmes Ti-O, Ni-O et Mn-O sont donnés à la Figure 11.



Figure 11 : diagramme de stabilité simplifié des systèmes Ti-O, Ni-O et Mn-O [9] [10].

Les oxydes de manganèse MnO_2 et Mn_2O_3 présentant respectivement un degré d'oxydation de +4 et +3 sont bien moins stables que le nickel dans son degré d'oxydation +2. Le manganèse tétravalent peut même être réduit sous air en température. A 800°C, il est possible d'aller jusqu'à la réduction du Mn^{3+} en Mn^{2+} pour des pressions partielles d'oxygène inférieures à 10^{-10} bar. Cependant, stabilisé dans la structure pérovskite, le Mn pourrait rester à son degré d'oxydation +3 pour des pressions partielles d'oxygène encore plus faibles. Ces remarques sont en accord avec les différences d'expansion chimique observées entre les traitements effectués sous atmosphère réductrice sèche et humide. L'ordre de réduction des cations déduit de cette figure correspond à celui qui a été proposé suite aux ATG jusqu'à 1500°C. Ainsi, il y a d'abord réduction du Mn^{4+} en Mn^{3+} , le Ni^{2+} peut se réduire en même temps que le Mn^{3+} . Après la réduction jusqu'à 1500°C, il n'y a par contre aucune trace de Mn à l'état métallique, il reste stabilisé à un degré d'oxydation moyen entre +2 et +3 dans la

structure pérovskite ou Ruddlesden-Popper. D'après ce diagramme de phase, la réduction du Mn^{3+} en Mn^{2+} intervient avant celle du Ti^{4+} en Ti^{3+} . A 800°C, la réduction du Ti^{4+} n'est pas favorable, la proportion de Ti^{3+} doit donc être très faible.

Ce diagramme donne une idée de la stabilité des composés LSTMN, mais ne permet qu'un raisonnement global. En réalité dans la structure pérovskite, il est possible d'avoir la stabilisation de valences mixtes Ni^{3+}/Ni^{2+} , Mn^{4+}/Mn^{3+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} et Ti^{4+}/Ti^{3+} ; ou même localement, la coexistence de trois degrés d'oxydation dans le cas du Mn [11]. De plus, des équilibres d'oxydo-réduction internes entre différents cations pourraient exister et modifier les processus de réduction.

c Capacité de la structure à former des défauts

Après les traitements sous atmosphère réductrice humide, le volume de maille des composés LSTMN augmente de façon très significative en lien avec la formation de lacunes d'oxygène, la réduction des cations (Mn^{4+} et Ni^{2+}) et l'exsolution du Ni^0 . Toutefois, les composés conservent leur structure pérovskite. Sa grande flexibilité lui permet en effet d'accommoder les défauts $V_0^{\bullet\bullet}$ et $V_{Ni}^{"}$.

Pour une réduction plus sévère (à 800° C sous Ar/H₂(2%)), le nombre de défauts augmente, il y a alors un phénomène de démixtion avec la formation de deux phases de structure pérovskite de compositions relativement proches. Cette séparation de phases témoigne de la limite de stabilité des composés LSTMN qui ne peuvent accepter un trop grand nombre de lacunes.

Lors de réductions encore plus sévères (à haute température sous Ar/H₂(2%)), les phases Ruddlesden-Popper du type $(La,Sr)_2MnO_{4\pm\delta}$. deviennent thermodynamiquement plus stables que les composés de structure pérovskite. Toutefois, avant que ces phases secondaires ne ségrégent, il est possible que des défauts planaires de ce type soient stabilisés dans la phase pérovskite.

Bien que la stabilité absolue des composés LSTMN soit moins grande que celle des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃, la plus grande stabilité du Mn^{3+} et Mn^{2+} comparée au Ni²⁺ leur permet de conserver une structure ordonnée après réduction. L'exsolution du nickel est possible sans apparition des oxydes simples tels La₂O₃.

I.4 Conclusion

Les composés LSTMN conservent leur structure pérovskite après les différents tests de stabilité à 800°C. Cependant, les traitements sous atmosphère réductrice conduisent à une

importante expansion de la maille liée à la formation de lacunes d'oxygène et à la réduction des cations. Le Tableau 4 dresse un bilan des différents tests de stabilité effectués.

Atmosphère de test	$\Delta V/V_{synthèse}$ (%)	Exsolution du Ni	Stabilité
Air	De -0,04 % à +0,16%		Oui
Ar/H ₂ (2%)/H ₂ O(20%)	De +0,35% à +0,70%	**	Oui
Ar/H ₂ (2%)/H ₂ O(3%)	De +0,48% à +0,82%	Oui	Oui
Ar/H ₂ (2%)	De +1,52% à+2,29%	Oui	Mélange de deux phases pérovskites

Tableau 4 : bilan des tests de stabilité à 800°C.

**Non vérifié faute de temps

De façon générale, les composés $(La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O_3$ sont plus réductibles que les composés $(La,Sr)(Ti,Ni)O_3$. L'exsolution du Ni doit être plus favorable notamment sous atmosphère humide, car les lacunes d'oxygène sont plus facilement formées grâce à la forte proportion de Mn, plus réductible que le Ti.

Pour le traitement le plus réducteur, la présence d'une deuxième phase pérovskite témoigne d'un début de décomposition des composés LSTMN avec peut-être même l'apparition d'un gradient de composition entre le cœur et la surface des grains. Après ce traitement, l'expansion chimique très importante pourrait être rédhibitoire pour l'application. L'utilisation des composés LSTMN devra probablement être limitée à un mode de fonctionnement n'entraînant pas des conditions trop réductrices pour éviter l'apparition de contraintes mécaniques dans la cellule.

Bien que les composés LSTMN présentent une stabilité absolue relativement faible, ils se décomposent en conservant une structure ordonnée (phase pérovskite ou phase de Ruddlesden Popper), ce qui pourrait être moins problématique pour les propriétés de conduction que la ségrégation d'oxydes simples.

Il serait intéressant d'approfondir l'étude, notamment par microscopie électronique à transmission ou diffraction des neutrons pour mieux caractériser les composés après les différents tests de stabilité et étudier la façon dont la structure accommode les défauts $V_o^{\bullet\bullet}$ et $V_{Ni}^{"}$. L'étude de la réoxydation des phases réduites permettrait de vérifier si l'expansion de la maille et l'exsolution du nickel sont des processus réversibles. Déterminer les degrés d'oxydation du Mn après synthèse et après les différents traitements pourrait également permettre de confirmer les différentes hypothèses. Enfin, bien que les premiers tests de stabilité sous forte pression partielle d'eau soient encourageants pour une application comme

électrode à hydrogène d'EHT, il est essentiel de vérifier si l'exsolution du nickel est bien possible et si les particules de nickel peuvent être disponibles pour l'électrocatalyse (non passivées par une couche d'oxyde ou d'hydroxyde à leur surface).

II Test de réactivité avec YSZ

La réactivité des composés LSTMN avec le matériau d'électrolyte 8YSZ a été testée en traitant thermiquement des mélanges de poudres à 50% massique à 1300°C pendant 3h (traitement équivalent à celui utilisé pour fritter une électrode). Ces mélanges de poudres ont ensuite été traités à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) pour vérifier la réactivité dans les conditions de fonctionnement standard d'une anode SOFC. Les Figures 12 et 13 présentent les diffractogrammes des mélanges 8YSZ/LSTMN pour les composés extrêmes des séries LSTMN5 et LSTMN10, après ces deux traitements.



Figure 12 : diagrammes de DRX sur poudre réalisés sur les mélanges 8YSZ/(La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃ après traitement thermique à 1300°C pendant 3h sous air



Figure 13 : diagrammes de DRX sur poudre réalisés sur les mélanges 8YSZ/(La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃ après traitement thermique à 1300°C pendant 3h sous et traitement à 800°C pendant 48h sous Ar/H₂(2%).

Pour les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ étudiés dans le chapitre précédent, la phase La₂Zr₂O₇ apparaissait lorsque le composé comportait plus de 60% de La en site A. Or, dans tous les composés LSTMN synthétisés, la proportion de La en site A reste inférieure à 60%. Aucun pic supplémentaire n'apparaît sur les diagrammes de DRX suite aux tests de réactivité effectués sur les composés LSTMN. Ils sont donc thermochimiquement compatibles avec le matériau d'électrolyte 8YSZ.

Lors de son étude des composés LSTM, Fu *et al.* n'avaient pas non plus relevé de réactivité entre le composé $La_{0,4}Sr_{0,6}Ti_{0,4}Mn_{0,6}O_3$ et 8YSZ après un traitement à 1400°C pendant 5h [12]. Ils ont d'ailleurs utilisé ce composé comme électrode en composite avec le matériau d'électrolyte pour améliorer ces performances électrochimiques.

III Etude du comportement thermique

L'étude du comportement thermique des composés est nécessaire d'une part pour mettre en forme les échantillons en vue des caractérisations électriques et d'autre part pour contrôler la compatibilité thermo-mécanique des composés avec le matériau d'électrolyte 8YSZ en vue de leur intégration comme électrode de cellule symétrique.

III.1 Préparation des barreaux de conductivité

Comme pour les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃, les barreaux de conductivité ont été préparés à partir de poudres « basse température », calcinées à 1000°C pendant 3h et

compactées sous forme de pastilles (Φ ~10 mm et 1,5-3 mm d'épaisseur). Les traitements de frittage et les compacités atteintes pour chaque composé sont rassemblés dans le Tableau 5.

Composé	\mathbf{d}_{calc}	Traitement de frittage	Compacité (%)
- I - ···	eare		d_{exp}/d_{calc}
LSTM55N5	5,94	1480°C-5h	92
LSTM50N5	5,87	1480°C-5h	91
LSTM45N5	5,81	1480°C-5h	96
LSTM40N5	5,75	1480°C-5h	94
LSTM55N10	6,08	1480°C-5h	94
LSTM50N10	6,02	1300°C-10h	81
LSTM45N10	5,97	1400°C-5h	91
LSTM40N10	5,91	1400°C-5h	89

 Tableau 5 : traitement de frittage et compacité atteinte pour les pastilles de conductivité.

Pendant les premières mesures de conductivité, les barreaux des composés LSTMN5 ($0,4 \le x \le 0,55$) et celui du composé LSTM55N10 se sont fissurés et ont perdu totalement leur intégrité mécanique lors du changement de gaz à 800°C : de l'air au mélange gazeux Ar/H₂(5%)/H₂O(3%). L'existence d'une phase secondaire dans le barreau de conductivité a tout d'abord été suspectée, mais les analyses par DRX et les observations MEB effectuées n'ont pas confirmé cette hypothèse. Les fissures étant aussi bien inter- qu'intra-granulaires comme le montrent les micrographies MEB de la Figure 14.



 $\label{eq:Figure 14} Figure 14: micrographies MEB du barreau de conductivité du composé LSTM40N5 après mesure sous air et passage sous atmosphère réductrice Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%).$

III.2 DRX en température

Pour mieux comprendre le comportement des composés LSTMN lors des mesures de conductivité, des analyses par DRX en température et sous atmosphère ont été réalisées sur les composés extrêmes des séries : LSTM55N10, LSTM40N10, LSTM55N5 et LSTM40N5. Elles ont été enregistrées sur un diffractomètre Brüker D8 Advance en géométrie Bragg-Brentano avec une anode de Cu comme source de rayons X et équipé d'une chambre haute température Anton Paar XRK900. Dans ce but, l'échantillon pulvérulent est compacté sous forme de pastille (Φ =13mm, 200 MPa) à l'aide d'une presse uniaxiale simple effet et déposé sur un support en alumine. Les diagrammes ont été enregistrés sur une gamme angulaire 2 θ = 20°-90° avec un pas de 0,02°, tous les 100°C, de 300°C à 800°C sous air et de 800°C à 300°C sous N₂/H₂(5%)/H₂O(3%). Trois diagrammes ont été enregistrés à chaque palier pour être certain que le composé soit bien à l'équilibre thermodynamique.

La Figure 15 montre, par exemple, l'évolution en température des diffractogrammes du composé LSTM40N5 sous air et sous atmosphère réductrice. Il est important de noter que les pics observés correspondent à la superposition des contributions K α_1 et K α_2 .



Figure 15 : évolution en température des diagrammes de DRX-HT sous air et sous $N_2/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$ du composé LSTM40N5.

A température ambiante, le composé est de symétrie rhomboédrique (groupe d'espace *R-3c*). Le zoom à ~58° permet de suivre l'évolution du triplet d'indexation (300)(214)(018). En fait, le composé présente une transition en température (ou une transformation structurale car liée à une modification de la formule chimique) et adopte une structure cubique : le triplet devient progressivement un pic simple correspondant à la raie (211) dans le groupe d'espace *Pm-3m* (contribution K α_1 et K α_2). Sous atmosphère réductrice à 800°C, la symétrie reste cubique puis revient à une symétrie rhomboédrique lors de la descente en température.

Pour estimer les températures de ces modifications structurales et l'expansion chimique associée au changement d'atmosphère, les paramètres de maille ont été déterminés par affinement des diffractogrammes selon la méthode de Rietveld. Leurs évolutions pour les quatre composés sont données sur les figures 16 et 17, dans la maille cubique équivalente où



 $\label{eq:Figure 16} Figure 16: \acute{e} volution des paramètres de maille normalisés pour (a) LSTM40N10 et (b) LSTM55N10 sous air de 30°C à 800°C puis sous N_2/H_2(5\%)/H_2O(3\%) de 800°C à 30°C.$



Figure 17 : évolution des paramètres de maille normalisés pour (c) LSTM40N5 et (d) LSTM55N5 sous air de 30°C à 800°C puis sous N₂/H₂(5%)/H₂O(3%) de 800°C à 30°C.

La température de transition entre *R-3c* et *Pm-3m* sous air semble dépendre du taux de substitution en Mn. Alors que le composé LSTM40N10 passe d'une structure rhomboédrique à une structure cubique entre 500°C et 600°C, cette transition doit se trouver légèrement audessus de 800°C pour le composé LSTM55N10. De même, la transformation sous air se situe 100°C plus haut pour le composé LSTM55N5 par rapport au composé LSTM40N5. La remarque est la même pour les transitions de *Pm-3m* à *R-3c* sous atmosphère réductrice. Les transitions structurales sont progressives pour la plupart des composés avec une bonne continuité du paramètre moyen $a_p = \sqrt[3]{\frac{V}{Z}}$. Seul le composé LSTM55N5 présente une transformation structurale brutale entre 400°C et 500°C sous air, associée à une expansion de la maille de 0,42% qui pourrait être liée à l'instabilité du Mn⁴⁺ en température et à sa réduction en Mn³⁺ (figure 16-d). Pour les autres composés, outre la dilatation thermique, la maille subit une forte expansion lors du passage sous atmosphère réductrice. Celle-ci est due à la formation de lacunes d'oxygène et à la réduction des cations. Comme après les traitements de stabilité sous atmosphère réductrice, l'expansion chimique est globalement plus importante lorsque le composé est plus riche en Mn.

Ces expériences de DRX en température et sous atmosphère ont également permis de déterminer les Coefficients d'Expansion Thermique (CET) donnés dans le tableau 6.

	1	Air	N ₂ /H ₂ (5%)	Expansion chimique	
Composé	Gamme de températures	CET (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Gamme de températures	CET (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	$\frac{\Delta a_p}{a_p}(\%)$
	30°C-500°C	10,6(3)	30°C-300°C	11,5	0.27
LSIM40N10	600°C-800°C	15,7(9)	300°C- 800°C	15,4	0,27
I STM55N10	2000 20000	11.9(1)	30°C-300°C	11,6	0.42
LSIMISSINIU	30 C-800 C	11,8(1)	300°C-800°C	16,5	0,42
I STM40NI5	30°C-350°C	11,0	200°C 800°C	15 /	0.25
LST WI40INJ	400°C-800°C	12,8	300 C-800 C	13,4	0,55
I STM55N5	30°C-400°C	12(3)	30°C-300°C	11,9	0.42*
LS1101351N3	500°C-800°C	17,4(1)	400°C-800°C	16,4	0,42

Tableau 6 : coefficient de dilatation thermique et expansion chimique déterminés d'après les expériences de DRX en température et sous atmosphère.

*Lors de la transition *R-3c* à *Pm-3m* sous air.

Il est difficile d'établir une tendance pour les valeurs des CET en s'appuyant seulement sur les deux composés extrêmes de chaque famille. Sous air, les composés LSTM55N10 et LSTM40N5 sont compatibles d'un point de vue thermomécanique avec le matériau d'électrolyte 8YSZ, alors que les composés LSTM55N5 et LSTM40N10 présentent des coefficients de dilatation thermique bien plus élevés. Pour ces derniers composés, la différence de CET peut être préjudiciable lors de la mise en forme des cellules et conduire à la délamination des couches d'électrode. Cependant, les composés ne réagissant pas avec 8YSZ, l'utilisation d'un composite pour ajuster les coefficients de dilatation pourra éventuellement être envisagée. Il est important de noter que les composés ne présentent pas forcément le

même coefficient de dilatation sous air et sous atmosphère réductrice. Ainsi, bien que le composé LSTM55N10 ne présente *a priori* aucun problème de compatibilité thermomécanique avec le matériau d'électrolyte 8YSZ lors du frittage sous air, en fonctionnement, l'électrode à hydrogène correspondra à une phase réduite riche en lacunes d'oxygène qui présente un CET bien supérieur à celui de l'électrolyte 8YSZ. Cette différence pourra entraîner l'apparition de contraintes mécaniques importantes dans la cellule lors des phases de chauffe et de refroidissement.

Pour tous les composés, les fortes expansions chimiques observées sont probablement responsables de la fissuration/explosion des barreaux de conductivité lors du passage de l'air au mélange gazeux $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$ à 800°C. Pour pallier ce problème, de nouveaux barreaux de conductivité ont été préparés avec une compacité comprise entre 80 et 90% afin d'accommoder les variations de volume grâce à la porosité (Tableau 7).

 Tableau 7 : traitement de frittage et compacité atteinte pour les pastilles utilisées pour les mesures de conductivité.

Composé	d _{calc}	Traitement de frittage	Compacité (%) d _{exp} /d _{calc}
LSTM55N5	5,94	1350°C-15h	83
LSTM50N5	5,87	1400°C-5h	84
LSTM45N5	5,81	1350°C-15h	86
LSTM40N5	5,75	1350°C-15h	86
LSTM55N10	6,08	1450°C-5h	81

IV Caractérisation électrique

Les composés LSTM étudiés par Fu *et al.* présentent des conductivités suffisantes sous air et sous atmosphère réductrice pour être de bons candidats d'électrode de cellules symétriques [12]. Les composés LSTMN dont la composition a été fixée en s'appuyant sur les travaux de Fu *et al.* cristallisent en symétrie rhomboédrique comme leurs composés parents LSTM. La substitution par 5 et 10% de nickel semble peu affecter la structure. Cependant, la question est de savoir si la substitution par le Ni affecte les propriétés électriques sous air et sous atmosphère réductrice. La conductivité électronique a donc été mesurée par la méthode des 4 points DC sous air et sous Ar/H₂(5%)/H₂O(3%) avec pour objectif la sélection des composés les plus performants en vue d'une utilisation comme électrode à air et à hydrogène dans une cellule symétrique.

IV.1 Mesures sous air

L'évolution en température de la conductivité des composés LSTMN10 et LSTMN5 est présentée dans la Figure 18. Comme les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃, les composés LSTMN présentent un comportement semi-conducteur : la conductivité est activée en température. Les énergies d'activation et la conductivité à 800°C sont données dans le Tableau 8. Bien que les expériences de DRX en température aient révélées des transitions structurales de *R-3c* à *Pm-3m*, aucune rupture de pente n'est observée sous air. Les transformations structurales ne sont pas brutales et n'entraînent pas de changement d'énergie d'activation.



Figure 18 : conductivité des composés (a) LSTMN10 et (b) LSTMN5 sous air en fonction de la température.

Taux de substitution en Mn x	$E_a (eV)$	σ_{air} (S.cm ⁻¹) à 800°C					
	Série LSTMN10						
0,40	0,29	3,8					
0,45	0,21	6,6					
0,50	0,19	9,1					
0,55	0,16	15,8					
	Série LSTMN5						
0,40	0,24	4,0					
0,45	0,26	6,3					
0,50	0,35	7,0					
0,55	0,40	8,8					

 Tableau 8 : énergie d'activation et conductivité à 800°C sous air des composés LSTMN10 et LSTMN5.

Pour la famille LSTMN10, l'énergie d'activation diminue et le niveau de conductivité augmente avec le taux de substitution en Mn. Les énergies d'activation, inférieures à 0,5 eV, correspondent à une semi-conduction de type p liée au couple Mn³⁺/Mn⁴⁺. Cette évolution, aussi observée pour les composés LSTM, est due à la fois à une augmentation du nombre des porteurs de charges et à leur meilleure mobilité, notamment grâce à une multiplication du nombre de sites sur lesquels les électrons peuvent sauter [11], [12].

Les composés LSTMN5 présentent un comportement tout à fait différent : le processus de conduction demande plus d'énergie pour les composés les plus substitués en Mn, *i.e.* les énergies d'activation augmentent avec x. Comme discuté au paragraphe I.3, les composés LSTMN5 sont plus stables que les composés LSTMN10, les liaisons sont plus fortes dans ces composés ; les électrons sont donc plus liés et moins susceptibles de participer au processus de conduction. Cependant, l'augmentation de l'énergie d'activation avec le taux de Mn dans cette série reste difficile à expliquer. Quoi qu'il en soit, ces résultats témoignent, une fois de plus, d'une différence de comportement entre les deux familles de composés qui pourrait provenir de mécanismes de compensation de charges différents.

Comparés aux composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃, les composés LSTMN présentent une conductivité sous air nettement supérieure, liée à la fois à la forte proportion de Mn (entre 40 et 55% en site B) et à sa valence mixte (Mn^{3+}/Mn^{4+}). Les composés les plus substitués présentent les meilleurs niveaux de conductivité à 800°C, avec respectivement 15,8 et 9,1 S.cm⁻¹ pour LSTM55N10 et LSTM50N10. En comparaison, le composé La_{0,4}Sr_{0,6}Ti_{0,4}Mn_{0,6}O₃ étudié par Fu *et al.* présente une conductivité de 10 S.cm⁻¹ à 800°C. La présence de Ni ne semble pas diminuer le niveau de conductivité. Au contraire, le nickel qui peut présenter une valence mixte Ni⁺²/Ni⁺³, pourrait jouer un rôle positif dans le processus de conduction.

IV.2 Mesures sous atmosphère réductrice

Avant de mesurer la conductivité sous atmosphère réductrice, les barreaux de conductivité ont été stabilisés à 800°C pendant 12h sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$ pour laisser le temps aux lacunes d'oxygène de diffuser et avoir ainsi un échantillon le plus homogène possible. L'évolution en température de la conductivité des composés LSTMN10 et LSTMN5 est présentée dans la Figure 19.



 $\label{eq:Figure 19: conductivité des composés (a) LSTMN10 et (b) LSTMN5 sous Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%) en fonction de la température.$

Comme sous air, la conductivité augmente avec la température. Les énergies d'activation et les niveaux de conductivité sont donnés dans le Tableau 9.

Taux de substitution en Manganèse x	$E_{a}\left(eV ight)$	σ_{red} (S.cm ⁻¹) à 800°C			
	Série LSTMN10				
0,40	0,38	0,48			
0,45	0,37	0,89			
0,50	0,29	1,4			
0,55	0,25	2,0			
Série LSTMN5					
0,40	0,40	0,46			
0,45	0,36	0,92			
0,50	0,30	1,7			
0,55	0,28	1,5			

Tableau 9 : énergie d'activation et conductivité à 800°C sous Ar/H₂(2%) des composés LSTMN10 et LSTMN5.

Sous atmosphère réductrice, les composés LSTMN10 suivent la même tendance que sous air, *i.e.* l'énergie d'activation diminue et le niveau de conductivité augmente lorsque le taux de Mn augmente. Le niveau de conductivité sous atmosphère réductrice est inférieur d'un facteur 10 à celui mesuré sous air. Les énergies d'activation sont faibles (inférieures à 0,5 eV) et indiquent que la conductivité électronique reste majoritaire sous atmosphère réductrice.

Sous Ar/H₂(5%)/H₂O(3%), la réduction du Mn⁴⁺ en Mn³⁺ entraîne une diminution du nombre de porteurs de charges électroniques (trous) et donc de la contribution de type *p*. Cependant, la réduction partielle du Mn³⁺ en Mn²⁺ et Ti⁴⁺ en Ti³⁺ augmente la contribution de type *n* (liée au saut d'électrons). Dans les séries LSTMN5 et LSTMN10, la conductivité sous atmosphère réductrice augmente avec le taux de Mn, ce qui indique que la contribution liée au couple Mn³⁺/Mn²⁺ est plus importante que celle liée au Ti. La conductivité sous atmosphère réductrice reste inférieure à la conductivité sous air, ce qui témoigne que la proportion de Mn²⁺ reste faible. Par ailleurs, plus il y a de Mn dans le composé, plus le nombre de lacunes d'oxygène $V_o^{\bullet\bullet}$ formées suite à la réduction du Mn⁴⁺ est important. La part de conductivité ionique est sans doute plus conséquente dans les composés les plus substitués en Mn.

Sous atmosphère réductrice, les composés LSTMN5 ont un comportement plus proche des composés LSTMN10, ce qui pourrait indiquer que les mécanismes de compensation de charges de ces deux familles de composés sont identiques dans ces conditions.

Alors que les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ devenaient principalement conducteurs ioniques sous atmosphère réductrice et présentaient des niveaux de conductivité très faibles ($< 10^{-1}$ S.cm⁻¹ à 800°C), dans les composés LSTMN, la valence mixte Mn²⁺/Mn³⁺ permet

d'atteindre des niveaux de conductivité suffisants pour des électrodes à hydrogène fonctionnelle fine (~1 S.cm⁻¹).

IV.3 Conclusion

Bien que des différences apparaissent entre les familles LSTMN5 et LSTMN10, la conductivité des composés LSTMN sous air et sous atmosphère réductrice semble globalement contrôlée par le taux de Mn et son degré d'oxydation. Sous air, les porteurs de charges sont principalement des trous dont la concentration dépend du ratio Mn³⁺/Mn⁴⁺. Sous atmosphère réductrice, la conduction est majoritairement électronique et liée aux couples Mn²⁺/Mn³⁺ et éventuellement Ti⁴⁺ /Ti³⁺. La réduction des cations Mn⁴⁺ et Ni²⁺ conduit à la formation d'un grand nombre de lacunes d'oxygène, qui, si elles sont mobiles, pourraient permettre l'établissement d'une conductivité ionique non négligeable. Le Tableau 10 donne un récapitulatif des modes de conduction selon les différents tests effectués.

Atmosphère de test	Pré-traitement	Conductivité	Porteurs de charges majoritaires
Air	Aucun	type p	Trous lié au couple Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺
Ar/H ₂ (5%)/H ₂ O(3%)	12h sous Ar/H ₂ (5%)/H ₂ O(3%)	type <i>n</i> majoritaire	Electrons lié au couple Mn ³⁺ /Mn ²⁺ et Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺

 Tableau 10 : type de conduction selon l'atmosphère de test et les pré-traitements effectués.

Les composés LSTMN10 présentent des énergies d'activation inférieures et des niveaux de conductivité supérieurs aux composés LSTMN5, dont le comportement reste encore mal compris. Les composés LSTM55N10 et LSTM50N10, plus particulièrement, présentent les meilleurs niveaux de conductivité sous air avec respectivement 15,8 et 9,1 S.cm⁻¹ et sous atmosphère réductrice avec respectivement 2 et 1,4 S.cm⁻¹ à 800°C. Ils semblent être de bons candidats comme électrode de cellules symétriques. Il apparait donc intéressant d'étudier leurs performances électrochimiques sous air et sous atmosphère réductrice.

V Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif la caractérisation des composés LSTMN5 et LSTMN10 comme électrode à air et à hydrogène de cellules symétriques SOFC ou SOEC.

Dans un premiers temps, la réductibilité des composés a été évaluée en réalisant des ATG sous $Ar/H_2(2\%)$. Bien que les composés LSTMN présentent une stabilité absolue plus faible que celle des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ étudiés au chapitre 3, ils se décomposent en formant une phase Ruddlesden-Popper sans ségrégation d'espèces du site A. La stabilité des

composés a été testée à 800°C (température de fonctionnement des systèmes) sous air et sous atmosphère réductrice sèche et humide. Tous les composés conservent une structure pérovskite après ces différents tests. L'exsolution du Ni est confirmée pour tous les composés après le traitement sous $Ar/H_2(2\%)$ et $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$. Cependant le traitement le plus réducteur (sans humidification du gaz), correspondant à un fonctionnement sévère d'anode SOFC, conduit à un début de décomposition avec la démixtion en deux phases de structure pérovskite et s'accompagne d'une expansion volumique supérieure à 1,5%. L'utilisation des composés LSTMN devra donc être limitée à un fonctionnement normal d'anode SOFC, avec une proportion d'eau suffisante pour ne pas se trouver en milieu trop réducteur.

Aucune réactivité avec le matériau d'électrolyte 8YSZ n'a été mise en évidence après frittage sous air et un traitement de 48h à 800°C sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$. Cependant, pour certains composés LSTMN, leur coefficient d'expansion thermique supérieur à celui du matériau d'électrolyte 8YSZ pourrait poser problème lors de la mise en forme des cellules.

Comparée au composé (La,Sr)(Ti,Ni)O₃, la réduction des composés LSTMN à 800°C s'accompagne d'une forte expansion de la maille, de plus en plus importante lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. Cette expansion chimique s'est avérée problématique lors des mesures de conductivité puisque des barreaux trop denses (compacité supérieure à 90%) se fissuraient voire explosaient lors du passage de l'air à l'atmosphère réductrice à 800°C. Elle pourrait également être préjudiciable pour la stabilité redox d'électrodes à base de LSTMN. L'étude du comportement redox doit toutefois être approfondie avant de conclure. En particulier, il devrait être plus facile d'accommoder les contraintes mécaniques engendrées par cette expansion chimique lorsque le matériau est déposé en couche poreuse. D'autre part, les composés ne réagissant pas avec le matériau d'électrolyte 8YSZ, l'utilisation de composites pourrait être envisagée pour établir un gradient de composition et ainsi éviter la délamination due à de trop grandes différences de comportement par rapport à l'électrolyte dense.

La conductivité électronique des composés a été mesurée sous air et sous $Ar/H_2(5\%)/H_2O$. Sous air, les composés présentent un comportement semi-conducteur de type *p* lié au couple Mn^{3+}/Mn^{4+} . Sous atmosphère réductrice, le niveau de conductivité diminue mais reste bien supérieur à celui des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃, qui eux deviennent conducteurs ioniques. La présence de la valence mixte Mn^{3+}/Mn^{4+} permet en effet de conserver une conduction électronique importante par saut d'électrons d'un site à un autre, ce qui permet d'atteindre les spécifications pour une électrode à hydrogène fonctionnelle sans

ajouter de traitements supplémentaires (pas de pré-réduction contrairement aux composés LSTN ou 25LSTN)

Les composés LSTM55N10 et LSTM50N10 présentent les meilleures conductivités sous air avec respectivement 15,8 et 9,1 S.cm⁻¹ et sous atmosphère réductrice avec respectivement 2 et 1,4 S.cm⁻¹ à 800°C. Ils sont de bons candidats d'électrode de cellules symétriques. Pour valider leur stabilité à long terme en fonctionnement normal d'anode SOFC, un traitement de 500h à 800°C sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ a été effectué. Les deux composés sont restés stables, aucune phase secondaire n'est apparue, leur structure n'a pas plus évoluée qu'après le test de 48h. Ces résultats, présentés en Annexe 3, sont très encourageants quant à la stabilité à long terme de ces composés à exsolution et confirment l'intérêt d'étudier leurs performances électrochimiques.

Dans le cadre de cette thèse, seules les performances électrochimiques du composé LSTM50N10 ont pu être étudiées sous air et sous atmosphère réductrice. Ces travaux sont présentés dans le chapitre suivant.

VI Références bibliographiques

- [1] Philippe Decorse, Gilles Caboche, et Louis-Claude Dufour, "A comparative study of the surface and bulk properties of lanthanum-strontium-manganese oxides $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ as a function of Sr-content, oxygen potential and temperature," *Solid State Ionics*, vol. 117, pp. 161-169, 1999.
- [2] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, et A. Rousset, "Preparation and characterization of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ powder by sol-gel processing," *Solid State Sciences*, vol. 4, pp. 125-133, 2002.
- [3] A. Nicholas Grundy, B. Hallstedt, et L. J. Gauckler, "Assessment of the La-Sr-Mn-O system," *Calphad*, vol. 28, pp. 191-201, 2004.
- [4] A. Barnabé, M. Gaudon, C. Bernard, C. Laberty, et B. Durand, "Low temperature synthesis and structural characterization of over-stoichiometric LaMnO_{3+δ} perovskites," *Materials Research Bulletin*, vol. 39, pp. 725-735, 2004.
- [5] V.V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. Arual Raj, M. Al Daroukh, "Oxides of the AMO₃ and A₂MO₄-type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion," *Soli State Ionics*, vol. 158, pp. 141-150, 2003.
- [6] G. Goupil, "Elaboration et caractérisation de matériaux d'anode à conduction mixte protonique/électronique pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température," Grenoble, Thèse de doctorat 2011.
- [7] S. Tao et J. T. S. Irvine, "Synthesis and Characterization of (La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, pp. A252--A259, 2004.
- [8] T. Jardiel *et al.*, "New SOFC electrode materials: The Ni-substituted LSCM-based compounds $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5-x}Ni_x)O_{3-\delta}$ and $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5-x}Ni_xMn_{0.5})O_{3-\delta}$," *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 894-901, 2010.
- [9] D. Lynch et D. Bullard, "Phase equilibria in the titanium-oxygen system," Metallurgical

and Materials Transactions B, vol. 28, pp. 447-453, 1997-06-01.

- [10] A. Grundy, B. Hallstedt, et L. Gauckler, "Assessment of the Mn-O system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 24, pp. 21-39, 2003.
- [11] P. Singh, "Electrical conduction behavior of La and Mn substituted strontium titanate," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, pp. 123704--, 2006.
- [12] Q. X. Fu, F. Tietz, et D. Stover, "La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO₃ delta Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. D74--D83, 2006.

Chapitre 5 - Caractérisations électrochimiques

Ι	Démarche expérimentale	
I.1	Mise en forme de cellule	
I.2	Spectroscopie d'impédance complexe sur cellules symétriques	
	a Montage 2 électrodes	
	b Analyse des diagrammes d'impédance	
	c Interprétation des phénomènes	
II	LSTM50N10 comme matériau d'électrode de cellule symétrique	
II.1	Optimisation sous atmosphère réductrice	
	a Optimisation du frittage partiel	
	<i>b</i> Epaisseur optimale de la couche de LSTM50N10	
	<i>c</i> Influence d'une couche d'interface	
	d Performance de composite	
II.2	Optimisation sous air	
	a Epaisseur optimale de LSTM50N10	
	<i>b</i> Influence d'une couche d'interface	
II.3	Conclusion	
ш	25LSTN50 comme matériau d'électrode de cellule symétrique	
IV	LSTN25 et LSTN10 comme matériaux d'électrode à hydrogène	
V	Bilan comparatif et conclusion	
VI	Références bibliographiques	

Après avoir présenté les caractérisations des composés $(La,Sr)(Ti,Ni)O_3$ dans le chapitre 3 et $(La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O_3$ dans le chapitre 4, les composés LSTM50N10, 25LSTN50, LSTN10 et LSTN25 ont été sélectionnés comme candidats d'électrode à hydrogène ou électrode de cellule symétrique. Le Tableau 1 rassemble leurs principales caractéristiques.

Matériaux d'électrode de cellule symétrique					
Composé	$\frac{LSTM50N10}{La_{0,53}Sr_{0,47}Ti_{0,4}Mn_{0,5}Ni_{0,1}O_{3}}$	$\begin{array}{c} 25 LSTN50 \\ La_{0,875} Sr_{0,125} Ti_{0,5} Ni_{0,5} O_{3} \end{array}$			
Stabilité	Début de décomposition sous Ar/H ₂ (2%) $\Delta V/V_0 > +1,6\%$	Oui $\Delta V/V_0 \sim +0.3\%$			
Réactivité avec 8YSZ	Non	Formation de La ₂ Zr ₂ O ₇ après frittage à 1300°C			
CET (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	11,1	11,1			
σ_{air} (S.cm ⁻¹) à 800°C	9,1	5,3			
$\sigma_{red} (S.cm^{-1})$ à 800°C*	1,4	1,5. 10^{-2} après réduction <i>in situ</i> 2,5. 10^{-2} après réduction à 1050° C-2h			
	Matériaux d'électrode à hydrog	ène			
Composé	$\frac{LSTN10}{La_{0,2}Sr_{0,8}Ti_{0,9}Ni_{0,1}O_{3}}$	$\frac{\text{LSTN25}}{\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{3}}$			
Stabilité	Oui $\Delta V/V_0 \sim 0$	Oui $\Delta V/V_0 \sim 0$			
Réactivité avec 8YSZ	Non	Formation de La ₂ Zr ₂ O ₇ après réduction à 1200°C-2h			
CET (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	11,5	12,2			
σ_{red} (S.cm ⁻¹) à 800°C*	0,7 après réduction <i>in situ</i> 17,8 après réduction à 1300°C-2h	3,8 10 ⁻³ après réduction <i>in situ</i> 2,3 après réduction à 1200°C-2h			

Tableau 1	: propriété	s des com	nposés séle	ctionnés po	our l'étude	électrochimique.
Labicau 1	· propried	s ues con	iposes sere	cuonnes p	our r cluuc	ciccu ochimique.

* Sous Ar/H₂(5%)/H₂O(3%)

Pour tester les performances électrochimiques des composés et déterminer si ils présentent de bonnes propriétés électro-catalytiques vis-à-vis de la réaction d'électrode, des demi-cellules (électrode poreuse//électrolyte//électrode poreuse)¹ ont été mises en forme par sérigraphie et testées par spectroscopie d'impédance complexe en configuration 2 électrodes sous atmosphère contrôlée.

Les performances mesurées selon cette méthode ne sont pas seulement intrinsèques au matériau d'électrode étudié, mais dépendent en grande partie de la qualité de l'interface entre

¹ Habituellement, ces cellules de test sont appelées « cellules symétriques ». Dans ce manuscrit, le terme demicellule a été choisi pour éviter la confusion entre le concept de cellules symétriques présenté au chapitre 1 et les cellules symétriques utilisées pour tester les performances électrochimiques d'un matériau dans une atmosphère donnée par spectroscopie d'impédance complexe.

électrodes et électrolyte, de la microstructure et de l'épaisseur des électrodes, du collectage du courant, *etc...* Il est donc indispensable de passer par un travail d'optimisation appliqué à la mise en forme de ces électrodes et visant à diminuer l'impact de ces différents paramètres.

La première partie de ce chapitre présente donc la mise en forme des cellules et la mesure de spectroscopie d'impédance complexe. Le travail d'optimisation des performances électrochimiques du composé LSTM50N10 proposé comme électrode de cellule symétrique a fait l'objet d'un stage Ingénieur, il est détaillé dans une deuxième partie. Pour les autres composés 25LSTN50, LSTN25 et LSTN10, seul le bilan des résultats est commenté.

I Démarche expérimentale

I.1 Mise en forme de cellule

Les cellules ont été préparées par sérigraphie du matériau d'électrode sur un électrolyte support en 8YSZ (préalablement préparé par coulage en bande au laboratoire LPCE). La sérigraphie est un procédé d'impression dans lequel une encre placée sur un écran est déposée, sous la pression d'une racle, à travers un motif perméable (mailles ouvertes de l'écran) sur un substrat, ici l'électrolyte.

L'encre est préparée en mélangeant la poudre avec un liant organique et un solvant. Ces composés en proportions adéquates confèrent un caractère rhéofluidifiant et thixotrope nécessaire à l'obtention d'un dépôt homogène et cohésif avec le substrat. Il est en effet important que, lors du passage de la racle, l'encre, sous la contrainte, se fluidifie assez pour passer à travers les mailles de l'écran mais, qu'une fois la contrainte enlevée, l'encre déposée se fige sans s'étaler davantage sur le substrat. Toutes les encres réalisées dans cette étude ont été préparées en mélangeant 60% massique de poudre avec 40% massique d'un mélange (95/5 % massique) de terpinéol (solvant) et d'éthyle cellulose (liant organique). Cette préparation est homogénéisée manuellement puis mécaniquement au moyen d'un broyeur tri-cylindre.

L'oxyde pulvérulent utilisé pour préparer l'encre de sérigraphie doit respecter certaines propriétés pour assurer une bonne reproductibilité du processus de dépôt. Ainsi, les particules de la poudre doivent être suffisamment petites pour passer à travers les mailles constituant les motifs de l'écran. Une poudre micrométrique étant l'idéal pour obtenir un bon empilement et une bonne reproductibilité des dépôts mais aussi un bon comportement au frittage, les écrans utilisés dans le cadre de cette étude ont été choisis avec une ouverture de maille de 50 μ m. Dès lors, les composés oxydes à déposer doivent posséder une répartition de tailles de particules telle que 90% du volume de la poudre (d₉₀) présente un diamètre de

particules inférieur à 10 μ m. De plus, pour obtenir une surface suffisamment réactive, la surface spécifique doit être au minimum de 4 à 6 m².g⁻¹.

Comme présenté au chapitre 2, les poudres obtenues après synthèse sont très agglomérées et présentent des tailles de particules très importantes ($d_{90} > 100 \mu m$). Une étape de broyage planétaire a donc été indispensable pour pouvoir répondre à ces spécifications. Le tableau 2 rassemble les caractéristiques des poudres utilisées pour préparer les encres de sérigraphie.

Tableau 2 : valeurs des surfaces spécifiques et des indices granulométriques pour différents pourcentages volumiques des composés après broyage planétaire de 12h à 400rpm.

1	i		1	
Composé	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
LSTM50N10	0,25	0,46	1,29	4,5
25LSTN50	0,27	0,57	3,47	5,1
LSTN25	0,39	0,60	5,14	4,8
LSTN10	0,28	0,48	7,24	6,4

Une fois les encres préparées, les différentes couches constituant l'électrode d'un diamètre de 10 mm sont déposées par sérigraphie à la surface de l'électrolyte support, dense et mince (100 à 150µm), en zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ 8% mol-TOSOH) d'un diamètre de 16 mm. Après chaque dépôt, le système formé est séché quelques minutes dans une étuve à 90°C afin d'évaporer le solvant. Plusieurs couches sont ainsi déposées successivement sur les deux faces de l'électrolyte de façon symétrique. Les demi-cellules subissent ensuite un traitement thermique de consolidation, aussi appelé frittage partiel, pendant lequel le liant est éliminé et des ponts ou cous de frittage sont créés entre les particules inorganiques assurant la cohésion de l'électrode ainsi que la percolation électrique tout en laissant une porosité ouverte indispensable pour la circulation des gaz.

I.2 Spectroscopie d'impédance complexe sur cellules symétriques

a Montage 2 électrodes

Du point de vue expérimental, les mesures ont été réalisées sur des demi-cellules, dans une configuration deux électrodes (Figure 1) à l'aide d'un impédance-mètre de marque Solartron et de type 1250 dans des conditions de circuit ouvert (OCV pour Open Circuit Voltage en langue anglaise) en imposant une tension alternative de 30 mV d'amplitude et un balayage en fréquence de 10^{-2} à 10^7 Hz. Les mesures ont été effectuées à 800° C sous air ou sous balayage des mélanges gazeux Ar(95%)/H₂(2%)/H₂O(3%) ou H₂(97%)/H₂O(3%).



Figure 1 : schéma du montage de mesure d'impédance d'une cellule en configuration deux électrodes.

Dans le cas des tests sous atmosphère réductrice, les composés présentaient une amélioration continue des performances liée à la réduction *in situ* et probablement à l'exsolution progressive du Ni. Pour comparer objectivement les différentes cellules testées, toutes les mesures d'impédance ont été réalisées dans des conditions expérimentales identiques, après 90 minutes de réduction.

b Analyse des diagrammes d'impédance

La spectroscopie d'impédance complexe mesure la réponse électrique d'un système électrochimique soumis à une perturbation alternative de fréquence variable et d'amplitude constante, autour d'un point de fonctionnement stationnaire [1].

L'impédance électrique $\mathbf{Z}(\omega)$ d'un élément de circuit (ici, l'échantillon étudié entre les deux électrodes) est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée U=U₀exp(i ω t) et de la réponse en courant I=I₀exp(i ω t + Φ) :

(1)
$$Z(\omega) = |Z| \exp(-i\Phi)$$

 $Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées cartésiennes par son module |Z| et sa phase Φ . Si la pulsation ω (ou la fréquence $f=\omega/2\pi$) varie, l'extrémité M du vecteur impédance \vec{Z} décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié. En général, la réponse de l'échantillon à la perturbation appliquée est représentée dans le plan de Nyquist. Dans ce diagramme, l'opposé de la partie imaginaire Z''=Im[$Z(\omega)$]=|Z|sin Φ est tracé en fonction de la partie réelle Z'=Re[$Z(\omega)$]= |Z|cos Φ (Figure 2-a).

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges entraîne la formation de dipôles électriques : c'est le phénomène de polarisation. Dans des matériaux conducteurs par ions oxygène, le champ électrique alternatif participe donc à la polarisation des espèces ioniques mobiles. Lorsque la fréquence f du signal alternatif varie, il se produit un décalage temporel (déphasage) entre l'orientation des dipôles et le basculement du champ, symbolisé par l'angle Φ . Quand les espèces, migrant dans le milieu considéré, entrent en résonance avec le champ sinusoïdal appliqué, on parle de fréquence de relaxation f_0 , caractéristique du phénomène de polarisation mis en jeu. Ainsi, l'intérêt de la spectroscopie d'impédance complexe est de permettre la distinction de plusieurs contributions électrochimiques sous forme de processus de relaxation plus ou moins séparés.

Dans le cas idéal, chaque contribution peut être décrite par un schéma électrique équivalent constitué d'une résistance R (translation de l'espèce : effet résistif), en parallèle avec une capacité C (polarisation ionique : effet capacitif). Il faut généralement y ajouter la résistance série du circuit R_s (Figure 2-b).



Figure 2 : diagramme d'impédance complexe représenté dans le plan de Nyquist (a) et circuit électrique correspondant (b).

Dans le cas réel, on observe que les demi-cercles des diagrammes enregistrés ne sont pas parfaitement centrés, il est souvent nécessaire d'utiliser des éléments à angle de phase constant (CPE pour Constant Phase Element en langue anglaise) à la place des capacités afin de traduire l'hétérogénéité des propriétés responsables de ce décentrage. D'un point de vue mathématique, l'impédance d'un CPE est donnée par la relation suivante :

(2)
$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$$

où Q et n ($0 \le n \le 1$) sont les paramètres spécifiques d'un CPE et $j^2 = -1$. Si n = 1, on retrouve une capacité pure.

Lors du test d'une demi-cellule, plusieurs phénomènes de polarisation donnent lieu à plusieurs contributions électrochimiques se recouvrant plus ou moins. Un affinement par un modèle mathématique est nécessaire pour déterminer précisément les caractéristiques de chaque contribution (R, ω_0 ou f_0 et C). Ces affinements ont été réalisés à l'aide du programme ZView2 (Scribner Associate). La Figure 3 donne l'exemple d'un diagramme d'impédance mesuré sur une cellule symétrique LSTM50N10//8YSZ//LSTM50N10 à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) et modélisé par trois contributions R//CPE. Outre les grandeurs caractéristiques propres à chaque contribution, les performances globales d'une cellule symétrique sont généralement appréciées en donnant sa résistance de polarisation $R_p = \sum R_i$



Figure 3 : modélisation du diagramme d'impédance d'une cellule LSTM50N10//8YSZ//LSTM50N10 enregistré à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%). Les nombres au niveau des symboles ouverts correspondent au logarithme décimal de la fréquence.

Dans cet exemple, comme dans les diagrammes d'impédance présentés ensuite, les données expérimentales Z' et Z'' ont été normalisées en multipliant par la surface de l'électrode et en divisant par deux de façon à accéder directement à la valeur de R_p , en Ω cm², correspondant à une électrode. Pour répondre aux spécifications d'une électrode de SOEC ou SOFC, cette résistance ne devrait pas dépasser 0,1 Ω .cm² [2], [3]. La résistance série R_s correspond à la somme de la résistance de l'électrolyte, de la résistance des électrodes et des résistances de contact dépendant de la qualité du collectage de courant. Avec $\sigma_{8YSZ} = 4,2. 10^{-2}$ S.cm⁻¹ à 800°C, la résistance de l'électrolyte 8YSZ est de l'ordre de 0,1 à 0,15 Ω .cm² (pour une épaisseur de 100 à 150 µm). L'inductance est attribuée aux connecteurs de courant.

c Interprétation des phénomènes

Comme cela a été vu dans le chapitre 1, les réactions aux électrodes peuvent être décomposées en plusieurs étapes : diffusion en phase gaz, adsorption, diffusion surfacique, dissociation, transfert de charges, diffusion des ions O^{2-} , *etc...* Cependant, pour modéliser les diagrammes d'impédance, deux ou trois contributions sont la plupart du temps suffisantes. En fait, certains processus électrochimiques possèdent des fréquences de relaxation très proches, ce qui entraîne une superposition des contributions. Caractérisées par leur fréquence de relaxation f_0 et leur capacité C, elles sont généralement étudiées en faisant varier la température, l'atmosphère de test ou encore la microstructure de l'échantillon. L'attribution des différentes contributions à des processus électrochimiques précis est difficile notamment à
cause de l'absence de véritable consensus dans la littérature. Les fréquences et capacités relevées sont très dépendantes de la microstructure et des conditions expérimentales qui varient énormément d'un groupe à l'autre [4].

L'objet de ce chapitre n'était pas l'étude poussée des phénomènes électrochimiques intervenant dans les électrodes, mais plutôt une évaluation de la potentialité des matériaux sélectionnés comme électrode à air et/ou à hydrogène. Ce sont donc les performances globales de la cellule, caractérisées par la résistance de polarisation, qui ont été prises en compte. Cependant, identifier quelle contribution est majoritaire peut, en complément, apporter des indications sur les processus limitant les performances et peut permettre d'identifier quel paramètres doivent être optimisés afin de les améliorer. Les diagrammes d'impédance ont donc été affinés avec des circuits R//CPE, les valeurs des fréquences de relaxation et capacités sont données chaque fois et ont été comparées dans la mesure du possible à celles de la littérature. Par la suite, pour différencier les processus, les contributions seront désignées comme étant :

Très Hautes Fréquences (THF) pour $f_0 > 10^3$ Hz ;

Hautes Fréquences (HF) pour $10 < f_0 < 10^3$ Hz;

Basses Fréquences (BF) pour $0, 1 < f_0 < 10 \text{ Hz}$;

Très Basses Fréquences (TBF) pour $f_0 < 0,1$ Hz.

II LSTM50N10 comme matériau d'électrode de cellule symétrique

En dehors des propriétés intrinsèques des matériaux d'électrode, les étapes réactionnelles présentées au chapitre 1 vont être fortement influencées par la microstructure de l'électrode. Pour optimiser les performances, les paramètres étudiés sont la température de frittage partiel, l'épaisseur de l'électrode, l'ajout d'une couche d'accroche et l'introduction de composites avec un matériau conducteur ionique.

II.1 Optimisation sous atmosphère réductrice

a Optimisation du frittage partiel

Afin de favoriser la cohésion à l'interface électrode//électrolyte et de conférer une tenue mécanique au dépôt d'électrode, les cellules mises en forme par sérigraphie doivent ensuite subir un traitement thermique de « consolidation ». Son but n'est pas de densifier les couches mais seulement de créer des ponts entre les particules nécessaires à l'établissement de chemins de percolation, tout en laissant suffisamment de porosité ouverte pour laisser libre le

passage des gaz ; il s'agit donc d'un frittage partiel. Afin de déterminer la température de ce traitement thermique, une mesure de dilatométrie a été réalisée sous air en géométrie verticale, sur un barreau cylindrique de poudre pressée de façon uniaxiale à 180MPa. La Figure 4 présente la courbe dilatométrique obtenue.



Figure 4 : courbe dilatométrique du composé LSTM50N10 (trait pointillé) – courbe dilatométrique corrigée du coefficient de dilatation thermique (trait plein)

La courbe peut se partager en trois parties lors de la montée en température : la première correspond à la dilatation des grains de la poudre, la deuxième correspond à la formation des ponts et la troisième représente l'élimination de la porosité. Une fois corrigée des effets de la dilatation thermique, la méthode des tangentes permet de déterminer une température de frittage optimale de 1070°C dans la zone où les ponts commencent à se former.

Cette expérience de dilatométrie a également permis de calculer au refroidissement, une fois le composé densifié, un coefficient de dilatation thermique du matériau LSTM50N10 entre 800°C et 300°C de 11,1 10^{-6} K⁻¹. Cette valeur est proche de celle du matériau d'électrolyte 8YSZ utilisé (10.3–10,5.10⁻⁶ K⁻¹), le composé devrait donc présenter une bonne compatibilité thermomécanique [5].

L'influence de la température de frittage sur les performances électrochimiques de cellules LSTM50N10//8YSZ//LSTM50N10 a été étudiée en déposant, sur chaque face de l'électrolyte dense, deux couches d'encre, d'environ 6 μ m d'épaisseur chacune. Les cellules ainsi formées ont été frittées selon le traitement (3) à cinq températures différentes entourant la valeur optimale déterminée par dilatométrie : 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C et 1150°C.

(3) $20^{\circ}C \xrightarrow{300^{\circ}C/h} T(\text{frittage})/3h \xrightarrow{-300^{\circ}C/h} 20^{\circ}C$

La Figure 5 présente les diagrammes d'impédance enregistrés pour ces différentes cellules. Pour mieux comparer les différents spectres, les résistances séries sont soustraites.



Figure 5 : influence de la température de frittage sur les diagrammes d'impédance mesurés à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%). Les nombres au niveau des symboles ouverts correspondent au logarithme décimal de la fréquence.

Pour les demi-cellules frittées à une température supérieure à 950°C, les diagrammes ont été affinés par trois contributions (R//CPE) : une contribution HF ($1 < C < 7 \text{ mF.cm}^{-2}$) qui peut être liée aux transferts des espèces O²⁻ à l'interface électrolyte//électrode, une contribution BF ($40 < C < 100 \text{ mF.cm}^{-2}$) qui pourrait être liée à l'adsorption dissociative de l'hydrogène à la surface de l'électrode [6] et une contribution TBF présentant des capacités relativement grande ($0,1 < C < 0,5 \text{ F.cm}^{-2}$). Deux processus pourraient expliquer cette grande capacité. Le premier, typique de composé conducteur mixte, est relié au changement de composition chimique d'un matériau d'électrode sous l'effet d'un potentiel appliqué, notamment l'incorporation et le relargage d'oxygène. Dans ce cas, la contribution TBF correspondrait aux réactions d'échange d'oxygène ou à la diffusion de l'oxygène dans l'électrode [6]. Le deuxième processus expliquant cette large capacité est appelé conversion des gaz et est lié au changement de composition du gaz au voisinage de l'électrode, il peut être évité avec un débit de gaz suffisamment important (il correspond à la surtension de concentration).

Après un frittage à 950°C, la cellule ne présente pas de performances stables, l'allure du diagramme d'impédance n'a pas cessé d'évoluer pendant la mesure, ce qui a compliqué la modélisation. La présence d'une contribution THF ($f_0 > 10^4$ Hz) probablement d'origine électrique pourrait être liée à la faible coalescence des grains [7], [8]. Pour des frittages audessus de 950°C, les contributions HF et BF diminuent lorsque la température de frittage augmente tandis que la contribution TBF augmente.



Figure 6 : micrographies MEB en mode électrons secondaires des interfaces électrode//électrolyte pour des cellules frittées à différentes températures.

Comme le montre la Figure 6, plus la température de frittage est haute, plus les grains ont coalescé. L'augmentation du nombre de chemins de conduction diminue la résistivité due au transfert des espèces chargées, ce qui explique la diminution des contributions THF ainsi que la diminution de la contribution des électrodes à la résistance série. L'accroche entre l'électrolyte et le matériau d'électrode est favorisée par un frittage à une température de plus en plus haute, l'interface, et par conséquent, les transferts de charges à l'interface s'améliorent d'où une diminution de la contribution HF. Parallèlement, la porosité de l'électrode diminue. Lorsque le frittage est effectué à une température trop élevée, la porosité résiduelle et par conséquent, la surface active de l'électrode peuvent être insuffisantes. La diffusion des gaz ou les étapes d'adsorption deviennent limitantes, entrainant ainsi une augmentation de la contribution TBF. Le meilleur compromis entre ces deux phénomènes est atteint pour un frittage partiel à 1100°C.

b Epaisseur optimale de la couche de LSTM50N10

Pour un matériau conducteur mixte, l'hypothèse retenue est que les réactions se délocalisent sur tout le volume de l'électrode. Cependant, selon les parts respectives de la conductivité électronique et de la conductivité ionique, ce sera plus ou moins le cas. L'épaisseur de l'électrode peut donc influencer les performances de la cellule. Pour une épaisseur trop importante, l'ensemble du volume de l'électrode ne contribue pas aux réactions électrochimiques : cela ne fait qu'allonger la distance que les électrons ont à parcourir pour être évacués au niveau du collecteur de courant augmentant ainsi la résistivité de l'électrode [9].

Pour évaluer l'influence de l'épaisseur de l'électrode sur les performances électrochimiques, plusieurs cellules ont été préparées, en déposant de 1 à 6 couches par sérigraphie, puis frittées à 1100°C pendant 3h. Des observations MEB ont montré que chaque couche déposée par sérigraphie correspond à une épaisseur d'environ 6 μ m après frittage. Les épaisseurs des électrodes varient donc de 6 μ m à 36 μ m. Pour mieux comparer les différents spectres de la figure 7, les résistances séries sont soustraites.



Figure 7 : influence du nombre de couches LSTMN50 déposées sur les diagrammes d'impédance mesurés à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%). Les nombres au niveau des symboles ouverts correspondent au logarithme décimal de la fréquence.

Les mêmes contributions que celles commentées précédemment sont retrouvées. Pour une seule couche déposée, la résistance de polarisation est très élevée avec une contribution THF, et une contribution HF (C= $34 \ \mu\text{F.cm}^{-2}$) très importante. Entre 2 et 6 couches déposées, la contribution HF ($1 < C < 10 \text{mF.cm}^{-2}$) varie peu et la résistance BF ($40 < C < 100 \ \text{mF.cm}^{-2}$) augmente légèrement (de 2 à 2,5 Ω .cm²). La contribution TBF suit la même variation que la résistance série. Cette tendance est difficile à expliquer si l'on considère que cette contribution est bien attribuée aux réactions d'échange d'oxygène, à la diffusion de l'oxygène ou à la conversion des gaz.

Globalement, les meilleures performances sont obtenues pour une électrode contenant 5 couches de LSTMN50, soit pour une épaisseur de $30\mu m$ (R_s=2,5 Ω .cm² et R_p=4,15 Ω .cm²). Cette épaisseur a donc été retenue pour la suite de l'étude. Comme dans l'étude du frittage, il est important de noter que les contributions BF et TBF sont celles qui dominent dans la résistance de polarisation.

c Influence d'une couche d'interface

La qualité de l'interface entre l'électrolyte dense et l'électrode poreuse est essentielle pour obtenir de bonnes performances électrochimiques. Des couches sont souvent ajoutées à l'interface électrode//électrolyte pour agir comme barrière à la diffusion en cas de réactivité avec l'électrolyte [10], pour accommoder les différences de coefficient de dilatation thermique ou les différences de comportement en frittage [11] ou tout simplement pour diminuer la résistance d'interface [12], [13].

Dans cette étude, trois matériaux conducteurs ioniques ont été testés comme couche d'interface, entre l'électrolyte 8YSZ et les cinq couches de LSTM50N10 : 8YSZ, YDC (pour Yttrium Doped Ceria en langue anglaise, $Y_{0,2}Ce_{0,8}O_2$) et GDC (pour Gadolinium Doped Ceria en langue anglaise). Préalablement, la réactivité d'YDC et GDC avec LSTM50N10 a été testée en réalisant des mélanges de poudres à 50% massique traités 3h à 1100°C sous air puis 48h à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%). Après ces deux traitements, aucune réactivé n'a été détectée par analyse DRX.

La Figure 8 présente l'influence des couches d'interface sur les diagrammes d'impédance. Pour mieux comparer les spectres, les résistances séries sont soustraites. La Figure 9 donne l'évolution des différentes contributions et de la résistance de polarisation.



Figure 8 : influence de la nature de la couche d'interface sur les diagrammes d'impédance mesurés à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%). Les nombres au niveau des symboles ouverts correspondent au logarithme décimal de la fréquence.



Figure 9 : les différentes contributions de la résistance de polarisation de l'électrode en fonction de la nature de la couche d'interface.

Quelle que soit la nature de la couche ajoutée à l'interface YSZ//LSTM50N10, la résistance de polarisation diminue. Ce comportement est lié à la diminution des contributions HF ($2 < C < 10 \text{mF.cm}^{-2}$) et BF ($50 < C < 160 \text{ mF.cm}^{-2}$), cependant la contribution TBF augmente ($0,4 < C < 1 \text{ F.cm}^{-2}$).

L'effet global est une diminution de la résistance de polarisation, plus prononcée pour les couches supplémentaires en cérines substituées. Bien que certains aient proposé que ces cérines substituées présentent un meilleur coefficient d'échange d'oxygène en surface k comparé à l'électrolyte 8YSZ, cette explication n'est pas unanime [14]. Pour YDC et GDC, la réduction partielle du Ce⁴⁺ en Ce³⁺ confère, en plus de la conductivité ionique, une conductivité électronique à la couche d'accroche, ce qui peut améliorer les processus de transfert de charges [12]. Lors de l'ajout d'une couche interfaciale d'YDC à une électrode à base de Ni-YSZ, Tsai *et al.* ont aussi observé la diminution d'un arc haute fréquence [15]. Cette contribution HF a été attribuée au processus d'échange de protons au niveau des interfaces Ni/YSZ selon la réaction suivante :

4)
$$H_{ads}^+ + O_{YDC}^{2-} = OH_{YDC}^-$$

L'hypothèse est que cette réaction est plus rapide sur une couche interfaciale d'YDC que sur l'électrolyte YSZ. Bien que les étapes réactionnelles soit différentes entre un cermet et un oxyde conducteur mixte, la même hypothèse pourrait être posée pour les électrodes à base de LSTM50N10.

Avec une interface constituée d'un matériau conducteur mixte, on pourrait penser que les réactions électrochimiques se produisent directement sur la couche d'interface. Cependant, les tests de cellule avec YDC comme couche fonctionnelle conduisent à des résistances de polarisation bien plus élevées, montrant ainsi que la présence du Ni reste indispensable pour l'électro-catalyse [16], [15].

Dans cette étude, la granulométrie des poudres utilisées pour préparer les encres d'YSZ, YDC et GDC n'a pas été optimisée. Or, en plus des propriétés intrinsèques de ces trois composés, les différences de performances peuvent aussi s'expliquer par les différences de microstructure de ces couches d'accroche ; la rugosité de surface de la couche peut notamment jouer un rôle [17]. Les micrographies de la Figure 10 permettent de visualiser les différentes microstructures des couches d'interface.



Figure 10 : micrographies MEB en mode électrons secondaires de l'interface électrode // électrolyte avec différentes couches d'accroche.

Ainsi, la couche d'YSZ semble la plus dense. La couche d'YDC présente une microstructure proche de celle du composé LSTM50N10. Avec une résistance de polarisation de 3,10 Ω .cm², les meilleures performances ont été obtenues pour une couche d'accroche en GDC présentant une microstructure intermédiaire.

d Performance de composite

Bien que le composé LSTM50N10 ait été présenté comme un matériau conducteur mixte, sa conductivité ionique n'a pas encore été mesurée. Or, si elle n'est pas suffisamment importante, la réaction électrochimique reste localisée à proximité de l'électrolyte, ce qui limite les performances électrochimiques. Le mélange avec un matériau conducteur ionique est un bon moyen d'estimer la part de conductivité ionique du composé LSTM50N10. En effet, si le composé est suffisamment conducteur ionique pour délocaliser les réactions électrochimiques, le mélange avec un conducteur ionique ne fera que diluer les charges électroniques et rallonger les chemins de percolation, les performances ne devraient pas être améliorées. Dans le cas contraire, le mélange avec un conducteur ionique favorisera la délocalisation des réactions dans tout le volume de l'électrode diminuant ainsi la résistance de polarisation. Des cellules ont donc été réalisées avec une couche d'accroche en GDC et 3 couches de composite LSTM50N10/GDC dans des proportions massiques 60/40, 50/50 et 40/60. Les performances de ces cellules sont présentées dans le Tableau 3.

Résistance	9VS7//CDC/I STM50N10	8YSZ//GDC/Composite (LSTM50N10/GDC		
$(\Omega \text{ cm}^2)$	$(\Omega \text{ cm}^2)$ 8152//GDC/LS1WISON10		50/50	40/60
$R_{\rm HF}$ 1 <c<10 mf.cm<sup="">-2</c<10>	0,04	0,07	0,06	0,07
R _{BF} 70 <c<160 mf.cm<sup="">-2</c<160>	1,22	1,45	1,18	1,21
R _{TBF} 0,5 <c<0,8 f.cm<sup="">-2</c<0,8>	1,85	1,51	1,22	1,07
R _p	3,11	3,03	2,46	2,35

Tableau 3 : comparaison des performances électrochimiques des cellules en fonction de différentes concentration de composite LSTM50N10 / GDC.

Globalement, les performances électrochimiques des cellules s'améliorent avec l'ajout de GDC. Cependant, la diminution de la résistance de polarisation n'est pas significative pour une concentration massique de GDC inférieure à 50 % dans le composite. A partir de 50% de GDC, la percolation du réseau ionique est sans doute suffisante pour délocaliser la réaction à l'ensemble du volume de l'électrode. L'introduction du conducteur ionique joue principalement sur la contribution TBF qui serait reliée à la diffusion d'oxygène dans l'électrode. Le meilleur résultat est atteint pour la cellule présentant une proportion de 60% de GDC ; sa microstructure est présentée Figure 11. Ces résultats laissent entendre que le composé LSTM50N10 présente une conductivité ionique inférieure à celle de GDC ($\sigma_{ion}=5,44$ 10^{-2} S cm⁻¹ à 700°C [18]).



Figure 11 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de la surface de fracture de la cellule symétrique 8YSZ//GDC/composite (LSTM50N10/GDC-40/60).

Comme le montre la micrographie de la Figure 11, la microstructure du composite est bien différente de celle du composé LSTM50N10. Il semblerait en particulier, qu'il y ait moins de porosité ouverte. Deux explications peuvent être données : d'une part, les particules de GDC plus petites que celles de LSTMN50, ont obstrué la forte porosité ouverte, d'autre part, avec une granulométrie plus faible, la poudre de GDC fritte à plus basse température. A noter que la couche d'accroche déposée ne se distingue plus des couches actives en raison de la forte concentration de GDC dans le composite.

e Influence du collectage de courant

La qualité du collectage du courant est essentielle pour aboutir à des performances satisfaisantes. Lorsque la densité des points de contact est trop faible, des interférences expérimentales peuvent apparaître sur les diagrammes d'impédance. Elles sont liées à une distribution inhomogène des lignes de courant dans l'électrode ce qui conduit à une perte de volume actif (Figure 12-b). Sans modifier la distribution en fréquence, la qualité du collectage joue donc sur l'amplitude des réponses électrochimiques. Pour limiter ce phénomène, un double collectage est classiquement effectué avec une grille d'or et un feutre platine présentant un maillage plus fin (Figure 1). Cependant, il peut encore être insuffisant dans le cas de composés faiblement conducteur électronique, comme c'est le cas pour LSTM50N10. Une couche collectrice métallique est donc ajoutée pour assurer un collectage « continu » sur toute la surface de l'électrode (Figure 12-a). L'ajout de telles couches collectrices est courant lors de tests de composés conducteurs mixtes [4], [19], [20].



Figure 12 : distribution des lignes de courant dans le cas (a) d'un collectage « continu » et (b) d'un collectage « ponctuel ».

Dans cette étude, la couche collectrice ajoutée est constituée de deux couches de NiO déposées par sérigraphie et cofrittées avec l'électrode à base de LSTM50N10. L'oxyde de nickel est réduit *in situ* en nickel métallique. La Figure 13 compare les diagrammes d'impédance obtenues pour des cellules avec ou sans couche collectrice.



Figure 13 : influence du collectage sur les diagrammes d'impédance mesurés à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%). Les nombres au niveau des symboles ouverts correspondent au logarithme décimal de la fréquence.

L'ajout d'une couche collectrice en Ni permet incontestablement un meilleur collectage des électrons, les charges sont plus rapidement évacuées et ne s'accumulent plus à l'interface électrode//collectage augmentant ainsi la cinétique des réactions électrochimiques. La résistance série diminue de façon significative, passant de 2,25 à 0,17 Ω .cm². La contribution HF, relativement faible avant l'ajout de cette couche collectrice (< 0,1 Ω .cm²) n'est plus visible, la contribution BF passe de 1,21 à 0,11 Ω .cm² tandis que la contribution TBF reste inchangée.

Lors de l'introduction du mélange GDC/LSTM50N10, la température de frittage a été maintenue à 1100°C. Or comme mentionné précédemment, la microstructure du composite est bien différente de celle du composé LSTM50N10. Ainsi, la température de frittage, fixée à 1100°C pour le composé LSTM50N10, est probablement trop haute pour le composite LSTM50N10/GDC (40/60). Une nouvelle étude du frittage a donc été réalisée et a permis de diminuer encore la résistance de polarisation et d'atteindre 0,56 Ω .cm² en frittant la cellule 8YSZ//GDC/Composite(LSTM50N10/GDC-40/60)/NiO à 1000°C pendant 3h.

Bien que la couche collectrice présente une microstructure fine et suffisamment poreuse pour laisser passer les gaz (réactifs et produits), elle est très fissurée comme le montre la Figure 14. Ce problème peut être lié au frittage et à la réduction de NiO qui entraine d'important changement volumique. Elle présente une mauvaise tenue mécanique et a tendance à se décoller du reste de l'électrode et à rester fixée aux feutres de platine. Le transfert de charges est néanmoins suffisamment amélioré par son ajout pour bénéficier d'un accroissement des performances électrochimiques de la couche fonctionnelle.



Figure 14 : micrographies MEB en mode électrons secondaires de la surface de fracture d'une cellule 8YSZ//GDC/Composite (LSTM50N10/GDC-40/60)/Ni et de sa surface.

II.2 Optimisation sous air

Les performances électrochimiques ont été optimisées sous air en regardant l'influence de l'épaisseur de l'électrode et de l'ajout d'une couche d'interface de GDC. La température de frittage partiel a été maintenue à 1000°C en vue d'un cofrittage des électrodes lors de l'élaboration de cellules symétriques.

a Epaisseur optimale de LSTM50N10

Des demi-cellules dont l'épaisseur varie de 6 µm à 36 µm ont été préparées par sérigraphie de 1 à 6 couches d'encre sur l'électrolyte, puis frittées à 1000°C-3h et testées sous air à 800°C. La Figure 15 donne les résistances de polarisation et de série.



Figure 15 : influence de l'épaisseur de l'électrode sur la résistance de polarisation et la résistance série des cellules.

Sous air, les meilleurs performances sont atteintes pour 4 couches déposées soit une épaisseur d'électrode de 24 μ m. La Figure 16 donne le diagramme d'impédance correspondant. La contribution majoritaire présente une fréquence de relaxation supérieure à 10² Hz et une capacité de 30 μ F.cm⁻². Elle peut être attribuée à une résistance de transfert ionique à l'interface 8YSZ//LSTM50N10 [21].



Figure 16 : diagramme d'impédance pour une cellule 8YSZ//LSTM50N10 testée à 800°C sous air. Les nombres au niveau des symboles ouverts correspondent au logarithme décimal de la fréquence.

b Influence d'une couche d'interface

Comme sous atmosphère réductrice, une couche de GDC est ajoutée à l'interface électrode//électrolyte principalement pour améliorer les transferts de charges à ce niveau. La Figure 17 donne le diagramme d'impédance mesuré à 800°C sous air pour la cellule 8YSZ//GDC/LSTM50N10-4c. La résistance de polarisation diminue de façon spectaculaire passant de 40,5 à 1,5 Ω .cm². La contribution HF (C = 18 µF.cm⁻²) est principalement affectée par cette diminution, comme l'ont observée Baumann *et al* [21]. Le diagramme d'impédance s'est décalé vers les THF (C~6 µF.cm⁻²) ce qui pourrait traduire une modification du processus de transfert de charges à l'interface qui reste malgré tout la principale limitation.



Figure 17 : diagramme d'impédance pour une cellule 8YSZ//GDC/LSTM50N10 testée à 800°C sous air. Les nombres au niveau des symboles ouverts correspondent au logarithme décimal de la fréquence.

Avec 1,76 Ω .cm², la résistance série reste trop élevée, principalement à cause de la faible conductivité électrique du composé LSTM50N10 sous air. La résistance de polarisation (1,5 Ω .cm²) est dix fois plus élevée que ce qui est requis pour un matériau d'électrode à air. Toutefois, en s'affranchissant des problèmes de collectage, la résistance de polarisation mesurée devrait être moins importante. De même, l'utilisation d'un composite avec un conducteur ionique pourrait être bénéfique pour pallier la déficience de conductivité ionique du composé LSTM50N10. Le gain devrait d'ailleurs être encore plus important que sous atmosphère réductrice puisque le composé, stable sous air, forme peu de lacunes d'oxygène en température et doit présenter une conductivité ionique sous air plus faible que sous atmosphère réductrice.

II.3 Conclusion

Sous atmosphère réductrice, la cinétique des réactions d'électrode dans le composé LSTM50N10 est gouvernée par plusieurs processus limitant :

- les transferts des espèces O²⁻ à l'interface électrolyte/électrode correspondant aux contributions HF,
- l'adsorption dissociative de l'hydrogène à la surface de l'électrode correspondant à la contribution BF,
- les réactions d'échange d'oxygène, la diffusion de l'oxygène dans l'électrode et/ou la conversion des gaz correspondant aux contributions TBF.

L'optimisation du frittage et l'introduction d'une couche d'interface en GDC ont permis de diminuer la contribution HF. Le mélange avec GDC, conducteur ionique, a permis de pallier la déficience en conductivité ionique de LSTM50N10 et donc de diminuer la contribution TBF ; celle-ci a pu encore être atténuée en optimisant la température de frittage du composite LSTM50N10/GDC. L'évolution de la contribution BF selon les différents paramètres est plus difficile à expliquer. Toutefois il est important de noter que pour la plupart des diagrammes d'impédance, les contributions BF et TBF se superposent ce qui peut introduire des erreurs d'interprétation.

Sans couche collectrice de Ni, les résistances de polarisation et de série sont élevées ($R_s = 2,25 \ \Omega.cm^2$ et $R_p = 2,35 \ \Omega.cm^2$). Le composé LSTM50N10 ne présente pas une conductivité électronique suffisante, il peut cependant être utilisé comme couche fonctionnelle en combinaison avec une couche collectrice telle La_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃, comme l'on proposé Gross *et al.* [3]. Avec une couche collectrice de Ni, les performances sont très prometteuses, d'autant plus que les mesures ont été effectuées au bout de 90 min de test seulement, l'exsolution progressive du Ni pourrait permettre d'atteindre de meilleures performances.

Sous air, l'introduction d'une couche d'interface a permis de diminuer de façon significative la contribution HF, les performances obtenues sont prometteuses d'autant que toutes les voies d'optimisation n'ont pas été explorées.

Dans les deux atmosphères, les performances du composé LSTM50N10 semblent être limitées par sa conductivité ionique trop faible, ce qui affecte la délocalisation de la réaction d'électrode. Il serait intéressant de confirmer cette hypothèse en mesurant la conductivité ionique.

III 25LSTN50 comme matériau d'électrode de cellule symétrique

Les performances électrochimiques du composé 25LSTN50 ont été étudiées sous atmosphère réductrice et sous air en s'intéressant notamment à la température de frittage et à l'épaisseur de l'électrode. Les mesures de conductivité sous atmosphère réductrice présentées au chapitre 3, ont montré que le traitement de pré-réduction à 1050°C pendant 2h avait peu d'influence sur la conductivité, qui reste inférieure à 0,05 S.cm⁻¹ à 800°C sous Ar/H₂(5%)/H₂O(3%). L'hypothèse est que peu de Ti³⁺ est formé pendant ce traitement. Cependant, la pré-réduction pourrait avoir une influence sur la proportion de nanoparticules de Ni en surface et sur la proportion de lacunes d'oxygène. Il semblait donc important de

comparer les performances électrochimiques de demi-cellules avec ou sans traitement de préréduction. Après frittage, certaines demi-cellules ont donc été réduites à 1050°C pendant 2h sous Ar/H₂(2%).

Sous air, l'influence du traitement de pré-réduction sur les performances a également été prise en compte. En effet, lors de la mise en forme d'une cellule symétrique (même matériau pour l'anode et la cathode), les deux électrodes sont cofrittées et subissent le traitement de réduction. Il semblait donc essentiel d'étudier la ré-oxydation de l'électrode à air.

Comme présenté au chapitre 3, le composé 25LSTN50 présente une réactivité avec le composé d'électrolyte 8YSZ pendant l'étape de frittage. L'introduction d'une couche barrière s'est donc avérée indispensable. L'utilisation de GDC a cependant posé certaines difficultés. En effet, le traitement de pré-réduction à 1050°C entraîne la réduction du Ce⁴⁺ en Ce³⁺ qui s'effectue avec un important changement de volume conduisant à la délamination des couches d'électrode. Une couche d'interface en YDC, supportant mieux le traitement de pré-réduction, a donc été choisie. Le Tableau 4 donne les principaux résultats de ces travaux.

	Conditions	Atmosphère	R _s	R _p	R _{totale}
Arcmiecture de cenule	cellules	de test	Ω.cm²		
YSZ//YDC/25LSTN50-4c	non réduite		21,9	10,4	32,3
frittée 1300°C/3h	réduite 1050°C/2h	Ar/H ₂ (2%)/	3,7	5,8	9,5
YSZ//YDC/25LSTN50-4c/Ni frittée 1300°C/3h	non réduite	H ₂ O(3%)	0,6	1,73	2,33
	réduite 1050°C/2h		0,1	1,5	1,6
		$H_2/H_2O(3\%)$	0,3	0,52	0,82
YSZ//YDC/25LSTN50-3c frittée 1300°C/3h	non réduite		1,7	1,1	2,8
	réduite 1050°C/2h	Air	4,4	3,1	7,5
	réduite 1050°C/2h et réoxydée à 800°C/72h		2,7	1	3,8

Tableau 4 : performances électrochimiques d'électrodes à base de 25LSTN50

La Figure 18 présente les diagrammes d'impédance de la demi-cellule 8YSZ/YDC/25LSTN50-4c/Ni testée à $800^{\circ}C$ sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ et de la demi-cellule 8YSZ/YDC/25LSTN50-3c testée à $800^{\circ}C$ sous air.



Figure 18 : diagramme d'impédance de cellule à base de 25LSTN50 testées sous air et sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) à 800°C. Les nombres au niveau des symboles ouverts correspondent au logarithme décimal de la fréquence.

Sous atmosphère réductrice, le traitement de pré-réduction à 1050° C permet de diviser par deux la résistance de polarisation et par cinq la résistance série. Il agit principalement sur la contribution BF (C = 350mF.cm⁻²) qui reste malgré tout majoritaire, comme le montre la Figure 18. Fu *et al.* ont attribué cet arc à l'adsorption dissociative de l'hydrogène à la surface de l'électrode [6]. Cette étape est probablement favorisée par la formation de nanoparticules de Ni à la surface de l'électrode.

L'effet du traitement de réduction est toutefois moins marqué lorsque la couche collectrice de Ni est ajoutée. Ainsi, la demi-cellule 8YSZ//YDC/25LSTN50-4c/Ni non pré-réduite présente une résistance de polarisation de 1,7 Ω .cm² contre 1,5 Ω .cm² pour la cellule pré-réduite à 1050°C.

En se plaçant dans une atmosphère moins diluée (sous $H_2/H_2O(3\%)$), la résistance de polarisation est divisée par un facteur trois, permettant d'atteindre 0,52 Ω .cm². Ce comportement est lié principalement à la diminution de la contribution BF (350 < C < 530 mF.cm⁻²) attribuée à l'adsorption dissociative de l'hydrogène [6].

Sous air, la cellule non réduite présente deux contributions, une à très haute fréquence (C= $3 \ \mu\text{F.cm}^{-2}$) et une à basse fréquence (C = $300 \ \text{mF.cm}^{-2}$). La cellule pré-réduite présente des performances nettement dégradées comparée à la cellule non réduite. Ce comportement est lié à la diminution de la conductivité du composé 25LSTN50 due à la réduction du Ni³⁺ en Ni²⁺. Cependant, les performances évoluent au cours du test à mesure que la demi-cellule se ré-oxyde. Un traitement de réoxydation de 72h à 800°C permet de retrouver la valeur de résistance de polarisation initiale tandis que la résistance série, avec 2,7 Ω .cm², reste 1,6 fois

supérieure. Une réoxydation plus longue pourrait cependant permettre de regagner en conductivité électronique et de diminuer encore cette résistance série. Il serait toutefois intéressant d'étudier comment le matériau se comporte lors de cycle redox, et notamment de vérifier si le Ni³⁺ qui est réduit lors du traitement de pré-réduction, peut de nouveau être stabilisé dans la structure. La proportion de Ni³⁺ conditionne en effet les propriétés de conduction sous air.

Pour le composé 25LSTN50, le bénéfice du traitement de pré-réduction sous atmosphère réductrice est finalement faible, une réduction *in situ* pourrait donc être envisagée pour faciliter la mise en forme de cellules symétriques. La réduction de l'électrode à air serait ainsi évitée, ce qui permettrait de conserver le niveau de conductivité sous air. Il serait intéressant de suivre les performances de l'électrode non réduite 8YSZ//YDC/25LSTN50/Ni à 800°C sous H₂/H₂O(3%) pour vérifier si l'exsolution du Ni permet effectivement une amélioration progressive des performances via la diminution de la contribution BF.

IV LSTN25 et LSTN10 comme matériaux d'électrode à hydrogène

Suite à l'étude des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ réalisée dans le chapitre 3, les composés LSTN25 et LSTN10 ont été sélectionnés comme matériaux d'électrode à hydrogène au vu de leur bon niveau de conductivité sous atmosphère réductrice après des pré-réductions à haute température. Leurs performances électrochimiques ont donc été étudiées sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$, elles sont données dans le Tableau 5 après optimisation de la température de frittage et l'introduction d'une couche d'accroche permettant d'améliorer l'interface et de limiter la réactivité avec 8YSZ.

Atmosphère	Angleite sturge de sellude	Conditions	R _s	R _p	R _{totale}	
de test	Architecture de cenule	cellules		Ω,cm ²		
Ar/H ₂ (2%)/ H ₂ O(3%)	YSZ//YDC/LSTN10-3c	frittée 1200°C/3h réduite 1300°C/2h	3,4	4,75	8,15	
	YSZ//YDC/LSTN10-3c/Ni		0,9	6,4	7,3	
	YSZ//YDC/LSTN25-3c	frittée 1350°C/3h réduite 1200°C/2h	4,4	6,4	10,8	
	YSZ//YDC/LSTN25-3c/Ni		0,35	9,5	9,85	

Tableau 5 : performances sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) à 800°C de cellules à base de LSTN10 et LSTN25

Les résistances de polarisation et de série obtenues pour les électrodes à base de LSTN10 et LSTN25 sont élevées et, contrairement aux composés précédents, l'ajout d'une couche collectrice de Ni n'arrange rien. Bien qu'elle entraîne une diminution importante de la résistance série, elle ajoute une contribution à la résistance de polarisation. En fait, comme le montre la Figure 19, après un frittage et une réduction à haute température, cette couche collectrice n'est pas optimale. Les particules de Ni ont coalescé et l'adhésion à la couche fonctionnelle de LSTN10 est mauvaise.



Figure 19 : Micrographie MEB en mode électrons secondaires de la surface de fracture d'une cellule 8YSZ//YDC/LSTN10/Ni.

Dans ces électrodes, les contributions TBF sont majoritaires. Elles sont liées à des processus d'échange surfacique ou de diffusion des gaz. Leur importance suggère que la porosité et/ou la surface active des électrodes n'est pas suffisante et limite ces étapes. Le frittage partiel suivi d'un traitement de réduction à haute température n'est pas favorable pour obtenir une microstructure adéquate.

Pour pallier ce problème, une nouvelle encre pour le composé LSTN25 a donc été préparée à partir d'une poudre calcinée à plus basse température, 1000°C-3h, présentant une surface spécifique de 7,9 m².g⁻¹. Cette poudre, plus réactive, permet d'effectuer le frittage partiel dès 1200°C contre 1350°C pour la poudre calcinée à 1300°C. Pour ces cellules préparées à partir de la nouvelle encre, l'influence du traitement de pré-réduction sur les composés a été étudiée de même que l'ajout d'une couche collectrice de Ni et l'effet de la dilution des gaz réactifs. Les résultats sont donnés dans le Tableau 6. Pour éviter une trop grande coalescence des particules, l'oxyde de nickel a été déposé par sérigraphie une fois les couches YDC/LSTN25 frittées.

Atmosphère de test	Architecture de cellule	Conditions	Rs	Rp	Rtotale
		cellules	Ω,cm ²		
Ar/H ₂ (2%) /H ₂ O(3%)	YSZ//YDC/LSTN25-3c	frittée 1200°C/3h	18,9	8,9	27,8
	YSZ//YDC/LSTN25-3c	frittée 1200°C/3h	1,5	4,5	6
	YSZ//YDC/LSTN25-3c/Ni	réduite 1200°C/2h	0,3	1,25	1,55
H ₂ /H ₂ O(3%)	YSZ//YDC/LSTN25-3c	frittée 1200°C/3h	3,2	1,3	4,5
	YSZ//YDC/LSTN25-3c/Ni	réduite 1200°C/2h	0,13	0,56	0,69

Tableau 6 : performances de cellules à base de LSTN25 réalisé à partir de poudre calcinée à 1000°C-3h

L'utilisation d'une poudre plus réactive améliore significativement les performances électrochimiques. Ainsi, la résistance série de la cellule YSZ//YDC/LSTN25-3c, préparée à partir de la nouvelle encre, diminue de 65% et sa résistance de polarisation de 35%. Ce résultat montre qu'il est important de travailler sur la synthèse pour partir de poudres plus adaptées à la mise en forme de cellules. Ce premier essai étant concluant, il conviendrait de mieux caractériser les poudres calcinées à basse température. Le composé LSTN10, plus conducteur que le composé LSTN25 après la pré-réduction à haute température, pourrait encore conduire à de meilleurs résultats en partant de poudres synthétisées à basse température.

Comparée à une cellule non réduite, la résistance de polarisation est divisée par deux et la résistance série par douze. Ce résultat est en accord avec le gain de conductivité électrique lié à la formation de Ti³⁺ lors du traitement de pré-réduction à haute température. Le traitement de pré-réduction conduit à une diminution importante de la contribution BF tandis que la contribution TBF reste pratiquement inchangée. Comme précédemment, si l'arc BF est bien lié au processus d'adsorption dissociative de l'hydrogène à la surface de l'électrode, la formation de nanoparticules en surface des grains explique sa diminution après la pré-réduction. Comme pour le composé 25LSTN50, le passage sous H₂/H₂O(3%) permet de diminuer la résistance de polarisation et d'atteindre 0,56 Ω .cm². Cette valeur reste supérieure à celle des cermets classiques Ni/YSZ (Rp < 0,3 Ω .cm² à 800°C) ou d'une électrode composite YST/YSZ imprégnée par 5% vol. de Ni (Rp = 0,21 Ω .cm² à 800°C). Cependant, alors que les cermets classiques souffrent lors de cycle redox, ici, un traitement thermique effectué à 1100°C pendant 3h sous air, simulant le traitement de frittage d'une électrode à air, affecte peu les performances, comme le montre la Figure 20.



Figure 20 : influence d'une réoxydation sur les diagrammes d'impédance d'une cellule 8YSZ//YDC/LSTN25-3c/Ni testée à 800°C sous H₂/H₂O(3%). Les nombres au niveau des symboles ouverts correspondent au logarithme décimal de la fréquence.

Ainsi, même si une augmentation de la résistance série est observée due à la réoxydation de LSTN25 et à une possible délamination de la couche collectrice de Ni, la résistance de polarisation reste inférieure à $0,5 \ \Omega.cm^2$ à $800^{\circ}C$. Ce résultat est très encourageant pour la future préparation et l'étude de cellules complètes comportant une électrode à hydrogène à base de LSTN10 ou LSTN25.

V Bilan comparatif et conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer la potentialité des composés LSTM50N10 et 25LSTN50 comme électrode de cellule symétrique et celle de LSTN10 et LSTN25 comme électrode à hydrogène. Dans ce but, des demi-cellules ont été mises en forme par sérigraphie, puis testées par spectroscopie d'impédance complexe à 800°C sous atmosphère réductrice et sous air. En plus des propriétés intrinsèques des matériaux (conductivité électronique, conductivité électro-catalytique,...), les performances électrode (porosité, taille de grains, surface spécifique...), son épaisseur, la qualité de l'interface avec l'électrolyte et le collectage du courant. Un travail d'optimisation a donc été réalisé pour diminuer au maximum l'impact de ces différents paramètres. Il a conduit à l'introduction d'une couche d'interface en GDC ou YDC pour favoriser le transfert de charges et de couches collectrices en Ni pour améliorer le collectage. Cette dernière a été choisie pour sa facilité de mise en œuvre et son niveau de conductivité électronique élevé, toutefois ce n'est pas une solution technologiquement viable au vu des problèmes du Ni en fonctionnement évoqués au chapitre

1 (coalescence des grains, cokage en fonctionnement sous hydrocarbure, variation volumique trop importante lors de cycles redox). Les composés présentant un niveau de conductivité électronique trop faible pour être appliqués tels quels, devront être utilisés comme couche fonctionnelle en combinaison avec un oxyde conducteur tel $La_{0,2}Sr_{0,7}TiO_3$ ou $Y_{0,08}Sr_{0,92}TiO_3$ sous atmosphère réductrice [8], ou en combinaison avec des cobaltites substituées de structure pérovskite ou des nickelates de structure Ruddlesden-Popper sous air [22].

Dans le cas du composé LSTM50N10, l'approche composite avec GDC permet d'améliorer les performances, ce qui pourrait indiquer que LSTM50N10 comporte une conductivité ionique trop faible pour permettre la délocalisation des réactions à tout le volume de l'électrode.

L'influence du traitement de pré-réduction sur les performances électrochimiques sous atmosphère réductrice des composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ a été étudiée. Dans tous les cas, la pré-réduction permet de diminuer la résistance série et la résistance de polarisation notamment en jouant sur la contribution Basse Fréquence associée au processus d'adsorption dissociative de l'hydrogène à la surface de l'électrode. Ce comportement peut être lié à l'augmentation de la conductivité électronique après la réduction à haute température mais également à l'exsolution des nanoparticules de Ni. Il serait toutefois intéressant de découpler les deux effets en comparant l'activité catalytique de ces matériaux à exsolution avec ou sans préréduction. En effet, la spectroscopie d'impédance complexe n'est pas la méthode la plus appropriée pour conclure sur le gain apporté par l'exsolution du Ni puisque plusieurs effets se superposent et qu'il est bien difficile d'associer clairement un processus avec une contribution.

La pré-réduction semble avoir moins d'effets sur le composé 25LSTN50, probablement car elle modifie peu le niveau de conductivité sous atmosphère réductrice pour ce composé. Pour faciliter la mise en forme de cellules symétriques et notamment éviter la réduction de l'électrode à air, l'exsolution du Ni pourrait être obtenue par une réduction *in situ*.

Pour les composés LSTN25 et LSTN10, le traitement de pré-réduction améliore très nettement les performances, mais ajoute une étape à la mise en forme. Les deux traitements à haute température (frittage et pré-réduction) sont néfastes pour la microstructure de l'électrode. Trop peu poreuse, celle-ci limite la diffusion des gaz ou les processus surfaciques. L'utilisation d'une poudre calcinée à plus basse température, plus réactive, permet de fritter à une température de 150°C inférieure, ce qui diminue la contribution à Très Basse Fréquence et permet d'atteindre des résultats très prometteurs. Ces résultats soulignent l'importance du

travail de synthèse et notamment l'utilisation de poudres calcinées à basse température dont la microstructure est plus favorable à la mise en forme de cellules.

Le tableau 7 rassemble les résistances de polarisation obtenues pour les électrodes à base de LSTM50N10, 25LSTN50 et LSTN25 après optimisation et les compare aux performances d'électrodes de la littérature.

Electrode	Atmosphère de test	R_p (O cm ²)	ref	
8YSZ//GDC/Composite(LSTM50N10/GDC)/Ni	$Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$	0,56		
8YSZ//GDC/LSTM50N10	air	1,5		
2VSZ//VDC/251 STN50/N;	Ar/H ₂ (2%)/H ₂ O(3%)	1,5	Catta	
8152//1DC/25L51N50/N	$H_2/H_2O(3\%)$	0,52	<u>étude</u>	
8YSZ//YDC/25LSTN50	air	1,1	etude	
2VS7//VDC/LSTN25/N;	$Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$	1,25		
81 <i>52//</i> 1 <i>D</i> C/ <i>L</i> 51112 <i>3</i> /111	$H_2/H_2O(3\%)$	0,56		
8YSZ//GDC/LSCMNi/Ni	$Ar/H_2(5\%)/H_2O(3\%)$	1	[22]	
8YSZ//GDC/LSCMNi	air	1,6	[23]	
VS7//Composite(LSCM/VS7)/Dt*	Ar/H ₂ (5%)/H ₂ O(3%)	0,59	[24]	
152//Composite(LSCW/152)/Ft	air	0,27	[24]	
VS7//Composite(ISTM4646/VS7)/Au	$H_2/H_2O(3\%)$	0,44	[6]	
1 SZ//Composite(LS1 M4040/1 SZ)/Au	$Ar/H_2(20\%)/H_2O(3\%)$	1,42		
8YSZ//Composite(Sr _{0.94} Ti _{0.9} Nb _{0.1} O ₃ /YSZ)/Pt*	$H_2/H_2O(3\%)$	16,9	[7]	
8YSZ//Cermet(Ni/YSZ)	$H_2/H_2O(3\%)$	0,11	[9]	
8YSZ//Composite(LSM/YSZ)	air	0,44	[13]	

 Tableau 7 : résistances de polarisation à 800°C des électrodes à base de LSTM50N10, 25LSTN50 et

 LSTN25 optimisées et d'électrodes proposées dans la littérature.

* Mesurée à 850°C

Les composés 25LSTN50 et LSTM50N10 permettent d'obtenir des performances sous air et sous atmosphère réductrice de même ordre de grandeur que celles des composés de la littérature proposés comme électrodes de cellules symétriques. Les résistances de polarisation restent toutefois supérieures d'un ordre de grandeur à celles des électrodes usuelles Ni/YSZ sous atmosphère réductrice et LSM/YSZ sous air. En fait, le développement de matériaux d'électrode fonctionnant à la fois côté air et côté hydrogène apporte de nombreuses contraintes qui aboutissent à un compromis en termes de performances. L'intérêt des cellules symétriques serait de présenter une meilleure stabilité redox et de permettre un fonctionnement réversible. L'étude de la stabilité redox des composés 25LSTN50 et LSTM50N10 doit encore être effectuée pour valider ce point. La nécessité d'utiliser des couches collectrices pour atteindre de bonnes performances électrochimiques pose cependant problème car celles-ci devront être tout aussi stables vis-à-vis des cycles redox [22].

Le composé LSTN25 proposé comme électrode à hydrogène permet d'obtenir une résistance de polarisation prometteuse. Elle reste supérieure à celle d'un cermet classique,

cependant les performances sont conservées après une ré-oxydation sévère à 1100°C sous air, ce qui laisse présager une meilleure stabilité redox des composés LSTN comparée aux cermets classiques. L'étude de la stabilité redox des composés LSTN25 et LSTN10 doit encore être approfondie.

VI Références bibliographiques

- M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet C. Déportes, *Electrochimie des Solides*, EDP Science, Ed.: Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- [2] A. Atkinson *et al.*, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells," *Nat Mater*, vol. 3, pp. 17-27, 2004.
- [3] M. D. Gross, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, "A Strategy for Achieving High Performance with SOFC Ceramic Anodes," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, pp. B65--B69, 2007.
- [4] N. Caillol, "Elaboration, caractérisation et modélisation de cathode sérigraphiée, La0,8Sr0,2MnO3 pour pile à combustible SOFC," Saint-Etienne, Thèse de doctorat 2006.
- [5] F. Tietz, "Thermal Expansion of SOFC Materials," *Ionics*, vol. 5, pp. 129-139, 1999.
- [6] Q. X. Fu, F. Tietz, et D. Stover, "La0.4Sr0.6Ti1-xMnxO3 delta Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," J. Electrochem. Soc., vol. 153, pp. D74--D83, 2006.
- [7] P. Blennow, K. K. Hansen, L. R. Wallenberg, et M. Mogensen, "Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped SrTiO₃," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 63-70, 2009.
- [8] C. Périllat-Merceroz, "Titanates de structure pérovskite et dérivées: Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d'anode SOFC," Lille, Thèse de doctorat 2009.
- [9] S. Primdahl et M. Mogensen, "Mixed conductor anodes: Ni as electrocatalyst for hydrogen conversion," *Solid State Ionics*, vol. 152-153, pp. 597-608, 2002.
- [10] M. Shiono *et al.*, "Effect of CeO₂ interlayer on ZrO₂ electrolyte/La(Sr)CoO₃ cathode for low-temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, vol. 170, pp. 1-7, 2004.
- [11] M. Yang *et al.*, "Effects of GDC interlayer on performance of low-temperature SOFCs," *Journal of Power Sources*, vol. 175, pp. 345-352, 2008.
- [12] T. Tsai et S. A Barnett, "Increased solid-oxide fuel cell power density using interfacial ceria layers," *Solid State Ionics*, vol. 98, pp. 191-196, 1997.
- [13] Y. Gong *et al.*, "Low temperature deposited (Ce,Gd)O₂ interlayer for La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathode based solid oxide fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 2768-2772, 2011.
- [14] T. Horita *et al.*, "Oxygen Surface Exchange of Y_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-x} under Reducing Atmosphere," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 1, pp. 4-6, 1998.
- [15] T. Tsai et S. A. Barnett, "Effect of Mixed-Conducting Interfacial Layers on Solid Oxide Fuel Cell Anode Performance," J. Electrochem. Soc., vol. 145, pp. 1696-1701, 1998.
- [16] S. Roudeau, "Nouveaux matériaux d'anodes pour pile à combustible SOFC fonctionnant à 700°C," Bordeaux, Thèse de doctorat 2008.

- [17] T. W. Eom *et al.*, "Effect of interlayer on structure and performance of anode-supported SOFC single cells," *Ultramicroscopy*, vol. 108, pp. 1283-1287, 2008.
- [18] B.C.H. Steele, "Apraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C," *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 95-110, 2000.
- [19] J.-P. Wurth, R. Gschwend, M. Gödickemeier, L.J. Gauckler, K. Sasaki, "Microstructureproperty relations of SOFC cathodes and current collectors," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 530-543, 1996.
- [20] S.P Jiang, J.G Love, et L Apateanu, "Effect of contact between electrode and current collector on the performance of solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 160, pp. 15-26, 2003.
- [21] F. S. Baumann, J. Fleig, H.-U. Habermeier, et J. Maier, "Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)O₃ model electrodes," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 1071-1081, 2006.
- [22] E. Tsipis et V. Kharton, "Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 1007-1040, 2011.
- [24] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero López, et P. Núñez, "On the simultaneous use of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 278-284, 2006.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur le développement de nouveaux matériaux d'électrode de SOEC et SOFC s'appuyant sur deux concepts originaux proposés récemment : les cellules symétriques et l'exsolution. L'objectif était de développer des matériaux répondant à la fois aux spécifications de l'électrode à air et à celles de l'électrode à hydrogène, c'est-à-dire être stable sous atmosphère oxydante, réductrice et humide, soit sous un large domaine de pressions partielles d'oxygène ; présenter des conductivités électroniques et ioniques suffisantes sous les deux atmosphères ; présenter une bonne activité électro-catalytique pour chacune des deux demi-réactions électrochimiques associées au fonctionnement des cellules électrochimiques (pile ou électrolyseur). L'exsolution devait permettre d'augmenter l'activité catalytique coté électrode à hydrogène.

Les titanates de strontium substitués au lanthane, (La,Sr)TiO₃, déjà largement étudiés comme matériaux d'électrode à hydrogène, ont constitué le point de départ de ces travaux. Afin d'adapter les propriétés de ces composés pour répondre au cahier des charges d'une électrode de cellule symétrique à exsolution, une part du titane a été substitué par du nickel et du manganèse. Deux familles de composés ont été synthétisées par voie sol-gel : (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ et (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃. Les compositions ont été fixées de façon à stabiliser une valence mixte Ni²⁺/Ni³⁺ ou Mn³⁺/Mn⁴⁺ et ainsi favoriser la conductivité sous air. La faible stabilité thermodynamique de LaNiO₃ n'a cependant pas permis d'aller au-delà de 25% de Ni³⁺ stabilisé dans la pérovskite. Quatre familles de composés ont été obtenues pures au sens des RX après calcination à 1300°C-12h :

- La_{2x}Sr_{1-2x}Ti_{1-x}Ni_xO₃ (0,1<x<0,5) appelé LSTN et comportant 100% de nickel divalent ;</p>
- La_{7x/4}Sr_{1-7x/4}Ti_{1-x}Ni_xO₃ (0,3<x<0,5) appelé 25LSTN et comportant 25% de nickel trivalent;
- > $La_{0,2+2/3x}Sr_{0,8-2/3x}Ti_{0,9-x}Mn_xNi_{0,1}O_3$ (0,4 < x < 0,55) appelée LSTMN10 ;
- ► $La_{0,1+2/3x}Sr_{0,9-2/3x}Ti_{0,95-x}Mn_xNi_{0,05}O_3$ (0,4 < x < 0,55) appelée LSTMN5.

Après une caractérisation structurale et microstructurale, ces composés ont été évalués comme électrode à air et électrode à hydrogène :

→ Leur <u>stabilité chimique et structurale</u> a été étudiée en analysant les poudres par DRX après des traitements de 48h à 800°C sous air, $Ar/H_2(2\%)$, $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ et $Ar/H_2(2\%)/H_2O(20\%)$. Les composés LSTN et 25LSTN sont stables après ces différents tests.

Seuls les composés les plus riches en Ni présentent une évolution structurale après le traitement le plus réducteur. L'exsolution du Ni a été observée par Microscopie électronique à transmission (MET). Tous ces composés présentent des nanoparticules de Ni (< 50 nm) après une réduction *in situ*, mais l'exsolution semble limitée d'un point de vue cinétique. Pour favoriser la réduction du nickel, des pré-réductions à des températures supérieures à 1000°C ont été réalisées. La formation d'un plus grand nombre de lacunes d'oxygène et la réduction d'une part du Ti⁴⁺ entraîne alors une plus grande expansion de la maille qui reste toutefois compatible avec une intégration en cellule.

Les composés LSTMN10 et LSTMN5 conservent leur structure pérovskite après les différents tests de stabilité. L'exsolution du Ni est observée pour tous ces composés après les traitements sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ et $Ar/H_2(2\%)$. Toutefois, ce dernier entraîne un début de décomposition avec la démixtion en deux phases de structure pérovskite et une expansion volumique supérieure à 1,5%. L'utilisation des composés LSTMN5 et LSTMN10 devra donc être limitée à un fonctionnement normal d'anode SOFC, avec une proportion d'eau suffisante pour ne pas se trouver en milieu trop réducteur.

→ Leur <u>réactivité avec le composé d'électrolyte 8YSZ</u> a été évaluée après un frittage de 3h à 1300°C, une réduction *in situ* (48h à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%)) et éventuellement une pré-réduction à haute température. Pour la plupart des composés LSTN (x=0,25 et x ≥ 0,4) et 25LSTN (x≥0,4), ces tests ont mis en évidence la formation d'une phase pyrochlore La₂Zr₂O₇, connue pour être isolante et néfaste aux propriétés électrochimiques. L'utilisation d'une couche barrière est donc nécessaire pour limiter les pertes résistives. Pour les composés LSTMN5 et LSTMN10 aucune réactivité n'a été observée. Si les composés LSTN et 25LSTN sont compatibles d'un point de vue thermomécanique avec le composé d'électrolyte 8YSZ, certains composés LSTMN5 et LSTMN10 présentent des coefficients de dilatation thermique bien supérieurs à celui de 8YSZ ce qui pourrait poser problème lors de la mise en forme des cellules.

→ Leurs <u>propriétés de conduction</u> ont été caractérisées sous air et sous atmosphère réductrice. Sous air, leur comportement est celui de semi-conducteurs de type *p*. Le nombre de porteurs de charges est contrôlé par la proportion de Ni et le ratio Ni²⁺/Ni³⁺ pour les composés LSTN et 25LSTN et par la proportion de Mn et le ratio Mn³⁺/Mn⁴⁺ pour les composés LSTMN5 et LSTMN10. Sous atmosphère réductrice, la réduction du Ni³⁺ et respectivement celle du Mn⁴⁺ entraînent une diminution du niveau de conductivité. Cependant, alors que la conductivité des LSTN (x ≥ 0,25) et 25LSTN devient majoritairement

ionique et passe en dessous de 10^{-1} S.cm⁻¹ à 800°C, celle des composés LSTMN5 et LSTMN10 conserve un niveau supérieur grâce à une contribution électronique liée à la valence mixte Mn²⁺/Mn³⁺. Sous atmosphère réductrice, seul le composé LSTN10, le moins substitué en Ni, présente une contribution de type *n* non négligeable liée au Ti et à la présence de défauts Ti'_{Ti} . Le traitement de pré-réduction permet d'accroître le nombre de ces défauts et augmente significativement la conductivité des composés LSTN sous atmosphère réductrice. Les composés les plus riches en Ti, LSTN10 et LSTN25 deviennent métalliques.

Avec respectivement 15,8 et 9,1 S.cm⁻¹ sous air et 2 et 1,4 S.cm⁻¹ sous atmosphère réductrice à 800°C, les composés LSTM55N10 et LSTM50N10 présentent les meilleurs niveaux de conductivité parmi les composés LSTMN5 et LSTMN10. Leur stabilité à long terme a été validée en fonctionnement normal d'anode SOFC. Ils sont de bons candidats d'électrodes de cellules symétriques.

Parmi les composés LSTN et 25LSTN, seul le composé 25LSTN50 présente, avec 5,3 S.cm⁻¹ à 800°C, une conductivité suffisante sous air pour une électrode à air. Bien que sa conductivité sous atmosphère réductrice soit relativement faible ($\sim 10^{-2}$ S.cm⁻¹) et ce même après une pré-réduction à 1050°C, ce composé reste compatible avec une application comme couche fonctionnelle d'électrode à hydrogène.

Les composés LSTN10 et LSTN25, pré-réduits respectivement à 1300°C et 1200°C, atteignent des conductivités de 17,8 S.cm⁻¹ (pour LSTN10) et 2,3 S.cm⁻¹ (pour LSTN25) à 800°C sous Ar/H₂(5%)/H₂O(3%). Par ailleurs, ces composés pré-réduits conservent leur haute conductivité après un cycle redox et leurs niveaux de conductivité restent stables à 800°C pendant plusieurs centaines d'heures. Ils sont donc de bons candidats d'électrode à hydrogène.

→ Les performances électrochimiques des composés LSTM50N10 et 25LSTN50 comme électrode de cellules symétriques et celles de LSTN10 et LSTN25 comme électrode à hydrogène ont été évaluées. Des demi-cellules ont été mises en forme par sérigraphie, puis testées par spectroscopie d'impédance complexe à 800°C sous atmosphère réductrice et sous air. Un travail d'optimisation a conduit à l'introduction d'une couche d'interface en GDC ou YDC pour favoriser le transfert de charges et empêcher la formation de phase résistive La₂Zr₂O₇ et de couche collectrice en Ni pour améliorer le collectage. Dans le cas du composé LSTM50N10, le manque de conductivité ionique a été compensé en réalisant un composite avec GDC. Le travail d'optimisation a par ailleurs souligné l'intérêt de retravailler la synthèse et de mieux caractériser les poudres calcinées à basse température dont la microstructure est plus favorable à la mise en forme des cellules et aux performances électrochimiques.

Les composés 25LSTN50 et LSTM50N10 permettent d'obtenir des résistances de polarisation sous air et sous atmosphère réductrice de même ordre de grandeur que celles des composés de la littérature proposés comme électrodes de cellule symétrique. Elles restent supérieures d'un ordre de grandeur à celles des électrodes usuelles Ni/YSZ sous atmosphère réductrice et LSM/YSZ sous air Elles pourraient encore être améliorées en jouant sur la microstructure et notamment en introduisant plus de porosité dans les couches d'électrode de façon à diminuer la contribution TBF.

Concernant les composés pré-réduits, LSTN25 permet d'atteindre une résistance de polarisation prometteuse avec 0,56 Ω .cm² sous H₂/H₂O(3%) à 800°C. Bien que cette résistance soit supérieure à celle d'un cermet classique, une réoxydation sévère affecte peu les performances électrochimiques ce qui suggère que ce composé présente une très bonne stabilité redox.

Dans l'ensemble, ces travaux soulignent la difficulté pour un seul matériau de répondre aux spécifications de l'électrode à air et de l'électrode à hydrogène. Les performances résultent nécessairement d'un compromis entre les deux. Les conductivités électroniques et ioniques sont ainsi trop faibles pour une application directe de ces matériaux comme électrode de cellules symétriques et nécessitent l'ajout de couches supplémentaires qui font perdre une partie des bénéfices attendus pour cette configuration.

Concernant les électrodes à hydrogène à base de LSTN25 et LSTN10, les performances sont prometteuses et il est important de mieux caractériser le comportement redox pour confirmer les premiers résultats obtenus. Cette étude pourra être menée à différents niveaux : sur poudre pour suivre l'évolution structurale par DRX en température sous atmosphère contrôlée, sur des échantillons denses pour mesurer la conductivité totale après plusieurs cycles redox, sur des demi-cellules pour suivre les performances électrochimiques d'électrodes poreuses par spectroscopie d'impédance complexe après plusieurs cycles redox.

D'un point de vue plus fondamental, l'exsolution du Ni est un concept attrayant pour le développement de nouveaux matériaux d'électrode à hydrogène. Ces travaux de thèse confirment l'intérêt d'approfondir l'étude des mécanismes permettant la formation de ces nanoparticules en surface des grains d'oxyde. Ainsi, une meilleure caractérisation des composés réduits est essentielle pour déterminer comment les traitements de réduction (pré-

Conclusion générale

réduction ou réduction *in situ*) et la microstructure de la poudre influencent les paramètres tels que la taille des nanoparticules de Ni, la proportion de Ni métal, et la proportion de Ti³⁺, facteurs déterminants pour les performances électrochimiques des composés. Bien que plusieurs méthodes aient été envisagées et testées (ré-oxydation suivie par thermogravimétrie, mesures magnétiques, mesures de spectroscopie électronique de surface (XPS), mesures d'absorption X (XANES)), aucune n'a pour le moment abouti à des résultats probants. Il serait toutefois intéressant de pousser plus loin les tests réalisés et de rechercher de nouvelles méthodes de caractérisation. Les résultats obtenus pourraient être corrélés aux performances électrochimiques de demi-cellules et à des tests catalytiques. Cela permettrait d'optimiser la composition, le traitement de réduction, et l'élaboration des cellules pour favoriser l'exsolution des nanoparticules de Ni et ainsi de mettre en valeur les bénéfices associés à cette microstructure particulière.

Annexes

Annex	te 1 Electrolyseur haute température	iii
1	Processus thermodynamiques et électrochimiques	iii
	a Performances idéales	iii
	b Polarisation et performances réelles	iv
	c Caractérisations des performances d'une cellule électrochimique	vii
	d Trois modes de fonctionnement	ix
2	Du rendement de la cellule d'électrolyse au système	xi
	a Rendement d'une SOEC	xi
	b Compromis entre rendement et taux de production d'hydrogène	xii
	c Rendement d'un système EHT	xiii
Annex	xe 2 Notations	xiv
1	Notation de Kröger-Vink	xiv
2	Notation de Glazer	XV
Annex	ce 3 Résultats des affinements de structure	vvi
1	Méthode de l'affinement	xvi
2	Composés (La,Sr)(Ti,Ni)O ₃	xviii
-	a Résultats des affinements de structure après synthèse par voie citrate-nitra	te et
	calcination à 1300°C pendant 12h.	xviii
	b Angles B-O-B et distance B-B	xxi
2	Composés (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O ₃	.xxii
	a Résultats des affinements de structure après synthèse par voie NPG et calcina	ition
	12h à 1300°C.	.xxii
	b Résultats des affinements de structure après synthèse par voie citrate-nitra	te et
	calcination 12h à 1300°C.	xxiii
	c Résultats des affinements de structure après traitement de 500h à 800°C	sous
	$Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$. xxv
Référe	ences bibliographiques	. xxv

Annexes
Annexe 1 Electrolyseur haute température

1 Processus thermodynamiques et électrochimiques

a Performances idéales

La réaction bilan pour l'électrolyse de l'eau est :

$$(1) \quad H_2 O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$$

Elle est caractérisée par une variation d'enthalpie libre positive $\Delta G_r > 0$ qui traduit le caractère non spontané de la dissociation de l'eau. L'électrolyse est une réaction endothermique qui nécessite un apport d'énergie pour se maintenir en régime permanent. Cette énergie correspond à la variation d'enthalpie de la réaction ($\Delta H_r > 0$) qui peut s'écrire :

(2)
$$\Delta H_r = \Delta G_r + T \Delta S_r$$

Où *T* est la température absolue, ΔS_r la variation d'entropie de la réaction et ΔG_r la variation d'enthalpie libre de Gibbs de la réaction.

Dans le cas de réactions d'oxydo-réduction, il est d'usage de relier la variation d'enthalpie libre à la différence de potentiel ΔE_{eq} entre les deux électrodes sièges des demi-réactions d'oxydation et de réduction. La relation (3) traduit ainsi l'équilibre électrochimique :

$$(3) \quad \Delta G_r + nF \Delta E_{eq} = 0$$

Où *n* est le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (ici, n=2) et *F* est la quantité électrique associée à une mole d'électrons (*F* = 96500 C/mol = 1 faraday).

 ΔE_{eq} est la différence entre les potentiels d'électrodes à l'équilibre et est définie en utilisant la loi de Nernst par la relation suivante :

(4)
$$\Delta E_{eq} = \Delta E_{eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P(H_2) \times P(O_2)^{\frac{1}{2}}}{P(H_2O)}$$

Ce « potentiel de Nernst » est appelé force électromotrice de la pile à l'équilibre, potentiel d'équilibre de la cellule, ou encore potentiel en circuit ouvert ou OCV (Open Circuit Voltage, en langue anglaise) et est assimilé à la tension aux bornes de la cellule lorsqu'aucun courant ne la traverse pour une température et des pressions partielles données. Il peut également être calculé à partir des grandeurs thermodynamiques de réaction en combinant les équations (3) et (4) :

(5)
$$\Delta E_{eq} = -\frac{\Delta G_r}{nF} = -\frac{\Delta H_r - T\Delta S_r}{nF}$$

La réaction de dissociation de l'eau est thermodynamiquement possible dès qu'un potentiel U supérieur à ΔE_{eq} est appliqué à la cellule. La Figure 1 présente l'évolution des différentes grandeurs thermodynamiques $|\Delta E_{eq}|$, ΔG_r , ΔH_r et $T\Delta S_r$ en fonction de la température :



Figure 1 : évolution des paramètres thermodynamiques régissant l'équation d'électrolyse de l'eau [1].

La Figure 1 montre clairement une diminution de la demande en énergie électrique lorsque la température augmente. En effet, le rapport $\Delta G_r / \Delta H_r$ passe de 93% à 398 K à environ 70% à 1273 K [2]. Tout l'intérêt de l'électrolyse haute température réside dans ce constat : l'augmentation de la température de fonctionnement de l'électrolyseur permet de diminuer la part électrique à fournir, généralement plus coûteuse financièrement et de la remplacer par de l'énergie thermique.

b Polarisation et performances réelles

Le potentiel de Nernst est un potentiel réversible. En fonctionnement, lorsqu'une différence de potentiel U supérieure à ΔE_{eq} est imposée, un courant I traverse le système. A ce courant est associé un certain nombre d'irréversibilités appelées surtensions ou polarisations (cf. Figure 2). Elles sont dues à différents phénomènes physiques qui peuvent être décrit par trois contributions.

$$(6) \quad \eta = \eta_{ohm} + \eta_{conc} + \eta_{ac}$$

 η_{ohm} est lié aux pertes ohmiques. η_{conc} est la surtension de concentration et η_{act} la surtension d'activation. Ces éléments sont liés à la vitesse des réactions électrochimiques. Ces trois termes sont explicités ci-dessous :

Pertes ohmiques : η_{ohm}

Elles traduisent la résistance des matériaux au passage des porteurs de charges électriques (ions ou électrons). Elles correspondent à des pertes thermiques par effet Joule dans l'électrolyte, les électrodes, les collecteurs de courant et interconnecteurs éventuels. Elles dépendent principalement des matériaux, de la géométrie des *stacks* et de la température. Proportionnelles à la densité de courant, elles peuvent être exprimées par la relation :

(7)
$$\eta_{ohm} = \sum_{i} R_{i} I = \left(R_{électronique} + R_{ionique} + R_{contact} \right) I$$

Généralement, la perte ohmique dominante est due à l'électrolyte et peut donc être réduite en diminuant son épaisseur et/ou en augmentant sa conductivité ionique.

Surtension de concentration : η_{conc}

Pour qu'une cellule soit pleinement efficace, il faut que les réactifs gazeux alimentent en permanence les zones réactionnelles. Or, lorsque la vitesse de réaction devient trop importante (généralement à des densités de courant élevées), la diffusion des espèces gazeuses (réactifs ou produits) n'est pas assez rapide et la pression partielle dans les zones réactionnelles devient plus faible que celle du mélange d'alimentation, il y a alors formation d'un gradient de concentration induisant une surtension de concentration η_{conc} . Dans la plupart des cas, la diffusion des espèces à partir de la surface d'une électrode peut être décrite par la première loi de Fick :

(8)
$$i = \frac{nFD(C_v - C_s)}{\delta}$$

Où D est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée, C_V sa concentration volumique, C_S sa concentration surfacique, et δ l'épaisseur de la couche de diffusion. Le courant maximal limite i_{lim} mesurant la vitesse d'acheminement des gaz à travers l'électrode est défini lorsque $C_S = 0$ par :

(9)
$$i_{\lim} = \frac{nFDC_v}{\delta}$$

La différence de potentiel produite par un changement de concentration entre la surface externe de l'électrode et l'interface électrode/électrolyte appelée surtension de concentration peut donc s'exprimer ainsi, grâce à la loi de Nernst par :

(10)
$$\Delta E = \eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_v}$$

En associant les trois dernières équations, cette surtension peut être exprimée par la relation suivante :

(11)
$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\lim}} \right)$$
 avec $i < i_{\lim}$

 i_{lim} est la densité de courant limite, proportionnelle aux pressions partielles des espèces gazeuses et à leur coefficient de diffusion. Elle dépend également de la microstructure de l'électrode (porosité volumique, taille et répartition des pores et facteur de tortuosité).

Surtension d'activation : η_{act}

La surtension d'activation est assimilée à l'énergie qu'il faut apporter pour activer les réactions d'électrodes. Cette surtension dépend donc fortement du processus de transfert de charge et de sa cinétique, de l'activité électro-catalytique de l'électrode elle-même, mais aussi du nombre de points triples (ou TPB pour Triple Phase Boundary, en langue anglaise) qui sont les lieux où ions, électrons et espèces gazeuses sont en présence et réagissent. Elle peut être reliée à la densité de courant *i*, à la densité de courant d'échange i_0 et au nombre d'électrons transférés *n* à l'aide de l'équation de Butler-Volmer :

(12)
$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\beta \frac{nF\eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-\left((1-\beta)\frac{nF\eta_{act}}{RT}\right)\right) \right\}$$

Où β est le coefficient d'échange compris entre 0 et 1 qui définit la fraction d'énergie électrique, soit $\beta nF\Delta E_{eq}$, activant la réaction électrochimique. Dans cette relation, les termes exponentiels en η_{act} traduisent donc l'activation de la réaction par le potentiel d'électrode. La densité de courant d'échange i_0 est, quant à elle, une mesure de la vitesse de réaction : elle contient un terme exponentiel associé à l'énergie d'activation chimique (activation électrocatalytique). Pour une réaction électrochimique très rapide (c'est-à-dire $i_0 \rightarrow 0$ et $\eta_{act} \rightarrow 0$), la relation précédente se linéarise et l'équation devient alors l'équivalent d'une loi d'Ohm :

(13)
$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta_{ac}$$

Pour une réaction électrochimique très lente (c'est-à-dire $i_0 \rightarrow 0$ et $\eta_{act} \rightarrow \infty$), l'équation de Butler-Volmer peut être approximée par une loi semi-empirique de Tafel :

(14)
$$i = -i_0 \exp\left(-\beta \frac{nF}{RT}\eta_{act}\right)$$
 ou $\eta_{act} = \frac{RT}{\beta nF} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$

La Figure 2 présente la caractéristique courant-tension d'un électrolyseur en fonctionnement et illustre ainsi les différents types de surtensions :



Figure 2 : courbe UI d'un électrolyseur

Lorsqu'une électrode est le siège d'une réaction, son potentiel E(I) dépend du courant qui s'écoule. La surtension de l'électrode η est une fonction de I définie comme la différence entre le potentiel E(I) et le potentiel d'équilibre E_{eq} donné par la relation de Nernst :

(15)
$$\eta(I) = E(I) - E_{eq}$$

Les surtensions d'activation et de concentration peuvent exister aux deux électrodes. Pour un électrolyseur, la différence de potentiel aux bornes, lorsqu'un courant I passe, est donc donnée par la relation :

(16)
$$U_{cellule} = \Delta E_{eq} + \eta_{anode} + \left|\eta_{cathode}\right| + \sum_{i} R_{i}I$$

c Caractérisations des performances d'une cellule électrochimique

Les moyens de caractérisation d'une cellule électrochimique n'ont pas été standardisés. Il n'existe actuellement aucune procédure de tests pour les cellules SOFC ou SOEC qui serve de référence. Dans la pratique, chaque laboratoire a développé ses propres protocoles de tests pour répondre aux programmes de R&D nationaux. Il est bien souvent difficile de pouvoir comparer les travaux de différents laboratoires. Si quelques projets européens ont eu pour tâches de créer des procédures et d'harmoniser les tests (FCTESTNET [3], REAL SOFC [4]), celles-ci ne sont pas encore adoptées par tous. Ce paragraphe vise à

présenter les différents paramètres caractérisant les performances de SOFC ou SOEC, utilisés dans les chapitres 1 et 2 pour évaluer les différents matériaux proposés comme électrode.

Pour caractériser les systèmes électrochimiques, les méthodes voltampérométriques sont classiquement utilisées. Le signal imposé est un potentiel d'électrode d'amplitude suffisante pour donner naissance à un courant continu. Les courbes UI présentées précédemment sont obtenues de cette façon.

Pour caractériser les performances d'une cellule SOEC, en générale, la densité de courant pour un potentiel donné est considérée, cette valeur est en effet directement proportionnelle au flux d'hydrogène produit N_{H_2} selon la relation :

(17)
$$|i| = nFN_{H_2}$$
 en A.cm⁻²

Dans le cas d'une pile à combustible SOFC, c'est la densité de puissance pour un potentiel donné qui est comparée :

(18)
$$P=U./i/$$
 enW.cm⁻²

Pour les deux modes de fonctionnement, le taux de conversion peut également être donné en effectuant le bilan matière en entrée et en sortie.

La résistance spécifique de surface ou ASR (pour Area Specific Resistance, en langue anglaise) quantifie l'effet net de tous les mécanismes de pertes dans la cellule (pertes ohmiques, surtensions d'activation et de concentration, *etc...*) [2]. Elle est définie comme la pente de la courbe UI à un point de fonctionnement pris dans la zone linéaire (région II sur la Figure 2):

(19) $ASR = dU/d/i/ \text{ en } \Omega.\text{cm}^2$

Il est d'un commun accord que ce paramètre ne doit pas être supérieur à 0,3-0,4 Ω .cm² afin que la cellule soit potentiellement commercialisable. La contribution de chaque électrode à l'ASR globale ne doit donc pas dépasser 0,2 Ω .cm². Pour atteindre ces spécifications, cette résistance peut être diminuée en augmentant l'activité catalytique des matériaux d'électrode et en optimisant la microstructure des électrodes de façon à augmenter la surface réactionnelle.

Les performances électrochimiques sont aussi étudiées par spectroscopie d'impédance complexe en déterminant la résistance de polarisation R_p . Ce paramètre permet d'évaluer les contributions résistives et diélectriques de la cellule en les distribuant en fréquence ce qui permet de différencier plusieurs phénomènes électrochimiques. Il peut être déterminé pour une cellule complète, il comprendra alors des contributions liées aux deux électrodes et correspondra à l'ASR relevée sur la courbe UI au même point de fonctionnement. Il peut également être déterminé sur des demi-cellules en atmosphère symétrique ce qui permet de caractériser un matériau d'électrode à la fois. La spectroscopie d'impédance complexe est présentée au chapitre 5.

d Trois modes de fonctionnement

Comme cela a été vu précédemment, une partie de l'énergie électrique injectée dans l'électrolyseur est dissipée thermiquement dans les différentes pertes irréversibles accompagnant le processus électrochimique de dissociation de l'eau. La quantité de chaleur générée est alors égale à $(U_{cellule} - \Delta E_{eq})I$. Selon la valeur du potentiel $U_{cellule}$ appliqué aux bornes de l'électrolyseur, cette énergie thermique dissipée peut être supérieure, égale ou inférieure à l'énergie thermique $T\Delta S_r$ nécessaire pour que la réaction de dissociation de l'eau se produise. Ces trois cas définissent trois modes de fonctionnement de l'EHT :

Le mode autothermique

A ce point de fonctionnement de l'électrolyseur, le caractère endothermique de la réaction de dissociation de l'eau est totalement compensé par les pertes par effet Joule dans l'électrolyseur. Le potentiel de cellule $U_{cellule}$ est alors tel que :

(20)
$$(U_{cellule} - \Delta E_{eq})I = -\left(\frac{T\Delta S_r}{nF}\right)I$$

En développant cette égalité en tenant compte des relations thermodynamiques (4) et (5), on obtient :

(21)
$$(U_{cellule} - \Delta E_{eq})I = \left(\frac{\Delta H_r}{nF} - \frac{\Delta G_r}{nF}\right)I = -\left(\frac{\Delta H_r}{nF} - \Delta E_{eq}\right)I$$

Le potentiel de cellule $U_{cellule}$ vaut $\Delta H_r/(nF)$ et est appelé potentiel thermique neutre E_{tn} . Il vaut environ 1.3V à 800°C [5].

Ce mode de fonctionnement ne nécessite pas ou peu de couplage avec une source de chaleur, ce qui simplifie les installations avec des appareils plus compactes et donc sa mise en œuvre. Dans ce cas, la vapeur d'eau entre dans l'électrolyseur à une température inférieure à sa température de fonctionnement et est réchauffée grâce à l'énergie dissipée par effet Joule [6].

 $\blacktriangleright \qquad \text{Le mode allothermique } \Delta E_{eq} < U_{cellule} < E_{tn}$

Les pertes par effet Joule ne permettent pas de contrebalancer le caractère endothermique de la réaction de dissociation de la molécule d'eau, un effet de refroidissement domine dans l'assemblage. Dans ce cas, un apport extérieur d'énergie est nécessaire pour

chauffer la vapeur d'eau et maintenir la cellule en température. La puissance électrique appliquée aux bornes de la cellule est plus faible, le rendement est meilleur mais ce mode de fonctionnement implique la présence d'un échangeur thermique haute température qui complexifie le système [7].

\succ Le mode exothermique $U_{cellule} > E_{tn}$

La quantité de chaleur produite par effet Joule est supérieure à celle adsorbée par la réaction endothermique, un net effet de chaleur domine. Les gaz d'entrée peuvent alors être chauffés à l'aide des gaz de sortie par l'intermédiaire d'un système d'échangeurs thermiques. Ce mode de fonctionnement ne nécessite pas de couplage avec une source de chaleur externe cependant il implique de fortes densités de courant qui peuvent entraîner un vieillissement prématuré de la cellule (réduction sous courant de certaines espèces).

La Figure 3 présente les différents modes de fonctionnement, en fonction de la tension de cellule appliquée :



Figure 3 : les différents modes de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse.

Comme cela a été vu précédemment, la part d'énergie qui peut potentiellement être fournie sous forme de chaleur pour la réaction d'électrolyse augmente avec la température. En fonctionnement allothermique qui ne nécessite pas de forte densité de courant, l'électrolyse sera donc réalisée à une température élevée (environ 900°C). En fonctionnement autothermique ou légèrement exothermique, l'apport d'énergie sous forme électrique est plus important et la température de fonctionnement est donc plus faible et tend vers 600/700°C.

Le choix du point de fonctionnement d'un électrolyseur dépend du couplage envisagé et résulte donc d'un compromis entre consommation électrique et coût de récupération ou de fourniture de la chaleur.

2 Du rendement de la cellule d'électrolyse au système

a Rendement d'une SOEC

Le rendement de l'électrolyse quantifie en fait, le pouvoir calorifique de l'hydrogène produit par unité d'énergie électrique consommée dans la cellule. Basé sur cette définition, le rendement vaut :

(22)
$$\varepsilon_{cellule} = \frac{\Delta H_r \cdot N_{H_2 \text{ formé}}}{U_{cellule} \cdot I}$$

Où ΔH_r° est la variation d'enthalpie de la réaction de dissociation de l'eau, $N_{H_2 \text{ formé}}$ le flux

molaire d'hydrogène formé et $U_{cellule} \cdot I$ la puissance imposée aux bornes de la cellule.

L'application de la loi de Faraday permet de calculer le flux molaire d'hydrogène produit qui est proportionnel à l'intensité *I* du courant ayant traversé la cellule :

(23)
$$N_{H_2 \text{ formé}} = \frac{I}{nF}$$

Le flux réel sera en réalité inférieur à cette valeur. En effet, un certain nombre de réactions parasites peuvent avoir lieu et « détourner » des électrons. Le rendement faradique ε_f est donc introduit pour tenir compte de ces pertes de charge, il est défini comme le rapport de la charge nécessaire pour que la dissociation de l'eau se produise (proportionnelle à I_f) et de la charge totale écoulée (proportionnelle à I) :

(24)
$$\varepsilon_f = \frac{I_f}{I}$$

En combinant, ces trois dernières égalités, le rendement de la cellule devient alors :

(25)
$$\varepsilon_{cellule} = \frac{\Delta H_r \cdot \varepsilon_f}{nFU_{cellule}}$$

Le rendement de l'électrolyse peut aussi être exprimé strictement en termes de potentiel de fonctionnement de la cellule selon l'expression :

(26)
$$\varepsilon_{cellule} = \frac{E_{tn}}{U_{cellule}} \varepsilon_{f}$$

Cette expression peut être retrouvée si le rendement d'une cellule d'électrolyse est exprimé comme étant le produit des trois rendements:

(27)
$$\varepsilon_{cellule} = \varepsilon_{th} \cdot \varepsilon_{\acute{e}lectrochen} \cdot \varepsilon_{f}$$

Où $\varepsilon_{th} = \Delta H_r / \Delta G_r$ est le rendement thermodynamique, $\varepsilon_{électrochon} = \Delta E_{eq} / U_{cellule}$ est le rendement électrochimique et $\varepsilon_f = I/I_f$ est le rendement faradique. Il doit être noté que selon cette définition, le rendement vaut un, au point de fonctionnement thermique neutre, mais devient supérieur à un pour $U_{cellule} < E_{tn}$. Le rendement est maximal lorsque la tension appliquée à la cellule est égale à la tension de Nernst, avec un rendement faradique $\varepsilon_f = 1$, on a :

(28)
$$\varepsilon_{cellule}^{\max} = \frac{\Delta H_r}{nF\Delta E_{eq}} = \frac{\Delta H_r}{\Delta G_r} = \varepsilon_{ti}$$

Il vaut environ 1,3 dans le cas de l'électrolyse de la vapeur d'eau à 800°C.

b Compromis entre rendement et taux de production d'hydrogène

Un rendement élevé ne garantit pas un taux de production d'hydrogène élevé. Il n'est donc pas intéressant de fonctionner à un rendement proche du rendement maximal. La Figure 4 montre la diminution du rendement quand la tension de cellule augmente. Or, comme le montre la relation (29), le flux d'hydrogène produit augmente avec $U_{cellule}$.



Figure 4 : effet du potentiel appliqué et de l'ASR sur le rendement d'électrolyse [2].

Un bon compromis entre rendement et taux de production d'hydrogène est généralement obtenu en dessous de E_{tn} vers 1,1 V. A noter que pour les piles à combustible SOFC, le choix du point de fonctionnement résulte aussi d'un compromis entre rendement maximal obtenu à l'OCV (soit 1,1 V à 850°C sous H₂) et la puissance maximale produite (vers 0,5 V à 850°C sous H₂). Suivant les performances de la cellule SOFC et l'optimisation des paramètres, un bon fonctionnement est généralement obtenu autour de 0,7 V (vers 0,5 V à 850°C sous H₂).

Pour avoir un rendement maximal à une densité de courant *i* fixée, c'est-à-dire à un taux de production d'hydrogène N_{H_2} fixé, il faut chercher à diminuer la tension de cellule $U_{cellule}$ à appliquer. Pour cela, une méthode consiste à diminuer le potentiel d'équilibre de la cellule (le potentiel de Nernst) en augmentant la température de fonctionnement, en augmentant la quantité de vapeur d'eau introduite et son débit dans l'alimentation, ou en diminuant la quantité d'oxygène à l'anode de l'électrolyseur (dépolarisation de l'anode) [8], [9], [10].

Par ailleurs, la Figure 4 montre que si la valeur d'ASR est faible, une tension de fonctionnement plus faible peut être appliquée pour obtenir la même densité de courant. Le challenge est donc de développer une SOEC avec une faible ASR. C'est l'enjeu des recherches sur les matériaux du cœur de cellule présentées au chapitre 1.

Rendement d'un système EHT С

Le rendement énergétique global d'un système EHT dépend principalement de la méthode de production d'électricité et de chaleur et du type d'échangeur thermique utilisés. Il est défini comme le rapport entre le Pouvoir Calorifique Supérieur PCS (ou HHV pour High Heating Value, en langue anglaise) de l'hydrogène produit et l'énergie apportée pour dissocier une molécule d'eau soit :

(30)
$$\varepsilon_{globale} = \frac{PCS}{Q_{tot}} = \frac{PCS}{Q_{el} + Q_{th}}$$
 où
 $Q_{el} = \frac{nFU_{cellule}}{\varepsilon_{el} \times \varepsilon_{cellule}}$ et $Q_{th} = Q_{chauffage} + Q_{dissipation} - Q_{récupération}$ avec $Q_{dissipation} = T\Delta S_{factor}$

D GG

Où Q_{el} et Q_{th} sont respectivement l'énergie électrique et thermique nécessaires pour produire une quantité d'hydrogène équivalent au PCS (PCS= ΔH_r^0 = 285.8kJ/H₂-mol). L'énergie électrique dépend du rendement de production ε_{el} de la source électrique et du rendement de l'électrolyse $\varepsilon_{cellule}$. Finalement le rendement global s'écrit :

(31)
$$\varepsilon_{globale} = \frac{PCS}{\frac{nFU_{cellule}}{\rho_{el} \times \rho_{cellule}} + Q_{th}(\eta_{th})}$$

Où ε_{th} est le rendement d'utilisation thermique du système, il tient compte du rendement d'échange thermique, de la dissipation de chaleur dans l'électrolyseur, de la consommation de chaleur pour le préchauffage des gaz ainsi que du recyclage de la chaleur perdue [11].

Pour fournir la chaleur et l'électricité nécessaires à l'électrolyse, différents couplages ont été envisagés :

Couplage à une centrale nucléaire.

Il s'agit d'exploiter le plus efficacement possible la centrale nucléaire fonctionnant à puissance constante en utilisant en plus l'excès de chaleur dans le procédé EHT. Plusieurs études ont été réalisées pour analyser ce couplage selon les différents types de réacteurs et les différents modes de fonctionnement de l'électrolyseur [12], [13], [14]. Shin *et al.* ont ainsi montré que le rendement global pourrait atteindre jusqu'à 59% à 1000°C [11]. Comparé au rendement thermique d'une électrolyse alcaline de l'eau à plus basse température qui est de 27%, la production d'hydrogène par un EHT couplé à une centrale peut permettre dans le meilleur cas de diminuer la demande en énergie par deux. Les électrolyseurs à oxyde solide permettent donc des économies significatives par rapport aux électrolyseurs basse température.

Couplage aux énergies renouvelables

Dans un futur système énergétique, l'intégration des SOEC pourra se faire en combinaison avec des sources d'énergie renouvelables comme le solaire à concentration, la géothermie et l'éolien. Ces sources d'énergie ne fournissent généralement pas une puissance de sortie en accord avec la variation de la consommation. Par conséquent, les SOEC pourraient être utilisées pour produire des combustibles à partir de l'énergie excédentaire [15].

Annexe 2 Notations

1 Notation de Kröger-Vink

Cette notation est utilisée pour décrire les espèces chimiques dans un cristal et notamment les défauts ponctuels [16]. De façon générale, les espèces sont notées : S_n^c

- S est le symbole de l'élément considéré, avec V pour une lacune, e pour un électron et
 h pour un trou.
- *p* est la position qu'il occupe dans le cristal : en substitution *p* est le symbole de l'élément qu'il remplace, en site interstitiel la position est notée *i*.
- c est la charge effective de l'espèce. C'est-à-dire la différence entre la charge réelle de l'élément considéré et la charge de l'espèce p qu'il remplace, un site interstitiel ayant une charge nulle. Les charges positives sont symbolisées par des points en exposant «*», les charges négatives sont symbolisées par des apostrophes «'» et la charge effective nulle est symbolisée par une croix en exposant «*».

2 Notation de Glazer

La notation standard utilisée pour décrire les tilts des octaèdres BO₆ dans les composés de structure pérovskite ABO₃ a été introduite par Glazer en 1972. Du type $\alpha^{\beta} \alpha^{\beta} (\alpha = a, b, c et \beta = 0, +, -)$, elle permet de décrire qualitativement le système de tilt en spécifiant les rotations des octaèdres selon chacun des trois axes cartésiens (*x*,*y*,*z*) correspondant au trois axes de la maille de la pérovskite cubique. Ces rotations sont, elles-mêmes, définies par chacune des trois lettres α qui spécifient l'amplitude de la rotation autour d'un axe et un exposant β qui indique si les rotations dans les plans adjacents se font dans le même sens en phase ou dans le sens opposé. Un exposant ⁺ indique que les rotations de deux octaèdres voisins selon l'axe de rotation, s'effectuent dans le même sens, un exposant ⁻ indique que les rotation entre deux octaèdres voisins.

Ainsi, dans les systèmes $a^{\theta}a^{\theta}c^{+}$ et $a^{\theta}a^{\theta}c^{-}$, les octaèdres ne s'inclinent que selon les axes d'ordre quatre parallèles à z. La figure 5 illustre ces deux cas.



Figure 5 : vue selon l'axe z de deux plans adjacents d'octaèdres pour les systèmes (a) $a^{\theta}a^{\theta}c^{+}$ et (b) $a^{\theta}a^{\theta}c^{-}$ Les atomes B sont localisés au centre des octaèdres, un atome O est situé à chaque sommet. Les cercles représentent les atomes A [17].

Selon cette figure, il est clair que la rotation d'un octaèdre force les quatre plus proches voisins à s'incliner dans le sens opposer. Cela entraine à son tour la rotation des octaèdres du plan (001) avec la même amplitude. Deux octaèdres voisins, connecté selon l'axe z, peuvent toutefois s'incliner de façon indépendante :

- > Dans le même sens, ce qui correspond au système $a^0 a^0 c^+$ (Figure 5(a)),
- > Dans le sens opposé, ce qui correspond au système $a^0 a^0 c^-$ (Figure 5(b)).

Les tilts des octaèdres vont nécessairement réduire la symétrie et générer des sousgroupes dérivés de plus basse symétrie. Les relations entre groupes et sous-groupes d'espace, déterminées mathématiquement selon la théorie des groupes par Howard et Stokes, sont données dans la Figure 6.



Figure 6 : relation entre groupe d'espace associées aux systèmes particuliers de tilt des octaèdres, évaluées par Howard &Stokes (1998) [18]

Cette figure donne les séquences de changements de groupes d'espace théoriquement possibles avec les transitions de phase associées aux différents systèmes de tilts des octaèdres. Il est nécessaire de préciser que pratiquement, il existe quelques exceptions qui contredisent ces règles.

Annexe 3 Résultats des affinements de structure

1 Méthode de l'affinement

Pour réaliser l'affinement structural à partir des données de diffraction des rayons X, la première étape consiste à déterminer la symétrie du cristal à partir de la position des pics. Ceci est effectué grâce au programme Dicvol04 de l'interface WinplotR, qui pour une liste de pics donne plusieurs paramètres de maille possibles associés aux réseaux de Bravais (cubique, orthorhombique, rhomboédrique, quadratique monoclinique ou triclinique) [19]. Le programme CheckCell permet ensuite de tester chacune des solutions en passant en revue les différents groupes d'espace possibles et en donnant celui qui correspond le mieux aux pics observés. Par la suite, le profil global de diffraction est analysé sans référence à un modèle structural mais sous contrainte de la maille élémentaire déterminée précédemment. A cette étape, la position des raies est contrainte par les paramètres de la maille, mais leur intensité n'est pas fixée puisqu'il n'y a pas de contrainte structurale (le contenu de la maille n'est pas défini). Ce premier affinement de type Le Bail (aussi appelé Full Pattern Matching) est réalisé

grâce au logiciel FullProf [20], il conduit à des paramètres de maille affinés et une liste d'intensités indexées (raie *hkl*). Enfin, la méthode de Rietveld est utilisée pour déterminer la position de chaque atome au sein de la maille à l'aide du logiciel FullProf. En résumé, cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir du modèle cristallographique de l'échantillon en tenant compte des variables instrumentales (fonction de résolution du diffractomètre), puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. Les profils de diffraction ont été simulés par une fonction de type Pseudo-Voigt. Les positions atomiques des éléments ont été affinées. Les facteurs d'agitation thermique isotropes B_{iso} des différents éléments pouvant occuper le site A ont également été affinés tout en les contraignant à une même valeur, de même pour les différents éléments du site B et les atomes d'oxygène. Le décalage de l'échantillon a également été pris en compte (sycos).

Bien qu'un diagramme de la différence entre profil calculé et profil mesuré soit probablement le meilleur moyen d'évaluer la qualité d'un affinement, celle-ci peut également être caractérisée par un ensemble de facteurs d'accord : les facteurs de profil R [21]. Le facteur de profil pondéré R_{wp} est ainsi défini selon la relation (1).

(1)
$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i} w_{i} \times (y_{i}^{obs} - y_{i}^{calc})^{2}}{\sum_{i} w_{i} \times y_{i}^{obs^{2}}}} = \sqrt{\frac{M}{\sum_{i} w_{i} \times y_{i}^{obs^{2}}}}$$

 w_i est le poids attribué au point i, y_i^{obs} est l'intensité expérimentale du point i, y_i^{calc} est l'intensité calculée du point i. Ce facteur doit tendre vers une valeur R_{exp} qui ne dépend que de la statistique de comptage :

(2)
$$R_{\exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i} w_i \times y_i^{obs^2}}}$$

où *N* est le nombre de point expérimentaux, *P* le nombre de paramètres affinés et *C* le nombre de paramètres contraints s'il y en a. En général, c'est la diminution du χ^2 , définit selon la relation (3) que l'on suit au cours de l'affinement.

(3)
$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 = \frac{M}{N - P + C}$$

Elle doit en général tendre vers 1 pour un affinement réussi. Dans la pratique, des valeurs beaucoup plus élevées peuvent être obtenues notamment lorsque les données ont été « sur-

collectées », *i.e.* les erreurs ne sont alors plus dominées par la statistique de comptage et R_{exp} est très faible.

Le facteur de Bragg, défini selon la relation (4) peut également être utilisé pour suivre l'amélioration du modèle structural.

(4)
$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{k} \left| I_{k}^{obs} - I_{k}^{calc} \right|}{\sum_{k} \left| I_{k}^{obs} \right|}$$

où I_k^{obs} et I_k^{calc} sont les intensités intégrées observées et calculées.

Il faut également noter que les écarts types calculés par Fullprof sont en général sousestimés car la méthode de calcul ne tient pas compte de corrélations locales. Cette erreur peut être corrigée en multipliant les écarts-types par le paramètre s_{cor} donné par le programme Fullprof selon la formule de Berar [22]. Cette correction est systématiquement prise en compte dans les résultats d'affinements présentés.

2 Composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃

a Résultats des affinements de structure après synthèse par voie citrate-nitrate et calcination à 1300°C pendant 12h.

25LSTN30 $La_{0,525}Sr_{0,475}Ti_{0,7}Ni_{0,3}O_3$									
	Imma								
		5 55 49 (4) Å 1. 7 90 40			20(2) Å ³				
	a=	3,3348(4) A, 0=7,8042(() A, C=5,5 $-5.29 x^2$	222(5) A, V=235	9,39(2) A				
$\frac{R_{\text{Bragg}} - 5,25}{\text{A toma}} = \frac{1}{2} $									
Atome	Sile	Taux u occupation	X	у	L	\mathbf{D}_{iso}			
La	4e	0,131	0	0,25	0,494(4)	0,44(2)			
Sr	4e	0,119	0	0,25	0,494(4)	0,44(2)			
Ti	4a	0,175	0	0	0	0,32(3)			
Ni	4a	0,075	0	0	0	0,32(3)			
O(1)	4e	0,25	0	0,25	-0,042(2)	1,05(9)			
O(2)	8g	0,5	0,25	0,021(1)	0,25	1,05(9)			

$25LSTN40 \operatorname{La}_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{0,6}Ni_{0,4}O_{3}$										
	1 onm									
	a= 5	5,5506(3) Å, b=5,5239(3	3) Å, c=7,8128	8(4) Å, V=239	$\theta,55(2)$ Å ³					
		R _{Bragg}	$_{\rm g}$ =5,74 χ^2 =4,6	8						
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$				
La	4c	0,35	0,0039(5)	0,159(2)	0,25	0,44(2)				
Sr	4c	0,15	0,0039(5)	0,159(2)	0,25	0,44(2)				
Ti	4b	0,3	0,5	0	0	0,40(3)				
Ni	4b	0,2	0,5	0	0	0,40(3)				
O(1)	8d	1,00	0,28(2)	0,266(3)	0,30(1)	0,85(3)				
O(2)	4c	0,5	-0,058(2)	0,498(2)	0,25	0,85(3)				

$25LSTN50\;La_{0,875}Sr_{0,125}Ti_{0,5}Ni_{0,5}O_{3}$ Pbnm

a= 5,5472(4) Å, b=5,5325(4) Å, c=7,8249(6) Å, V=240,15(3) Å^3 R_{\rm Bragg} =3,96 χ^2 =4,15

Atome	Site	Taux d'occupation	X	У	Z	B _{iso}
La	4c	0,35	0,004(5)	0,0246(1)	0,25	0,55(8)
Sr	4c	0,15	0,004(5)	0,0246(1)	0,25	0,55(8)
Ti	4b	0,3	0,5	0	0	0,51(3)
Ni	4b	0,2	0,5	0	0	0,51(3)
O(1)	8d	1,00	0,283(2)	0,272(3)	0,029(1)	1,05(7)
O(2)	4c	0,5	-0.071(3)	0,495(1)	0,25	1,05(7)

		LSINIO	La _{0,2} Sr _{0,8} 11 <i>Imma</i>	_{0,9} N1 _{0,1} O ₃		
	a= 5	5,5169(7) Å, b=7,8318(2	2) Å, c=5,5	307(7) Å, V=238	8,97(4) Å ³	
		R _{Brage}	$_{g}$ =4,37 χ^{2} =	5,62		
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	у	Z	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$
La	4e	0,05	0	0,25	0,506(1)	0,71(4)
Sr	4e	0,20	0	0,25	0,506(1)	0,71(4)
Ti	4a	0,225	0	0	0	0,45(3)
Ni	4a	0,025	0	0	0	0,45(3)
O(1)	4e	0,25	0	0,25	0,005(3)	1,3(2)
O(2)	8g	0,5	0,25	0,007(4)	0,25	1,3(2)

LSTN10 Lao Stor Tio Nio 102

$\frac{1511125123}{Imma}$									
	a= 5,5284(1) Å, b=7,8121(2) Å, c=5,5592(1) Å, V=240,094(8) Å ³								
		R _{Bragg}	$=3,62 \chi^2 = 3,19$)					
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$			
La	4e	0,125	0	0,25	0,498(1)	0,34(4)			
Sr	4e	0,125	0	0,25	0,498(1)	0,34(4)			
Ti	4a	0,188	0	0	0	0,05(7)			
Ni	4a	0,063	0	0	0	0,05(7)			
O(1)	4e	0,25	0	0,25	-0,045(4)	0,2(2)			
O(2)	8g	0,5	0,25	0,027(2)	0,25	0,2(2)			

I STN25 La. Sr. Ti. - Ni.

LSTN30 La_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,7}Ni_{0,3}O₃ Pbnm

a= 5,5587(1) Å, b=5,5329(1) Å, c=7,8228(9) Å, V=240,59(1) Å³ R_{Brage} =3.07 γ^2 =3.56

$\kappa_{\text{Bragg}} = -3.07 \chi = -3.00$								
Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	B _{iso}			
4c	0,3	0,002(1)	0,0109(6)	0,25	0,40(3)			
4c	0,2	0,002(1)	0,0109(6)	0,25	0,40(3)			
4b	0,175	0,5	0	0	0,07(5)			
4b	0,075	0,5	0	0	0,07(5)			
8d	1,00	0,243(6)	0,223(4)	0,027(2)	1,2(1)			
4c	0,5	-0.063(3)	0,501(5)	0,25	1,2(1)			
	Site 4c 4b 4b 4b 4c	Site Taux d'occupation 4c 0,3 4c 0,2 4b 0,175 4b 0,075 8d 1,00 4c 0,5	$R_{Bragg} = 5,07 \chi = 5,50$ SiteTaux d'occupationx4c0,30,002(1)4c0,20,002(1)4b0,1750,54b0,0750,58d1,000,243(6)4c0,5-0.063(3)	$R_{Bragg} = 5,07 \chi = 5,56$ SiteTaux d'occupationxy4c0,30,002(1)0,0109(6)4c0,20,002(1)0,0109(6)4b0,1750,504b0,0750,508d1,000,243(6)0,223(4)4c0,5-0.063(3)0,501(5)	SiteTaux d'occupationxyz4c0,30,002(1)0,0109(6)0,254c0,20,002(1)0,0109(6)0,254b0,1750,5004b0,0750,5008d1,000,243(6)0,223(4)0,027(2)4c0,5-0.063(3)0,501(5)0,25			

LSTN40 La_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,6}Ni_{0,4}O₃ Pbnm

a= 5,5572(2) Å, b=5,5424(2) Å, c=7,8370(3) Å, V=241,38(2)	Å ³
$R_{Bragg} = 2.16 \gamma^2 = 2.84$	

		- • Dragg	_,1 ° ~ _,°			
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	B _{iso}
La	4c	0,4	0,003(1)	0,0223(3)	0,25	0,77(4)
Sr	4c	0,1	0,003(1)	0,0223(3)	0,25	0,77(4)
Ti	4b	0,3	0,5	0	0	0,36(7)
Ni	4b	0,2	0,5	0	0	0,36(7)
O(1)	8d	1,00	0,271(5)	0,275(5)	0,036(3)	0,6(2)
O(2)	4c	0,5	-0.061(6)	0,494(3)	0,25	0,6(2)

			Pbnm	- 5		
	a=	5,5566(3) Å, b=5,5519((3) Å, c=7,842	0(3) Å, V=241	,92(2) Å ³	
		R _{Bra}	$_{gg}$ =5,2 χ^2 =2,8	2		
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	у	Z	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$
La	4c	0,5	0,004(5)	0,0246(1)	0,25	0,42(3)
Ti	4b	0,25	0,5	0	0	0,75(8)
Ni	4b	0,25	0,5	0	0	0,75(8)
O(1)	8d	1,00	0,283(2)	0,272(3)	0,029(1)	1,2(2)
O(2)	4c	0,5	-0.071(3)	0,495(1)	0,25	1,2(2)

LTN50 LaTi_{0.5}Ni_{0.5}O₃

Degré de substitution en	Ang	le (°)	Distance (Å)	
Nickel x	B-O(1)-B	B-O(1)-B B-O(2)-B		d ₂
	S	Série LSTN		
0,50	159,4	155,6	3,921	3,927
0,40	160,7	160,1	3,919	3,924
0,30	165,4	159,6	3,911	3,921
0,25	162,5	167,9	3,906	3,920
0,10	178,5	176,7	3,906	3,916
	Se	érie 25LSTN		
0,50	161,7	157,0	3,914	3,918
0,40	162,9	161,1	3,906	3,915
0,30	166,4	170,5	3,902	3,916

b Angles B-O-B et distance B-B

Déterminés à l'aide du logiciel Diamond d'après les résultats des affinements Rietveld sur les données de DRX à température ambiante.

2 Composés (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃

a Résultats des affinements de structure après synthèse par voie NPG et calcination 12h à 1300°C.

LSTM40N5 La _{0,37} Sr _{0,63} Ti _{0,55} Mn _{0,4} Ni _{0,05} O ₃ R-3 c								
		a= 5,5206(2) Å, c= R _{Brag}	13,4718(2) Å, g =4,13 χ ² =5,9	V=355,58 93	(3) Å ³			
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	у	Z	B _{iso}		
La	6a	0,062	0	0	0,25	0,57(6)		
Sr	6a	0,105	0	0	0,25	0,57(6)		
Ti	6b	0,092	0	0	0	1,1(1)		
Mn	6b	0,067	0	0	0	1,1(1)		
Ni	6b	0,008	0	0	0	1,1(1)		
0	18e	0,5	0,467(3)	0	0,25	2,3(3)		

LSTM45N5 La_{0,4}Sr_{0,6}Ti_{0,5}Mn_{0,45}Ni_{0,05}O₃ *R-3c*

a= 5,5193(1) Å, c=13,4613(3) Å, V=355,12(1) Å³ R_{Bragg} =2.8 γ^2 =7.42

		IX Brag	$_{gg} = 2,0 \ L = 7,4$	2		
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$
La	6a	0,067	0	0	0,25	0,63(4)
Sr	6a	0,1	0	0	0,25	0,63(4)
Ti	6b	0,084	0	0	0	0,23(6)
Mn	6b	0,075	0	0	0	0,23(6)
Ni	6b	0,008	0	0	0	0,23(6)
0	18e	0,5	0,470(2)	0	0,25	1,6(2)

LSTM50N5 La_{0,43}Sr_{0,57}Ti_{0,45}Mn_{0,5}Ni_{0,05}O₃ *R-3c*

a= 5,5186(1) Å, c=13,4504(3) Å, V=354,75(1) Å	3
$\mathbf{P} = -2.06 \cdot x^2 - 6.59$	

$R_{Bragg} = 5,00 \chi = 0,38$								
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$		
La	ба	0,072	0	0	0,25	0,39(4)		
Sr	6a	0,095	0	0	0,25	0,39(4)		
Ti	6b	0,075	0	0	0	0,15(1)		
Mn	6b	0,084	0	0	0	0,15(1)		
Ni	6b	0,008	0	0	0	0,15(1)		
0	18e	0,5	0,470(2)	0	0,25	1,3(2)		

LSTM55N5 $La_{0,47}Sr_{0,53}Ti_{0,4}Mn_{0,55}Ni_{0,05}O_3$ <i>R-3c</i>								
a= 5,5182(1) Å, c=13,4437(4) Å, V=354,53(1) Å ³ R _{Proc} = 3 12 γ^2 =7.84								
Atome	Site	Taux d'occupation	X	У	Z	B _{iso}		
La	6a	0,078	0	0	0,25	0,56(4)		
Sr	6a	0,088	0	0	0,25	0,56(4)		
Ti	6b	0,067	0	0	0	0,12(6)		
Mn	6b	0,092	0	0	0	0,12(6)		
Ni	6b	0,008	0	0	0	0,12(6)		
0	18e	0,5	0,467(2)	0	0,25	1,4(2)		

LSTM55N10 La_{0,57}Sr_{0,43}Ti_{0,35}Mn_{0,55}Ni_{0,1}O₃ *R-3c*

a= 5,52681(7) Å, c=13,4290(2) Å, V=355,24(1) Å³ R_{Bragg} =3,60 χ^2 =8,75

	$\kappa_{\text{Bragg}} = 5,00 \chi = 0,75$							
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$		
La	6a	0,095	0	0	0,25	0,49(4)		
Sr	6a	0,072	0	0	0,25	0,49(4)		
Ti	6b	0,058	0	0	0	0,07(7)		
Mn	6b	0,092	0	0	0	0,07(7)		
Ni	6b	0,017	0	0	0	0,07(7)		
0	18e	0,5	0,462(2)	0	0,25	1,4(2)		

b Résultats des affinements de structure après synthèse par voie citrate nitrate et calcination 12h à 1300°C.

$\frac{\text{LSTM40N10 La}_{0,47}\text{Sr}_{0,53}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3}}{R-3c}$								
a= 5,5278(1) Å, c=13,4609(4) Å, V=356,21(1) Å ³ R _{Bragg} =3,24 χ^2 =8,26								
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Ζ	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$		
La	ба	0,078	0	0	0,25	0,29(5)		
Sr	6a	0,084	0	0	0,25	0,29(5)		
Ti	6b	0,083	0	0	0	0,16(8)		
Mn	6b	0,067	0	0	0	0,16(8)		
Ni	6b	0,017	0	0	0	0,16(8)		
0	18e	0.5	0.464(2)	0	0.25	1.6(2)		

LSTM45N10 $La_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,45}Mn_{0,45}Ni_{0,1}O_3$								
	<i>R-3c</i>							
		a= 5,5266(1) Å, c=1	13,4499(3) Å,	V=355,7	76(1) Å ³			
		R _{Brag}	$_{\rm g}$ =3,44 χ^2 =7,2	21				
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$		
La	ба	0,083	0	0	0,25	0,25(4)		
Sr	ба	0,083	0	0	0,25	0,25(4)		
Ti	6b	0,075	0	0	0	0,18(7)		
Mn	6b	0,075	0	0	0	0,18(7)		
Ni	6b	0,017	0	0	0	0,18(7)		
0	18e	0,5	0,465(2)	0	0,25	1,2(2)		

LSTM50N10 La_{0,53}Sr_{0,47}Ti_{0,4}Mn_{0,5}Ni_{0,1}O_3 R-3c

a= 5,5255(1) Å, c=13,4378(3) Å, V=355,31(1) Å³ R_{Bragg} =3,09 χ^2 =7,53

		Biug				
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$
La	6a	0,089	0	0	0,25	0,21(4)
Sr	ба	0,078	0	0	0,25	0,21(4)
Ti	6b	0,067	0	0	0	0,19(8)
Mn	6b	0,083	0	0	0	0,19(8)
Ni	6b	0,017	0	0	0	0,19(8)
0	18e	0,5	0,462(2)	0	0,25	1,8(2)

LSTM55N10 La_{0,57}Sr_{0,43}Ti_{0,35}Mn_{0,55}Ni_{0,1}O₃ *R-3c*

a = 3,32703(0) A, $c = 13,4294(2)$ A, $v = 333,20(1)$ A								
$R_{Bragg} = 3,40 \chi^2 = 6,63$								
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	B _{iso}		
La	ба	0,095	0	0	0,25	0,31(3)		
Sr	6a	0,072	0	0	0,25	0,31(3)		
Ti	6b	0,058	0	0	0	0,23(5)		
Mn	6b	0,092	0	0	0	0,23(5)		
Ni	6b	0,017	0	0	0	0,23(5)		
0	18e	0,5	0,461(2)	0	0,25	0,9(2)		

a= 5,52703(6) Å, c=13,4294(2) Å, V=355,28(1) Å³

c Résultats des affinements de structure après traitement de 500h à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%).

LSTM50N10 $La_{0,53}Sr_{0,47}Ti_{0,4}Mn_{0,5}Ni_{0,1}O_3$								
<i>R-3c</i>								
a = 5.5323(1) Å, $c = 13.4798(4)$ Å, $V = 357.29(1)$ Å ³								
		R _{Brag}	$_{\rm g}$ =5,25 χ^2 =4,	16				
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	$\mathbf{B}_{\mathrm{iso}}$		
La	6а	0,089	0	0	0,25	0,74(3)		
Sr	6a	0,078	0	0	0,25	0,74(3)		
Ti	6b	0,067	0	0	0	0,34(9)		
Mn	6b	0,083	0	0	0	0,34(9)		
Ni	6b	0,017	0	0	0	0,34(9)		
0	18e	0,5	0,457(2)	0	0,25	1,2(3)		

LSTM55N10 $La_{0,57}Sr_{0,43}Ti_{0,35}Mn_{0,55}Ni_{0,1}O_3$
<i>R-3c</i>

a= 5,5362(2) Å, c=13,4654(6) Å, V=355,41(2) Å³

$R_{Bragg} = 7,35 \chi = 5,88$								
Atome	Site	Taux d'occupation	Х	У	Z	B _{iso}		
La	6a	0,095	0	0	0,25	0,63(5)		
Sr	6a	0,072	0	0	0,25	0,63(5)		
Ti	6b	0,058	0	0	0	0,44(1)		
Mn	6b	0,092	0	0	0	0,44(1)		
Ni	6b	0,017	0	0	0	0,44(1)		
0	18e	0,5	0,457(2)	0	0,25	1,1(2)		

Références bibliographiques

- [1] W. Zhang, J. Chen, J. Xu, S. Wang B. Yu, "Advance in highly efficient hydrogen production by high temperature steam electrolysis," *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 51, pp. 289-304, 2008.
- [2] J.E. O'Brien, "Thermodynamic Considerations for Thermal Water Splitting Processes and High Temperature Electrolysis," in *Proceedings of the International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, Boston, 2008.
- [3] FCTESTNET. [Online]. http://ie.jrc.ec.europa.eu/fctestnet/
- [4] REAL SOFC. [Online]. http://www.real-sofc.org/
- [5] J. Stephen Herring et al., "Progress in high-temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 440-450, 2007.
- [6] R. Streicher K.H. Quandt, "Concept and design of a 3.5 MW pilot plant for high temperature electrolysis of water vapor," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 11, pp. 309-315, 1986.

- [7] P Aguiar, N Brandon J Udagawa, "Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell," *Journal of Power Sources*, vol. 166, pp. 127-136, 2007.
- [8] Wensheng Wang, Raymond J. Gorte, and John M. Vohs, "Analysis of the performance of the electrodes in a natural gas assisted steam electrolysis cell," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 765-769, 2008.
- [9] A. Pham and S.M. Aceves J. Martinez-Frias, "A natural gas assisted steam electrolyzer for high efficiency production of hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, pp. 483-490, 2003.
- [10] M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung M. Ni, "Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 2337-2354, 2008.
- [11] W. Park, J. Chang, J. Park Y. Shin, "Evaluation of the high temperature electrolysis of steam to produce hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1486-1491, 2007.
- [12] Liu Mingyi, Yu Bo, Xu Jingming, and Chen Jing, "Thermodynamic analysis of the efficiency of high-temperature steam electrolysis system for hydrogen production," *Journal of Power Sources*, vol. 177, pp. 493-499, 2008.
- [13] Liu Mingyi, Yu Bo, Xu Jingming, and Chen Jing, "Two-dimensional simulation and critical efficiency analysis of high-temperature steam electrolysis system for hydrogen production," *Journal of Power Sources*, vol. 183, pp. 708-712, 2008.
- [14] Association Française de l'Hydrogène. [Online]. http://www.afh2.org/f/index.php
- [15] (2010, Juillet) Les Cahiers de l'ANR n°2 L'énergie partagée: une vision nouvelle de l'habitat, de la voiture et du territoire. [Online]. <u>http://www.agence-nationale-recherche.fr</u>
- [16] M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet C. Déportes, *Electrochimie des solides*, EDP Sciences ed. Grenoble: Presse universitaire de Grenoble, 1994.
- [17] P.M. Woodward, "Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations," *Acta Cristallographica*, vol. B53, pp. 32-43, 1997.
- [18] R.H. Mitchell, *Perovskites Modern and Ancient*. Thunder Bay, Ontario, Canada: Almaz Press Inc., 2002.
- [19] D. Louer A. Boultif, "Trial and Error Method for the Automatic Indexing of Powder Diffraction Patterns - Variation of Parameters by Successive Dichotomy," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 37, pp. 724-731, 2004.
- [20] T. Roisnel J. Rodriguez-Carvajal, "FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction," *Newletter of the International Union for Crystallography*, vol. 20, May-August 1998.
- [21] R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi L.B. McCusker, "Rietveld refinement guidelines," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, pp. 36-50, 1999.
- [22] P. Lelann J.F. Bérar, "ESDS and estimated probable-error obtained in Rietveld refinements with local correlations," *Journal of Applied Cristallography*, vol. 24, pp. 1-5, 1991.

Deux familles de titanates substitués au Ni, de structure pérovskite, ont été développées pour une utilisation comme électrodes à la fois coté air et hydrogène dans des cellules électrochimiques à oxyde solide (SOFC ou SOEC) « symétriques ». Cette symétrie, avantageuse notamment pour la mise en forme des cellules, peut être abaissée dans les conditions de fonctionnement des dispositifs. Les titanates, monophasés sous air, évoluent ainsi vers des cermets par précipitation de nanoparticules de Ni hors de la structure cristalline dans des conditions réductrices. Ce phénomène, appelé exsolution, est au cœur de cette étude. Les composés (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ et (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃, synthétisés par voie-sol-gel, cristallisent respectivement en symétrie orthorhombique et rhomboédrique. Leur stabilité à 800°C a été vérifiée pendant 48h sous air et sous Ar/H₂(2%) sec et humide. L'exsolution du Ni sans décomposition de la phase peut être obtenue par une réduction *in situ* (T=800°C) et/ou une pré-réduction à plus haute température (T>1000°C). Les mesures de conductivités sous air et sous Ar/H₂(2%) humide ont permis la sélection de La_{0.875}Sr_{0.125}Ti_{0.5}Ni_{0.5}O₃ et La_{0.53}Sr_{0.47}Ti_{0.4}Mn_{0.5}Ni_{0.1}O₃ atteint ainsi, une résistance de polarisation de 0,56 Ω .cm² à 800°C sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) après optimisation.

<u>Mots clés</u>: pile à combustible, électrolyseur haute température, cellule symétrique, électrode, titanate, pérovskite, nanoparticules de nickel, exsolution.

Two families of Ni substituted titanates, with perovskite structure, have been developed to be used as electrodes on both the air and hydrogen side, in "symmetrical" solid oxide electrochemical cells (SOFC or SOEC). This symmetry, particularly advantageous for the cell preparation, can be lowered in the devices operating conditions. Titanates, single-phase in air, turn into cermets through precipitation of Ni nanoparticles out of the crystal structure under reducing conditions. This phenomenon, called exsolution, is the main topic of this study. The compounds (La,Sr)(Ti,Ni)O₃ and (La,Sr)(Ti,Mn,Ni)O₃, synthesized via sol-gel route, respectively crystallize in orthorhombic and rhombohedral symmetry. Their stability at 800°C has been assessed during 48h in air and under dry and wet Ar/H₂(2%). Ni exsolution without phase decomposition can be obtained after *in situ* reduction (T=800°C) and/or pre-reduction at higher temperatures (T>1000°C). Conductivity measurements in air and reducing atmosphere have led to the selection of La_{0.875}Sr_{0.125}Ti_{0.5}Ni_{0.5}O₃ and La_{0.53}Sr_{0.47}Ti_{0.4}Mn_{0.5}Ni_{0.1}O₃ as candidates for electrode of symmetrical cell, and La_{1-2x}Sr_{2x}Ti_{1-x}Ni_xO₃ (x=0.1 and 0.25) as candidates for hydrogen electrodes. Their electrochemical performances, studied by complex impedance spectroscopy, are promising. La_{0.53}Sr_{0.47}Ti_{0.4}Mn_{0.5}Ni_{0.1}O₃ reaches thus, a polarization resistance of 0.56Ω .cm² at 800 °C under Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) after optimization.

Keywords: SOFC, SOEC, symmetrical cell, electrode, titanate, perovskite, nickel nanoparticules, exsolution.