

UNIVERSITÉ DE NANTES
Ecole polytechnique de l'Université de Nantes

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

Année 2014

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Réalisation et performances d'une cellule de pile à combustible SOFC avec l'électrolyte $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ et la forme réduite amorphe de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme matériau d'anode

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Chimie de l'état solide
Spécialité : Matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Gaëtan BUVAT

Le 14 novembre 2014, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs	Mme Julie MOUGIN – Docteur Ingénieur de Recherche – CEA LITEN, Grenoble M. Jean-Marc BASSAT – Directeur de Recherche CNRS – ICMCB, Bordeaux
Examineurs	Mme Marie-Laure FONTAINE – Senior Research Scientist – SINTEF, Oslo M. Jean-Paul VIRICELLE – Directeur de Recherche – ENS Mines, St-Etienne M. Guy OUVRARD – Professeur – Université de Nantes, Nantes
Directeurs de thèse	M. Olivier JOUBERT – Professeur – Université de Nantes, Nantes M. Philippe LACORRE – Directeur de Recherche CNRS – IMMM, Le Mans
Co-encadrants	Mme Maud BARRÉ – Maître de Conférence – Université du Maine, Le Mans M. Eric QUAREZ – Chargé de Recherche CNRS – IMN, Nantes

Ce travail de recherche a été réalisé conjointement entre l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) et l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) dont je tiens à remercier les directeurs respectifs, M. Guy Ouvrard et M. Jean-Marc Greneche. Je souhaite remercier la région Pays de la Loire pour le financement de cette thèse (projet régional PERLE2).

Je remercie vivement Mme Julie Mouglin et M. Jean-Marc Bassat de m'avoir fait l'honneur de rapporter mon travail de thèse et pour les discussions enrichissantes au cours de la soutenance. Mes remerciements vont également à Mme Marie-Laure Fontaine et M. Jean-Paul Viricelle pour s'être déplacés, parfois de loin, pour avoir examiné mon travail et pour leurs nombreuses remarques pertinentes. Finalement, je remercie M. Guy Ouvrard pour avoir présidé ce jury.

Un travail de thèse est avant tout le résultat d'un travail d'équipe et de collaborations. Je souhaite remercier les personnes suivantes :

Olivier Joubert et Philippe Lacorre, mes directeurs de thèse, pour la confiance qu'ils m'ont accordée durant ces trois ans ainsi que leurs apports scientifiques. Ils ont su être complémentaires dans la co-direction de ce travail. Maud Barré pour son encadrement dynamique et pour sa vision très colorée de la science, ainsi que Eric Quarez pour l'attention qu'il a porté à mon travail, ses conseils et sa disponibilité.

Dans un premier temps, je souhaite remercier les membres de l'IMMM. François Goutenoire et Sandrine Coste pour leurs conseils très précieux ainsi que leur accueil chaleureux durant mon séjour au Mans. Houssem Sellemi, collègue de l'AMOX, notamment pour notre travail commun et son amitié. Anne-Marie Mercier pour son assistance et son aide, ainsi que Cyrille Galven et Jean-Yves Botquelen pour les nombreuses réparations de l'ATG entre autres. Abdelhadi Kassiba pour la collaboration et le temps passé sur les expériences de RPE.

Je souhaite mentionner Veyis Gunes et Odile Bohnke pour leur participation aux mesures de conductivité partielle malgré que ses travaux n'aient pu aboutir et ne soient donc pas présent dans ce manuscrit. Merci à Karim Adil et Alain Jouanneaux pour l'opportunité d'enseignement qu'ils m'ont offert.

Une pensée également pour l'ensemble des membres du groupe Oxydes et Fluorures de l'IMMM et en particulier Alla, Thibaut, Vanessa, Dan, Belto, Olfa, Jérôme... Enfin, je remercie vivement Stéphanie Lorant, dont nos chemins se sont recroisés à Nantes, pour son grand soutien et dynamisme.

Dans un deuxième temps, je remercie Dominique Guyomard, responsable de l'équipe ST2E de l'IMN, pour son soutien à la thématique pile à combustible. Je souhaite remercier, en particulier,

l'équipe PAC, c'est à dire Annie Le Gal La Salle et Philippe Léone pour leurs aides et discussions. Léonard Thommy pour les nombreux échanges scientifiques et surtout spirituels. Yohann Doury pour son aide, ses conseils et sa grande sympathie. Arnaud Filippi, stagiaire DUT, pour son travail concernant les caractérisations électrochimiques. Et je souhaite un bon courage à Jean-Marie Doux, nouveau thésard à ce jour, dans sa recherche exploratoire de nouvelles phases.

Je remercie également l'ensemble du plateau technique de l'IMN, entre autres, Patrick Soudan, Nicolas Stephant, Pierre-Emmanuel Petit et Alain Bleteau.

Enfin un remerciement général à l'ensemble des membres de l'IMN et particulièrement l'équipe ST2E pour la bonne ambiance : Nicolas B., Alexandre, Lucille, Elise, Rémi, PE, Djamel, Pablo, Nicolas D., Zouina, Nathalie, Magali...

Une pensée, plus personnelle, pour mes amis et ma famille. En particulier, mon frère, ma sœur, et leurs conjoints (Yoann et Frédérique, Laëtitia et Steven) ainsi que mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans les différents projets de ma vie.

Sommaire

Introduction générale.....	15
 Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	5
1. Introduction	9
2. Les piles à combustible	9
2.1. Généralité	9
2.2. Pile à combustible à oxyde solide (SOFC).....	12
2.2.1. Principe de fonctionnement.....	12
2.2.2. Elaboration de cellules SOFC – configuration et technologies de mise en forme	13
3. Matériaux usuels de cœur de pile SOFC et problématique.....	15
3.1. Matériaux d'électrolytes.....	16
3.2. Matériaux d'anode.....	18
3.3. Matériaux de cathode	21
3.4. Conclusion.....	22
4. Matériaux étudiés.....	23
4.1. Matériaux de la famille LAMOX.....	23
4.1.1. Structure α/β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et substitution.....	23
4.1.2. Réductibilité des matériaux LAMOX.....	25
4.1.3. Applications des matériaux LAMOX comme matériaux de cœur de cellule SOFC.....	29
4.2. Phases dérivées de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2.5+x/2}\square_{0.5-x/2}$	31
4.2.1. Les composés $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2.5+x/2}\square_{0.5-x/2}$	33
4.2.2. Application de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ comme matériau d'électrolyte	34
5. Conclusions	36

Chapitre 2: Synthèse et techniques de mise en forme et de caractérisations.....	45
1. Introduction	49
2. Synthèses	49
3. Techniques de mise en forme	51
3.1. Coulage en bande	51
3.1.1. Formulation et préparations des barbotines.....	52
3.1.2. L'étape de coulage et séchage.....	54
3.2. Sérigraphie	55
3.2.1 Formulation des encres	55
3.2.2. La réalisation des dépôts.....	56
4. Diffraction par rayons X (DRX)	56
5. Analyses thermiques	57
5.1. Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermo différentielle (ATD)	57
5.2 Analyses dilatométriques	58
6. Microscope électronique à balayage (MEB)	58
7. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.....	59
8. Caractérisations électriques	60
8.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	60
8.1.1. Principe	60
8.1.2. Interprétation des diagrammes.....	61
8.1.3 Appareillage et conditions expérimentales	64
8.2. Banc de test de cellule SOFC	64
8.2.1. Description du montage	64
8.2.2. Tests électriques d'une cellule - principe théorique et application.....	65
9. Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	67
9.1. Principe théorique.....	67
9.2. Conditions expérimentales	69

Chapitre 3 : Réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et stabilité sous atmosphère réductrice	71
1. Introduction	75
2. Synthèse des matériaux.....	75
3. Etude de la réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	76
3.1. Réductibilité isotherme de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	76
3.2. Influence de la surface spécifique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sur la cinétique de réduction.....	79
3.3. Réductibilité et stabilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$	81
3.4. Modélisation de la cinétique de réduction.....	85
3.4.1. Principe	85
3.4.2. Réaction double $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$	86
3.4.3. Réaction double $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{7-y} + x\text{Mo}$	88
3.5. Bilan sur la réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	90
4. Caractérisation de la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous atmosphère humide.....	92
4.1. Introduction	92
4.2. Protocole expérimental.....	93
4.3. Réduction en atmosphère sèche	93
4.4. Réduction et stabilité en atmosphère humide	94
5. Etude de la ré-oxydation de la phase amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$.....	96
5.1. Comportement structural en ré-oxydation.....	96
5.2. Stabilité en température des phases amorphes ré-oxydées	99
6. Caractérisation par RPE des formes amorphes réduites de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.....	101
6.1. Introduction	101
6.2. Résultats expérimentaux.....	101
6.2.1. Phase amorphe réduite issue de synthèse par voie solide.....	102
6.2.2. Phase amorphe réduite issue de synthèse en milieu polyol.....	104
6.2.3. Phase amorphe ré-oxydée	106
6.3. Discussions et conclusions sur la caractérisation des phases amorphes par RPE	107
7. Conclusions	108

Chapitre 4 : Elaboration de cellules à anode et électrolyte support.....	113
1. Introduction	117
2. Synthèse des matériaux.....	117
2.1. Synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par voie citrate	117
2.2. Synthèse de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$	122
2.3 Synthèse des cérines dopées.....	123
3. Compatibilité chimique et mécanique entre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$.....	125
3.1 Introduction	125
3.2 Compatibilité chimique	125
3.2.1 <i>Protocole expérimental</i>	125
3.2.2 <i>Réactivité chimique $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ / $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$</i>	126
3.2.3 <i>Réactivité chimique avec $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$</i>	128
3.2.4 <i>Réactivité chimique avec $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$</i>	131
3.3 Compatibilité mécanique.....	132
3.4 Conclusions sur les compatibilités chimique et mécanique	136
4. Elaboration de cellule à anode support.....	137
4.1 Introduction	137
4.2 Influence du porogène pour l'élaboration d'anodes poreuses	137
4.3 Influence de CGO sur la densification de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	142
4.4 Influence de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sur la densification de CGO	145
4.5 Conclusion.....	149
5. Mise en forme de cellules à électrolyte support.....	149
5.1. Introduction	149
5.2. Protocole expérimental de mise en forme	150
5.3. Tests d'accrochages.....	150
6. Conclusions sur l'élaboration de cellules à anode et électrolyte support.....	154

Chapitre 5 : Caractérisations électrochimiques de cellules symétriques et complètes.	159
1. Introduction	163
2. Caractérisation par impédance électrochimique de cellules symétriques à anode	
La₂Mo₂O_{7-y}	163
2.1. Conditions expérimentales	163
2.2. Résultats expérimentaux.....	164
3. Tests de cellules à électrolyte support	168
3.1. Conditions expérimentales	168
3.2. Caractérisations électriques sous hydrogène	169
3.2.1. Performances sous H ₂ sec	169
3.2.2. Influence de la composition en hydrogène sur les performances électriques	172
3.3. Test de vieillissement	173
3.3.1. Caractérisations électriques.....	173
3.3.2. Analyse post-mortem du matériau d'anode.....	175
3.3.3. Analyse post-mortem du matériau de cathode	179
3.4. Caractérisations électriques sous méthane	180
4. Caractérisations électriques par impédance électrochimique des composites CGO-	
La₂Mo₂O₉	183
5. Conclusions	187
 Conclusion et perspectives.....	 191

INTRODUCTION GENERALE

Le vecteur énergétique hydrogène est actuellement considéré comme le moyen idéal de stockage des énergies intermittentes comme le solaire ou l'éolien. Associé à la technologie de pile à combustible, il s'inscrit bien dans le contexte énergétique et environnemental actuel qui vise à développer la production d'énergie électrique propre et avec un rendement élevé. En effet, la pile à combustible est un générateur d'électricité qui transforme l'énergie chimique d'un combustible, idéalement l'hydrogène, en énergie électrique avec une grande efficacité mais aussi en chaleur, avec l'eau pour seul rejet.

Parmi les différentes technologies des piles à combustible, celle à oxydes solides (SOFC pour *Solid Oxide Fuel Cell*) présente le meilleur rendement électrique (jusqu'à 60%) et la chaleur produite peut être récupérée pour faire de la cogénération. Les SOFC fonctionnent habituellement à hautes températures (~850°C) et les composants de référence sont la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ), un cermet de nickel/YSZ, et une pérovskite de cobaltite de lanthane substituée au strontium et fer (LSCF) utilisés respectivement en tant qu'électrolyte, anode et cathode. La haute température est en effet nécessaire pour accroître la mobilité des ions O^{2-} , à travers l'électrolyte, nécessaire aux réactions électrochimiques qui ont lieu au niveau des électrodes.

La haute température permet aussi d'améliorer la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes et de s'affranchir de l'utilisation de métal noble (et coûteux) comme catalyseur. Un autre atout des SOFC réside dans la possibilité d'utiliser des hydrocarbures à la place de l'hydrogène difficilement accessible, coûteux, et pas réellement « écologique » actuellement. En effet, le dihydrogène est une molécule qui n'existe pas à l'état naturel et aujourd'hui, 95% de la production se fait par reformage d'hydrocarbures donc génératrice de pollution. D'autre part, en attendant une production massive, son coût reste élevé et sa distribution, surtout en France, est fortement limitée. Dans un futur, les technologies de production par électrolyse et le déploiement d'un réseau de distribution permettront de résoudre ces problèmes. Le gaz naturel ou les gaz issus de la valorisation de déchets sont des sources alternatives de combustibles facilement accessibles et qui peuvent être utilisés dans une pile à combustibles SOFC, notamment parce que les températures impliquées permettent un reformage interne de ces gaz.

Si la température de fonctionnement élevée est l'un des principaux atouts des piles à combustible SOFC, c'est également un point faible pour des longues durées de fonctionnement. Dans une gamme de température de fonctionnement autour de 900°C, la diffusion des espèces chimiques aux interfaces électrode/électrolyte est favorisée cinétiquement et thermodynamiquement. Par exemple, le composé LSCF réagit avec YSZ. D'autre part, à hautes températures, seuls les matériaux d'interconnexions de type chromite de lanthane sont stables mais ils sont aussi très coûteux. Il faut aussi prendre en compte la différence de dilatation thermique entre les constituants qui peut affecter la

tenue mécanique de la pile notamment à haute température. L'ensemble de ces contraintes chimiques et mécaniques sont responsables d'un vieillissement prématuré de la pile.

Un second problème, qui n'est cette fois-ci pas lié à la température de fonctionnement, est la présence dans les combustibles alternatifs d'impuretés résiduelles comme le sulfure d'hydrogène, qui, au-delà de quelques parties par million, empoisonne le catalyseur (nickel). De la même manière le nickel favorise, en présence d'hydrocarbures, le dépôt de carbone conduisant à l'inactivation des sites électroactifs.

Afin de s'affranchir des problèmes liés aux hautes températures, la solution est de diminuer la température de fonctionnement vers 700°C. De cette manière, les phénomènes chimiques et mécaniques peuvent être limités et des matériaux en acier inoxydable à faible coût peuvent être utilisés comme interconnecteurs. Cependant cela engendre des problèmes technologiques supplémentaires. En effet, à cette température les propriétés électriques d'YSZ en sont abaissées et la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes est diminuée. Cela nécessite donc une adaptation des matériaux. Notamment, dans le cas du matériau d'électrolyte, cela doit passer à la fois par une configuration de cellule permettant de diminuer l'épaisseur de l'électrolyte et par la recherche de nouveaux matériaux possédant des propriétés équivalentes à YSZ mais à plus basses températures. Concernant le matériau d'anode, la compatibilité avec des combustibles alternatifs peut être résolue par l'utilisation de matériaux exempts de nickel, et inaptes aux réactions parasites irréversibles.

Dans cette optique, l'étude de la famille $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2.5+x/2}$ dérivée de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ entreprise à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN), a montré que le composé $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT07) présente les propriétés intrinsèques requises pour être utilisé en tant que matériau d'électrolyte pour un fonctionnement à températures intermédiaires et est compatible avec les matériaux de cathodes usuels [1].

D'autre part les matériaux de la famille LAMOX issu du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, sont de très bons conducteurs par les ions O^{2-} , propriété découverte à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) – anciennement Laboratoire des Oxydes et Fluorures [2]. Du fait de la réductibilité du molybdène hexavalent, sous atmosphère pauvre en oxygène dans les conditions anodiques, le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se réduit en une phase amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ qui possède des propriétés de conduction mixte

¹ V. Jayarama, A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, M. Ganne, Y. Piffard, L. Brohan, Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ - Part I: The oxygen-deficient $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{5-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds, Solid State Ionics 170 (2004) 17 - 24

² P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, Designing fast oxide-ion conductors based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, Nature 404 (2000) 856 - 858

ionique et électronique. Les travaux récents de Lu et Zhu ont par ailleurs montré une bonne tolérance de ce composé au sulfure d'hydrogène [3].

L'objectif de ce travail de thèse est, dans le cadre d'une collaboration entre l'IMN et l'IMMM, de réaliser une cellule SOFC utilisant comme matériau d'électrolyte $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ et comme matériau d'anode la forme amorphe réduite de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ étant relativement nouveau, l'objectif est d'apporter des informations supplémentaires quant à son application et sa stabilité comme matériau d'anode.

Le premier chapitre de cette thèse présente de façon plus détaillée la problématique des piles à combustible et, en particulier, la technologie SOFC. Les différents matériaux d'étude y sont présentés afin d'explicitier l'objectif de ce travail.

Dans un second chapitre, les différentes techniques de synthèse, de mise en forme et de caractérisation des matériaux utilisées au cours de ce travail sont décrites.

Le troisième chapitre traite de la réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Cette étude est un pré-requis indispensable afin de connaître le comportement en réduction du matériau et notamment sa stabilité en atmosphère anodique. La cinétique de réduction du composé et son comportement en ré-oxydation y sont également étudiés. Une caractérisation des phases amorphes par résonance paramagnétique électronique a été entreprise.

Le quatrième chapitre concerne la réalisation de cellules complètes. La synthèse des matériaux est présentée, ainsi que leur compatibilité chimique et mécanique. Deux types de configuration de cellules ont été envisagés en anode support et en électrolyte support.

Le cinquième et dernier chapitre concerne la caractérisation électrochimique de cellules symétriques à anode $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ ainsi que de cellules SOFC complètes. Les tests de cellules ont été réalisés sous hydrogène ainsi que sous méthane.

³ X.C. Lu, J.H. Zhu, Amorphous ceramic material as sulfur-tolerant anode for SOFC, Journal of the Electrochemical Society 155 (2008) B1053 - B1057

CHAPITRE 1 :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

1. Introduction	9
2. Les piles à combustible	9
2.1. Généralité	9
2.2. Pile à combustible à oxyde solide (SOFC).....	12
2.2.1. Principe de fonctionnement.....	12
2.2.2. Elaboration de cellules SOFC – configuration et technologies de mise en forme	13
3. Matériaux usuels de cœur de pile SOFC et problématique.....	15
3.1. Matériaux d'électrolytes.....	16
3.2. Matériaux d'anode.....	18
3.3. Matériaux de cathode	21
3.4. Conclusion.....	22
4. Matériaux étudiés	23
4.1. Matériaux de la famille LAMOX.....	23
4.1.1. Structure α/β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et substitution.....	23
4.1.2. Réductibilité des matériaux LAMOX.....	25
4.1.3. Applications des matériaux LAMOX comme matériaux de cœur de cellule SOFC.....	29
4.2. Phases dérivées de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2.5+x/2}\square_{0.5-x/2}$	31
4.2.1. Les composés $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2.5+x/2}\square_{0.5-x/2}$	33
4.2.2. Application de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ comme matériau d'électrolyte	34
5. Conclusions	36

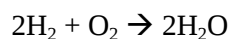
1. Introduction

Introduits pour la première fois en 1838 par Christian F. Schönbein et William R. Grove en 1839, les systèmes de piles à combustible font l'objet depuis ces dernières années d'un regain d'intérêt suscité par le contexte énergétique actuel [1]. L'intégration de tels systèmes dans nos sociétés soulève des défis technologiques et scientifiques. Parmi les divers systèmes de piles à combustible proposés, les piles à oxydes solide (SOFC) sont entièrement constituées de solides et fonctionnent à haute température. Les matériaux standards de cœur de cellule SOFC sont la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) comme électrolyte, une pérovskite cobaltite de lanthane substituée au strontium et fer (LSCF) comme cathode, et un cermet Ni-YSZ comme anode. Ce travail de thèse a porté sur l'étude de nouveaux matériaux pour cellule SOFC, qui sont le matériau d'électrolyte $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT07) et la forme amorphe réduite de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme matériau d'anode. Cette étude bibliographique débutera sur le principe de fonctionnement des piles à combustible et plus spécifiquement des piles à oxyde solide. L'état de l'art des matériaux usuels de cellule SOFC sera ensuite présenté afin de rendre compte des problématiques actuelles qu'engendrent de tels systèmes. Finalement, la description des matériaux choisis pour ce sujet d'étude et de leurs propriétés permettra de conclure sur les objectifs de ce travail de recherche.

2. Les piles à combustible

2.1. Généralité [1]

Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique. Dans la plupart de ses variantes, elle repose sur un principe de fonctionnement inverse de celui de l'électrolyse de l'eau, le combustible dihydrogène étant oxydé à l'anode tandis que le comburant dioxygène est réduit à la cathode, conduisant à la réaction globale :



Les électrons, produits par la réaction d'oxydation et consommés par la réduction, transitent via le circuit extérieur par l'intermédiaire de connecteurs électroniques. Le fonctionnement de la pile perdure tant que celle-ci reste alimentée en combustible et comburant. Différentes familles de piles à combustible existent, qui se différencient par les matériaux qui les constituent et les conditions opératoires. Elles se classent en fonction de la nature du matériau d'électrolyte. Le Tableau 1 se propose de résumer les caractéristiques des principales familles de piles à combustible.

Les PEMFC (*Proton exchange membrane fuel cell*) utilisent un électrolyte polymère conducteur protonique. Les électrodes sont généralement constituées de carbone supportant le catalyseur platine, dont le coût, avec celui de la membrane polymère Nafion, est un des inconvénients majeurs de ce type de dispositif. Malgré tout, les faibles températures de fonctionnement, dans la gamme des 60°C à 100°C, permettent des applications variées telles que des systèmes portatifs, de transports et stationnaires. Les piles DMFC se différencient des PEMFC par la nature du combustible qui est liquide (méthanol). Les piles de type PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) et AFC (*Alkaline Fuel Cell*) utilisent toutes deux un électrolyte liquide qui est, respectivement, de l'acide phosphorique et une solution de KOH. De tels électrolytes ont un effet très corrosif sur les électrodes. De plus pour les piles AFC, il est indispensable de purger le combustible de toute trace de CO₂ qui en présence de l'électrolyte forme des carbonates.

Les piles à combustible fonctionnant à plus hautes températures que ces dernières, supérieure à 500°C, sont les MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), PCFC (*Proton Ceramic Fuel Cell*) et SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). L'un des avantages des hautes températures de fonctionnement réside dans la possibilité de s'affranchir du platine comme catalyseur au niveau des électrodes. Les MCFC sont constituées d'un support poreux imprégné de sel de carbonate fondu (lithium, sodium, potassium), le transport des charges étant assuré par les ions carbonates. Le milieu électrolytique est relativement corrosif et il existe des risques de fuite. Les piles PCFC et SOFC ont toutes deux un électrolyte solide dont la conduction est portée, respectivement par les protons et les ions oxyde. Pour les PCFC, la vapeur d'eau est produite du côté cathodique. Leur développement en est toujours au stade du laboratoire. Il vise à s'approcher d'un fonctionnement des piles PEMFC mais pour des gammes de température autour de 500°C. Les piles à oxyde solide SOFC, se caractérisent principalement par leurs rendements élevés et qui peuvent être améliorés par la cogénération d'électricité et de chaleur ainsi que la flexibilité des combustibles utilisés (H₂, CH₄, biogaz...). Même si l'on assiste à une industrialisation croissante des SOFC, des développements sont toujours à l'étude à l'échelle du laboratoire afin de lever certains verrous technologiques qui seront détaillés dans la suite de ce chapitre. Grâce aux hautes températures de fonctionnement de ces piles, la production d'hydrogène par des hydrocarbures est possible au sein de l'anode par reformage interne. Ce n'est pas le cas des piles fonctionnant à plus basse température où il est nécessaire d'utiliser un reformeur externe. Egalement, à haute température, il est possible de récupérer l'énergie thermique sous forme de chaleur de l'oxydation électrochimique du combustible et également du reformage. Ainsi la production d'électricité et de chaleur (cogénération) permet d'augmenter le rendement global de la cellule à 85% (rendement électrique 60% + 25% chaleur).

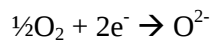
Tableau 1 : Principales familles de piles à combustible [1]

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC	PCFC
Nom	Alkaline Fuel Cell	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxid Fuel Cell	Proton Ceramic Fuel Cell
Electrolyte	Solution de KOH	Membrane polymère conductrice de proton	Membrane polymère conductrice de proton	Acide phosphorique	Li ₂ CO ₃ ou KCO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂	Céramiques conductrices ioniques	Céramiques conductrices protonique
Ions dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺
Température de fonctionnement	60°C - 80°C	60°C - 100°C	60°C - 100°C	200°C	650°C	600°C - 900°C	400°C - 600°C
Combustible	H ₂	H ₂ pur	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ , CO, reformage interne CH ₄	H ₂ , CO, reformage interne CH ₄	H ₂ , CO, reformage interne CH ₄
Rendement électrique	35 %	35 %	35 %	40 %	50 %	60 %	60 %
Domaines d'applications	Spatial	Portable, Stationnaire, Automobile	Portable	Stationnaire	Stationnaire	Stationnaire	Stationnaire

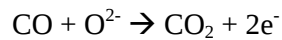
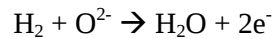
2.2. Pile à combustible à oxyde solide (SOFC) [2]

2.2.1. Principe de fonctionnement

Tel que décrit précédemment, une cellule SOFC est composée d'un électrolyte solide conducteur par les ions O^{2-} dont les températures de fonctionnement se situent entre 600°C et 900°C. De hautes températures sont nécessaires afin d'assurer une conductivité suffisante des ions dans l'électrolyte solide. Dans un premier temps les molécules de dioxygènes du côté de la cathode sont réduites en ions O^{2-} par les électrons venant du circuit extérieur selon la réaction suivante :



Grace à la différence de potentiel chimique en oxygène entre l'anode et la cathode, les ions O^{2-} diffusent à travers l'électrolyte jusqu'au matériau d'anode. Ainsi a lieu à l'anode, l'oxydation du combustible, selon les réactions :



La combustion du dihydrogène ($n=0$) et de l'hydrocarbure s'accompagne d'une production de vapeur d'eau - ainsi que de CO_2 dans le cas de l'hydrocarbure - tandis que la combustion du monoxyde de carbone produit uniquement du CO_2 comme gaz. Egalement, il y a production de chaleur du fait du caractère exothermique de la combustion. Les électrons résultants de la réaction passent dans le circuit extérieur jusqu'à la cathode où ils réduisent les molécules de dioxygène. L'ensemble du processus de fonctionnement d'une cellule SOFC est résumé sur la Figure 1 ci-dessous.

Il est également rencontrer une autre configuration de cellule SOFC appelée mono-chambre, où dans ce cas les matériaux d'anode et de cathode sont exposés au même mélange de gaz combustible + air. Le fonctionnement de ce type de cellule repose sur la différence d'activité catalytique aux électrodes pour la réduction de l'oxygène et l'oxydation du combustible. L'avantage d'un tel système est qu'il permet de s'affranchir d'un scellement entre les deux compartiments contrairement aux cellules doubles chambres qui nécessite une séparation du combustible et de l'air. Par ailleurs, grâce à la présence d'air, le matériau d'anode est moins sujet aux dépôts de carbone. En contrepartie, certains problèmes surgissent quant à l'efficacité des matériaux de cathode qui peuvent subir une certaine dégradation sous une atmosphère faiblement réductrice [3]. D'autre part, les performances électriques en cellules mono chambre sont plus faibles que celle en cellule double chambre.

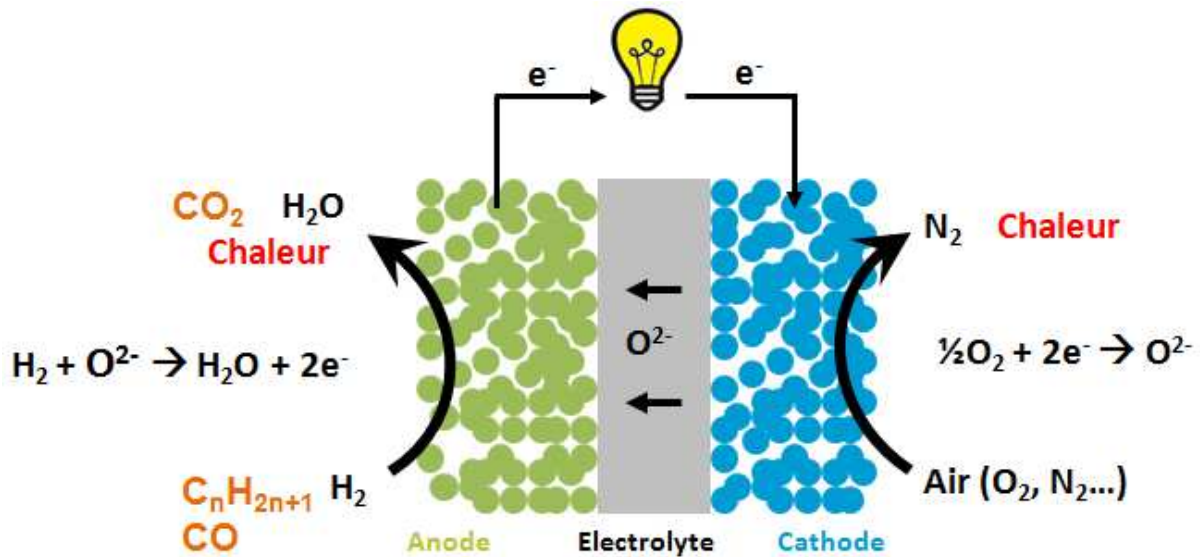


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC.

2.2.2. Elaboration de cellules SOFC – configuration et technologies de mise en forme

Une cellule SOFC est constituée d'une superposition de couches minces, dont un support mécanique est indispensable à son maintien. Il existe alors plusieurs configurations possibles où un des composants de la cellule supporte les autres éléments (Figure 2). Les premières générations de cellule sont basées sur une configuration en électrolyte support dont l'épaisseur de ce dernier, environ 300 μm , est à l'origine d'une importante chute ohmique. Ainsi le développement par électrode support a suscité une plus grande attention, permettant alors le dépôt d'électrolyte de faible épaisseur, mais nécessite, en contre partie, une mise en forme plus complexe. Egalement, à cause de l'épaisseur de l'électrode, le transport de matière par diffusion est limité. Les matériaux de cathode étant plus sujets à cette limitation, très peu de configurations en cathode support sont rapportées dans la littérature et on se concentre donc uniquement sur l'élaboration de cellules à anode support. Plus récemment, des architectures de cellules « métal support » font l'objet d'une intense recherche dont les problématiques sont la facilité de ré-oxydation du support métallique et la contamination par le chrome majoritairement présent dans les matériaux d'interconnexion. [4]

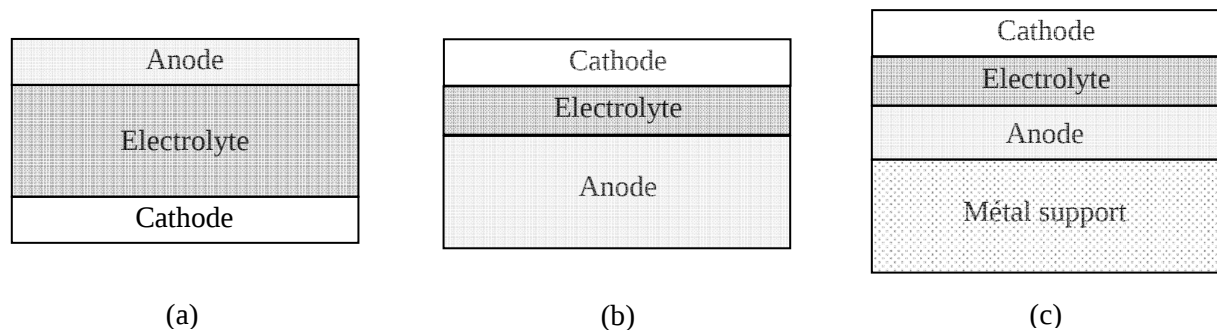


Figure 2 : Configuration planaire de cellule SOFC (a) électrolyte support, (b) anode support et (c) métal support.

La mise en œuvre de ces dépôts et supports peut être catégorisée en fonction des techniques d'élaboration qui sont des techniques dites par voies sèche et humide. Chacune présente des caractéristiques particulières et elles sont plus ou moins industrialisables en fonction de leurs coûts.

L'élaboration de support mécanique peut se faire par des techniques d'extrusion, de pressage et de coulage en bande (*tape casting*). Cette dernière est intéressante en raison de sa facilité d'industrialisation, qui consiste à étaler une suspension de poudre à la surface d'un substrat (sacrificielle dans le cas d'une mise en forme d'un électrolyte ou anode support). Il est possible de contrôler l'épaisseur du dépôt, qui au minimum peut être d'une vingtaine de micromètres [5]. Une description plus détaillée sera abordée dans le chapitre deux.

De multiples méthodes de dépôt de couches minces existent pour la mise en forme d'électrodes ou d'électrolytes sur les supports mécaniques. La sérigraphie qui est aussi utilisée pour d'autres applications, est une technologie très bien établie industriellement grâce à son faible coût. Elle est très bien adaptée aux dépôts d'électrodes ou d'électrolytes de l'ordre de quelques micromètres d'épaisseur [5]. Le principe de mise en forme par sérigraphie sera détaillé dans le prochain chapitre. Parmi les dépôts par voie humide, peuvent également être citées les méthodes par *spin coating*, *dip coating* et *spray coating*. La première permet d'obtenir un dépôt par centrifugation d'une suspension. Les dépôts par *dip coating* s'obtiennent par immersion du substrat dans une solution colloïdale tandis que par *spray coating*, la suspension est pulvérisée [6]. L'ensemble de ces techniques permet d'obtenir des dépôts de l'ordre de quelques micromètres. Pour finaliser la mise en forme, une étape de recuit à haute température est nécessaire afin, dans un premier temps, d'éliminer les composés organiques de la suspension, mais également d'obtenir la microstructure désirée, dense ou poreuse. La mise en forme par *vacuum slip casting* est une méthode dérivée du *slip casting* de moulage assisté par le vide, mais son intégration dans une ligne de production pose quelques difficultés.

L'ensemble des procédés décrits précédemment ont pour avantage d'être peu onéreux et d'être facilement transposable à l'échelle industrielle. Malgré tout, l'étape de frittage et/ou de recuit est relativement énergivore et impacte lourdement le coût de production d'une cellule. Egalement, cette étape implique des difficultés de mise en forme à cause des hautes températures nécessaires. Notamment, l'élaboration en configuration d'anode support nécessite un cofrittage de l'anode et de l'électrolyte. A cause des différences d'expansion thermique entre les différentes couches et dépôts mais également du retrait des matériaux par l'action du frittage, la formation de défauts et fissures est possible [7, 8]. D'autre part, les hautes températures, utilisées pour densifier l'électrolyte, peuvent être, dans certains cas, inappropriées pour obtenir une porosité suffisante du matériau d'anode et peuvent mener à une certaine réactivité chimique entre les composants.

Les techniques de mise en forme par voie sèche impliquent un coût de fabrication plus élevé que celles par voie humide en raison de la complexité de l'équipement et de la nécessité, pour certaines d'entre elles, d'enceintes sous vide. Ces dépôts peuvent se faire par projection plasma par exemple. Dans le cas des procédés qui utilisent des dépôts par phase gazeuse (PVD – *Physical Vapor Deposition* ; CVD – *Chemical Vapor Deposition* ; EVD – *Electrochemical Vapor Deposition*), de faibles épaisseurs peuvent être obtenues de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. De telles techniques ont pour avantage de produire des dépôts avec des morphologies poreuses contrôlées et nécessitent des températures de frittage ou d'accrochage très basses [6].

3. Matériaux usuels de cœur de pile SOFC et problématique [9]

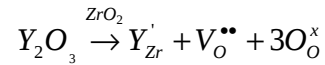
Une cellule SOFC résulte d'une superposition de matériaux céramiques de natures différentes jouant chacun un rôle bien déterminé. Ainsi l'assemblage devient un système physique et chimique complexe dont la difficulté repose sur une bonne adéquation et compatibilité de l'ensemble des matériaux qui composent la cellule sans altérer les performances de chacun. Le Tableau 2 suivant présente les caractéristiques attendues des matériaux constituant la pile SOFC. Le matériau d'électrolyte doit présenter une conduction purement ionique. Etant exposé du côté anodique à des pressions partielles en O₂ faibles, et du côté cathodique à l'air ou à l'oxygène, il doit être stable dans la gamme de pression d'oxygène [10^{-24} atm – 0.21 atm]. Le matériau d'anode, quant à lui, doit à la fois posséder des propriétés de conduction ionique et électronique, catalyser les réactions avec le dihydrogène, et avoir une bonne stabilité en atmosphère réductrice. Le matériau de cathode doit également posséder une très bonne conductivité ionique et électronique ainsi qu'une activité catalytique pour la réduction du dioxygène. Chaque matériau doit être compatible chimiquement et mécaniquement avec son voisin jusqu'à haute température. Ce paragraphe se propose de faire une revue rapide des principaux matériaux et familles de matériaux pour cœur de pile SOFC.

Tableau 2 : Cahier des charges des matériaux constitutifs de la pile

	Electrolyte	Anode	Cathode
Conductivité ionique	$> 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	$> 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	$> 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$
Conductivité électronique	nulle	100 S.cm^{-1}	100 S.cm^{-1}
Stabilité chimique (pO₂)	$10^{-24} - 0.21 \text{ atm}$	10^{-24} atm	0.21 atm
Résistance de polarisation (Rp)		$< 0.15 \Omega.\text{cm}^2$	$< 0.15 \Omega.\text{cm}^2$

3.1. Matériaux d'électrolytes

La zircone stabilisée a reçu une attention particulière et est le matériau de référence. De symétrie monoclinique à température ambiante, la substitution partielle du zirconium par l'yttrium ($\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$, YSZ) ou encore le calcium ($\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$, CSZ) ou le scandium ($\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_2$, ScSZ) permet de stabiliser sa forme cubique à température ambiante (structure de type fluorine). Cette substitution a pour but d'augmenter la concentration en lacunes d'oxygène à l'origine de la conduction ionique de ce matériau:



Tandis que pour des températures de l'ordre de 1000°C, la zircone stabilisée à l'yttrium présente une conductivité d'environ 0.1 S.cm^{-1} , celle-ci tend à diminuer fortement à plus basse température [10]. L'abaissement des températures de fonctionnement étant une des problématiques majeures des piles SOFC, les solutions sont à la fois d'utiliser des électrolytes de faible épaisseur par la mise en forme de nouvelles géométries de cellule (anode support par exemple) ou encore de rechercher de nouveaux conducteurs ioniques plus performants à basse température. Parmi les structures de type fluorine, l'oxyde de cérium propose une alternative intéressante lorsqu'il est partiellement substitué par du gadolinium ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, CGO) ou du samarium ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, CSO), permettant d'augmenter la concentration en lacunes d'oxygène. Son utilisation est limitée, pour des températures supérieures à 650°C, du fait des caractéristiques redox du Ce^{4+} se réduisant en Ce^{3+} . Pour des températures inférieures, la conductivité de la cériine substituée reste malgré tout suffisante et supérieure à celle de YSZ [10, 11]. Toutefois, l'obtention de céramiques de cériine dopée denses requiert de très hautes températures, de l'ordre de 1500°C [12].

La structure pérovskite ABO_3 présente un empilement d'octaèdres $[\text{BO}_6]$ centrés sur les cations B tandis que les cations A se logent dans la cage entre huit octaèdres voisins (Figure 3). Certaines pérovskites peuvent présenter, après substitution, des propriétés de conduction ionique ;

c'est le cas du galate de lanthane LaGaO_3 . Une double substitution du composé par des cations aliovalents tels que Sr^{2+} et Mg^{2+} permet de créer des lacunes désordonnées dans le réseau anionique, qui sont responsables d'une conduction par les ions O^{2-} . La pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ connue sous l'acronyme LSGM, a été rapportée par Isihira *et al.* comme présentant une conduction ionique supérieure à celle de YSZ pour des températures comprises entre 600 et 800°C [13, 14]. La meilleure conductivité mesurée est de 0.166 S.cm^{-1} à 800°C pour la composition $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ [15]. Afin d'améliorer les propriétés du matériau, de nombreuses substitutions ont été étudiées à la fois sur le site A (Nd, Sm, Gd, Y, Yb [16], Ba [17]) et sur le site B (Fe et Co [18]). Cependant, ce composé réagit aussi bien avec le nickel en milieu réducteur [19], qu'avec les électrodes de structure pérovskite [20] et la cérine dopée au gadolinium [21].

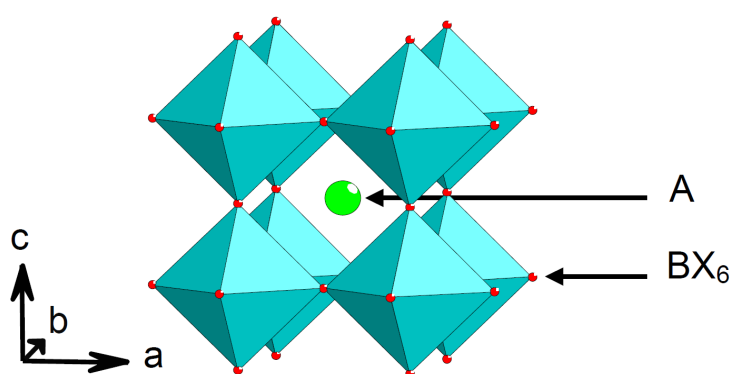


Figure 3 : Structure pérovskite ABO_3

D'autres composés dérivés de la pérovskite possèdent des propriétés de conduction ioniques tels que la brownmillérite $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Celle-ci est constituée d'une alternance de plans de type pérovskite saturés en oxygène formés d'octaèdres InO_6 distordus et de plans de chaînes de tétraèdres InO_4 parallèles à des rangées de lacunes d'oxygène. La conduction ionique y est défavorisée à cause de l'état ordonné des lacunes d'oxygène. Néanmoins, à haute température, une transition structurale vers une forme cubique désordonnée permet une conduction importante, purement ionique [22]. Afin de stabiliser la forme désordonnée à température intermédiaire et également d'améliorer les propriétés de conduction, des substitutions du composé $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ont été entreprises. Des exemples seront présentés dans la suite de ce chapitre notamment la substitution par le titane conduisant à la famille $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{5+x}\square_{1-x}$ découverte à l'IMN et sujet de cette thèse.

Parmi les matériaux possédant des propriétés de conduction par ions O^{2-} , la phase cubique de Bi_2O_3 , de structure de type fluorine, est le meilleur conducteur par ions oxyde connu à ce jour. Sa conductivité est de deux ordres de grandeur supérieure à celle de la zircone stabilisée pour des températures équivalentes [23]. Le désordre des ions oxyde caractéristique de la phase cubique δ -

Bi_2O_3 qui se produit à des températures supérieures à 730°C est à l'origine des bonnes propriétés de conduction. Mais son utilisation comme matériau d'électrolyte est limitée à cause de l'instabilité de la phase δ sous atmosphère pauvre en oxygène induisant l'apparition d'une conduction électronique. Dans le but de stabiliser la phase cubique à température intermédiaire, de nombreuses substitutions par le vanadium ont été entreprises [10]. Ainsi, Bi_2O_3 a donné lieu à $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, à l'origine d'une nouvelle famille de conducteurs par ions oxyde de structure type Aurivillius, la famille BIMEVOX [24]. $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ existe sous trois formes allotropiques dont la phase γ , au dessus de 570°C , est la plus conductrice. Sa structure se décrit par une alternance de couches de type pérovskite déficitaires en oxygène $(\text{VO}_{3.5})^{2-}$, responsables de la conduction des ions oxyde, et de couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Les meilleures conductivités ont été reportées pour les composés $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{MO}_{5.5-\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ pour $0.07 \leq x \leq 0.12$) [25]. Malgré les bonnes propriétés de conduction de ce matériau, à l'instar de son composé parent Bi_2O_3 , son utilisation est limitée à cause de sa très grande réactivité chimique, de sa faible tenue mécanique et de sa réductibilité [10].

Les oxyapatites ont une structure favorisant une conduction par ions oxydes. De composition $\text{A}_{10}(\text{MO}_4)_6\text{O}_2$, le cation A peut être une terre rare ou un alcalino terreux et M un élément du bloc p tel que P, Si et Ge. La présence de tunnels au sein de la structure permet aux ions oxydes, qui ne participent pas au polyèdre MO_4 , de s'y loger et d'y migrer [26]. Les silicates tels que les composés dérivés de $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ sont les plus connus de cette famille [10].

Finalement, les matériaux de la famille LAMOX dérivés de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ont une conductivité supérieure à celle de la zircone stabilisée [27]. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente une transition de phase monoclinique à cubique conductrice par les ions O^{2-} au dessus de 580°C . Si certaines substitutions tendent à supprimer la transition de phase, le problème majeur en tant que matériaux d'électrolyte est la réductibilité du Mo^{6+} apportant une conductivité électronique additionnelle. La forme réduite du $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ étant le sujet d'étude de ce travail de thèse, une présentation générale du matériau sera détaillée dans la partie correspondante.

3.2. Matériaux d'anode [28]

Les matériaux d'anode sont habituellement des cermets composés de nickel et du matériau d'électrolyte tel que par exemple le cermet Ni/YSZ. Ainsi, le matériau d'électrolyte assure la conductivité ionique tandis que le nickel permet la percolation électronique et joue également le rôle de catalyseur. Au sein d'un tel cermet en contact avec l'hydrogène, plusieurs mécanismes réactionnels ont lieu, ils sont présentés en Figure 4 [29].

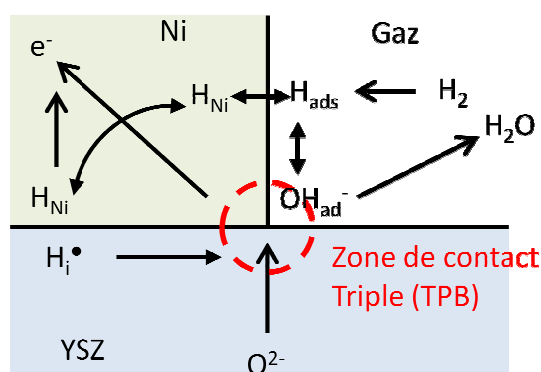


Figure 4 : Mécanismes réactionnels d'un cermet Ni/YSZ en présence de H_2

Dans la phase gazeuse, les molécules de dihydrogène diffusent dans les porosités de l'électrode jusqu'à se dissocier et s'adsorber en surface du nickel (H_{ad}). Simultanément, ont lieu l'oxydation de H_{ad} selon la réaction $H_{ad} + O^{2-} \rightarrow OH_{ad}^- + e^-$ dans la zone de contact triple (TPB) et la diffusion de l'hydrogène dans le nickel H_{Ni} suivie de son oxydation au contact de la céramique $H_{Ni} \rightarrow H_i^\bullet + e^-$. L'ensemble des électrons produits par la réaction est transporté à travers le réseau métallique. Finalement $H_i^\bullet$ diffuse jusqu'au point triple pour former H_2O ($OH_{ad}^- + H_i^\bullet \rightarrow H_2O$) qui se désorbe ensuite. Du fait de la complexité de la réaction qui a lieu et qui dépend de nombreux paramètres, le mécanisme décrit ci-dessus ne peut pas être considéré comme un cas général. Egalement, l'ensemble des réactions décrites ont lieu dans la zone de contact triple correspondant au point de contact entre le gaz, le conducteur ionique et électronique. L'utilisation d'un conducteur mixte ionique et électronique (MIEC) permet d'étendre les sites réactionnels à l'ensemble de la surface de l'électrode.

Dans le cas idéal où l'hydrogène est le seul combustible utilisé, l'utilisation d'un cermet à base de nickel reste l'un des meilleurs choix. Mais l'intérêt d'une pile à combustible SOFC repose aussi sur l'utilisation d'autres combustibles tels que le méthane par exemple. Ainsi, dans ces conditions, le nickel souffre de sérieux inconvénients. En effet, le nickel est sensible au sulfure d'hydrogène, contenu en très faible quantité dans les combustibles hydrocarbures, et il en favorise également le craquage donnant lieu à la formation de carbone. Ces deux « poisons » conduisent à l'inactivation des sites électroactifs [30, 31].

Afin de palier la formation de coke, différentes alternatives ont été proposées, notamment en contrôlant l'apport en vapeur d'eau [32]. Ces mêmes auteurs proposent le remplacement du cermet en nickel par une électrode composite de cuivre avec une cérine dopée [32]. Le cuivre possède une faible activité à rompre les liaisons C – H et C – C. L'ajout d'un catalyseur tel que la cérine est donc une option pour l'oxydation des hydrocarbures tandis que le cuivre joue le rôle de conducteur électronique au sein d'un tel cermet Cu/CGO. Malgré tout, Tsipis *et al.* ont montré une surtension anodique plus

importante avec une anode cermet de Cu/CGO qu'avec une anode Ni/CGO en raison de la faible activité catalytique du cuivre [33]. Le cuivre a une température de fusion relativement faible de 1080°C qui favorise un effet de frittage du matériau d'anode pendant un fonctionnement sur le long terme. D'autres auteurs tels que Kim *et al.* proposent l'utilisation d'un mélange métallique au sein du cermet afin d'améliorer les propriétés catalytiques. Une composition nickel/cuivre au sein d'un cermet à 800°C sous méthane ne favorise que très peu le dépôt de carbone [34]. Ces auteurs rapportent que le mélange cuivre/nickel possède des propriétés différentes comparées à celles des éléments qui le composent.

Les problèmes liés à la contamination par le soufre semblent être plus fâcheux. Les mécanismes qui y sont liés ne sont pas entièrement expliqués. L'effet du soufre peut être attribué à une physisorption ou chimisorption de H₂S à la surface des sites actifs ou encore à la sulfuration du matériau d'anode [31, 35]. Les mécanismes en jeu sont dépendants des conditions de fonctionnement de la cellule, du matériau d'anode et également de la concentration en H₂S. Une faible quantité en sulfure d'hydrogène, inférieure à 20 ppm, conduirait à un phénomène d'adsorption des sulfures [31], tandis qu'une concentration au-delà de 100 ppm favoriserait la formation, dans le cas d'un cermet à base de nickel, d'une phase de type Ni₃S_x [35]. Un cermet Ni/cérine dopée montre une meilleure tolérance au soufre que le cermet Ni/YSZ. En effet une perte de seulement 10% des performances est constatée sur un cermet Ni/CGO après 650h sous 200-240 ppm de H₂S [36].

L'exploration d'oxydes possédant des propriétés mixtes ioniques et électroniques (MIEC) est d'un intérêt croissant. En effet, l'utilisation de matériaux MIEC permet de diminuer la résistance de polarisation par augmentation du nombre de sites réactionnels mais également permet une plus grande tolérance au soufre comparé au nickel qui compose les cermets. Les phases de type pérovskite telles que les chromites de lanthane dopées au strontium ont été étudiées en tant que matériaux d'anode. La substitution partielle par un métal de transition tel que Mn, Co, Fe, Ni sur le site B a pour effet d'améliorer la conductivité et l'activité catalytique. Le composé La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃ (LSCM) avec une concentration en manganèse supérieure à 33% a été rapporté comme ayant des performances comparables au cermet Ni/YSZ sous hydrogène et méthane [37]. Par contre la tolérance au soufre tend à diminuer pour une augmentation du taux de manganèse. Une concentration en H₂S de 100 ppm montre une faible tolérance de ce matériau même pour de très faibles taux de manganèse [38]. Parmi les composés de type pérovskite, les titanates de strontium SrTiO₃ dopés, offrent une alternative comme matériaux d'anode. La substitution du strontium par le lanthane introduit une réduction partielle du titane apportant une conductivité de type n sous atmosphère réductrice [39]. La_{0,4}Sr_{0,6}TiO₃ est plus résistant au soufre que ne l'est LSCM [38]. Mais l'activité catalytique sous hydrogène présente des performances en deçà de LSCM et des cermets nickel. Les propriétés électro-catalytiques peuvent être améliorées par substitution sur le site B par des éléments de transition [40].

Plus récemment, d'autres matériaux ont été étudiés tels que les doubles pérovskites $A'A''B'B''X_6$ où A' et A'' peuvent être des terres rares ou des éléments alcalins, et B' , B'' deux cations de transition différents. $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ a été rapporté comme ayant des performances comparables voire supérieures aux matériaux conventionnels sous hydrogène et méthane. Par exemple, à 800°C, des puissances de 0.84 W/cm² et 0.44 W/cm² ont été mesurées respectivement sous H_2 et CH_4 , pour des cellules à électrolyte support de LSGM et des matériaux de cathode $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Une diminution des performances de 1% sous 5 ppm H_2S/H_2 et de 15% sous 50 ppm H_2S/H_2 a été cependant observée [41]. D'autres matériaux peuvent être cités, tels que les composés pyrochlore du type $Gd_2Ti(Mo, Mn)O_7$, mais ils présentent une mauvaise stabilité redox et une faible conductivité [42]. Lu *et al.* ont également démontré la bonne tolérance de la forme réduite de $La_2Mo_2O_9$ sous 20 ppm H_2S/H_2 qui sera présentée plus en détail dans la suite de ce chapitre [43]. Le manque d'études sur les derniers matériaux présentés ne permet pas de conclure sur leur utilisation comme matériaux d'anode.

3.3. Matériaux de cathode

A l'instar des mécanismes de réactions ayant lieu au niveau du matériau d'anode, les réactions cathodiques ont également lieu au point triple dans le cas des matériaux majoritairement conducteurs électroniques. Pour les conducteurs mixtes ionique et électronique, les sites réactionnels sont étendus à l'ensemble de la surface de l'électrode. Les mécanismes qui ont lieu au sein du matériau de cathode sont moins complexes que ceux de l'anode en raison de la présence d'un seul gaz actif dans la phase gazeuse. Malgré tout, plusieurs chemins réactionnels sont suggérés [44]. Globalement, après la diffusion de la molécule de dioxygène dans les porosités de l'électrode, celle-ci est adsorbée en surface de l'électrode pour y être dissociée en O_{ad} . Dans la zone de contact triple, en raison des électrons acheminés par l'électrode, l'oxygène est réduit en ions O^{2-} pour être incorporé dans le réseau de lacunes du matériau d'électrolyte.

Les matériaux usuels de cathode habituellement rencontrés sont les composés de type pérovskite de formulation générale $LaBO_3$ avec un métal de transition sur le site B. Le manganite de lanthane dopé au strontium, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) possède de bonnes propriétés catalytiques de réduction du dioxygène, et de conduction électrique de 320 S/cm à 800°C pour la composition $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ [45]. Certains auteurs rapportent de meilleures performances par l'élaboration d'électrodes composites YSZ/LSM et CGO/LSM par exemple, afin d'augmenter la densité de points triples [46]. Il a été constaté cependant une certaine réactivité de LSM avec YSZ formant une phase

pyrochlore isolante $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [47]. Le remplacement du lanthane par une autre terre rare permet de diminuer la réactivité du matériau. Les compositions les plus prometteuses en termes de conductivité, d'expansion thermique et de réactivité sont $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [48]. Cependant, face aux objectifs de diminution des températures de fonctionnement, à plus basse température leurs performances en termes de réduction de l'oxygène et de surface d'échange ne sont plus suffisantes [45]. Les composés de type pérovskites dérivés de LaFeO_3 tel que $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ [49] apportent de meilleures propriétés mixtes ionique et électronique que LSM. Les inconvénients de ces matériaux sont la réactivité avec l'électrolyte YSZ, et le coefficient d'expansion thermique très élevé (par rapport à celui d'YSZ qui est de l'ordre de $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [49]. D'un autre côté, les cobaltites, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC), présentent aussi de très bonnes propriétés cathodiques mais sont toujours aussi réactifs avec YSZ et ont des propriétés mécaniques contraignantes [49]. Pour pallier à ces problèmes, la substitution sur le site B donne lieu à une des compositions de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) présentant des conductivités et expansions thermiques très variables en fonction des concentrations en substituant des sites A et B de la pérovskite ABO_3 [49, 50].

D'autres composés sont appropriés comme matériaux de cathode. Les structures Ruddlesden-Popper $\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$, telle que $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ de type K_2NiF_4 ($n=1$), présentent une succession de n couches pérovskites $(\text{AMO}_3)_n$ alternant avec des couches (AO) le long de l'axe cristallographique c . L'excès d'oxygène est associé à une diffusion interstitielle des anions oxygène dans les couches (LaO) [51]. La littérature rapporte de très faibles résistances de polarisation pour les nickelates $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) [49, 52]. Certains auteurs ont rapporté une réactivité chimique entre les nickelates de lanthane et certains matériaux d'électrolyte tels que CGO [53] et LSGM [54]. Malgré tout, selon Grenier *et al.*, les composés de type A_2MO_4 sont des matériaux potentiels de cathode à température intermédiaire [55].

3.4. Conclusion

Au regard des paragraphes ci-dessus, le cœur d'une cellule SOFC repose sur un système relativement complexe. Si les matériaux d'électrolyte actuels proposent des performances intrinsèques compatibles avec l'application recherchée, ils restent malgré tout dépendants des matériaux qui les entourent et des conditions de fonctionnement, qui sont conjointement, ou non, l'atmosphère et la température. La diminution de la température de fonctionnement est l'une des problématiques majeures qui passe par la mise en forme d'architectures nouvelles afin de diminuer la résistivité de l'électrolyte et/ou par l'utilisation de nouveaux matériaux. Cette diminution de température se justifie en termes de durabilité et de coût. Elle implique également une possible diminution des réactivités

chimiques et des contraintes thermo-mécaniques entre composants de cellule, qui comme il a été souligné précédemment, constituent des problèmes récurrents, notamment avec les matériaux de cathode. Les matériaux d'anode sont moins sujets à des problèmes de compatibilité par l'utilisation de cermet nickel dont la composition et le comportement thermo-mécanique sont relativement proches de l'électrolyte. Avec l'utilisation des matériaux aux propriétés mixtes ionique et électronique, ceux-ci sont, maintenant, sujets à ces mêmes problèmes. Comme expliqué précédemment, le combustible utilisé est sans aucun doute le facteur le plus limitant dans le développement de matériaux d'anode. Si malgré tout, certains matériaux semblent potentiellement de bons candidats comme matériaux alternatifs, le manque d'étude sur certains autres nécessite une exploration plus approfondie afin de conclure sur leurs performances et applications.

4. Matériaux étudiés

4.1. Matériaux de la famille LAMOX

4.1.1. Structure α/β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et substitution

L'existence de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été rapportée pour la première fois indépendamment par Alekseev *et al.* en 1969 [56] et par Fournier *et al.* en 1970 [57]. Ce n'est qu'en l'an 2000 que Lacorre *et al.* ont mis en évidence ses propriétés de conduction anionique atteignant $6.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C [27]. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ existe sous deux variétés allotropiques différentes: à basse température, la forme α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ possède une structure de symétrie monoclinique, et au-dessus de 580°C la forme β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ adopte une symétrie cubique. Cette transition de phase s'accompagne d'une augmentation de la conductivité de presque deux ordres de grandeur. Ayant des propriétés de conduction par les ions O^{2-} supérieures à celles de la zircone stabilisée à l'yttrium, les matériaux LAMOX sont des candidats potentiels comme membrane de séparation de l'oxygène ou comme matériau d'électrolyte pour SOFC fonctionnant à température intermédiaire (IT-SOFC) (Figure 5).

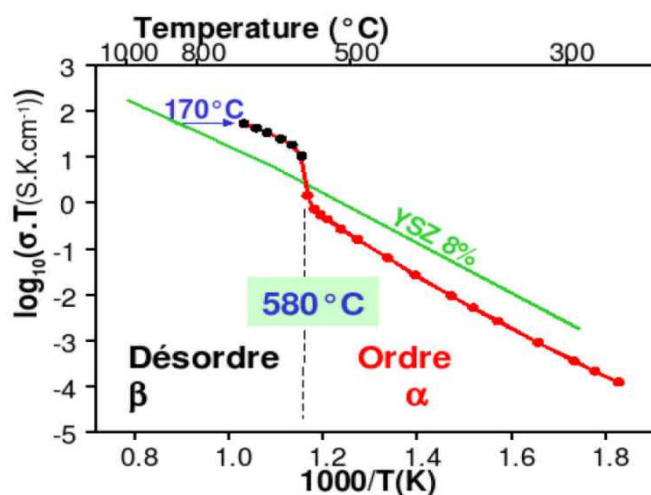


Figure 5 : Conductivité électrique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comparée à celle de la zircone yttrée (8%)

La structure cristallographique de la forme haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été déterminée par Goutenoire *et al.* [58] par diffraction des rayons X et diffraction de neutrons sur poudres. $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ cristallise dans une structure cubique dont le groupe d'espace est $P2_13$. Les cations La^{3+} et Mo^{6+} forment un réseau parallélépipédique légèrement distordu dont chaque angle est occupé alternativement par les cations La^{3+} et Mo^{6+} dans les trois directions d'axes cristallographiques. La Figure 6 présente l'arrangement des cations métalliques de La^{3+} et Mo^{6+} par rapport aux atomes d'oxygène voisins. Ces derniers se regroupent sur trois sites cristallographiques différents O1, O2 et O3. La position O1 est totalement occupée, tandis que les positions O2 et O3 demeurent partiellement occupées avec des taux d'occupation respectifs de 53% et 23%. La forte anisotropie des facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène figure comme une trace cristallographique de la conduction anionique. D'autant plus que la faible distance interatomique entre les sites cristallographiques O2-O3 et O3-O3 suggère un chemin de diffusion pour les ions O^{2-} .

La forme basse température $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente une structure plus complexe. Goutenoire *et al.* [58] ont montré que cette forme adopte une symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2_1$) avec une faible distorsion. La maille élémentaire de la phase α présente une surstructure $2a \times 3a \times 4a$ par rapport à la maille cubique β . Emery *et al.* [59], ont pu établir par RMN de l'oxygène ^{17}O , quatre distributions dans la forme $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, attribuables aux sites d'oxygène O1, O2 et O3 de la forme haute température. La phase α est caractérisée par deux distributions des sites O1 d'oxygène. De plus, il a été rapporté que la transition de phase à 580°C correspond à un changement de distribution des atomes d'oxygène, d'un régime statique à un régime dynamique désordonné responsable de la conductivité. Evans *et al.* [60] ont déterminé la structure de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par diffraction des rayons X sur monocristal. Elle se compose de 312 positions cristallographiques (48 La, 48 Mo et 216 O). L'arrangement atomique présenté dans la Figure 6 montre que les cations Mo^{6+} se trouvent sous trois environnements différents : tétraédrique, bipyramide trigonale et octaédrique. Les arrangements

cristallographiques des cations La^{3+} présentent, eux, des géométries irrégulières pour des coordinences variant entre 6 et 12 atomes d'oxygène. Les différents environnements du molybdène suggèrent, selon Evans *et al.*, un chemin de diffusion de faible énergie pour les ions O^{2-} .

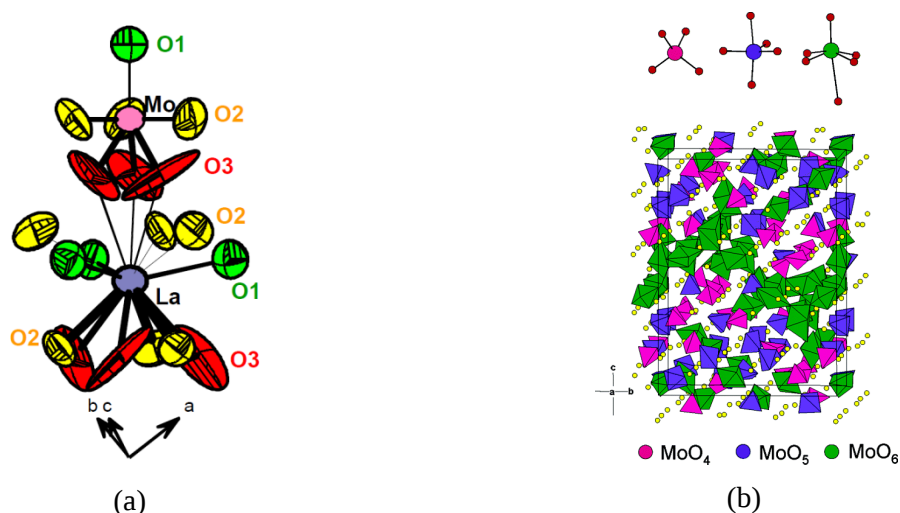


Figure 6 : (a) Arrangement atomique de La^{3+} et Mo^{6+} par rapport aux atomes d'oxygène dans $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [61]
(b) Coordinences du molybdène dans $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ de type tétraédrique en rose, bipyramide trigonale en violet, octaédrique en vert et représentation de la structure, les sphères jaunes représentant les atomes de lanthane [60].

Plusieurs substitutions ont été proposées afin de supprimer la transition de phase α/β . Parmi celles-ci, les substitutions sur le site du lanthane telles que le gadolinium, l'yttrium ou le néodyme ont été étudiées [62 - 64] et ont pour effet de supprimer la transition structurale sans pour autant dégrader les performances électriques. D'autre part, les travaux de Tsai *et al.* sur les substitutions du lanthane leur ont permis d'améliorer la conductivité ionique à 0.35 S.cm^{-1} pour $\text{La}_{1.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_9$ et 0.26 S.cm^{-1} pour $\text{La}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_9$, ainsi qu'une diminution de l'expansion thermique [65]. Parmi les substitutions sur le site du molybdène, le cas du tungstène a été largement étudié. Afin notamment de diminuer la réductibilité du molybdène hexavalent. La substitution par un élément moins réductible proposait éventuellement une certaine stabilisation sous atmosphère réductrice qui sera discutée dans la partie suivante. De plus, comme la plupart des substitutions au-delà d'un certain taux, la substitution du molybdène par le tungstène permet de supprimer la transition de phase α/β [66 - 68].

4.1.2. Réductibilité des matériaux LAMOX

La réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est due à la présence du molybdène hexavalent. Goutenoire *et al.* ont obtenu par réduction à 760°C sous $6\% \text{ H}_2 / \text{N}_2$, après une perte de masse de 1.5% , une phase réduite $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.57}$) et en ont déterminé la structure cristalline [69]. A cette même

température, une réduction plus sévère mène par la suite à une phase amorphe et qui tend également à se décomposer sous forme de molybdène métallique [68]. J. Vega-Castillo *et al.* se sont intéressés à la stabilité thermodynamique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous atmosphère réductrice. Celle-ci est présentée en Figure 7 pour une température de 1000°C [70]. Pour une $p\text{O}_2$ comprise entre 10^{-8} et 10^{-10} Pa, un premier équilibre thermodynamique correspond à un mélange de phases $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{La}_5\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{16}$) et $\text{La}_5\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ ($\text{La}_5\text{Mo}_3^{\text{V}}\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{O}_{21}$). Un second palier intervient à 10^{-11} Pa correspondant à une décomposition en $\text{La}_4\text{Mo}_2\text{O}_{11}$ et $\text{La}_{16}\text{Mo}_{21}\text{O}_{56}$ ($\text{La}_{16}\text{Mo}_{20}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_{56}$).

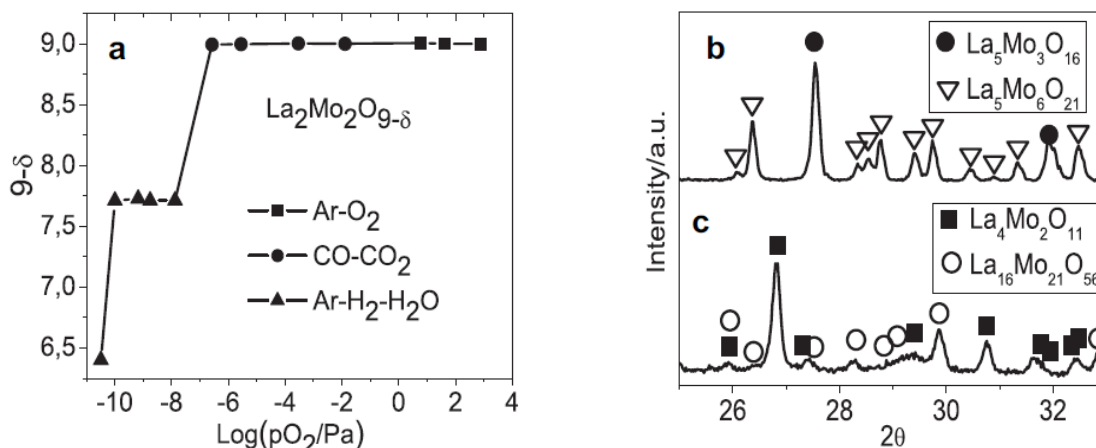


Figure 7: (a) Stabilité thermodynamique du $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ en fonction de la pression partielle en O_2 . Diffraction X des échantillons obtenus sous une $p\text{O}_2$ de (b) 10^{-9} Pa et (c) 10^{-11} Pa [70].

Des comportements différents sont rapportés pour des températures inférieures à 1000°C et présentés en Figure 8 [71]. A 718°C (figure 8a), une première étape de réduction, avec une stœchiométrie en oxygène de 8.57, qui correspond à la phase $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ (de structure totalement différente à celles de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$), est observée pour des pressions partielles en O_2 de 10^{-15} à 10^{-22} atm. A des pressions inférieures à 10^{-22} atm, la décomposition en une phase amorphe est alors observée par diffraction des rayons X. Cette phase amorphe ne présente pas d'équilibre thermodynamique puisque une perte d'oxygène est mesurée quand la $p\text{O}_2$ diminue. En raison d'une stœchiométrie en oxygène non fixe, cette phase amorphe est reformulée $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$. Comme le présente également la Figure 8b, à 618°C , $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se réduit, pour des pressions partielles en O_2 inférieures à 10^{-25} atm en la phase amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$. Au-delà de cette $p\text{O}_2$, une phase isotype $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ légèrement réduite de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.96}$ est stable pour une $p\text{O}_2$ comprise entre 10^{-25} et 10^{-23} atm. Du point de vue structural, à température ambiante, cette dernière phase est similaire à celle de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1$. Elle s'en différencie uniquement par la perte de deux atomes d'oxygène par maille (1 site indépendant sur 216 sites d'oxygène dans la maille). Des mesures par absorption de rayons X (EXAFS/ XANES) sur le composé amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.72}$ ont été effectuées durant le travail de thèse de Jesus Vega-Castillo [72]. Ces résultats semblent montrer un rapprochement des cations entre eux par rapport à la structure $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et que les ions molybdène

aurait une valence mixte +3/+4. La perte d'atomes d'oxygène a été identifiée majoritairement sur le site de l'oxygène O3. La diminution du taux d'occupation de ce site pourrait être favorable à la conduction des ions O^{2-} .

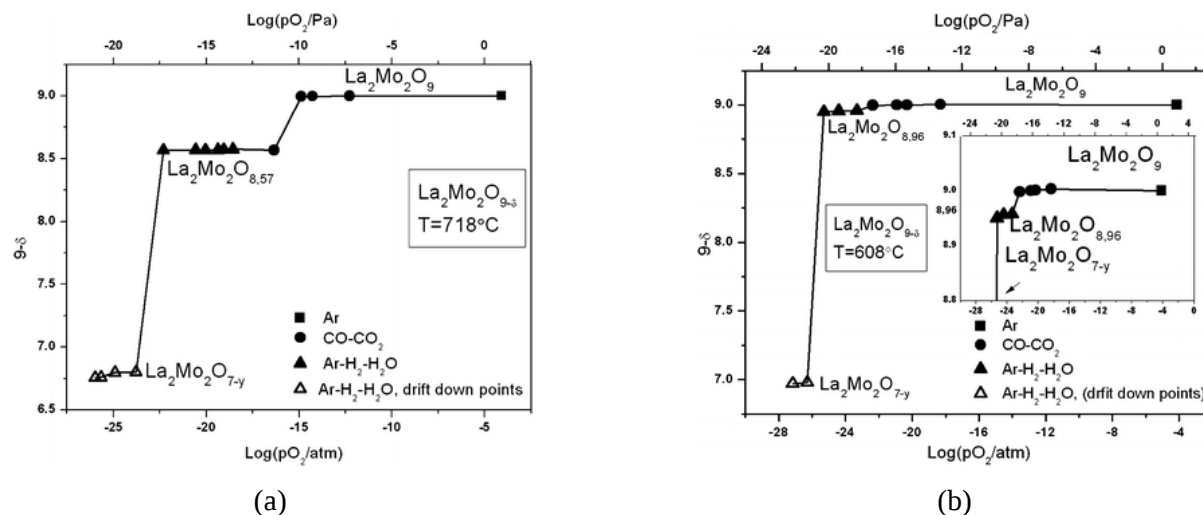


Figure 8 : Stabilité thermodynamique du $La_2Mo_2O_{9-\delta}$ en fonction de la pression partielle en O_2 à (a) $718^\circ C$ et (b) $608^\circ C$ [71].

Plusieurs études ont été menées afin de stabiliser la forme $La_2Mo_2O_9$ sous atmosphère réductrice en substituant le molybdène par du tungstène. Si des articles ont rapporté une certaine stabilité sous hydrogène dilué [66, 73], récemment Vega-Castillo *et al.* ont pu mesurer par analyse thermogravimétrique sous atmosphère contrôlée, que l'augmentation du taux de tungstène a seulement pour effet de diminuer la cinétique de réduction. A la température de $718^\circ C$, $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ pour $y = 0, 0.5$ et 1 , ont la même valeur limite de stabilité de 10^{-10} Pa. Par contre, pour l'étape ultérieure de réduction qui conduit à $La_7Mo_{7(2-y)/2}W_{2y/2}O_{30}$ iso-structural de $La_7Mo_7O_{30}$, la substitution partielle au tungstène accroît considérablement le domaine de stabilité thermodynamique de $pO_2 = 10^{-17}$ Pa ($y=0$) à au moins $pO_2 = 10^{-22}$ Pa ($y=0.5$ et 1). A $608^\circ C$, les trois compositions $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ avec $y=0, 0.5$ et 1 ont la même limite de stabilité pour une pO_2 de 10^{-17} Pa. Pour des pressions légèrement plus basses, la forme stable est de type $La_2Mo_{2-y}W_yO_{8,96+0.02y}$ iso-structurale de $La_2Mo_2O_{8,96}$. A plus faible pression partielle en oxygène, ces composés ont tendance à s'amorphiser partiellement [74].

Les différentes valences que peut prendre le molybdène durant sa réduction provoquent ainsi l'apparition d'une conductivité électronique. La Figure 9 ci-dessous, compare les courbes d'Arrhenius des composés $La_2Mo_2O_{8,96}$ sous Ar-H₂-H₂O et $La_2Mo_2O_9$ sous air [71]. En dessous de $550^\circ C$, l'augmentation de la conductivité totale de deux ordres de grandeurs de $La_2Mo_2O_{8,96}$ ainsi que la faible énergie d'activation suggèrent un comportement semi-conducteur électronique majoritaire. L'augmentation de l'énergie d'activation au dessus de $550^\circ C$ est liée à une contribution ionique

(transition α/β) suggérant ainsi une conductivité mixte ionique et électronique dans le cas du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.98}$, et plus généralement pour $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{8.96+0.02y}$ [74].

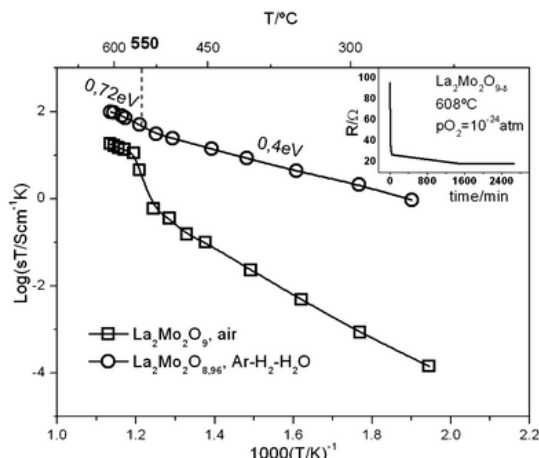


Figure 9 : Propriétés de conductivité électrique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.96}$ sous $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous air [71]

La conductivité de cette forme réduite peut également être comparée avec celle de la forme amorphe réduite de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présentée Figure 10. Ces résultats sont issus des travaux de thèse de Uday K. Ravella [68] et Jesus Vega Castillo [72]. La réduction de pastilles denses de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ entraîne une dégradation sévère avec apparition de fissures. Ce comportement mécanique est analogue à ce qu'ont publié Goel *et al.* [75]. Pour différentes compositions de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ ($x = 0 ; 0.5 ; 1$), la porosité de l'échantillon influe sur sa cinétique de réduction ainsi que sur sa tenue mécanique. Ainsi, pour les échantillons les plus poreux (70%) la cinétique de réduction est plus importante, en raison d'une plus grande surface de contact de la céramique avec le gaz. De même, les échantillons les plus poreux offrent une meilleure résistance mécanique. Pour des échantillons avec un taux important en tungstène, moins de fissures ont été observées en raison de la plus faible réductibilité du tungstène. En outre, comme le montrent les résultats de diffraction X publiés par Vega-Catillo *et al.*, le recuit de la phase amorphe sous Ar-H_2 pendant 12h à 900°C favorise la cristallisation d'une phase inconnue [70]. Ces résultats montrent la difficulté d'obtenir des échantillons à la fois réduits amorphes et denses. Les mesures de conductivité électrique 4 pointes ont été ainsi faites sur des échantillons réduits et denses mais présentant des fractures (Figure 10a) et réduits faiblement denses (70%) (Figure 10b). Tout logiquement, la conductivité de l'échantillon fissuré est inférieure à celle de l'échantillon poreux du fait de la rupture des lignes de champ. Comparativement, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.96}$ présente une conductivité totale, à 600°C, d'environ 0.2 S.cm^{-1} , tandis que l'échantillon poreux du $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ présente une conductivité totale à 600°C d'environ 3.2 S.cm^{-1} . A noter que les mesures de conductivité de la phase amorphe réduite sont sous évaluées par rapport aux propriétés intrinsèques du matériau à cause des défauts microstructuraux des échantillons (porosité ou fissures).

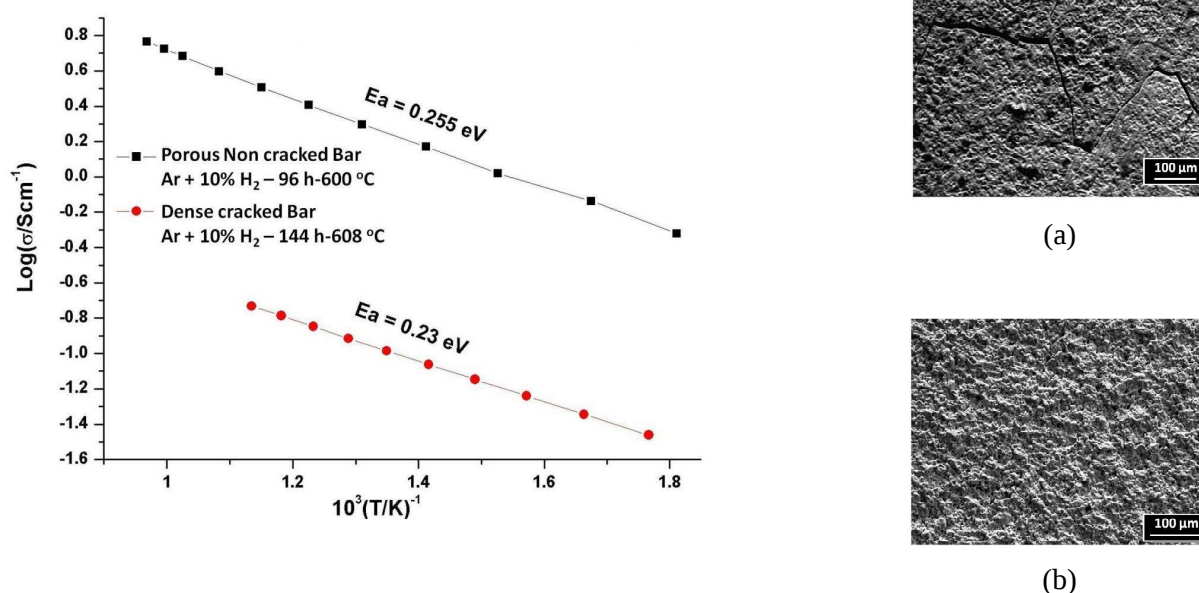


Figure 10: Conductivité électrique de la forme amorphe réduite de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$) pour un échantillon dense fissuré (a), et un échantillon poreux non fissuré (b) [68]

4.1.3. Applications des matériaux LAMOX comme matériaux de cœur de cellule SOFC

En raison des bonnes propriétés de conduction des ions O^{2-} , $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pourrait être un candidat potentiel comme matériau d'électrolyte pour cellule SOFC. Cependant les deux inconvénients majeurs que sont la réductibilité du matériau ainsi que la transition α/β qui s'accompagne d'une augmentation brutale du volume de la maille élémentaire ($\Delta V = 0.46\%$) sont rédhibitoires [62]. Certaines substitutions montrent qu'il est possible de supprimer la transition de phase et également d'augmenter la conductivité électrique du matériau pour des températures intermédiaires (typiquement dans le domaine thermique 500-580°C). Malgré tout, l'une des plus grandes contraintes reste la réductibilité du molybdène, et les derniers travaux de Vega-Castillo *et al.* [74] confirment l'impossibilité d'utiliser $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ comme matériau d'électrolyte double chambre (sans couche de protection du côté anodique). En contrepartie, sous atmosphère modérément réductrice d'une pile SOFC mono-chambre, son application comme électrolyte semble être appropriée [76 - 80].

De plus les travaux de thèse de Julien Jacquens ont montré les bonnes propriétés catalytiques de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pour l'oxydation du propane, avec des performances presque comparables à celles du nickel. A cela s'ajoute l'apparition d'une conductivité électronique durant la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

qui pourrait, justement, satisfaire à une application comme matériau d'anode [79, 80]. La conductivité électronique des phases très légèrement réduites $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{8.96+0.02y}$ n'est pas suffisante pour une application comme matériau d'anode. Vega-Castillo *et al.* proposent leur utilisation comme couche active entre l'anode et l'électrolyte, ou comme matériau composite en association avec un métal tel que le nickel ou le cuivre afin d'améliorer la conductivité électronique [74].

En revanche, X. C. Lu et J. H. Zhu ont montré que la phase amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ pouvait avoir, quant à elle, une utilisation potentielle en tant que matériau d'anode [43] avec comme électrolyte support $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ associé à une couche intermédiaire $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ afin d'éviter une réactivité chimique entre l'anode et l'électrolyte. $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a été choisi comme matériau de cathode. Sous hydrogène sec la densité de puissance maximale de la cellule à 900°C est de 1.5 W.cm^{-2} , tandis qu'à 750°C , celle-ci est de 0.6 W.cm^{-2} (Figure 11a). Les auteurs de l'étude ont rapporté une perte négligeable de la tension pendant 4 jours à 800°C et une densité de puissance de 600 mA.cm^{-2} ; suggérant ainsi que la phase amorphe réduite est stable dans les conditions de fonctionnement d'anode SOFC sans pour autant le démontrer structuralement. Ces observations semblent contradictoires avec les mesures de stabilité thermodynamique, à ceci près que les conditions de fonctionnement en cellule SOFC est susceptible de modifier l'équilibre. Par ailleurs, l'intérêt que suscite cette étude porte aussi sur la bonne tolérance de la phase amorphe réduite au sulfure d'hydrogène, comme illustré en Figure 11b. En présence de 10 ppm et 20 ppm de H_2S , les caractéristiques électriques de la cellule (OCV, tension délivrée, surtension anodique/cathodique) restent stables sous ces conditions pendant 50h. A 50ppm de H_2S , une baisse de la tension délivrée est constatée, qui est liée à une augmentation de la surtension anodique. En présence de 10 ppm de H_2S avec une température de fonctionnement de 800°C , la densité de puissance maximale mesurée est de 0.7 W.cm^{-2} .

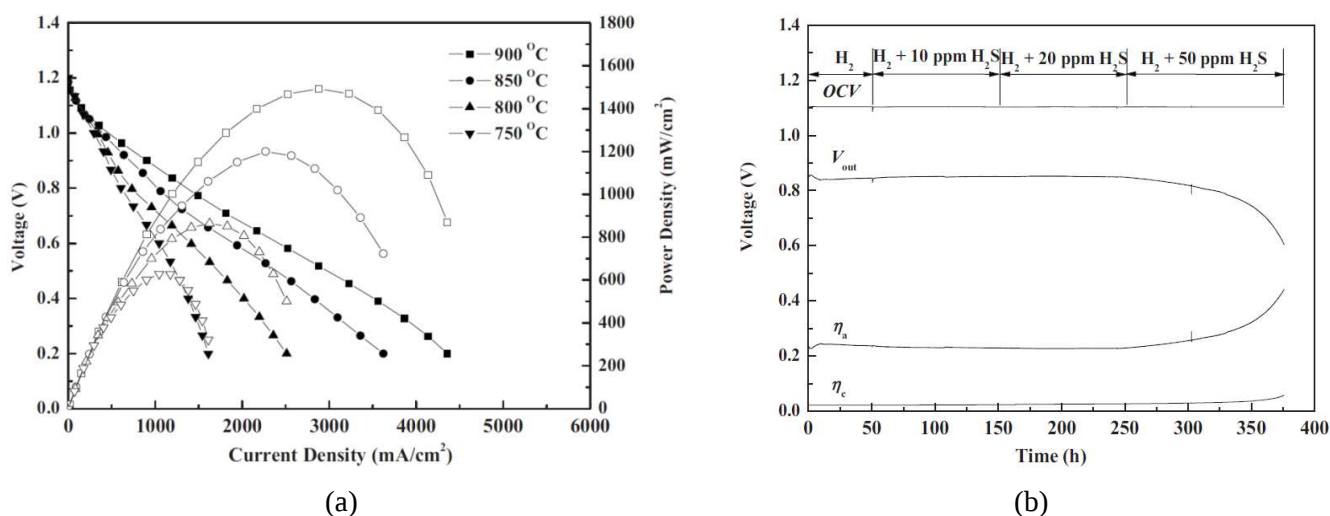


Figure 11: (a) Caractérisations électriques et (b) test à intensité fixe de 600 mA/cm^2 à 800°C sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ d'une cellule à électrolyte support LSGM et à anode $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ [43].

Du fait des hautes températures impliquées à la fois pour la mise en forme et le fonctionnement des cellules SOFC, aucune réactivité chimique ne doit avoir lieu. Ainsi la compatibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été étudiée en présence d'autres matériaux d'électrodes/électrolytes. Notamment Corbel *et al.* [81] ont identifié une réactivité à partir de 600°C avec le matériau de cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ donnant lieu à la formation de phases secondaires telles que La_2MoO_6 et SrMoO_4 , isolants électriques. Ce même type de réactivité a été constaté également avec le matériau $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ à partir de 700°C . Marrero-Lopez a montré que les matériaux LAMOX substitués au tungstène réagissent aussi avec de nombreux oxydes utilisés dans les SOFC (cobaltites, ferrites, chromites, manganites et titanates) [82]. Dans la grande majorité des cas, les réactivités ont lieu pour des températures supérieures à 700°C formant, principalement, les mêmes phases ci-dessus $\text{Sr}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$, $\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$, $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. A cela s'ajoute aussi la réactivité à partir de 1100°C de $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ avec $\text{La}_2\text{Mo}_{0.6}\text{W}_{1.4}\text{O}_9$ donnant la formation de $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$ et CaMoO_4 [83]. Plus généralement, ces résultats montrent la réactivité que peuvent avoir les matériaux LAMOX en présence d'éléments alcalino-terreux, favorisant la formation de phases de type scheelite AMoO_4 . A *contrario*, si certains matériaux ont une réactivité très importante, ce n'est pas le cas de tous. La cérine gadoliniée à 10%, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO), ne présente aucune réactivité jusqu'à 1000°C [81]. Il en va de même avec Ni ou NiO [84]. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous sa forme réduite amorphe comme matériau d'anode peut ainsi s'accommoder avec CGO comme matériau d'électrolyte ou encore comme couche barrière cationique.

4.2. Phases dérivées de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2.5+x/2}\square_{0.5-x/2}$

Le composé $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ adopte dans une structure isotype de la brownmillerite dans le groupe d'espace Icmm [22, 85, 86]. La charpente $[\text{In}_2\text{O}_5]^{4-}$ peut se décrire comme une succession de feuillets de type pérovskite formés d'octaèdres InO_6 distordus alternant avec des feuillets de chaînes de tétraèdres InO_4 partageant des sommets et des rangées de lacunes d'oxygène $\square$ parallèles à l'axe c (Figure 12). La formulation du composé $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\square$ peut également s'écrire $\text{Ba}(\text{InO}_2\square)(\text{InO}_3)$. Ainsi, en raison de l'existence de nombreuses lacunes d'oxygène, ce composé présente un potentiel en tant que conducteur ionique.

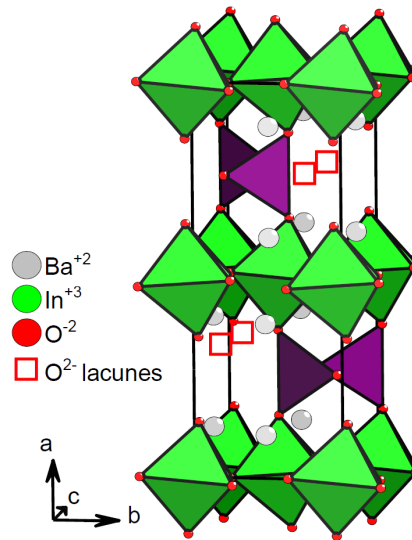


Figure 12: Structure de la brownmillerite $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Goodenough *et al.* ont été les premiers à déterminer les propriétés de conduction ionique de la phase brownmillerite $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [22]. Ainsi, pour des températures inférieures à 930°C , la mobilité des ions O^{2-} est relativement faible à cause de l'état ordonné des lacunes d'oxygène. Cependant, pour des températures supérieures à 930°C , le composé $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ subit une transition de phase orthorhombique vers quadratique, puis à 1040°C , une transition vers une pérovskite cubique où les lacunes d'oxygène ont un arrangement désordonné. A 1000°C , la conductivité mesurée sous une pression partielle en oxygène de 10^{-6} atm est de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$. A températures moyennes, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ réagit avec la vapeur d'eau pour former la phase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ qui présente un faible niveau de conductivité protonique [87]. Il a été également rapporté à la fois une réduction de In^{3+} selon la $p\text{O}_2$ mais aussi une dégradation du composé sous CO_2 favorisant la formation de BaCO_3 et la volatilisation de In_2O_3 [88].

Afin de stabiliser la structure pérovskite à plus basses températures, de nombreuses substitutions ont été réalisées. La substitution partielle de l'indium par Zr^{4+} , Ce^{4+} ou Sn^{4+} [89] a permis la stabilisation des formes à conduction purement ionique à températures intermédiaires qui présentent respectivement des conductivités à 700°C de $6.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, $9.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et $3.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. D'autres substitutions ont été réalisées en remplaçant partiellement l'indium par des cations tels que Cu^+ [90], Ga^{3+} [91] ou W^{6+} [92] ou en substituant partiellement le baryum par Sr^{2+} ou La^{2+} [93] ce qui a permis également de stabiliser la structure cubique à températures intermédiaires. Pour certaines de ces phases, il existe une contribution à la conductivité électronique sous atmosphère réductrice. La double substitution du baryum par le lanthane et le strontium stabilise la forme cubique à température ambiante, et permet d'obtenir une conductivité record à 800°C de 0.1 S.cm^{-1} [94]. Parmi ces substitutions, celle au titane s'est avérée particulièrement intéressante [85].

4.2.1. Les composés $BaIn_{1-x}Ti_xO_{2.5+x/2}\square_{0.5-x/2}$

De nombreuses études menées par l'IMN sur la substitution de l'indium dans la brownmillerite ont permis d'identifier la famille de phases $BaIn_{1-x}Ti_xO_{2.5+x/2}\square_{0.5-x/2}$ [95]. Les caractérisations structurales effectuées par diffraction X et par microscopie électronique ont permis d'établir l'évolution structurale des phases en fonction de la concentration en titane. Ainsi pour x variant entre 0 et 0.1, la structure dérive de la brownmillerite $Ba_2In_2O_5$ où le titane se répartit dans le feuillet de type pérovskite non lacunaire. Pour x variant entre 0.1 et 0.15, les composés adoptent une structure quadratique dans laquelle le titane est réparti majoritairement dans la couche non lacunaire en oxygène. Finalement, pour x supérieur à 0.15, la structure est de type pérovskite cubique présentant un arrangement tridimensionnel désordonné des lacunes d'oxygène. Pour des compositions où x est supérieur à 0.7, la formation du composé $BaTiO_3$ est favorisée cinétiquement. Ainsi, il apparaît un mélange d'une phase pérovskite cubique et d'une phase quadratique de type $BaTiO_3$. La conductivité électrique de ces phases est montrée sur la Figure 13 [85].

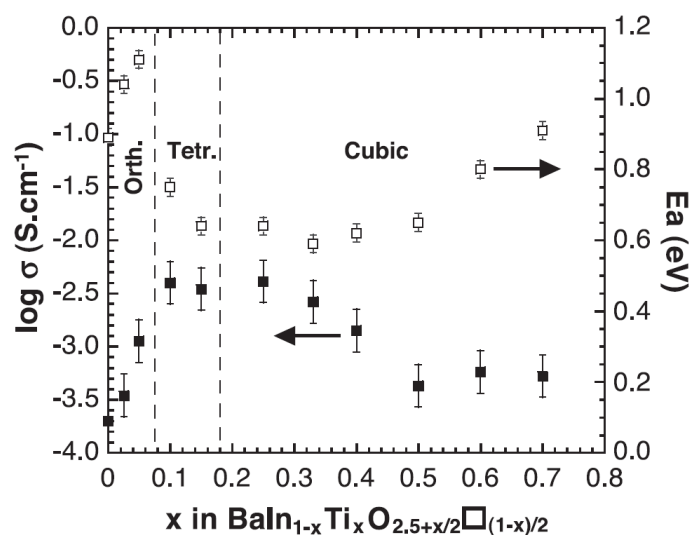


Figure 13 : Evolution de la conductivité électrique à 700°C et de l'énergie d'activation en fonction de la composition en titane dans $BaIn_{1-x}Ti_xO_{2.5+x/2}\square_{(1-x)/2}$ [85]

Comme pour le composé parent $Ba_2In_2O_5$, les phases substituées au titane présentent une conductivité protonique [96]. En fonction du taux de substitution en titane, la contribution à la conductivité totale de la conductivité anionique ou protonique sera plus ou moins grande. Ainsi, la conductivité protonique est la plus élevée pour la composition $x=0.2$, $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6}$, qui est de $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 450°C [97]. Son utilisation en tant que matériau d'électrolyte pour pile à combustible à conducteur protonique a été validée [98]. La contribution à la conductivité protonique diminue lorsque la quantité en titane augmente. Ainsi pour la composition $x=0.7$, $BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ (BIT07) la représentation de la conductivité ionique (Figure 14) montre une évolution quasi-linéaire, suggérant

une très faible absorption de vapeur d'eau [99]. A 700°C, la conductivité ionique est de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, et BIT07 présente donc un intérêt comme électrolyte de cellule SOFC. Cela a été confirmé par Prakash *et al.* qui ont réalisé les premières cellules complètes [100].

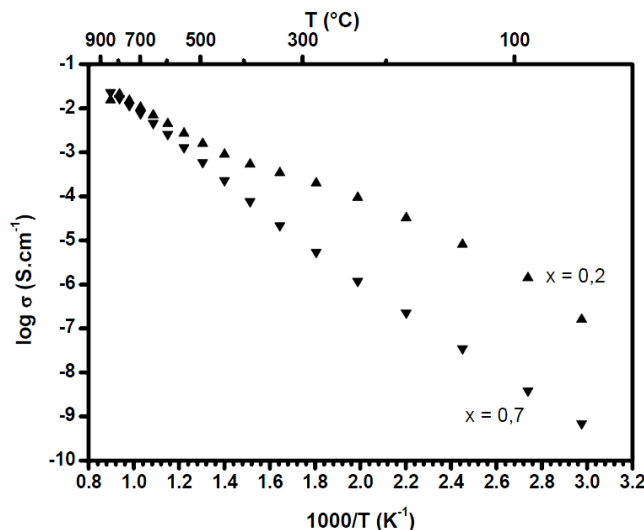


Figure 14 : Conductivité électrique de $\text{BaIn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ (BIT02) et $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT07) [99].

4.2.2. Application de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ comme matériau d'électrolyte

Les travaux de recherche récents concernant BIT07 sont issus des thèses de Marika Letilly et d'Anne Morandi qui ont travaillé sur l'utilisation de ce composé en tant que matériau d'électrolyte pour SOFC, et plus particulièrement sur sa mise en forme et sur l'étude de sa compatibilité avec des matériaux d'électrodes standards [101, 102].

Les tests de réactivité de BIT07 avec les matériaux de cathode LSM et Nd_2NiO_4 montrent une compatibilité mécanique et chimique jusqu'à la température de 800°C [103]. Les cellules symétriques basées sur ces matériaux présentent des résistances de polarisation relativement élevées de l'ordre de $1.9 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ (Nd_2NiO_4) à $2.8 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ (LSM). Une diminution de la résistance de polarisation a été constatée en utilisant une couche barrière de CGO entre l'électrolyte BIT07 et le matériau de cathode à base de nickelates de terre rare [102]. Les meilleures performances de cathode avec l'électrolyte BIT07 ont été obtenues avec le matériau LSCF. Après optimisation, la résistance de polarisation mesurée en cellule symétrique est de $0.07 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ à 700°C [104]. Une réaction se produit entre BIT07 et LSCF conduisant à la formation d'une solution solide $\text{Ba}_x\text{La}_{0.58(1-x)}\text{Sr}_{0.4(1-x)}\text{In}_{0.3x}\text{Ti}_{0.7x}\text{Co}_{0.2(1-x)}\text{Fe}_{0.8(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$ au dessus de 1000°C [105]. Cette phase présente des propriétés électrochimiques intermédiaires entre BIT07 et LSCF. Elle ne présente pas d'intérêt comme matériau de cathode. Par contre, elle joue

le rôle d'interface entre BIT07 et LSCF permettant d'avoir un gradient de composition qui atténue la différence des coefficients d'expansion thermique (TEC).

Des cellules complètes ont été élaborées en partant d'une anode support BIT07/NiO. Elles ont été obtenues durant la thèse de Marika Letilly par co-coulage en bande et co-frittage de BIT07/NiO et de BIT07 puis en déposant par sérigraphie la cathode sur l'électrolyte. Par cette méthode de mise en forme, l'épaisseur minimale obtenue de l'électrolyte est de 25 μm [106]. Le dépôt de l'électrolyte, dans la thèse d'Anne Morandi, a été effectué par *vacuum slip casting*, ce qui a permis d'obtenir une épaisseur d'électrolyte de l'ordre de 10 μm [102]. Les caractérisations électrochimiques ont montré des puissances maximales de 200 mW.cm^{-2} en utilisant le matériau de cathode Pr_2NiO_4 séparé de l'électrolyte par une couche intermédiaire de CGO [102, 107] et 266 mW.cm^{-2} en utilisant le matériau de cathode LSCF [101, 104] à 700°C. Sous méthane humidifié, les performances mesurées étaient de l'ordre de 210 mW.cm^{-2} à 750°C (Figure 15b) [101].

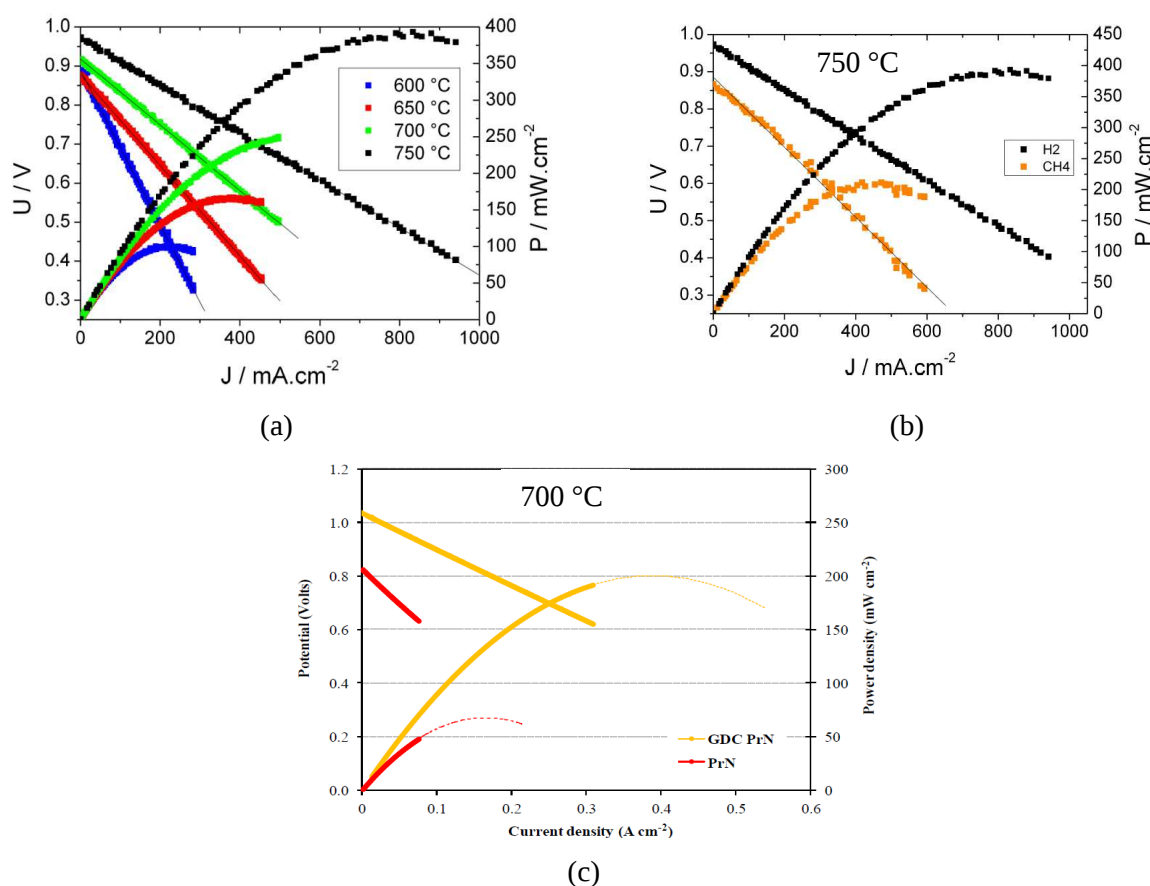


Figure 15 : Caractérisations électrochimiques de cellules à anode support BIT07/Ni et électrolyte BIT07 issues des travaux de recherche de (a, b) Marika Letilly [101] et (c) Anne Morandi [102].

5. Conclusions

Dans un objectif d'industrialisation et pour un accroissement progressif de l'utilisation des piles à combustible, et notamment celles à oxyde solide, leurs développements doivent lever de nombreux verrous technologiques et scientifiques. Cela doit passer par l'emploi de techniques de mise en forme qui soient industrialisables et, également, par l'utilisation de matériaux de cœur de cellule durables et performants. C'est-à-dire, principalement, que les matériaux d'électrolyte doivent présenter des conductivités ioniques suffisantes pour des températures de l'ordre de 700°C ($> 1.10^{-2}$ S/cm) et être compatibles chimiquement et mécaniquement avec les matériaux d'électrodes. Les performances attendues des matériaux d'anode sont leur activité catalytique, à température intermédiaire, de l'oxydation de l'hydrogène mais également des hydrocarbures, tout en étant tolérants au sulfure d'hydrogène.

Présenté durant l'étude bibliographique, le matériau d'électrolyte $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT07) possède une conductivité ionique à 700°C de 1.10^{-2} S.cm⁻¹ et une bonne stabilité aux faibles pressions partielles en oxygène. Les récents travaux, issus notamment des thèses de Marika Letilly [101] et Anne Morandi [102], prouvent que l'intégration de BIT07 comme électrolyte de SOFC est justifiable au regard des bonnes performances et stabilité en cellule complète et également des bonnes stabilités chimiques au contact des matériaux de cathode.

La forme amorphe réduite de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$) a été peu étudiée en vue d'une application comme matériau d'anode. Si la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est relativement bien connue, les travaux de recherche menés jusqu'à présent portaient largement sur des tentatives de s'y opposer afin d'utiliser les composés LAMOX comme matériaux d'électrolyte. L'unique étude faite à ce jour utilisant la forme réduite de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme matériau d'anode a donné un résultat encourageant, notamment grâce aux bonnes performances électriques en cellule complète et à la tolérance au sulfure d'hydrogène [43]. Malgré tout, la littérature reporte quelques contradictions quant à la stabilité de la forme amorphe réduite (mesure thermodynamique de Vega-Castillo [71] et test en cellule complète par Lu et Zhu [43]). Ce qui se doit d'être étudié et compris au préalable.

Références

- [1] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Piles à combustible*, Techniques de l'Ingénieur, 10 août 2000, reference D3340
- [2] N. Q. Minh, *Ceramic Fuel Cells*, Journal of the American Society 76 (1993) 563 – 588
- [3] M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino, *Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells : A review*, Solid State Ionics 77 (2007) 3351 – 3359
- [4] N. Q. Minh, *Solid oxide fuel cell technology – features and applications*, Solid State Ionics 174 (2004) 271 – 277
- [5] F. Tietz, H. P. Buchkremer, D. Stöver, *Components manufacturing for solid fuel cells*, Solid State Ionics 152 – 153 (2002) 373 – 381
- [6] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer, D. Stöver, *Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells*, Journal of Material Sciences 45 (2010) 3109 – 3135
- [7] P. Z. Cai, D. J. Green, G. L. Messing, *Constrained densification of alumina/zirconia hybride laminates, I: Experimental observations of processing defects*, Journal of the American Ceramic Society 80 (1997) 1929 – 1939
- [8] R. Mücke, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer, S. Stöver, *Cofiring of thin zirconia films during SOFC manufacturing*, Journal of the American Ceramic Society 92 (2009) S95 – S102
- [9] S. J. Skinner, M. A. Laguna-Bercero, *Advances inorganic materials for solid oxide fuel cells* dans Energy Materials édité par D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, Wiley 2011
- [10] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson, *Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*, Solid State Ionics 174 (2004) 135 – 149
- [11] K. Zheng, B. C. H. Steele, M. Sahibzada, I. S. Metcalfe, *Solid oxide fuel cells based on Ce(Gd)O_{2-x} electrolytes*, Solid State Ionics 86 – 88 (1996) 1241 – 1244
- [12] J. S. Lee, K. H. Choi, B. K. Ryu, B. C. Shin, I. S. Kim, *Effects of alumina additions on sintering behavior of gadolima-doped ceria*, Ceramics International 30 (2004) 807 – 812
- [13] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor*, Journal of the American Chemical Society 116 (1994) 3801 – 3803
- [14] T. Ishihara, H. Minami, H. Matsuda, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Decreased operating temperature of solid oxide fuel cells (SOFCs) by the application of LaGaO₃-based oxide as electrolyte*, Chemical Communication (1996) 929 – 930
- [15] K. Huang, R. S. Tichy, J. B. Goodenough, *Superior perovskite oxide-ion conductor; Strontium and magnesium doped LaGaO₃: I, Phase relationships and electrical properties*, Journal of the American Ceramic Society, 81 (1998) 2565 – 2575
- [16] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *Effets of rare earth cations for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃ based perovskite type oxide*, Solid State Ionics 79 (1995) 147 – 151

-
- [17] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, D. E. Mc Cready, L. R. Pederson, W. J. Weber, *Processing and electrical properties of alkaline earth doped lanthanum gallate*, Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) 3613 – 3620
- [18] J. W. Stevenson, K. Hasinska, N. L. Canfield, T. R. Armstrong, *Influence of cobalt and iron on the electrical and thermal properties of (La, Sr)(Ga, Mg)O_{3-δ}*, Journal of the Electrochemical Society 147 (2000) 3213 – 3218
- [19] K. Huang, R. Tichy, J. B. Goodenough, *Superior perovskite oxide-ion conductor; Strontium and magnesium doped LaGaO₃: III, Performance tests of single ceramic fuel cells*, Journal of the American Ceramic Society 81 (1998) 2581 – 2585
- [20] K. Huang, M. Feng, J. B. Goodenough, M. Schmerling, *Characterization of Sr-doped LaMnO₃ and LaCoO₃ as cathode materials for a doped LaGaO₃ ceramic fuel cell*, Journal of Electrochemical Society 143 (1996) 3630 – 3636
- [21] M. Hrovat, A. Ahmad-Khanlou, Z. Samardzija, J. Holc, *Interactions between lanthanum gallate based solid electrolyte and ceria*, Materials Research Bulletin 34 (1999) 2027 – 2034
- [22] J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Diaz, Y. S. Zhen, *Oxide ion conductor in Ba₂In₂O₅ and Ba₃In₂MO₈ (M = Ce, Hf, or Zr)*, Solid State Ionics 44 (1990) 21 – 31
- [23] P. Shuk, H. D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel, M. Greenblatt, *Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃*, Solid State Ionics 89 (1996) 179 – 196
- [24] F. Abraham, M. F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Phase transitions and ionic conductivity in Bi₄V₂O₁₁ an oxide with a layered structure*, Solid State Ionics 28 – 30 (1988) 529 – 532
- [25] E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, *Structure and conductivity of Cu and Ni substituted Bi₄V₂O₁₁ compounds*, Solid State Ionics 70 – 71 (1994) 259 – 263
- [26] E. Kendrick, M. S. Islam, P. R. Slater, *Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties*, Journal of Materials Chemistry 17 (2007) 3104 – 3111
- [27] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉*, Nature 404 (2000) 856 – 858
- [28] M. Gong, X. Liu, J. Trembly, C. Johnson, *Sulfur tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application*, Journal of Power Sources 168 (2007) 289 – 298
- [29] P. Holtappels, I. C. Vinke, L. G. de Haart, U. Stimming, *Reaction of hydrogen/water mixtures on nickel zirconia cermet electrodes – II. AC Polarization Characteristics*, Journal of the Electrochemical Society 146 (1999) 2976 – 2982
- [30] C. Mallon, K. Kendall, *Sensitivity of nickel cermet anodes to reduction conditions*, Journal of Powers Sources 145 (2005) 154 – 160

-
- [31] J. Dong, Z. Cheng, S. Zha, M. Liu, *Identification of nickel sulfides on Ni-YSZ cermet exposed to H₂ fuel containing H₂S using Raman spectroscopy*, Journal of Power Sources 156 (2006) 461 – 465
- [32] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, C. Wang, *Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell*, Advances Materials 12 (2000) 1465 – 1469
- [33] E. V. Tsipis, V. V. Kharton, J. R. Frade, *Mixed conducting components of solid oxide fuel cell anodes*, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2623 – 2626
- [34] H. Kim, C. Lu, W. L. Worrell, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society 149 (2002) A247 – A250
- [35] K. Sasaki et al., *H₂S poisoning of solid oxide fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society 153 (2006) A2023 – A2029
- [36] J. P. Trembly, A. I. Marquez, T. R. Ohrn, D. J. Bayless, *Effects of coal syngas and H₂S on the performance of solid oxide fuel cells: single cell tests*, Journal of Power Sources 158 (2006) 263 – 273
- [37] S. Tao, 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*, Journal of the Electrochemical Society 151 (2004) A252 – A259
- [38] R. Mukundan, E. L. Brosha, F. H. Garzon, *Sulfur tolerant anodes for SOFCs*, Electrochemical and Solid-State Letters 7 (2004) A5 - A7
- [39] O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, *Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum doped strontium titanate*, Solid State Ionics 149 (2002) 21 – 28
- [40] Q. X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, *La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-δ} perovskite as anode materials for solid oxide fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society 153 (2006) D74 – D83
- [41] Y. H. Huang, R. I. Dass, J. C. Denyszyn, J. B. Goodenough, *Synthesis and characterization of Sr₂MgMoO_{6-δ} – An anode material for the solid oxide fuel cell*, Journal of the Electrochemical Society 153 (2006) A1266 – A1272
- [42] J. J. Sprague, H. L. Tuller, *Mixed ionic and electronic conduction in Mn/Mo doped gadolinium titanate*, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 803 – 806
- [43] X. C. Lu, J. H. Zhu, *Amorphous ceramic material as sulfur tolerant anode*, Journal of the Electrochemical Society 155 (2008) B1053 – B1057
- [44] S. B. Adler, *Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes*, Chemical Review 104 (2004) 4791 – 4843
- [45] S. P. Jiang, *Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review*, Journal material of science 43 (2008) 6799 – 6833
- [46] E. P. Murray, S. A. Barnett, *(La, Sr)MnO₃-(Ce, Gd)O_{2-x} composite cathodes for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics 143 (2001) 265 - 273

- [47] A. Grosjean, O. Sanseau, V. Radmilovic, A. Thorel, *Reactivity and diffusion between $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ and ZrO_2 at interfaces in SOFC cores by TEM analyses on FIB samples*, Solid State Ionics 177 (2006) 1977 – 1980
- [48] T. L. Wen, H. Tu, Z. Xu, O. Yamamoto, *A study of $(\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm})_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ cathode materials for solid oxide fuel cell*, Solid State Ionics 121 (1999) 25 – 30
- [49] E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells : a brief review. II – Electrochemical behavior vs. materials science aspects*, Journal of Solid State Electrochemistry 12 (2008) 1367 – 1391
- [50] L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin, *Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ – Part 1, The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$* , Solid State Ionics, 76 (1995) 259 – 271
- [51] V. V. Kharton *et al.*, *Transport properties and stability of Ni-containing mixed conductors with perovskite and K_2NiF_4 type structure*, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 26 – 37
- [52] F. Mauvy, C. Lalanne, J. M. Bassat, J. C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens, *Electrode properties of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) – AC impedance and DC polarization studies*, Journal of the Electrochemical Society 153 (2006) A1547 – A1553
- [53] R. Sayers, J. Liu, B. Rustumji, S. J. Skinner, *Novel K_2NiF_4 type materials for solid oxide fuel cells: compatibility with electrolytes in the intermediate temperature range*, Fuel Cells 8 (2008) 338 – 343
- [54] N. Solak, M. Zinkevich, F. Aldinger, *Compatibility of La_2NiO_4 cathodes with LaGaO_3 electrolytes: a computational approach*, Solid State Ionics 177 (2006) 2139 – 2142
- [55] J. C. Grenier *et al.*, *$\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ oxides : flexible electrode materials for solid oxide cells*, ECS Transactions 25 (2009) 2537 – 2546
- [56] F. P. Alekseev, E. I. Get'man, G. G. Koshcheev, M. V. Mokhosoev, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Trans.) 14 (1969) 1558
- [57] J. P. Fournier, J. Fournier, R. Kohlmuller, Bull. Soc. Chim. Fr. (1970) p.4277
- [58] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, *Crystal structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, a new fast oxide ion conductor*, Chemical Material 12 (2000) 2575 – 2580
- [59] J. Emery, D. Massiot, P. Lacorre, Y. Laligant, K. Conder, *^{17}O NMR in room temperature of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide ion conductor*, Magnetic Resonance in Chemistry 43 (2005) 366 – 371
- [60] I. R. Evans, J. A. K. Howard, J. S. O. Evans, *The crystal structure of $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and the structural origin of the oxide ion migration pathway*, Chemistry Material 17 (2005) 4074 – 4077
- [61] F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, P. Lacorre, *Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide ion conductors, based on the lanthanum molybdenum oxide $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$* , Journal of Materials Chemistry 11 (2001) 119 – 124

- [62] S. Georges, G. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyakov, F. Fauth, E. Suard, P. Lacorre, *Thermal, structural and transport properties of the fast oxide ion conductors $La_{2-x}R_xMo_2O_9$ ($R = Nd, Gd, Y$)*, Solid State Ionics 161 (2003) 231 – 241
- [63] S. Georges, F. Goutenoire, P. Lacorre, M. C. Steil, *Sintering and electrical conductivity in fast oxide ion conductors $La_{2-x}R_xMo_{2-y}W_yO_9$ ($R: Nd, Gd, Y$)*, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 3619 – 3627
- [64] D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vazquez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, P. Nunez, *Structural studies on W^{6+} and Nd^{3+} substituted $La_2Mo_2O_9$ materials*, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 278 – 288
- [65] D. S. Tsai, M. J. Hsieh, J. C. Tseng, H. Y. Lee, *Ionic conductivities and phase transitions of lanthanide rare earth substituted $La_2Mo_2O_9$* , Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 481 – 487
- [66] S. Georges, F. Goutenoire, Y. Laligant, P. Lacorre, *Reducibility of fast oxide-ion conductors $La_{2-x}R_xMo_{2-y}W_yO_9$ ($R = Nd, Gd$)*, Journal of Material Chemistry 13 (2003) 2317 – 2321
- [67] D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vazquez, J. C. Ruiz-Morales, J. T. S. Irvine, R. Nunez, *Electrical conductivity and redox stability of $La_2Mo_{2-x}W_xO_9$ materials*, Electrochemical Acta 50 (2005) 4385 – 4395
- [68] U. K. Ravella, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, 2012
- [69] F. Goutenoire, R. Retoux, E. Suard, P. Lacorre, *Ab initio determination of the novel perovskite related structure of $La_7Mo_7O_{30}$ from powder diffraction*, Journal of Solid State Chemistry, 142 (1999) 228 – 235
- [70] J. Vega-Castillo, L. Moggi, G. Corbel, P. Lacorre, A. Caneiro, *On the thermodynamic stability of $La_2Mo_2O_{9-\delta}$ oxide ion conductor*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 5890 – 5894
- [71] J. E. Vega-Castillo, U. K. Ravella, G. Corbel, P. Lacorre, A. Caneiro, *Thermodynamic stability, structural and electrical characterization of mixed ionic and electronic conductor $La_2Mo_2O_{8.96}$* , Dalton Transactions 41 (2012) 7266 – 7271
- [72] J. Vega-Castillo, Thèse de doctorat, Université de Cuyo, Argentine, 2013
- [73] D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, J. C. Ruiz-Morales, D. Perez-Coll, M. C. Martin-Sedeno, P. Nunez, *Applicability of $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ materials as solid electrolyte for SOFCs*, Solid State Ionics 178 (2007) 1366 – 1378
- [74] J. E. Vega-Castillo, U. K. Ravella, G. Corbel, P. Lacorre, A. Caneiro, *Thermodynamic stability of $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$, $La_2Mo_{2-y}W_yO_{8.96+0.02y}$ and $La_7Mo_{7(2-y)/2}W_{7y/2}O_{30}$ ($y=0, 0.5$ and 1)*, Dalton Transactions 43 (2014) 2661 – 2669
- [75] M. Goel, E. Djurado, S. Georges, *Reducibility of $La_2Mo_2O_9$ based ceramics versus porosity*, Solid State Ionics 204-205 (2011) 97 – 103

-
- [76] J. C. Lo et al., *La₂Mo₂O₉ based electrolyte: ion conductivity and anode supported cell under single chamber conditions*, Journal of American Ceramic Society 94 (2011) 806 – 811
 - [77] C. C. Yao et al., *Upgrading the performance of La₂Mo₂O₉ based solid oxide fuel cell under chamber conditions*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 9792 – 9800
 - [78] M. V. Le et al., *Properties of 10% Dy doped La₂Mo₂O₉ and its electrolyte performance in single chamber solid oxide fuel cell*, Journal of Alloys and Compounds 582 (2014) 780 – 785
 - [79] J. Jacquens, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, 2010
 - [80] J. Jacquens, D. Farrusseng, S. Georges, J. P. Viricelle, C. Gaudillère, G. Corbel, P. Lacorre, *Test for the use of La₂Mo₂O₉ based oxides as multipurpose SOFC core materials*, Fuel Cells 10 (2010) 433 – 439
 - [81] G. Corbel, S. Mestiri, P. Lacorre, *Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with La₂Mo₂O₉ fast oxide-ion conductor*, Solid State Sciences 7 (2005) 1216 – 1224
 - [82] D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, J. C. Ruiz-Morales, D. Perez-Coll, M. C. Martin-Sedeno, P. Nunez, *Applicability of La₂Mo_{2-y}W_yO₉ materials as solid electrolyte for SOFCs*, Solid State Ionics 178 (2007) 1366 – 1378
 - [83] C. Tealdi, G. Chiodelli, G. Flor, S. Leonardi, *Electrode stability and electrochemical performance of Lamox electrolytes under fuel cell conditions*, Solid State Ionics 181 (2010) 1456 – 1461
 - [84] G. Corbel, P. Lacorre, *Compatibility evaluation between La₂Mo₂O₉ fast oxide ion conductor and Ni based materials*, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 1339 – 1344
 - [85] V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, M. Ganne, Y. Piffard, L. Brohan, *Characterization of perovskite systems derived from Ba₂In₂O₅□ Part I: the oxygen deficient Ba₂In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{5+x}□_{1-x} (0<x<1) compounds*, Solid State Ionics 170 (2004) 17 – 24
 - [86] A. A. Colville, S. Geller, *The crystal structure of brownmillerite, Ca₂FeAlO₅*, Acta Cryst. B27 (1971) 2311 – 2315
 - [87] G. B. Zhang, D. M. Smyth, *Protonic conduction in Ba₂In₂O₅*, Solid State Ionics 82 (1995) 153 – 160
 - [88] G. B. Zhang, D. M. Smyth, *Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity – Ba₂In₂O₅*, Solid State Ionics 85 (1995) 161 – 172
 - [89] A. Manthiram, J. F. Kuo, J. B. Goodenough, *Characterization of oxygen deficient perovskites as oxide ion electrolytes*, Solid State Ionics 62 (1993) 225 – 234
 - [90] D. H. Gregory, M. T. Weller, *Phases in the system Ba₂M_{2-x}Cu_xO_{4+δ}, M= In Sc: Structure and oxygen stoichiometry*, Journal of Solid State Chemistry 107 (1993) 134 – 148
 - [91] T. Yao, Y. Uchimoto, M. Kinuhata, T. Inagaki, H. Yoshida, *Crystal structure of Ga doped Ba₂In₂O₅ and its oxide ion conductivity*, Solid state Ionics 132 (2000) 189 – 198

-
- [92] T. Shimura, T. Yogo, *Electrical properties of the tungsten doped $Ba_2In_2O_5$* , Solid State Ionics 175 (2004) 345 – 348
- [93] K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake, *Oxide ion conductivity of the perovskite type solid solution system, $(Ba_{1-x-y}Sr_xLa_y)_2In_2O_{5+y}$* , Solid State Ionics 154 – 155 (2002) 571 – 576
- [94] K. Kakinuma, T. Arasaka, H. Yamamura, T. Atake, *Solid oxide fuel cell using $(Ba_{0.3}Sr_{0.2}La_{0.5})InO_{2.75}$ electrolyte*, Solid State Ionics 175 (2004) 139 – 143
- [95] A. Magrez, Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 2002
- [96] V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, F. Taulelle, J. Rodriguez-Carvajal, Y. Piffard, L. Brohan, *Characterization of perovskite systems derived from $Ba_2In_2O_5$ Part II: the proton compounds $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{4+2x}(OH)_y$ [$0 < x < 1$; $y < 2(1-x)$]*, Solid State Ionics 170 (2004) 25 – 32
- [97] E. Quarez, S. Noirault, M. T. Caldes, O. Joubert, *Water incorporation and proton conductivity in titanium substituted barium indate*, Journal of Power Sources 195 (2010) 1136 – 1141
- [98] E. Quarez, S. Noirault, A. Le Gal La Salle, P. Stevens, O. Joubert, *Evaluation of $Ba_2(In_{0.8}Ti_{0.2})_2O_{5.2-n}(OH)_{2n}$ as a potential electrolyte material for proton-conducting solid oxide fuel cell*, Journal of Powers Sources 195 (2010) 4923 – 4927
- [99] T. Delahaye, Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 2006
- [100] D. Prakash, T. Delahaye, O. Joubert, M. T. Caldes, Y. Piffard, *Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on $BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ electrolyte*, Journal of Power Sources 167 (2007) 111 – 117
- [101] M. Letilly, Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 2010
- [102] A. Morandi, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, Bordeaux, 2013
- [103] M. Letilly, A. Le Gal La Salle, M. Caldes, M. Marrony, O. Joubert, *Validation of $BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ as SOFC electrolyte with Nd_2NiO_4 , LSM and LSCF as cathodes*, Fuel Cells 9 (2009) 622 - 629
- [104] M. Letilly, O. Joubert, A. Le Gal La Salle, *Characterisation and optimization of the cathode/electrolyte couple for SOFC LSCF/BIT07*, Journal of Power Sources 212 (2012) 161 – 168
- [105] M. Letilly, A. Le Gal La Salle, A. Lachgar, O. Joubert, *Synthesis, structural analysis and electrochemical performances of BLSITCFx as new cathode materials for solid oxide fuel cells (SOFC) bases on BIT07 electrolyte*, Journal of Power Sources 195 (2010) 4779 – 4784
- [106] M. Letilly, O. Joubert, A. Le Gal La Salle, *Characteristics and performance improvement of anode supported solid oxide fuel cells based on $BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ (BIT07) as electrolyte, BIT07-Ni as anode and $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) as cathode*, Journal of Power Sources 206 (2012) 210 - 214

- [107] A. Morandi, Q. Fu, M. Marrony, J. M. Bassat, O. Joubert, *Integration of innovative oxide materials in an intermediate temperature solid oxide fuel cell*, ECS Transactions 57 (2013) 733 – 742

CHAPITRE 2:

SYNTHESE ET TECHNIQUES DE MISE EN

FORME ET DE CARACTERISATIONS

Sommaire

1. Introduction	49
2. Synthèses	49
3. Techniques de mise en forme	51
3.1. Coulage en bande	51
3.1.1. Formulation et préparations des barbotines.....	52
3.1.2. L'étape de coulage et séchage.....	54
3.2. Sérigraphie	55
3.2.1 Formulation des encres.....	55
3.2.2. La réalisation des dépôts.....	56
4. Diffraction par rayons X (DRX)	56
5. Analyses thermiques	57
5.1. Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermo différentielle (ATD)	57
5.2 Analyses dilatométriques	58
6. Microscope électronique à balayage (MEB)	58
7. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.....	59
8. Caractérisations électriques	60
8.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	60
8.1.1. Principe	60
8.1.2. Interprétation des diagrammes.....	61
8.1.3 Appareillage et conditions expérimentales	64
8.2. Banc de test de cellule SOFC	64
8.2.1. Description du montage	64
8.2.2. Tests électriques d'une cellule - principe théorique et application.....	65
9. Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	67
9.1. Principe théorique.....	67
9.2. Conditions expérimentales	69

1. Introduction

Ce chapitre a pour objet de présenter l'ensemble des techniques expérimentales et appareillages utilisés au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, sont développées les techniques de synthèse des matériaux. S'en suit une seconde partie qui concerne les méthodes de mise en forme, coulage en bande et sérigraphie, utilisées pour l'élaboration de cellule SOFC. Finalement, les techniques de caractérisation sont détaillées.

2. Synthèses

Plusieurs méthodes de synthèse ont été utilisées durant ce travail de thèse en fonction de la problématique engagée. Ainsi le protocole d'élaboration de chacune d'entre elles sera détaillé en début de chaque chapitre. Cette partie résume le principe des synthèses utilisées qui sont listées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Résumé des synthèses utilisées

La₂Mo₂O₉		
Voie solide	Etude de réductibilité	Chapitre 3
	Réactivité chimique et mécanique	Chapitre 4
Voie citrate	Elaboration cellule	Chapitre 4 & 5
Cérine dopée		
Voie solide	Réactivité chimique	Chapitre 4
Auto-combustion	Elaboration cellule	Chapitre 4 & 5
BIT07		
Voie solide	Elaboration cellule	Chapitre 4 & 5

Le procédé de synthèse le plus commun est la technique par voie solide ou voie céramique, dont le principe consiste à faire réagir, par l'effet de la chaleur, des oxydes ou carbonates, généralement, entre eux. Pour cela, les précurseurs de départ sont intimement mélangés en proportions stœchiométriques en présence d'un liquide tel que l'acétone afin d'assurer une bonne homogénéisation et dispersion de la poudre. Un à plusieurs recuits sont nécessaires afin d'obtenir le composé désiré. L'avantage de cette méthode de synthèse est sa simplicité de mise en œuvre et la possibilité de préparer des quantités relativement importantes de produit. Malgré tout, son utilisation est limitée à

cause des hautes températures nécessaires à la synthèse, incompatible avec l'obtention de particules de taille nanométrique. En effet, afin d'assurer une plus grande surface de réactivité, par exemple pour les matériaux d'électrodes (contact gaz/matériaux), il est nécessaire de diminuer la taille des particules. Une des solutions possible est le broyage planétaire lorsque ce dernier n'a pas pour conséquence de polluer le matériau initial. C'est cette méthode qui a été entreprise pour la réduction des tailles de grain de BIT07 mais dont la présence d'une pollution ne présente pas d'influence néfaste [1]. En revanche dans le cas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, le broyage n'est pas approprié. En effet, l'utilisation de billes et jarres en zirconne donne lieu à la formation d'une phase secondaire $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [2]. De même le broyage à partir de jarres en carbures de tungstène favorise la réduction du molybdène [3] tandis que dans des jarres d'agate, la contamination de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par de la silice conduit à l'apparition de nouvelles phases [4]. Pour le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, les synthèses dites par chimie douce permettent donc d'éviter l'utilisation du broyage planétaire.

Pour l'élaboration de la cellule SOFC la synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par voie citrate a été retenu dans ce travail de thèse. Le choix de cette synthèse sera expliqué au cours du chapitre 4. Le principe repose sur l'utilisation de l'acide citrique afin de former des chélates avec les ions métalliques [5]. Le large excès d'acide citrique permet, non seulement de complexer les cations dissous pour former des ligands, mais également de créer un réseau carboné tridimensionnel où sont piégés les ions métalliques. Après la mise en solution des précurseurs et de l'acide citrique, une première étape consiste à favoriser la gélification de la solution qui se fait pour des températures entre 60°C et 80°C par réaction d'hydrolyse et de condensation. S'en suivent à plus haute température, entre 100°C et 120°C, le séchage du gel puis la pyrolyse à 300°C jusqu'à l'obtention d'un précurseur amorphe. Un recuit sous air de la poudre permet la cristallisation du composé désiré. Il y a, entre autres, deux facteurs qui peuvent influencer la synthèse : le pH de la solution et le rapport molaire de l'acide citrique aux cations métalliques. Le premier a pour effet de stabiliser la solution en évitant sa précipitation durant l'étape de gélification en contrôlant à la fois la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation mais également les forces répulsives liées à la charge des oxydes dissous. La quantité d'acide citrique est déterminante dans l'étape de complexation de l'ensemble des cations métalliques, qui dépend aussi du pH de la solution. Par ailleurs, il existe un certain rapport pour lequel l'acide citrique peut jouer le rôle de combustible et auto initier la réaction en présence de nitrates; c'est ce qu'on appelle la synthèse par auto-combustion.

La synthèse par auto-combustion [5] a été utilisée pour l'obtention de l'oxyde de cérium gadolinié dont les réactifs initiaux sont sous la forme de nitrates. Le principe repose sur l'utilisation du caractère exothermique, induit par la réduction-oxydation des citrates et des ions nitrates selon la réaction suivante :



Dans la réaction précédente, les ions nitrates jouent le rôle d'oxydant et l'acide citrique celui de réducteur, de combustible à la réaction ainsi que de complexant.

3. Techniques de mise en forme

Dans l'étape d'élaboration des cellules, développée dans le chapitre 4, deux approches ont été étudiées : les réalisations par anode support et par électrolyte support. Dans le premier cas, les essais de mise en forme de l'anode support ont été effectués par coulage en bande, tandis que pour le deuxième cas, le dépôt des électrodes sur des électrolytes denses a été réalisé par sérigraphie. Ces deux méthodes de mise en forme sont détaillées ci-après.

3.1. Coulage en bande [6, 7]

Le coulage en bande est une technique de mise en forme par voie liquide qui consiste à étaler une suspension de poudre sur une surface. La suspension de poudre, appelée barbotine, est constituée du matériau actif en suspension dans un solvant. Le coulage s'effectue par un cisaillement de la barbotine entre le sabot et le substrat, la hauteur du sabot permet de contrôler l'épaisseur de la bande coulée (Figure 16). La formulation de la barbotine nécessite l'ajout de composés organiques indispensables à la stabilité de la suspension mais aussi à la tenue mécanique de la bande après séchage et après traitement thermique.

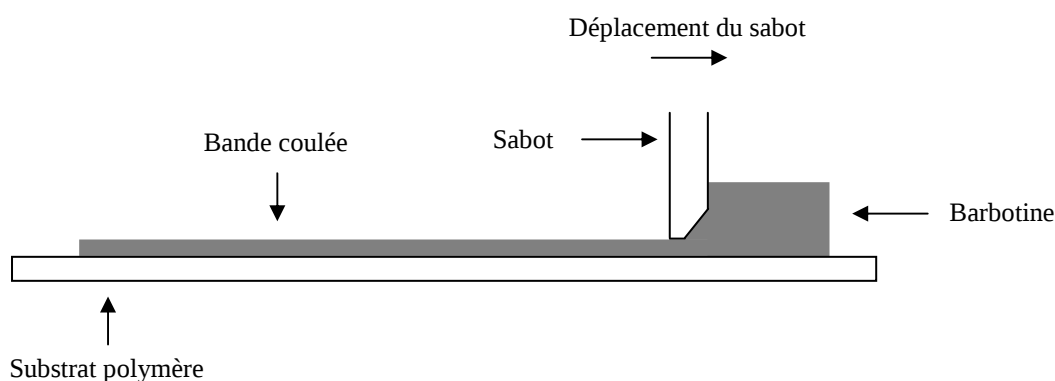


Figure 16 : Représentation schématique du procédé de coulage en bande

3.1.1. Formulation et préparations des barbotines

Une barbotine est composée du matériau que l'on cherche à mettre en forme, en suspension dans un solvant ainsi que des composés organiques qui jouent les rôles de dispersant, de liant et de plastifiant. La nature de chacun de ces constituants conditionne la rhéologie de la suspension qui est étroitement liée à la microstructure de la bande avant et après traitement thermique.

La base principale de la barbotine est la poudre céramique. Ses propriétés vont déterminer la formulation de la suspension. Notamment la surface spécifique du matériau est en quelque sorte proportionnelle à la quantité de solvants et de composés organiques à ajouter. Des particules de petites tailles sont plus appropriées pour une meilleure dispersion et homogénéisation.

Deux grandes familles de solvants sont rencontrées, les solvants organiques et les solvants aqueux. Ces derniers offrent l'avantage d'être plus écologiques mais posent plus de difficultés quant à l'obtention d'une dispersion plus stable. L'évaporation d'un tel solvant est aussi plus lente, ce qui peut poser certains problèmes. En effet, l'étape de séchage de la bande est déterminante. Il est donc nécessaire d'utiliser un solvant qui s'évapore rapidement, bien qu'une évaporation trop rapide puisse conduire à des craquelures de la bande pendant le coulage. D'autre part, le solvant doit permettre la dissolution des composés organiques. Pour cela, il est commun d'utiliser des mélanges afin de satisfaire les conditions ci dessus. Il est possible de profiter de la combinaison de certains solvants pour obtenir un mélange azéotrope. Ainsi la combinaison des deux liquides confère au mélange une même température d'évaporation ; même composition en phase gazeuse que liquide. Le couple de solvants le plus couramment utilisé est un mélange de méthyle éthyle cétone (MEK) et d'éthanol, avec au moins 46% massique d'éthanol afin d'obtenir un mélange azéotrope.

La mise en suspension de la poudre dans le solvant ne permet pas d'obtenir une dispersion optimale. Une mauvaise stabilisation du matériau entraîne une inhomogénéité de composition et une sédimentation de la barbotine. Les particules agglomérées entre elles tendent à piéger l'air, qui après le coulage, créent des bulles en surface de la bande. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser un dispersant qui agit sur la force d'interaction entre les particules. Deux mécanismes de dispersions existent : les stabilisations stérique et électrostatique. Pour la première, une macromolécule va s'adsorber en surface de chaque particule jouant le rôle d'écran entre chacune d'entre elles. Le deuxième mécanisme de dispersion met en jeu des forces répulsives donnant lieu à des doubles couches électriques. Les parties diffuses de ces doubles couches repoussent les particules entre elles. La combinaison de ces deux mécanismes conduit à une stabilisation électrostérique. L'acide oléique ($C_{18}H_{34}O_2$) est fréquemment utilisé, notamment en raison de la double liaison $C=C$ qui limite la flexibilité de la molécule et lui confère un pouvoir de gêne stérique.

Parmi les additifs organiques, le liant est l'un des plus importants. Il constitue à lui seul l'unique phase continue de la bande, après coulage, qui confère à celle-ci une bonne résistance mécanique à cru. Les liants vont s'adsorber en surface de chaque particule puis, pendant l'étape de séchage, vont polymériser afin de créer une matrice polymère où seront piégées les particules. Différents liants existent tel que des dérivés de la cellulose, des polyvinyles et des polyacrylates. Ils se différencient tous par leurs capacités à interagir avec les autres constituants de la barbotine mais aussi par la longueur de leurs chaînes dépendant de leurs poids moléculaires. Les polyacétates de Vinyle (PVA) sont largement rencontrés comme liant. Ces derniers sont insolubles dans le méthyle éthyle cétone, d'où l'utilité des combinaisons de solvant puisqu'ils sont solubles dans l'éthanol.

Finalement, les derniers des additifs organiques ajoutés à la formulation de la barbotine sont les plastifiants. Ils assurent une meilleure flexibilité de la bande qui peut être ainsi manipulée. Ils interagissent avec les liants afin de faire chuter la résistance mécanique du réseau polymère. Deux familles de plastifiants existent. Les plastifiants de type I qui agissent sur les liaisons fortes en les dissolvant partiellement. Ce sont le plus couramment des phtalates. Les plastifiants de type II, eux, agissent en lubrifiant les chaînes polymères pour une meilleure mobilité. Ce sont le plus fréquemment des glycols. L'association de ces deux types de plastifiants est complémentaire pour la formulation de la barbotine. Comme décrit précédemment, les plastifiants et liants agissent mutuellement entre eux, le choix du couple est donc déterminant.

L'élaboration des barbotines se décompose en plusieurs étapes qui sont résumées dans la Figure 17 ci-dessous [7]. Les mélanges sont effectués par broyages planétaires à des vitesses de rotation faibles afin de ne pas impacter la morphologie des poudres. Des jarres et billes en nitrure de silicium sont utilisées. Une première étape de l'élaboration consiste à disperser et désagglomérer la poudre dans le solvant qui est l'éthanol et le MEK avec l'ajout d'acide oléique comme dispersant. S'en-suit, après l'introduction des liants (Polyvinyl butyral) et des plastifiants (polyéthylène glycol et le dibutyl phthalate), une étape d'homogénéisation. Une désaération pendant 24h est indispensable afin de casser les bulles d'air introduites dans la suspension.

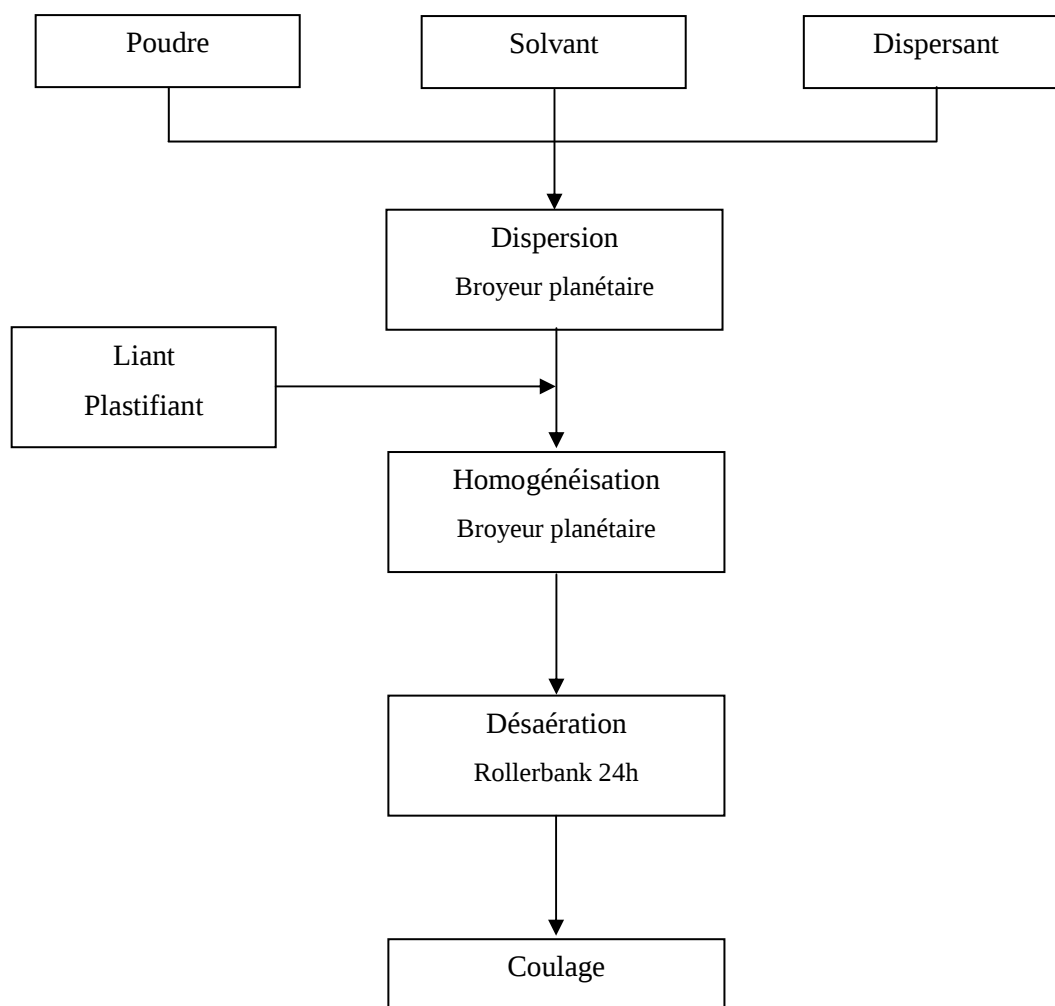


Figure 17 : Elaboration des barbotines pour coulage en bande

3.1.2. L'étape de coulage et séchage

Le coulage de la bande est effectué sur un support en Mylar siliconé. L'utilisation d'un tel substrat permet un décollement aisé, après séchage, de la bande. Le coulage s'effectue donc par un déplacement du sabot afin de cisainer la suspension. La rhéologie de la barbotine est telle que sous l'influence d'une contrainte mécanique, sa viscosité tend à diminuer. Au repos, la bande coulée possède une viscosité importante qui empêche une possible sédimentation. L'épaisseur de la bande coulée va dépendre de l'épaisseur de réglage du sabot ainsi que la vitesse de déplacement de ce dernier et de la viscosité de la suspension.

Le séchage de la bande implique l'évaporation des solvants qui occupent un large volume. Dès lors, un retrait de la bande s'opère. Si la vitesse d'évaporation est trop importante, il y a un retrait de la bande à crue trop importante. S'en-suit une contrainte mécanique qui peut donner lieu à des

fissurations. Il est donc primordial de contrôler la vitesse d'évaporation du solvant, en effectuant le séchage de la bande sous une cloche. Ainsi une atmosphère saturante en solvant sera présente en surface de la bande. Celle-ci va permettre de réduire le gradient de composition en solvant entre l'air ambiant et la surface de la bande.

Après séchage, la bande coulée est manipulable. Un traitement thermique doit être appliqué afin d'obtenir la céramique finale. Le recuit de la bande commence par une étape de déliantage afin de décomposer les additifs organiques sans endommager l'échantillon. Pour cela, une très faible montée en température de 1°C/min est utilisée jusqu'à la température désirée.

3.2. Sérigraphie

La sérigraphie est une technique de mise en forme permettant l'obtention de dépôts d'épaisseur contrôlée, de l'ordre du micromètre, à la surface d'un substrat. Le matériau à déposer est mélangé à une suspension organique, appelée encre. Dans ce procédé illustré en Figure 18, la pression de la raclette sur l'encre la force à se déplacer à travers un masque en nylon constitué d'un maillage ne la laissant passer qu'au travers d'une fenêtre prédéfinie. C'est ce masque en nylon, appelé écran, qui permet de contrôler le dépôt sur le substrat grâce à sa forme mais également aux caractéristiques de son quadrillage.

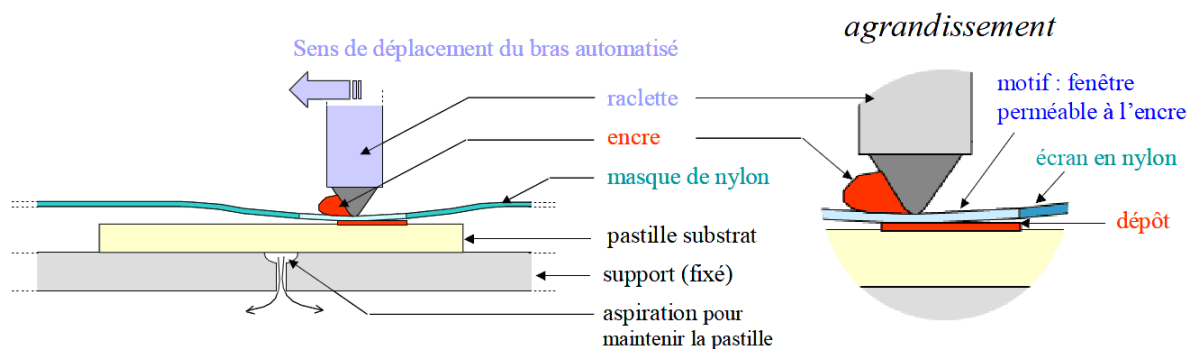


Figure 18 : Représentation schématique du procédé de sérigraphie [8]

3.2.1 Formulation des encres [7]

L'encre de sérigraphie est composée d'une partie organique dans laquelle est mélangée la matière active à déposer. Cette première, appelé véhicule, qui assure la fluidité et la cohésion de l'encre, est composée d'un solvant et d'un liant. Habituellement, le solvant utilisé possède des

propriétés thixotropes, c'est-à-dire que la viscosité de ce dernier tend à diminuer sous l'influence d'une contrainte mécanique. L'utilisation d'un tel solvant permet d'obtenir une viscosité de l'encre suffisante pour ne pas qu'elle s'écoule sous son propre poids tout en étant suffisamment fluide pour être transférable à travers le masque. L'ajout du liant permet à la fois de contrôler la viscosité du solvant et d'assurer la cohésion du dépôt avant le traitement thermique.

La préparation du véhicule s'effectue à partir de 5% en masse d'éthyl-cellulose qui joue le rôle de liant et de 95% en masse d' α -terpinéol qui est le solvant. Le mélange est maintenu pendant une nuit sous agitation magnétique à une température de 80°C environ. L'encre est obtenue par l'ajout de la matière active à la partie organique dont les proportions sont de 50% massique du véhicule avec 50% massique de la poudre céramique. Le mélange est effectué dans un pilulier avec une spatule. L'étape finale est réalisée avec un tri-cylindre pendant une durée de 15 min afin d'homogénéiser la préparation et de casser les agglomérats.

3.2.2. La réalisation des dépôts

Les dépôts ont été effectués sur une sérigraphie DEK 248 semi-automatique. Plusieurs passes doivent être réalisées jusqu'à l'obtention de l'épaisseur de dépôt désirée. L'épaisseur de chaque couche par passe dépend entre autre de la proportion de matière organique. Elle est déterminée ultérieurement par observation MEB. Entre chaque passe, les substrats sont placés sur une plaque chauffante à 100°C afin de décomposer le solvant. Finalement, un recuit à haute température sous air est indispensable afin d'obtenir à la fois un bon accrochage du dépôt sur le substrat mais également la microstructure désirée. Pour cela la température du traitement thermique doit être étudiée. La montée en température durant le recuit doit se faire lentement afin de décomposer le liant organique. Une vitesse de montée en température de 2°C/min a été utilisée.

4. Diffraction par rayons X (DRX)

Durant ce travail de thèse, deux types de diffractomètres en géométrie Bragg Brentano ont été utilisés. Le premier, qui équipe le Département des Oxydes et Fluorures de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans, est un diffractomètre Panalytical X'pert Pro avec un détecteur linéaire X'celerator, utilisant la radiation du cuivre $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1.54433 \text{ \AA}$. Avec cet appareillage, l'échantillon reste immobile tandis que le détecteur et l'émetteur de rayons X évoluent simultanément d'un angle θ . Le deuxième dispositif, utilisé à l'Institut des Matériaux de Nantes, est un

diffractomètre Bruker AXS D8 Advance. Contrairement au premier appareillage la radiation du cuivre $K\alpha_2$ est filtrée, de plus l'émetteur de rayons X reste immobile tandis que le détecteur évolue d'un angle 2θ et l'échantillon d'un angle θ par rapport au faisceau incident.

Pour la préparation de l'échantillon, la poudre est lissée sur un porte échantillon. Dans certains cas, afin de s'affranchir de l'orientation préférentielle, la poudre est saupoudrée à l'aide d'un tamis au dessus du porte échantillon. Le pas d'acquisition des données est de 0.016° en 2θ . Le dépouillement des diagrammes est réalisé à l'aide des logiciels EVA et X'Pert High Score Plus. La détermination structurale a été effectuée à partir du logiciel FullProf [9] par les méthodes d'affinement Le Bail et Rietveld.

5. Analyses thermiques

5.1. Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermo différentielle (ATD)

Les analyses thermogravimétriques ont été utilisées, principalement, dans le but de caractériser les pertes de masse liées à la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Ces mesures ont été effectuées sur un appareil Setaram TGA92. La perte de masse est mesurée à partir d'une microbalance à fléau dont la position est détectée par un système optique (phototransistor). Les réductions sous hydrogène ont été effectuées en utilisant un creuset en quartz. En amont du montage, l'appareillage est connecté à un débitmètre massique Bronkhorst. Le gaz réducteur est composé de 10% H_2 dilué dans l'argon (Air Liquid Noxal 4). La balance mesure un poids qui est la force associée à la masse. En réalité l'environnement dans lequel se trouve l'échantillon peut différer et parasiter la mesure. C'est notamment le cas de la température qui fait varier la densité du fluide qui entoure l'échantillon et qui donc modifie la poussée d'Archimède à laquelle est soumise le porte-échantillon. Ainsi une mesure à blanc du creuset, dans les mêmes conditions de l'expérience, a été réalisée afin de la soustraire à la mesure effectuée sur un échantillon.

Deux autres appareillages d'analyse thermogravimétrique ont été utilisés : Thermobalance TA instruments SDT 2960 (IMMM) et Netsch STA 449 F3 Jupiter (IMN). Ces derniers sont couplés à une analyse thermique différentielle permettant de caractériser le comportement thermique d'un échantillon lors d'une transition (fusion, cristallisation, transition de phase...). L'échantillon est placé dans un creuset en platine en présence d'un autre creuset identique contenant de l'alumine qui sert de référence. La différence de température entre les deux creusets permet d'obtenir la contribution exo ou endothermique de l'échantillon étudié.

5.2 Analyses dilatométriques

Les mesures ont été effectuées à partir d'un dilatomètre SETARAM TMA Setsys Evolution 16 de géométrie verticale. L'échantillon étudié est amené en butée contre un piston en alumine dont le déplacement est mesuré par un détecteur optique. Des mesures sous hydrogène dilué ont également été faites. Dans ces conditions, le piston en alumine a été remplacé par un piston en quartz. L'ensemble du dispositif seul (sans échantillon) subissant une certaine dilatation en cours de chauffage, une mesure à blanc a été effectuée et soustraite aux mesures d'échantillons.

6. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage repose sur l'interaction des électrons avec la matière. Pour cela, un faisceau d'électrons est produit par l'intermédiaire d'un filament, le plus souvent en tungstène, et est accéléré par l'application d'une tension élevée (de l'ordre du kV) entre le filament et l'échantillon à étudier. L'interaction entre les électrons émis et l'échantillon produit une ionisation de la matière par l'arrachement des électrons de valences appelées électrons secondaires qui sont détectés par l'intermédiaire de capteurs pour être convertis en signaux électriques. De plus, par l'interaction avec les noyaux des atomes, sont émis des électrons rétrodiffusés. Ces derniers permettent d'évaluer le contraste chimique d'un échantillon qui se différencie par la masse atomique moyenne des composés.

Après excitation, une partie de l'énergie de l'échantillon est réémise sous forme de rayons X (EDX – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Les longueurs d'onde des rayons X sont propres aux niveaux d'énergie quantique des éléments constituant l'échantillon. Il est donc possible de quantifier les éléments présents.

Dans ce travail de thèse deux appareillages MEB ont été utilisés. A l'Institut des Matériaux de Nantes les images ont été réalisées sur un microscope à balayage Jeol JSM 7600F avec un spectromètre en dispersion d'énergie SDD Bruker. Tandis qu'à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans c'est un microscope Jeol JSM 6510 LV qui a été utilisé. Un échantillon doit être conducteur pour l'observation par microscopie électronique à balayage. Ainsi quand cela était nécessaire, une couche de métallisation au carbone a été déposée. D'autre part, pour l'observation de poudres, une laque de carbone a été utilisée comme support conducteur sur lequel a été déposée une goutte de la poudre dispersée dans de l'éthanol.

7. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET [10]

Le principe de mesure de la surface spécifique se base sur l'adsorption successive de gaz en monocouche à la surface de l'échantillon pour de très basses températures. La méthode consiste à mesurer la quantité d'azote adsorbée dans un domaine de pression relative P/P_o , à la surface d'une poudre de masse connue. L'équation représentative de l'isotherme d'adsorption selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller est :

$$\frac{P/P_o}{V(1-P/P_o)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_o}$$

Avec V_m le volume de gaz de la monocouche adsorbée,
 V le volume adsorbé à la pression P ,
 P la pression à l'équilibre du gaz,
 P_o la pression de vapeur saturante,
 C une constante de chaleur d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

Ainsi la représentation de cette équation, $\frac{P/P_o}{V(1-P/P_o)}$ en fonction de $\frac{P}{P_o}$, est linéaire et permet de déterminer le volume de la monocouche V_m . La détermination de la surface spécifique S est donnée par la relation :

$$S = \frac{NAV_m 10^{-20}}{V_M m}$$

Avec, m la masse de l'échantillon,
 A l'aire occupée par une molécule d'adsorbant en $\text{\AA}^2$ ($0,162\text{\AA}^2$ pour N_2),
 N le nombre d'Avogadro,
 V_M le volume molaire.

Les mesures ont été faites sur un analyseur Micrometrics TriStar II. Préalablement l'échantillon est dégazé sous vide pendant plusieurs heures.

8. Caractérisations électriques

8.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

8.1.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'étudier les propriétés électriques d'un système électrochimique par l'application d'une perturbation sinusoïdale de fréquence variable. Il est ainsi possible de discriminer les phénomènes physiques en fonction de leurs vitesses caractéristiques. Pour cela, la mesure consiste à soumettre un système électrochimique à une perturbation de différence de potentiel alternative de fréquence variable et de faible amplitude : $v(t) = V \cdot \sin(\omega t)$.

La réponse du système correspondant est un courant d'intensité I de même pulsation ω et déphasé d'un angle Φ par rapport au signal d'entrée : $i(t) = I \cdot \sin(\omega t + \Phi)$

L'impédance du système autour du point de fonctionnement, relative à la fonction de transfert d'un système linéaire, s'exprime selon la loi d'ohm : $\bar{v} = Z \bar{i}$. Cette dernière ne s'applique que dans le cas où la tension appliquée reste dans le domaine de linéarité du système étudié. L'introduction de la notation complexe permet de rendre compte du régime sinusoïdal ; ainsi l'impédance (Z) sous forme

$$\text{complexe s'écrit : } Z(\omega) = \frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)} = \frac{V e^{j(\omega t + \Phi)}}{I e^{j\omega t}} = Z' + jZ'' = |Z| e^{j\Phi}$$

Avec, $\bar{v}$: tension

$\bar{i}$: intensité

$Z(\omega)$: impédance complexe,

Z' : partie réelle de l'impédance appelée résistance,

Z'' : partie imaginaire de l'impédance appelée réactance,

Φ : déphasage de l'intensité $i(t)$ par rapport à la tension $v(t)$.

La représentation graphique de l'impédance complexe la plus communément utilisée par les électrochimistes est celle de Nyquist qui correspond au tracé de la partie imaginaire Z'' en fonction de la partie réelle Z' . L'utilisation du plan de Nyquist permet de rendre compte de la réponse du système sous trois dimensions qui sont la fréquence, Z' et Z'' . D'autres représentations existent telles que le plan de Bode correspondant à l'une des grandeurs caractéristiques de l'impédance complexe (Z' , Z'' , déphasage) en fonction du logarithme décimal des fréquences. Une telle représentation permet de visualiser les fréquences caractéristiques.

8.1.2. Interprétation des diagrammes

La représentation d'une impédance complexe dans le plan de Nyquist peut être modélisée par un circuit électrique équivalent grâce à l'utilisation des trois dipôles électriques de bases :

- Résistance ohmique R (ohm, Ω) : Elle est un dipôle passif qui diminue le passage du courant par la relation $v(t) = R.i(t)$. La tension appliquée est proportionnelle au courant et ne dépend pas du temps.

Ainsi, en notation complexe $\bar{v}(t) = Ve^{j\omega t} = R\bar{i}(t) \Rightarrow Z_R(\omega) = R$. L'expression de l'impédance complexe n'est pas dépendante de la fréquence et sa partie imaginaire est nulle. Sa représentation dans le plan de Nyquist se résume alors à un point fixe sur l'axe des abscisses (Figure 19).

- Condensateur C (Farad, F) : Celui-ci accumule une charge électrique proportionnelle à la tension appliquée. Sa capacité C s'exprime $C = \frac{q(t)}{v(t)}$ soit $i(t) = \frac{dq(t)}{dt} = C \frac{dv(t)}{dt}$. En notation complexe

$\bar{i}(t) = C \frac{d\bar{v}(t)}{dt} = j\omega C V e^{j\omega t} = j\omega C \bar{v}(t) \Rightarrow Z_C(\omega) = \frac{1}{jC\omega} = \frac{1}{C\omega} e^{-j\pi/2}$. Cette dernière a sa partie réelle

nulle et un déphasage de l'intensité par rapport à la tension de $-\pi/2$. Dans le diagramme de Nyquist sa représentation se décrit alors par une ligne de points sur l'axe $-Z''$ (Figure 19).

- Inductance L (Henri, H) : Elle génère un champ magnétique qui s'oppose à la variation du courant qui le génère : $v(t) = L \frac{di(t)}{dt}$, soit en notation complexe

$\bar{v}(t) = L \frac{d\bar{i}(t)}{dt} = Lj\omega I e^{j\omega t} = Lj\omega \bar{i}(t) \Rightarrow Z_L = jL\omega = L\omega e^{j\pi/2}$. L'inductance se caractérise par une partie réelle qui est nulle avec un déphasage de l'intensité par rapport à la tension de $\pi/2$ (Figure 19).

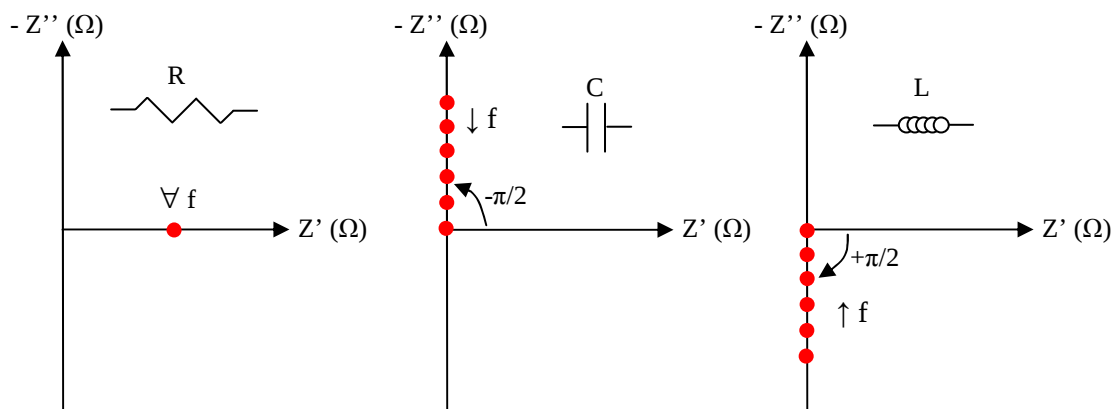


Figure 19 : Représentation schématique dans le plan de Nyquist des dipôles (a) résistif, (b) capacitif et (c) inductif

La conduction électrique au sein d'un système se traduit généralement par l'association simultanée de phénomènes résistifs et capacitifs. Le circuit électrique équivalent à un tel comportement se traduit par un couple parallèle résistance // capacité. Dans le plan de Nyquist, sa représentation est un demi-cercle de diamètre correspondant à la résistance R (Figure 20). La fréquence caractéristique f_0 permet de relier la résistance R à la capacité C par : $2\pi f_0 RC = 1$.

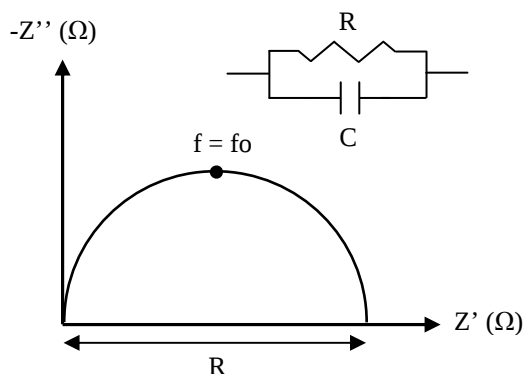


Figure 20 : Représentation schématique dans le plan de Nyquist d'un circuit R/C parallèle.

Il existe d'autres dipôles qui ont été introduits par les électrochimistes pour rendre compte d'un comportement non idéal. Ils n'ont pas pour autant de réelle signification physique. Le CPE (*Constant Phase Element*) est utilisé pour remplacer une capacité pure afin de prendre en compte, pour un circuit R/C parallèle, le décentrage des demis cercles par rapport à l'axe des réels en incluant un angle de phase β constant dans le plan complexe : $Z_{CPE} = \frac{1}{C(j\omega)^p}$ avec $p = \frac{2\beta}{\pi}$, Figure 21.

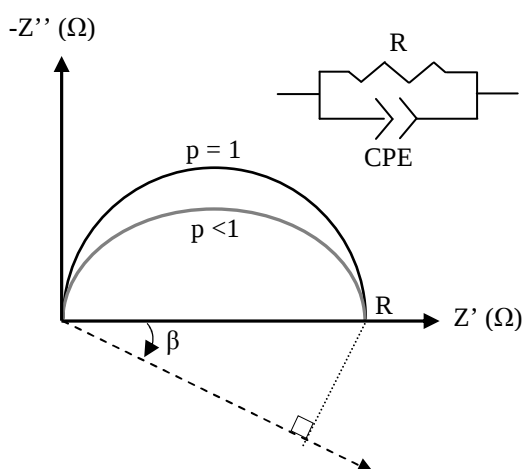


Figure 21 : Influence d'un CPE dans un circuit R/CPE parallèle : représentation schématique

Le balayage en fréquence permet d'observer la mobilité des différents porteurs de charge à travers l'ensemble du système électrochimique. La mobilité des charges électriques dans le matériau d'électrolyte est observable à haute fréquence. Tandis qu'à plus basse fréquence, un phénomène de polarisation apparaît avec l'accumulation de charges au niveau des électrodes ainsi que d'éventuelles réactions aux interfaces solide/gaz. Le comportement idéal d'un système électrochimique électrode/électrolyte/électrode se manifeste, dans le plan de Nyquist, par plusieurs demi-cercles dont les fréquences caractéristiques permettent de discriminer le comportement qui en est responsable. Ainsi à haute fréquence, l'impédance électrique, représentée par un demi-cercle, est attribuable au comportement de l'électrolyte. La microstructure de ce dernier, tel que la porosité ou les joints de grains, a pour effet d'entraver les lignes de champs électriques. Une contribution supplémentaire peut également être identifiable, dans le plan de Nyquist, sous forme d'un second arc de cercle de fréquence caractéristique inférieure à celle du « bulk » de l'électrolyte. Il est donc possible de différencier la résistance électrique du grain de celle des joints de grains. Les résistances de chacune des contributions tendant à diminuer lorsque la température augmente, les fréquences caractéristiques, liées à la résistance, tendent à se décaler vers les hautes fréquences. Il n'est ainsi plus possible de différencier le comportement intra-granulaire à celui inter-granulaire. Ainsi, au fur et à mesure que la température augmente, les fréquences caractéristiques sortent du domaine de fréquences de mesure. La contribution de l'électrolyte s'apparente alors au point d'intersection du diagramme avec l'axe des réels. La conductivité de l'électrolyte est reliée à la résistance mesurée par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R} \left(\frac{\ell}{S} \right)$$

Où ℓ correspond à l'épaisseur de l'échantillon étudié, S sa surface et R la résistance mesurée.

Les arcs de cercles situés à basse et très basse fréquence, correspondent aux contributions respectivement des phénomènes de transfert de charge électrolyte/électrode et des réactions aux électrodes. Ces derniers s'apparentent aux mécanismes d'adsorption et de diffusion des espèces gazeuses. Pour rendre compte du transfert de masse à l'interface électrode/gaz, le modèle d'une impédance de Warburg peut être utilisé. Deux cas peuvent être rencontrés, l'impédance de Warburg ouverte, lorsque la diffusion dans la phase solide est considérée comme semi-infinie, et l'impédance de Warburg limitée, lorsque la couche de diffusion est plus faible que l'épaisseur de l'électrode. Enfin, il existe un troisième type d'impédance appelée de Gerischer qui met en avant une réaction chimique couplée à une diffusion dans une phase volumique.

8.1.3 Appareillage et conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de réponse haute fréquence Solartron 1260 (Schlumberger, UK). Les données expérimentales ont été modélisées à partir du logiciel Zview 2.1.

Les cellules étudiées sont symétriques électrode/électrolyte/électrode. Pour l'étude du matériau d'électrolyte, du platine a été utilisé pour assurer le collectage du courant. Ce dernier est appliqué en surface de l'électrolyte à l'aide d'une spatule, à partir d'une encre commerciale, qui est ensuite fritté pendant 1h à 1000°C. Dans le cas de l'étude des réactions d'électrode de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduit, celle-ci a été appliquée par sérigraphie.

L'utilisation de cellules symétriques permet d'étudier les électrodes, cathode et anode séparément. Ce n'est en effet pratiquement pas possible, en cellule complète cathode/électrolyte/anode, car les domaines de fréquences correspondant à l'anode et à la cathode sont semblables et ne permettent pas de discriminer la réponse de chacune. Dans cette thèse, le matériau d'anode $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ a été étudié. La réponse obtenue correspond aux contributions de deux « anodes », il est donc nécessaire de diviser les résistances totales mesurées par deux pour se ramener au comportement d'une électrode prise seule. Les mesures sur les cellules $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ /électrolyte/ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ ont été effectuées sous une atmosphère anodique de 5% H_2 dilué dans de l'argon. Quant aux mesures avec les électrodes de platine, elles sont réalisées pour étudier la réponse de l'électrolyte. Elles ont été faites sous air sec. Le montage utilisé ne permet pas de connaître le débit réel.

8.2. Banc de test de cellule SOFC

8.2.1. Description du montage

Les tests électriques de cellules complètes ont été effectués à partir d'un banc de test Fiaxell. La cellule et les collecteurs de courant sont positionnés entre deux feutres en alumine poreux qui ont pour rôle de diffuser les gaz jusqu'aux électrodes. Contrairement aux bancs de test SOFC couramment rencontrés, où le compartiment anodique est isolé du compartiment cathodique par un joint de scellement en ciment, ici il n'y a pas de joint. Les gaz sont diffusés de part et d'autre de la cellule grâce aux feutres en alumine et le combustible qui n'est pas utilisé pour la réaction électrochimique brûle avec l'air qu'il rencontre en bordure de cellule. Le collectage du courant à l'anode est assuré par

une grille en nickel, tandis que le collectage à la cathode est effectué par une grille en or. L'ensemble de l'installation est tenue sous pression mécanique entre deux brides par un système de ressort. Le montage est illustré en Figure 22.

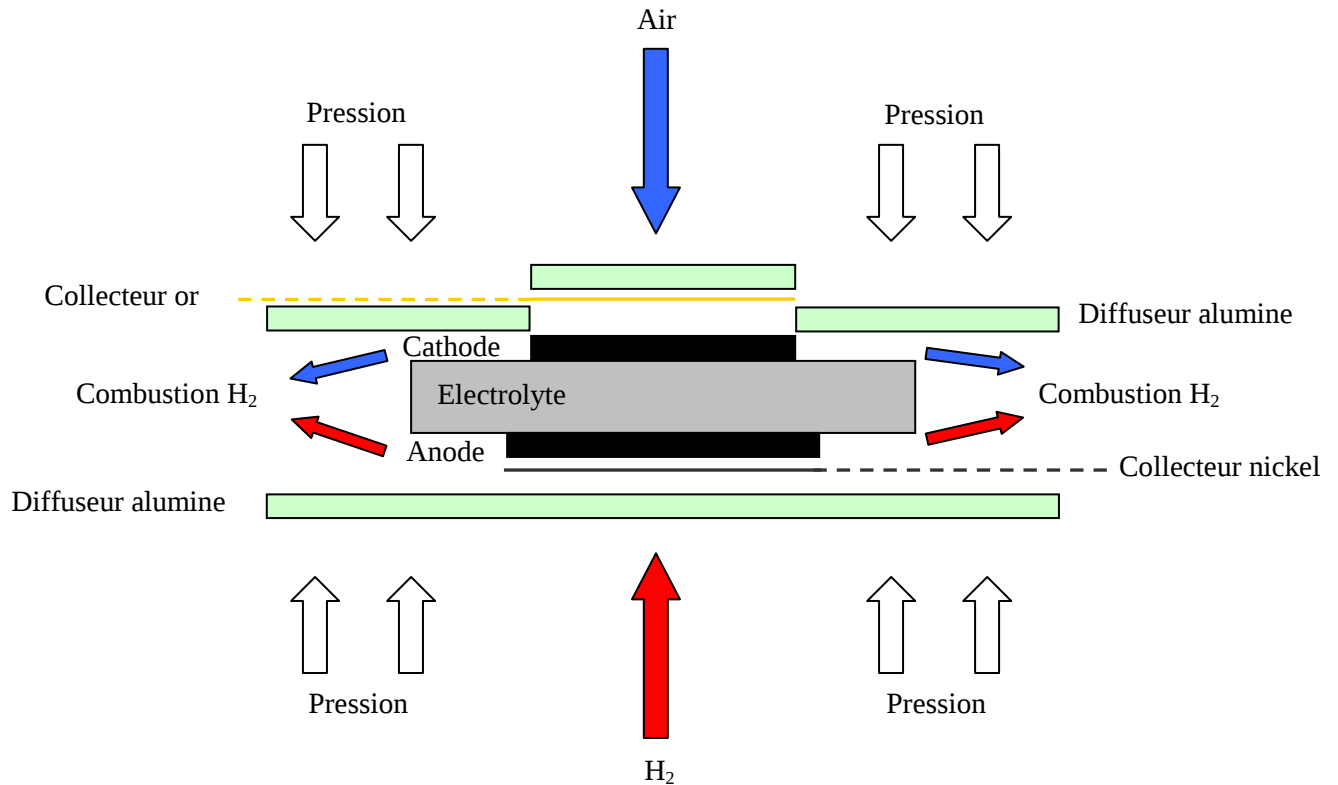


Figure 22 : Représentation schématique de l'installation d'une cellule dans le banc de test Fiaxell

La caractérisation électrique de la cellule se fait au moyen d'un potentiostat Versastat 3, piloté par le logiciel Versastudio. La mesure du potentiel et du courant se fait par un montage à 4 fils afin de s'affranchir de la surtension imposée par ces derniers. Il est possible de faire des mesures d'impédance électrochimique. Coté cathode le flux d'air est contrôlé et mesuré par un rotamètre. L'anode est, quant à elle, alimentée en hydrogène à partir d'un électrolyseur dont le débit est régulé par un débitmètre massique Sevenstar. Une alimentation avec 5% H_2 /Ar est maintenue constante comme gaz de sécurité en cas de panne électrique.

8.2.2. Tests électriques d'une cellule - principe théorique et application

A l'équilibre thermodynamique, lorsque la cellule ne débite pas de courant, la tension mesurée aux bornes de celle-ci correspond à la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes et est dénommée force électromotrice (fem) ou OCV en anglais pour *Open Circuit Voltage*. Chaque

électrode est le siège d'une réaction électrochimique dont le potentiel est dicté par la loi de Nernst selon la réaction $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$:

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

Où $E_{O_2/H_2O}^0 = \frac{-\Delta_f G_{H_2O}^0}{2F} = 1.23V$ à $25^\circ C$ avec $\Delta_f G_{H_2O}^0$ l'enthalpie libre de la réaction H_2/O_2 .

La mesure de l'OCV à température donnée dépend donc de la pression partielle en oxygène aux bornes des électrodes. Cette mesure est un bon moyen, dans l'absolue, de vérifier l'étanchéité des gaz de part et d'autre de la cellule ou encore, dans le cas du banc de test Fiaxell, à s'assurer qu'aucune diffusion de l'oxygène du côté anodique a lieu. Une faible OCV peut aussi indiquer une part de conductivité électronique de l'électrolyte.

En fonctionnement, lorsque la cellule débite un courant électrique, celle-ci se trouve hors équilibre thermodynamique. La tension à ses bornes tend à diminuer en raison des surtensions aux électrodes (η_{an} et η_{cath} respectivement pour l'anode et la cathode) et de la chute ohmique de l'électrolyte $R_{el}I$:

$$U = E_{i=0} - \eta_{an} - |\eta_{cath}| - R_{el} I$$

L'évolution de la tension en fonction de la densité de courant permet donc de caractériser les performances de la cellule. La puissance que peut délivrer la pile correspond à $P \text{ (W/cm}^2\text{)} = U \text{ (V)} \times J \text{ (A/cm}^2\text{)}$. Les densités de puissance et d'intensité sont calculées en fonction de la surface active des électrodes sans prendre en compte la microstructure de ces dernières. Le comportement est représenté par la Figure 23.

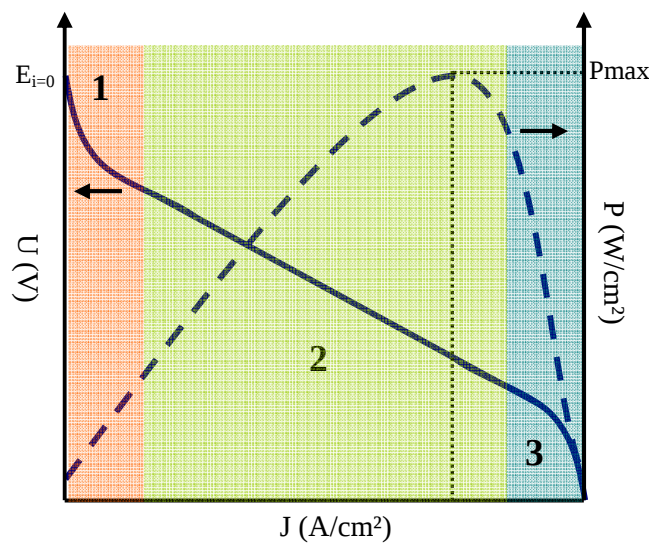


Figure 23 : Courbe de polarisation d'une cellule SOFC

La courbe de polarisation tension/intensité présente trois comportements :

- (1) - A faible intensité, la polarisation d'activation est limitée par le transfert de charge qui suit une loi exponentielle dictée par la loi de Butler-Volmer.
- (2) - A intensité intermédiaire, le comportement linéaire observé est attribuable au phénomène de chute ohmique qui devient dans ce cas présent le facteur limitant.
- (3) - A plus haute intensité, la chute de potentiel est liée à une limitation au transport de matière aux électrodes due au phénomène de diffusion notamment.

9. Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) [11]

La résonance paramagnétique électronique repose sur l'étude de centres paramagnétiques, qui peuvent être des ions, lacunes chargées, radicaux par exemple. Lorsque deux électrons sont appariés, leurs spins opposés induisent un moment magnétique total nul. Ce n'est pas le cas pour un électron célibataire. Ainsi cette technique permet de déterminer l'état de valence et la structure électronique de ces ions ainsi que l'interaction des centres paramagnétiques avec l'environnement. Elle a l'avantage de quantifier la teneur en défaut paramagnétique du fait de sa grande sensibilité de l'ordre de 10^{11} spin/g.

9.1. Principe théorique

Le principe de la RPE repose sur l'absorption d'une radiation micro-onde par les espèces paramagnétiques soumises à l'action d'un champ magnétique B . Pour le cas classique d'un ion à spin $S=1/2$, sous l'effet d'un champ magnétique, il y a un éclatement des niveaux d'énergies en $2S+1$ états. C'est ce que l'on appelle l'effet Zeeman. Ces niveaux se caractérisent par leur nombre quantique de spin m_s ($\pm 1/2$ pour le cas de $S=1/2$) et l'énergie de chaque niveau se définit par $E = m_s g \beta B$ où β est la constante de magnéton de Bohr et g le facteur de Landé. Sous l'effet d'un champ magnétique B , le moment magnétique dû au spin électronique subit une précession parallèle ou antiparallèle à B à la vitesse angulaire ω_L , dont la fréquence $\frac{\omega_L}{2\pi}$ est appelée fréquence de Larmor. La fréquence de cette onde correspond à la différence d'énergie entre chaque niveau, l'onde électromagnétique pourra être absorbée par l'électron tel que $h\nu = \Delta E = g\beta B$; où ν est la fréquence et h la constante de Planck. C'est ce que l'on appelle la transition entre les états de spin ou encore résonance de spin (Figure 24).

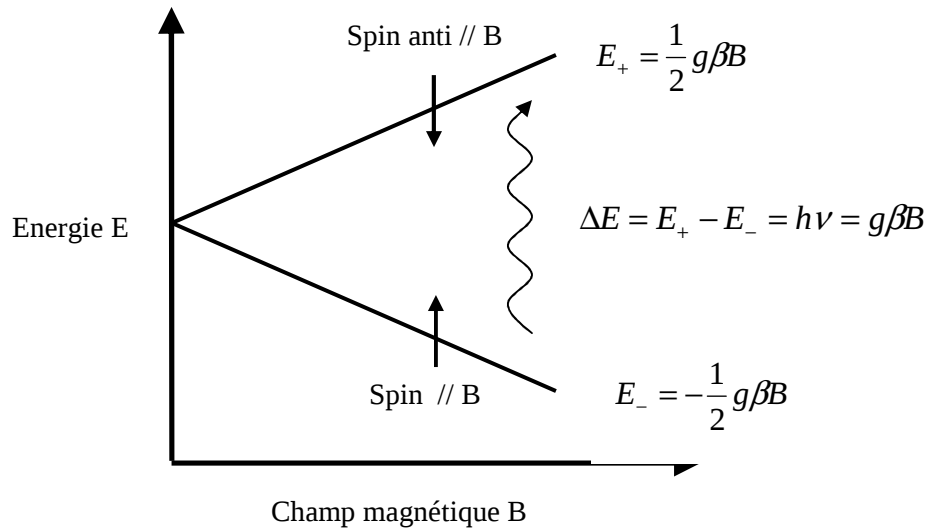


Figure 24 : Schéma illustrant le phénomène de résonance de spin pour une particule de spin $\frac{1}{2}$ soumise à un champ magnétique B .

Le phénomène de résonance paramagnétique électronique peut être approché par une description quantique. En effet, si l'on considère un électron célibataire appartenant à un ion ou un atome, il est caractérisé par un Hamiltonien tel que :

$$\hat{H} = \beta \hat{g} \vec{B} \vec{S} + \hat{A} \vec{S} \cdot \vec{I}$$

Le premier terme de l'Hamiltonien décrit l'effet Zeeman qui dépend du tenseur de Landé $\hat{g}$, possédant une anisotropie et dépendant de la structure électronique de l'ion paramagnétique. Le second terme correspond au terme hyperfin correspondant au couplage entre le spin S et le spin nucléaire I . Le noyau d'un atome ou d'un ion possède lui-même un spin. Ce spin nucléaire peut également induire un moment magnétique intrinsèque au noyau. Le champ magnétique induit peut perturber les électrons célibataires et ainsi donc modifier les différents niveaux d'énergie. C'est ce que l'on appelle l'effet hyperfin dont $\hat{A}$ est le tenseur hyperfin traduisant une anisotropie de l'interaction. Il peut aussi perturber les atomes ou les ions voisins : effet super hyperfin. Ces termes vont induire une levée de dégénérescence supplémentaire. La simulation des spectres RPE permet de déterminer le tenseur g et le tenseur hyperfin afin d'identifier la nature des espèces paramagnétiques. Lorsque le spin électronique est supérieur à $1/2$, une interaction d'origine électromagnétique entre l'ion paramagnétique et son environnement peut être exprimée sous forme de l'hamiltonien :

$$\hat{H}_c = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$$

où D est un tenseur diagonal dont les composants associés, D et E , traduisent l'intensité des interactions et la symétrie de l'environnement. Si seul le paramètre D est non nul, l'environnement possède une symétrie axiale.

9.2. Conditions expérimentales

Pour étudier les résonances paramagnétiques, c'est-à-dire provoquer la résonance de spin, deux approches sont possibles. La première est d'imposer un champ magnétique constant et d'effectuer un balayage en fréquence, et la seconde de fixer une fréquence et d'effectuer un balayage du champ magnétique. La seconde solution est la plus utilisée. Ainsi il y a absorption des micro-ondes lors de la résonance pour un champ magnétique B donné.

L'étude par RPE a été effectuée en collaboration avec Abdelhabi Kassiba, Professeur à l'Université du Maine, au département de Physique de l'Etat Condensé de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans. Les mesures ont été effectuées sur un appareil RPE Bruker EMX19 équipé de la bande X de 9.5 GHz. Les échantillons sont placés dans des tubes en quartz Suprasil.

Références

- [1] M. Letilly, O. Joubert, M. T. Caldes, A. Le Gal La Salle, *Tape casting fabrication, co-sintering and optimisation of anode/electrolyte assemblies for SOFC based on BIT07-Ni/BIT07*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 4346 - 4355
- [2] S. Georges, G. Goutenoire, P. Lacorre, M.C. Steil, *Sintering and electrical conductivity in fast oxide ion conductors $La_{2-x}R_xMo_{2-y}W_yO_9$ ($R:Nd, Gd, Y$)*, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 3619 - 3627
- [3] P. Lacorre, R. Retoux, *First direct synthesis by high energy ball milling of a new lanthanum molybdate*, Journal of Solid State Chemistry 132 (1997) 443 - 446
- [4] A. Selmi, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, 2007
- [5] M. Kakihana, *Sol-Gel preparation of high temperature superconducting oxides*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 6 (1996) 7 - 55
- [6] R. Mistler, E. Twiname, *Tape casting theory and practice*, Wiley-American Society (2000)
- [7] M. Letilly, Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 2010
- [8] J. Jacquens, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, 2010
- [9] J. Rodriguez-Carvajal; Program FULLPROF suite, Version 2.05 (2011), Institut Laue-Langevin, Grenoble
- [10] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 309 - 319
- [11] J.A. Weil, J.R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary theory and practical applications - Second edition*, Wiley-Interscience, 2007

CHAPITRE 3 :

REDUCTIBILITE DE $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ET

STABILITE SOUS ATMOSPHERE

REDUCTRICE

Sommaire

1. Introduction	75
2. Synthèse des matériaux.....	75
3. Etude de la réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	76
3.1. Réductibilité isotherme de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	76
3.2. Influence de la surface spécifique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sur la cinétique de réduction.....	79
3.3. Réductibilité et stabilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$	81
3.4. Modélisation de la cinétique de réduction.....	85
3.4.1. Principe	85
3.4.2. Réaction double $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$	86
3.4.3. Réaction double $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{7-y} + x\text{Mo}$	88
3.5. Bilan sur la réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	90
4. Caractérisation de la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous atmosphère humide.....	92
4.1. Introduction	92
4.2. Protocole expérimental.....	93
4.3. Réduction en atmosphère sèche	93
4.4. Réduction et stabilité en atmosphère humide	94
5. Etude de la ré-oxydation de la phase amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$.....	96
5.1. Comportement structural en ré-oxydation.....	96
5.2. Stabilité en température des phases amorphes ré-oxydées	99
6. Caractérisation par RPE des formes amorphes réduites de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.....	101
6.1. Introduction	101
6.2. Résultats expérimentaux.....	101
6.2.1. Phase amorphe réduite issue de synthèse par voie solide.....	102
6.2.2. Phase amorphe réduite issue de synthèse en milieu polyol.....	104
6.2.3. Phase amorphe ré-oxydée	106
6.3. Discussions et conclusions sur la caractérisation des phases amorphes par RPE	107
7. Conclusions	108

1. Introduction

Face à un environnement réducteur, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se réduit progressivement en une phase amorphe nommée $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ (cf. chapitre bibliographique). Les mesures thermodynamiques ont montré que la réduction en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ a lieu pour des pressions partielles en oxygène inférieures à 10^{-22} atm et 10^{-25} atm à 718°C et 608°C , respectivement, avec une stœchiométrie en oxygène non fixe [1]. Les travaux publiés par Lu et Zhu ont mis en évidence l'intérêt que présente l'utilisation de cette phase comme matériau d'anode en raison, entre autre, de sa tolérance face au sulfure d'hydrogène [2]. Les propriétés ioniques du composé initial ainsi que les valences que peut prendre le molybdène après réduction sont responsables des propriétés électriques du matériau.

Dans le but de réaliser une cellule SOFC avec $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme matériau d'anode, l'étude de la réductibilité de ce matériau ainsi que la stabilité de la forme réduite amorphe est un pré-requis indispensable qui font l'objet de ce chapitre. Ces travaux font suite à ceux effectués par J. Vega-Castillo [3] et U.K. Ravella [4]. Une partie de ce travail, qui impliquait l'utilisation de matériaux ayant de hautes surfaces spécifiques, a été réalisée en collaboration avec Houssem Sellemi dans le cadre de sa thèse [5]. Dans un premier temps, la réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été étudiée, et notamment sa cinétique de réduction, permettant de conclure sur sa stabilité en atmosphère réductrice. Dans un seconds temps, la phase amorphe réduite a été caractérisée dans des conditions atmosphériques proches de celle d'une cellule SOFC ainsi qu'en comportement de ré-oxydation. Dans la dernière partie, une étude par RPE des phases amorphes a été entreprise.

2. Synthèse des matériaux

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été synthétisé par voie solide ainsi qu'en milieu polyol afin d'obtenir des particules de tailles et morphologies variables pour l'étude de la réductibilité.

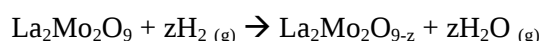
Les composés préparés par voie solide ont été obtenus à partir d'oxyde de molybdène (MoO_3), et d'oxyde de lanthane (La_2O_3) préalablement déshydraté pendant une nuit à 1000°C . Les précurseurs ont été mélangés en proportions stœchiométriques en présence d'acétone. Un premier traitement thermique de 12h a été réalisé à 500°C pour préformer des molybdates de lanthane stables afin d'éviter la sublimation de MoO_3 . Finalement, deux à trois recuits à 900°C pendant 12h sont nécessaires afin d'obtenir le composé pur. Entre chaque traitement thermique, la poudre est re-broyée manuellement en présence d'acétone. Les composés obtenus par voie solide ont des tailles micro-particulaires dont la surface spécifique mesurée par la méthode BET est de $0.07 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les synthèses en milieu polyol ont été réalisées par Houssem Sellemi au cours de ses travaux de thèse (plus d'informations sont disponibles aux références n°5 et 6). Les échantillons ont été obtenus en dissolvant, en proportions stœchiométriques, les précurseurs qui sont l'acétate de lanthane ($\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) et le molybdate d'ammonium anhydre ($(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{O}_7$), dans 30mL de polyol avec une concentration en ions $[\text{La}] + [\text{Mo}] = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux, à la température d'ébullition du solvant. Le mélange est maintenu sous reflux pendant une durée de trois heures. Après refroidissement à température ambiante, le précipité est extrait par centrifugation et est alors lavé plusieurs fois à l'éthanol avant d'être séché à l'étuve sous air pendant 24h. Les précipités ont subi un traitement thermique flash de 5 minutes à 600°C suivi d'une trempe à l'air. Deux types de solvants ont été utilisés. Le diéthylène glycol (DEG) permet d'obtenir des particules sous forme de plaquettes avec des domaines nanocristallins, dont la surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, est de $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$. L'utilisation de l'éthylène glycol (EG) comme solvant est à l'origine d'agglomérats de sphères avec une surface spécifique de $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$.

3. Etude de la réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

3.1. Réductibilité isotherme de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

La réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été étudiée par thermogravimétrie. Au cours d'une réduction, sous hydrogène (dilué), la réaction suivante a lieu :



Une perte de masse est attendue et correspond à une perte d'atomes d'oxygène ainsi la stœchiométrie en oxygène dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-z}$ peut être établie. La température de réduction choisie est celle envisagée pour un fonctionnement en cellule SOFC, c'est-à-dire 700°C .

La Figure 25 montre la réduction à 700°C , sous un débit de 80 mL/min de $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$, d'un échantillon synthétisé par voie solide. Préalablement, une purge a été effectuée sous le même gaz réducteur à température ambiante. La vitesse de montée en température est de 30°C/min . Après 18h à 700°C , la perte de masse mesurée est d'environ 6.3% correspondant à une stœchiométrie moyenne du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.57}$. L'évolution structurale du composé en cours de réduction peut être visualisée par diffraction des rayons X. Chaque diagramme est enregistré lors du retour à température ambiante après 2h, 6h et 18h de réduction (Figure 26).

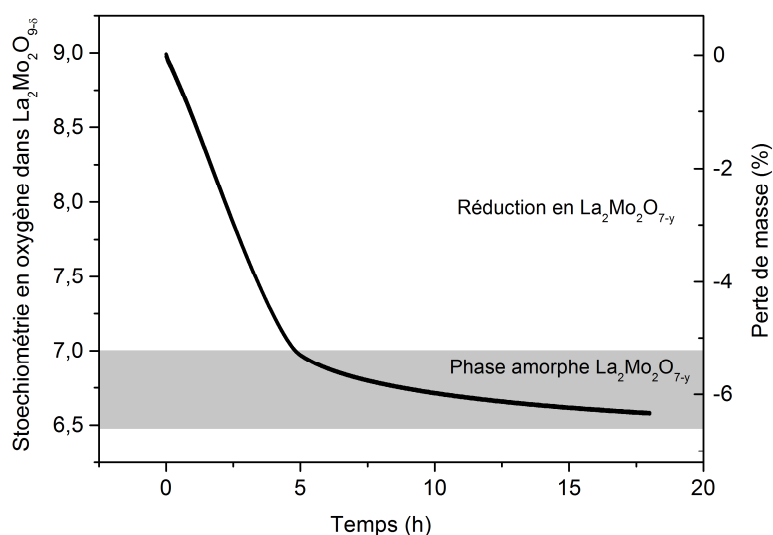


Figure 25 : Mesure par thermogravimétrie de la réduction, à 700°C sous un débit de 80mL/min de 10% H_2/Ar , de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ préparé par voie solide. Représentation de la perte de masse et de la stœchiométrie moyenne en oxygène dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ en fonction du temps de réduction.

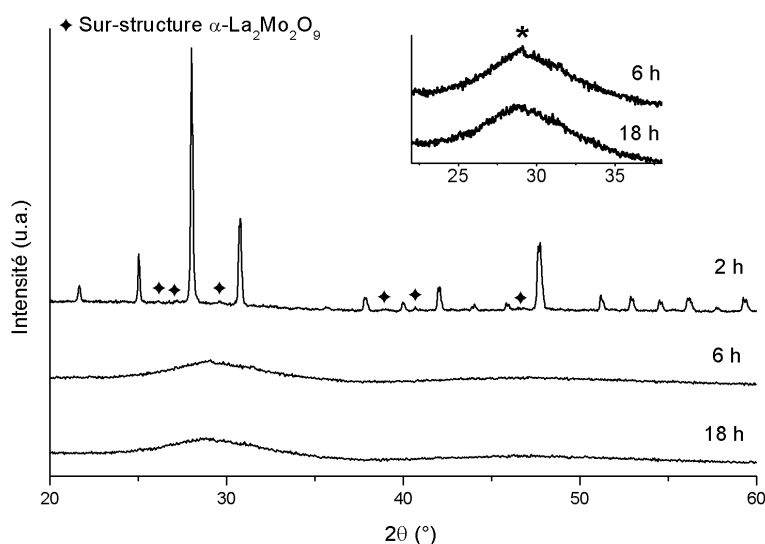


Figure 26 : Diagrammes de diffraction des rayons X après 2h, 6h et 18h de réduction à 700°C sous 10% H_2/Ar avec un débit de 80 mL/min de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ synthétisé par voie solide.

Après 2h de réduction, la perte de masse mesurée est de 2.37% pour une stœchiométrie en oxygène de 8.09. La faible ondulation du fond continu témoigne d'un début d'amorphisation du composé. La phase cristalline semble conserver la structure monoclinique par la présence des réflexions de sur-structure caractéristiques de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ bien que la distorsion monoclinique, repérable au travers de l'élargissement de la réflexion (231) à 2θ 47°, semble faible. Après 6h de réduction, la phase devient amorphe malgré la présence d'un faible pic au sommet de la bosse de l'amorphe (voir encadré figure 26) proche du pic le plus intense de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Dans cet état de réduction, la perte de masse est de 5.54%, donc la composition est $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.88}$. L'ondulation du diagramme de diffraction des rayons X d'un composé amorphe reflète l'entourage moyen des atomes,

tout comme les réflexions du composé cristallisé. En l'occurrence ici, un décalage vers les grands angles est constaté, il peut être lié à un déficit en atome d'oxygène par rapport à la phase cristallisée durant la réduction. La corrélation de l'évolution de la structure avec les résultats d'ATG suggère deux régimes en cours de réduction. Cette observation est clairement mise en évidence sur la Figure 27 montrant la vitesse de réduction (dérivée de la perte de masse) en fonction du temps. Un premier régime est observé, avec une vitesse de réduction moyenne (nombre d'atomes d'oxygène perdus par maille $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ /heure) de 0.45, qui correspond à la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en la phase amorphe. Le deuxième régime, quant à lui, correspond à la réduction de la phase amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$, avec une vitesse de réduction moyenne dix fois inférieure et qui continue de diminuer au cours du temps.

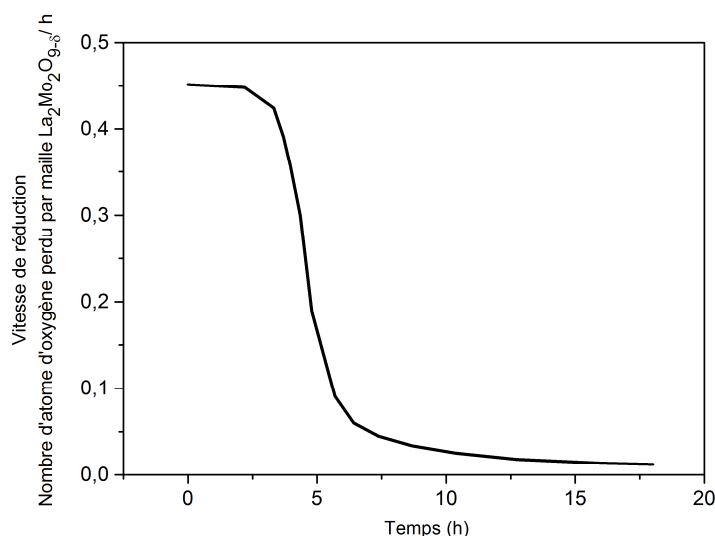


Figure 27 : Dérivée des mesures thermogravimétriques de réduction sous $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ avec un débit de 80 mL/min de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ préparé par voie solide à 700°C , représentant la vitesse de réduction en fonction du temps.

Le comportement en réduction à 700°C peut être comparé aux travaux antérieurs effectués par U.K. Ravella à une température de 760°C , dans les mêmes conditions expérimentales (Figure 28) [4]. En terme de cinétique, à 760°C la réduction est accélérée durant le premier régime correspondant à la réduction en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$. En revanche, la vitesse du deuxième régime de réduction est identique à celle observée à 700°C . Les mécanismes de réduction qui ont lieu durant la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sont différents. A 760°C , une réduction intermédiaire en $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8,57}$) a lieu tandis que cette phase n'est pas observée à 700°C [7]. Vega-Castillo *et al.* avaient observé l'apparition de cette phase à 718°C mais pas à 608°C [1]. D'autre part, pour une réduction conduisant à une composition dont la stœchiométrie en oxygène est strictement inférieure à 6.20, une démiction en molybdène métallique est observée, donnant lieu à une phase amorphe sous-stœchiométrique en molybdène. Comme attendu, la température influe sur la cinétique de réduction.

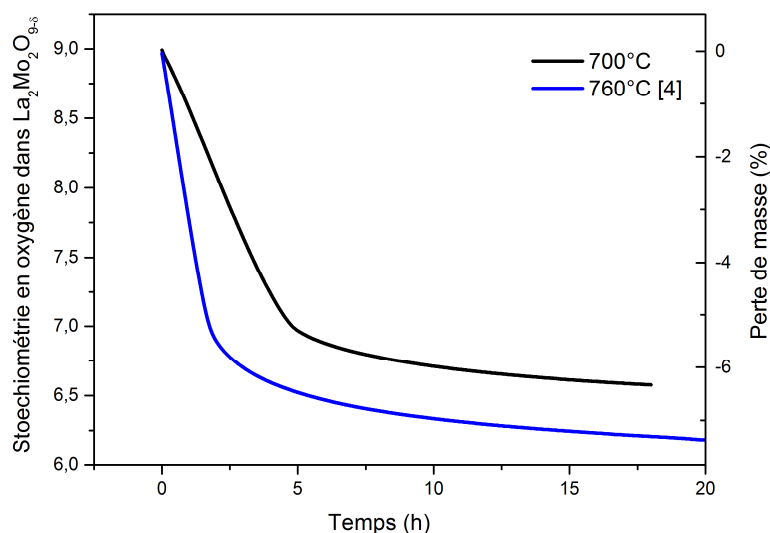


Figure 28 : Comparaison de la cinétique de réduction à 700°C (cette étude) et 760°C (ref. 4) sous un débit de 80 mL/min de 10% H_2 /Ar, de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ préparé par voie solide.

3.2. Influence de la surface spécifique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sur la cinétique de réduction

Si la température a une influence sur la cinétique de réduction, la taille initiale des particules est également un facteur important. Trois poudres ont été étudiées, celle synthétisée par voie solide, dont la surface spécifique est de 0.07 m^2/g et deux autres formées de nanoparticules de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à haute surface spécifique obtenues par synthèse en milieu polyol (paragraphe 2). Deux solvants différents pour la synthèse en solution ont été utilisés. La synthèse par éthylène glycol conduit à des poudres possédant une surface spécifique de 5.8 m^2/g tandis que celle utilisant du diéthylène glycol comme solvant donne une surface spécifique de 15.8 m^2/g . Les réductions ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire à température isotherme de 700°C sous 10% H_2 /Ar avec un débit de 80 mL/min. Une purge à température ambiante sous le même gaz réducteur a été faite préalablement, suivie d'une montée en température à 30°C/min. Les résultats d'ATG sont présentés en Figure 29.

Les particules qui possèdent une surface spécifique plus élevée ont une cinétique de réduction plus importante. En effet, à titre d'exemple, après 18h de réduction, la perte de masse est de 7.72%, 7.53% et 6.32% pour des surfaces spécifiques de, respectivement, 15.8 m^2/g , 5.8 m^2/g et 0.07 m^2/g . L'augmentation de la surface réactive de réduction gaz/solide, liée à une meilleure diffusion des gaz et des ions oxydes dans la phase solide, est responsable de ce comportement. De la même manière, Goel *et al.* avaient observé une cinétique de réduction plus importante pour des pastilles de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ les plus poreuses [8]. D'autre part, les réductions des deux échantillons obtenus par chimie douce présentent une très faible différence de cinétique malgré une différence d'un facteur 3 concernant les

valeurs de leurs surfaces spécifique. La morphologie des particules peuvent expliquer cette faible différence. Des particules de formes sphériques peuvent être en lien à une cinétique plus importante. L'évolution structurale du composé en cours de réduction est la même que celle observée sur l'échantillon préparé par voie solide (Figure 30). Ainsi pour des compositions de la phase amorphe dont la stœchiométrie en oxygène est inférieure à 6.20, une décomposition est observée en molybdène métallique et en seconde phase amorphe dont le rapport Mo/La est inférieur à 1.

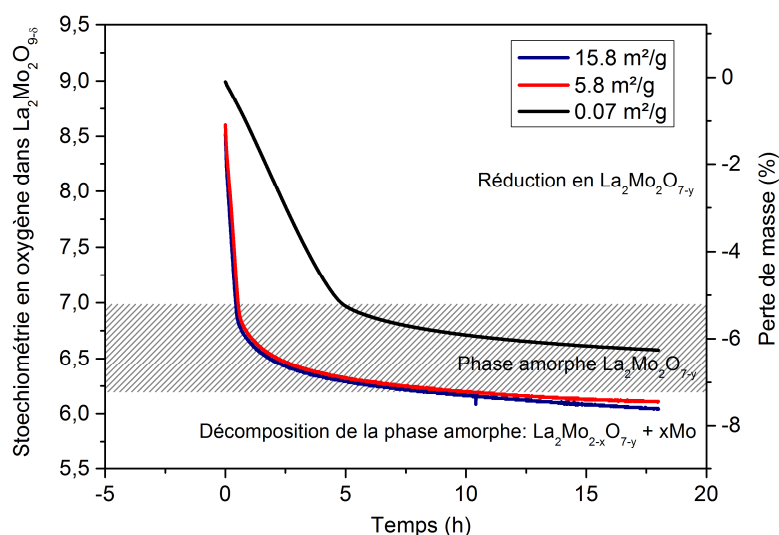


Figure 29 : Mesure par thermogravimétrie de la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à 700°C sous un débit de 80 mL/min de $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ pour différentes surfaces spécifiques. Représentation de la perte de masse et de la stœchiométrie moyenne en oxygène dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ en fonction du temps de réduction.

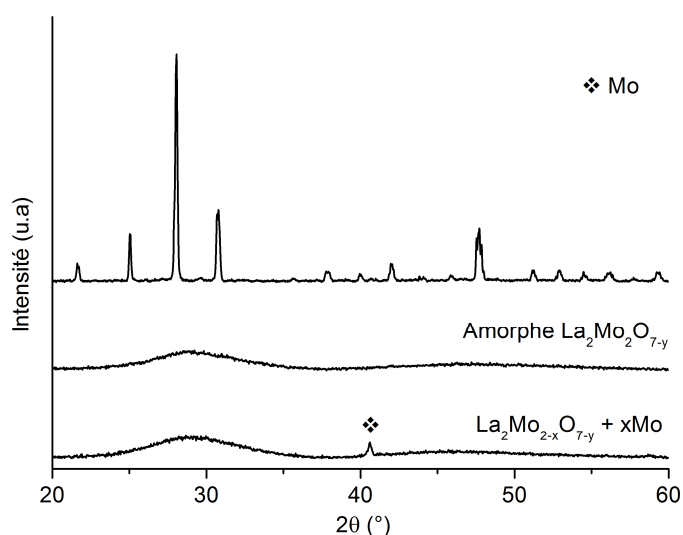


Figure 30 : Diagrammes de diffraction des rayons X présentant les différents états structuraux en cours de réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à 700°C sous $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ avec un débit de 80 mL/min .

Afin de rendre compte de la cinétique de réduction et de comparer les comportements des poudres issues des synthèses par chimie douce et voie solide, pour tous les échantillons, la vitesse de

réduction en fonction du temps calculée par la dérivée des données de perte masse est représentée en Figure 31. Le comportement des poudres préparées par chimie douce est analogue à celui des poudres obtenues par voie solide par la présence de deux régimes de réduction, le premier correspondant à la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en phase amorphe et le second à la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$. Durant le premier régime, les vitesses de réduction calculées pour chaque échantillon sont en accord avec les surfaces spécifiques de chacune. Plus celle-ci est élevée, et plus la vitesse de réduction l'est également. En revanche, pendant la deuxième étape de réduction, les vitesses sont identiques quelle que soit la nature de l'échantillon. Cette même observation a lieu pour des réductions effectuées à 760°C pour des poudres obtenues par voie solide Figure 28 [4]. Finalement, les vitesses de réduction après 18h ne sont pas nulles du fait que la réduction n'est toujours pas achevée.

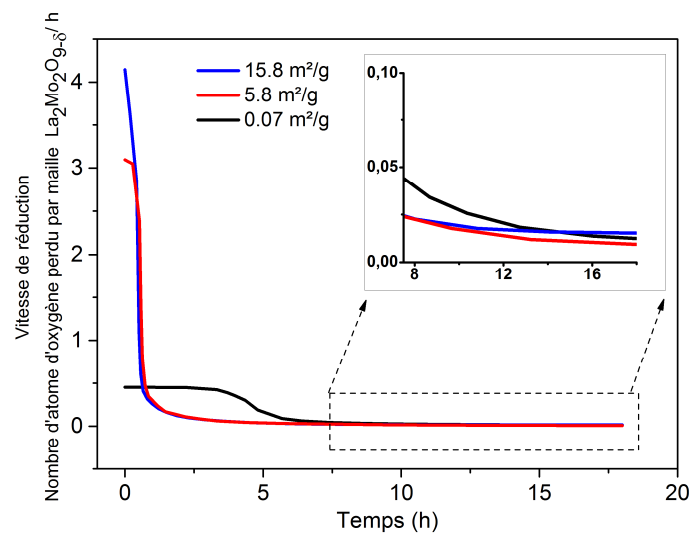


Figure 31 : Dérivées des mesures thermogravimétriques de réduction, représentant la vitesse de réduction en fonction du temps de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à 700°C sous 10% H_2/Ar avec un débit de 80 mL/min pour différentes surfaces spécifiques d'échantillons.

3.3. Réductibilité et stabilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$

Afin d'analyser la stabilité de la phase amorphe réduite, des échantillons de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec une surface spécifique de 15.8 m^2/g ont été réduits par TG à 700°C sous 10% H_2/Ar avec un débit de 80 mL/min pendant des périodes de 17h, 34h et 60h. Après traitement thermique, une analyse par diffraction X a été effectuée, elle est présentée à la Figure 32. Ainsi, comme observé précédemment, la phase amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ tend à se décomposer pour former du molybdène métallique cristallisé et une (voire plusieurs) phases amorphes, de formulation globale « $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{7-y}$ ». Après réduction, la perte de masse mesurée est de 7.76%, 8.09% et 10.1% après, respectivement, 17h, 34h et 60h de traitement thermique. Il y a donc une perte en oxygène qui est croissante en fonction du temps

de réduction, perte associée, comme le suggèrent les diagrammes de diffraction des rayons X, à une augmentation de l'intensité des réflexions du molybdène liée à une augmentation de sa concentration. Une quantification de la teneur des échantillons en phase amorphe et en molybdène métallique a été entreprise. Celle-ci a été réalisée sur les échantillons réduits 17h et 34h. La quantité de poudre de l'échantillon réduit 60h n'était pas suffisante pour une mesure convenable.

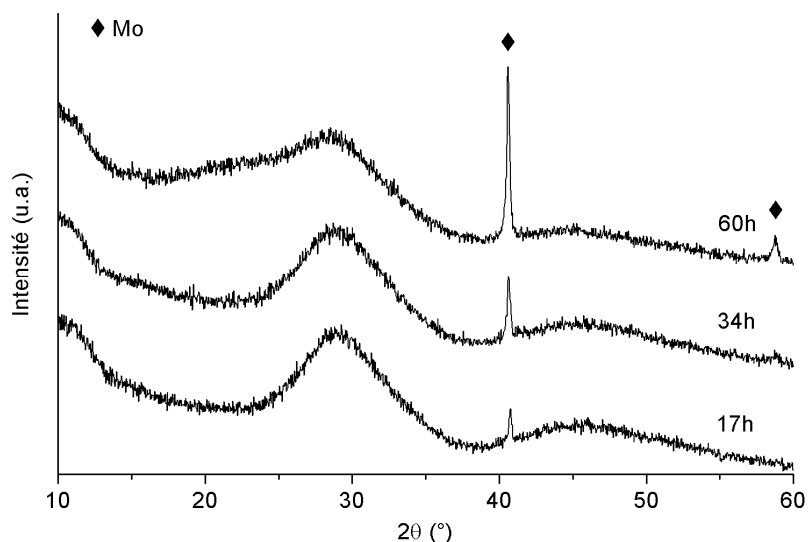


Figure 32: Diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'évolution structurale de poudres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ayant une surface spécifique de $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$ après 17h, 34h et 60h de réduction à 700°C par TG sous 10% H_2/Ar avec un débit de 80 mL/min .

L'analyse quantitative a été faite par affinement Rietveld en utilisant la méthode de l'ajout dosée d'un étalon interne. Elle consiste à ajouter une quantité connue d'un soluté et se base sur le calcul de la fraction massique de chaque phase tel que :

$$W_j = \frac{S_j \times (Z_j \times M_j \times V_j)}{\sum_i S_i \times (Z_i \times M_i \times V_i)}$$

Où,

W_j : fraction massique de la phase j,

S_j : facteur d'échelle de la phase j,

Z_j : nombre de motif par maille de la phase j,

M_j : masse molaire de la phase j,

V_j : volume de maille de la phase j.

Le choix de l'étalon interne doit être fait en fonction des coefficients de micro-absorption des composés étudiés. Dans le cas présent, c'est l'oxyde de cérium CeO_2 qui a été utilisé, dont le coefficient de micro-absorption est de $320 \text{ cm}^2/\text{g}$. Il semble être le plus proche à la fois de celui du molybdène métallique de $158 \text{ cm}^2/\text{g}$ et de la phase amorphe qui, selon la stœchiométrie en molybdène

et oxygène, se situe vers environ $240 \text{ cm}^2/\text{g}$. Préalablement à l'ajout, un recuit d'une nuit à 1200°C a été fait afin de s'assurer d'une bonne cristallinité de l'oxyde de cérium. Dix pourcents massiques ont été mélangés avec les échantillons réduits dans un mortier en agate avec de l'acétone. A partir de l'affinement Rietveld, les facteurs d'échelle de CeO_2 et Mo ont pu être déterminés afin de calculer la fraction massique de molybdène et de la phase amorphe. En Figure 33 est présenté l'affinement Rietveld de l'échantillon réduit pendant 34h avec 10% massique d'oxyde de cérium.

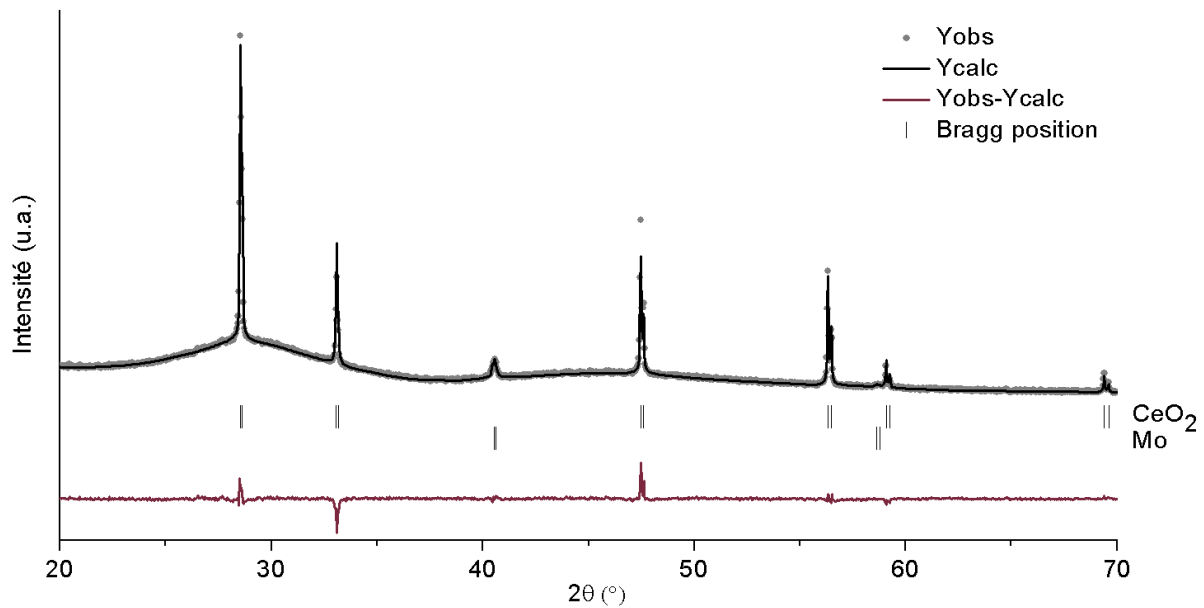


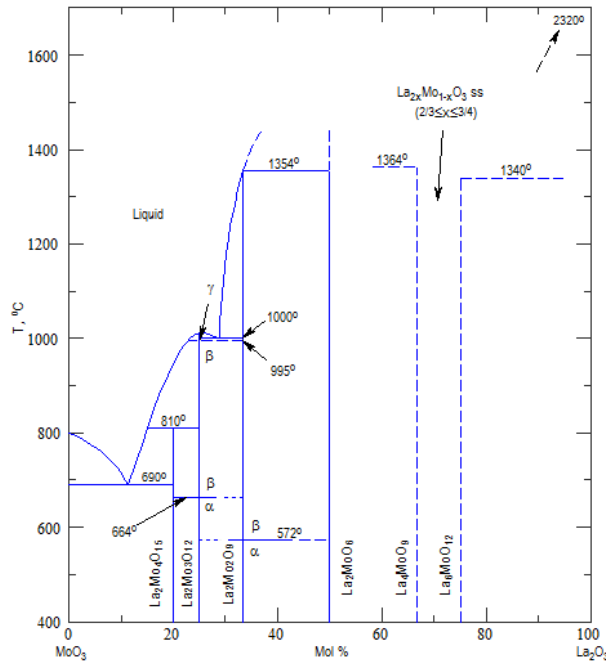
Figure 33 : Quantification par affinement Rietveld de la composition de l'échantillon réduit 34h à 700°C sous 10% H_2/Ar en utilisant comme étalon interne CeO_2 . Résultat de l'affinement : $R_p=22.8\%$, $R_{wp}=18\%$, $R_{exp}=8.07\%$, $\text{Chi}^2=5\%$

Le Tableau 4 suivant résume le résultat des quantifications. A l'issue d'une réduction de 17h, correspondant à une perte en oxygène de 7.76%, la composition de la phase amorphe est $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{O}_{6.05}$ tandis que pour une réduction de 34h, soit 8.09% de perte en oxygène, la composition est $\text{La}_2\text{Mo}_{1.94}\text{O}_{5.90}$. Toutefois ces résultats nécessitent un certain regard critique en raison des incertitudes qui peuvent être liées, malgré l'utilisation de CeO_2 comme étalon, à la différence de microabsorption résiduelle. En effet, pour rendre compte de la différence de composition des échantillons réduits 17h et 34h, une précision de la quantification à trois chiffres significatifs a été choisie. Cependant, il serait plus judicieux de s'en affranchir. Aucune quantification n'a pu être faite sur le composé réduit 60h. Cependant, en intégrant l'aire du pic du molybdène métallique à $2\theta 41^\circ$ du composé réduit 60h avec les autres échantillons, une extrapolation approximative de 1.5% massique de molybdène a pu être calculée.

Tableau 4 : Bilan des quantifications des mélanges phase amorphe + molybdène métallique

Temps de réduction	Masse en oxygène perdu	Fraction massique d'amorphe	Fraction massique de Mo métallique	Composition
17h	7.76 %	99.2 %	0.80 %	$\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{O}_{6.05} + 0.05\text{Mo}$
34h	8.09 %	98.9 %	1.10 %	$\text{La}_2\text{Mo}_{1.94}\text{O}_{5.90} + 0.06\text{Mo}$
60h	10.1%	98.5 %	1.50 %	

La démixtion en molybdène métallique est intéressante parce qu'elle peut accroître les performances électroniques et catalytiques du matériau. Dans la littérature, certains exemples d'exsolution de nanoparticules métalliques, préalablement dissoutes dans le composé, tendent à améliorer les propriétés électriques du matériau [9]. Cependant ces résultats montrent à l'évidence que la phase amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ ne présente pas d'équilibre thermodynamique. Cette observation est concordante avec les travaux de Vega-Castillo *et al.* [1]. De plus, le diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur l'échantillon réduit 60h (Figure 32) montre un épaulement à gauche de la bosse de l'amorphe vers $22^\circ 2\theta$. Ceci suggère l'apparition éventuelle d'une seconde phase amorphe. Si cette dernière n'est pas observée pour des temps de réduction de 17h et 34h, c'est que la phase amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ accepte une certaine sous-stœchiométrie en molybdène. En revanche, celle-ci présenterait une certaine limite en deçà de laquelle une nouvelle phase, plus riche en lanthane, se formerait. L'arrangement local d'une phase amorphe ou faiblement cristallisée peut être voisin de celui d'un composé cristallisé, auquel cas les réflexions les plus intenses du composé cristallisé sont voisines des maxima de l'ondulation de l'amorphe. En ce sens un composé issu du système La-Mo-O tel que La_2MoO_6 , ou plutôt l'amorphisation d'une de ses formes réduites comme La_2MoO_5 , pourrait éventuellement correspondre à cette phase. La_2MoO_6 est en effet plus proche de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dans le diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ du côté déficitaire en La_2O_3 (Figure 34), et elle a déjà été observée comme phase secondaire lors de la réaction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec les composés pérovskite contenant un élément alcalin se combinant avec une partie du molybdène pour former une phase scheelite (appauvrissement en Mo dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) [10]. Une autre alternative à cette explication pourrait simplement consister en un réarrangement atomique de la phase amorphe plus riche en lanthane. Quelle qu'en soit l'origine, ce comportement témoigne une fois de plus de l'instabilité sous atmosphère réductrice de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$.

Figure 34 : Diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ [11]

3.4. Modélisation de la cinétique de réduction

3.4.1. Principe

La cinétique de réduction a été étudiée en se basant sur un modèle réactionnel développé par Bessières, dans le cas de la réduction de l'oxyde de fer [12, 13]. Ce modèle traduit la progression de fronts réactionnels en dissociant et déterminant les constantes cinétiques des réactions chimiques élémentaires évoluant au sein d'une réaction multiple. Ainsi il se base sur la réaction chimique, en négligeant l'influence de la diffusion et nucléation, qui a lieu à l'interface évoluant avec une vitesse constante V_c , proportionnelle à la concentration en gaz réducteur et à la surface réactive de l'interface d'un grain:

$$V_c = B(C_o - C^*)4\pi R_i^2$$

Dans le cas d'une réaction multiple où plusieurs interfaces correspondant à une réaction élémentaire progressent, avec leurs vitesses propres, dans le même milieu ; la loi cinétique peut être exprimée :

$$\frac{R_o - R_{ij}}{R_o} = 1 - X_{ij}^{1/3} = \frac{B(C_o - C^*)}{R_o m q_{ij}} t = \frac{t}{(t_f^c)_{ij}} = k_{ij} t$$

Où

- C_o la concentration en gaz réducteur,
- C^* la concentration d'équilibre en gaz réducteur entre deux interfaces,

- B une constante qui dépend de la température,
- R_0 le rayon initial d'un grain
- R_{ij} le rayon de l'interface réactionnelle entre les solides i et j,
- m masse de l'atome d'oxygène,
- q_{ij} nombre d'atomes d'oxygène à perdre par maille pour la réaction considérée,
- $(tfc)_{ij}$ durée totale de la progression de l'interface entre les solides i et j lorsque la réaction évolue en régime chimique,
- X_{ij} étendue de la réaction élémentaire entre les solides i et j,
- $1-X_{ij}$ avancement partiel de la réaction élémentaire entre les solides i et j,
- $1-X_{ij}^{1/3}$ la pénétration relative entre les solides i et j,
- k_{ij} la constante de cinétique de la réaction ij en s^{-1} .

La perte de masse mesurée permet de calculer la progression globale de la réaction X correspondant au rapport entre le poids d'oxygène restant à enlever au temps t, et le poids total d'oxygène à enlever. Ainsi la pénétration relative globale de la réaction $1-X^{1/3}$ peut être calculée et tracée en fonction du temps. D'autre part la progression globale de la réaction X peut être définie telle que $1-X = \sum_{ij} (1-X_{ij})$ et $X = \sum_{ij} (\alpha_{ij} X_{ij})$ avec α_{ij} qui est un coefficient dépendant de la perte

d'oxygène propre à chaque réaction élémentaire ;

$$\alpha_{ij} = \frac{\text{perte d'oxygène au cours de la réaction ij}}{\text{perte totale d'oxygène au cours de la réaction globale}}$$

Deux cas peuvent se présenter durant la réduction. Dans un premier cas, les fronts de chaque réactions élémentaires peuvent évoluer simultanément dès le début jusqu'à ce que celle dont la vitesse est la plus rapide disparaisse en premier. Ou dans un deuxième cas, les fronts de chaque réaction élémentaire sont successifs c'est-à-dire que la deuxième réaction ne peut débuter que quand la première est finie ou débute avec un temps d'incubation. La courbe de la pénétration relative en fonction du temps permet de déterminer l'ordre des réactions durant la réduction ainsi que les constantes de cinétiques qui y sont associées.

3.4.2. Réaction double $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$

Dans le cas présent, une modélisation de la réaction double, correspondant à la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en phase amorphe et à la réduction de la phase amorphe, a été entreprise. Le modèle s'applique dans le cas de particules sphériques et a été étudié sur les réductions des composés issus des synthèses par voie solide et polyol utilisant l'éthylène glycol comme solvant. La réduction en

molybdène métallique sera étudiée par la suite. Les réactions élémentaires de la réaction globale peuvent être définies selon les réactions (1-2) et (2-3). Il ne semble pas exister une stœchiométrie exacte en oxygène qui définit le début de la phase amorphe. Selon la littérature [1, 3, 4, 14] elle se situerait, pour y, dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$, entre 0 et 0.3.

Réaction (1-2): $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \rightarrow \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ dont $\alpha_{12} = \frac{2+y}{2.8}$ et $1-X_{12}^{1/3} = k_{12}t$

Réaction (2-3): $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y} \rightarrow \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.2}$ dont $\alpha_{23} = \frac{0.8-y}{2.8}$ et $1-X_{23}^{1/3} = k_{23}t$

La double réaction globale peut s'exprimer ainsi :

$$X = \alpha_{12}X_{12} + \alpha_{23}X_{23} = \alpha_{12}(1 - k_{12}t)^3 + \alpha_{23}(1 - k_{23}t)^3$$

$$1-X = 1 - [(\alpha_{12} + \alpha_{23}) - 3(\alpha_{12}k_{12} + \alpha_{23}k_{23})t + 3(\alpha_{12}k_{12}^2 + \alpha_{23}k_{23}^2)t^2 - (\alpha_{12}k_{12}^3 + \alpha_{23}k_{23}^3)t^3] = 1 - f(t)$$

$$1 - X^{1/3} = 1 - f(t)^{1/3}$$

Les courbes de pénétrations relatives en fonction du temps sont représentées en Figure 35 pour les échantillons préparés par voie solide (a) et par méthode polyol (b). Comme pour les courbes TG, deux régimes sont présents. Le calcul de l'ordonnée à l'origine permet de déterminer si les deux réactions (1-2) et (2-3) se déroulent successivement ou simultanément. En effet dans le cas d'une réaction simultanée, la valeur correspondante est $1-\alpha_{23}^{1/3}$ dans le cas contraire elle dépend alors d'un temps d'incubation t_0 , $1-\alpha_{23}^{1/3}(1 + k_{23}t_0)$. Dans la gamme de y compris entre 0 et 0.3 défini précédemment, pour que les réactions se déroulent simultanément, l'ordonnée à l'origine $1-\alpha_{23}^{1/3}$ doit être compris entre 0.34 et 0.44. Dans le cas présent, les ordonnées à l'origine expérimentales sont de 0.37 et 0.44, respectivement, pour les échantillons obtenus par voie solide et par chimie douce. Il est ainsi possible de remonter à la stœchiométrie exacte correspondant au produit de la réaction (1-2) définissant l'apparition de la phase amorphe : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.90}$ pour l'échantillon par voie solide et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.70}$ pour l'échantillon par chimie douce. Ainsi les réactions (1-2) et (2-3) se déroulent simultanément en début de réduction jusqu'au temps $(t_{fc})_{12}$ pour lequel la réaction (1-2) se finit. Dans ces conditions, la réaction globale se définit :

$$1 - X^{1/3} = 1 - f(t)^{1/3} = g(t)$$

La pente à l'origine est donnée par la valeur de la dérivée de cette fonction au temps $t=0$:

$$g'(0) = \alpha_{12}k_{12} + \alpha_{23}k_{23}$$

En revanche, au-delà du temps $(t_{fc})_{12}$ correspondant à la fin de la réaction (1-2) $X_{12}=0$, seule la réaction (2-3) est existante. Ainsi la réaction globale s'exprime :

$$X = \alpha_{23}X_{23} = \alpha_{23}(1 - k_{23}t)^3$$

$$1-X^{1/3} = 1 - \alpha_{23}^{1/3} + \alpha_{23}^{1/3}k_{23}t$$

La représentation graphique de cette relation en fonction du temps correspond à une droite d'ordonnée à l'origine $1 - \alpha^{1/3}_{23}$ et de pente $\alpha^{1/3}_{23}k_{23}$.

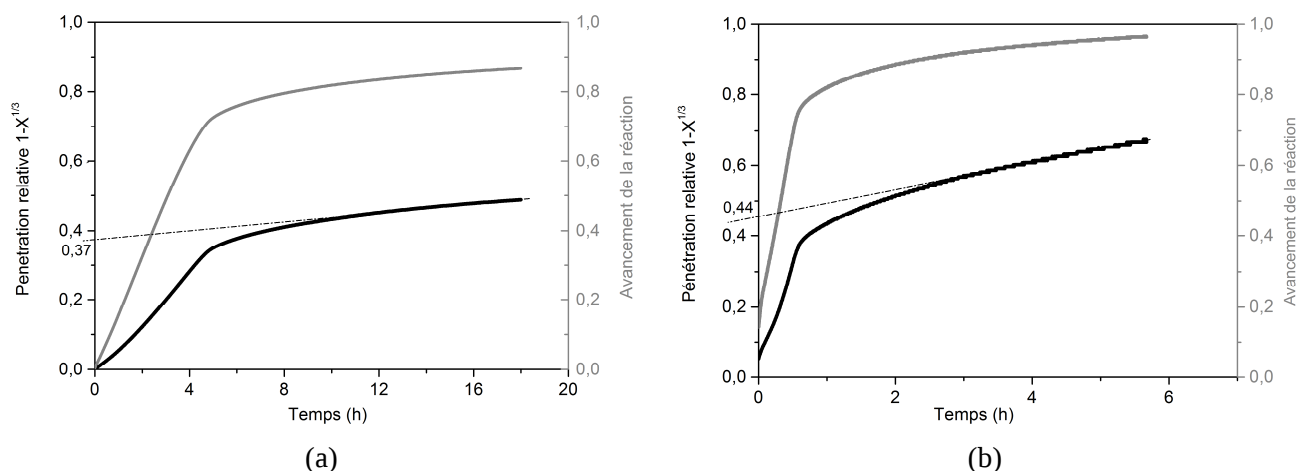


Figure 35 : Pénétration relative $1 - X^{1/3}$ et avancement de la réaction de la réaction double (1-2) et (2-3) en fonction du temps pour les échantillons de (a) $0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ et (b) $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$.

A partir des équations des pénétrations relatives définies précédemment, il est ainsi possible de déterminer les constantes de cinétique k_{ij} et temps finaux $(\text{tfc})_{ij}$ de chaque réaction considérée où

$$(\text{tfc})_{ij} = \frac{1}{k_{ij}}. \text{ Elles sont résumées dans le Tableau 5.}$$

Tableau 5 : Constantes de cinétique k_{ij} et temps finaux $(\text{tfc})_{ij}$ de chaque réaction élémentaire

	Echantillon voie solide $0.07 \text{ m}^2/\text{g}$	Echantillon chimie douce $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$
k_{12}	0.093 h^{-1}	0.8 h^{-1}
$(\text{tfc})_{12}$	10.7 h	1.2 h
k_{23}	0.009 h^{-1}	0.066 h^{-1}
$(\text{tfc})_{23}$	111 h	15.1 h

3.4.3. Réaction double $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{7-y} + x\text{Mo}$

La réaction double $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ conduisant à la réduction en molybdène métallique et $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{7-y}$ a été envisagée sur la base des résultats précédents. Dans un premier temps les deux réactions suivantes (2-3) et (3-4) sont considérées. A la fois la stœchiométrie en oxygène, correspondant au début de la décomposition en molybdène métallique, mais également la stœchiométrie finale de la

réaction ne sont pas connues. Dans le premier cas, selon les résultats obtenus par TG et diffraction des rayons X, le début de décomposition peut être défini avec la composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.2}$. En revanche la réaction finale a été choisie arbitrairement telle que $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$:

Réaction (2-3): $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.7} \rightarrow \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.2}$ dont $\alpha_{23} = 0.71$ et $1 - X_{23}^{1/3} = k_{23}t$

Réaction (3-4): $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.2} \rightarrow \text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6 + x\text{Mo}$ dont $\alpha_{34} = 0.29$ et $1 - X_{34}^{1/3} = k_{34}t$

Les courbes de pénétration relative et l'avancement de la réaction en fonction du temps sont représentées en Figure 36 pour un échantillon préparé par chimie douce. A partir des résultats de la modélisation précédente, la fin de la réaction (1-2) intervient après 1.2h et la réaction (2-3) se finit après un temps total de 16.3h. Ainsi au-delà de ce temps, seule la réaction (3-4) est censée avoir lieu. Ainsi, dans ces conditions, la représentation graphique de la réaction peut correspondre à une droite d'ordonnée à l'origine $1 - \alpha_{34}^{1/3}$ et de pente $\alpha_{34}^{1/3}k_{34}$. Cependant la valeur théorique de $1 - \alpha_{34}^{1/3}$ égale à 0.34 est différente de celle expérimentale de 0.28. Ceci suggère qu'il existe alors un temps de latence t_0 qui décale le début de la réaction. De ce fait, la pénétration relative de la réaction (3-4) peut s'exprimer $1 - X_{34}^{1/3} = k_{34}(t - t_0)$. La réaction globale est donc $X = \alpha_{34}X_{34} = \alpha_{34}(1 - k_{34}(t - t_0))^3$ et la pénétration relative de la réaction totale est:

$$1 - X^{1/3} = 1 - X_{34}^{1/3} = 1 - \alpha_{34}^{1/3}(1 - k_{34}(t - t_0)) = 1 - \alpha_{34}^{1/3} + \alpha_{34}^{1/3}k_{34}t - \alpha_{34}^{1/3}k_{34}t_0 = 1 - \alpha_{34}^{1/3}(1 + k_{34}t_0) + \alpha_{34}^{1/3}k_{34}t$$

La représentation graphique de l'équation est une droite d'ordonnée à l'origine $1 - \alpha_{34}^{1/3}(1 + k_{34}t_0)$ et de pente $\alpha_{34}^{1/3}k_{34}$. Ainsi à partir de la constante de cinétique k_{34} calculée et égale à $k_{34} = 0.016 \text{ h}^{-1}$, le temps d'incubation est de $t_0 = 5.5\text{h}$. Cela signifie, qu'entre le temps t égal à 6.7h ($t_0 + (t_{fc})_{12}$) et 16.3h , les deux fronts des réactions (2-3) et (3-4) sont présents et l'avancement global de la réaction est :

$$X = \alpha_{23}X_{23} + \alpha_{34}X_{34} = \alpha_{23}(1 - k_{23}t)^3 + \alpha_{34}(1 - k_{34}(t - t_0))^3$$

La pénétration relative globale est :

$$1 - X^{1/3} = 1 - \alpha_{23}^{1/3}(1 - k_{23}t) - \alpha_{34}^{1/3}(1 - k_{34}(t - t_0))$$

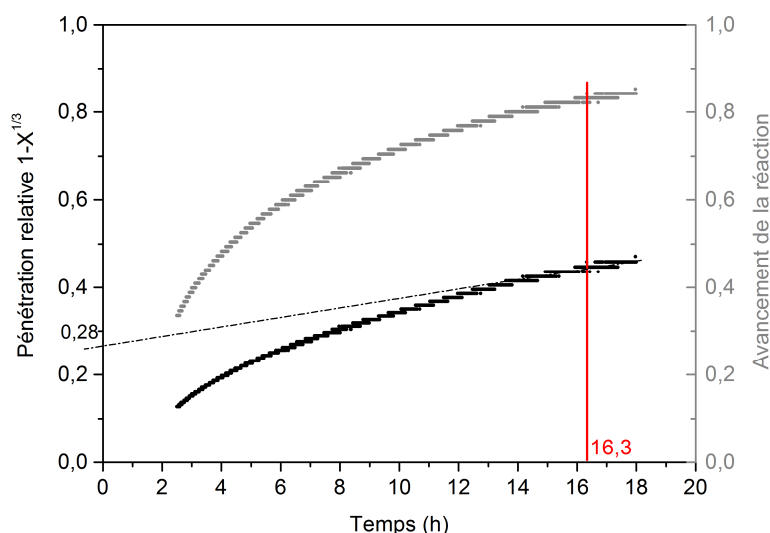


Figure 36 : Pénétration relative $1 - X^{1/3}$ et avancement de la réaction double (2-3) et (3-4) en fonction du temps pour l'échantillon de $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.5. Bilan sur la réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

La cinétique de réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été étudiée sous 10% H_2/Ar à une température constante de 700°C pour différentes surfaces spécifiques. Les mesures par TG associées à la diffraction des rayons X ont permis de mettre en évidence deux régimes de réduction qui concernent dans un premier temps la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en phase amorphe et dans un second temps la réduction de cette dernière. Notamment pour des surfaces spécifiques importantes, une réduction en molybdène métallique est observée. De plus, à 700°C , la phase de réduction intermédiaire $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ n'est pas présente.

Les mécanismes de cinétique de réduction ont été étudiés à partir de modélisations effectuées sur les échantillons obtenus par voie solide et par chimie douce en milieu polyol (Ethylène glycol), dont les surfaces spécifiques sont respectivement de $0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ et $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Chacune des courbes modélisées (pénétration relative) ainsi que la stœchiométrie moyenne en oxygène sont représentées en Figure 37 et 38.

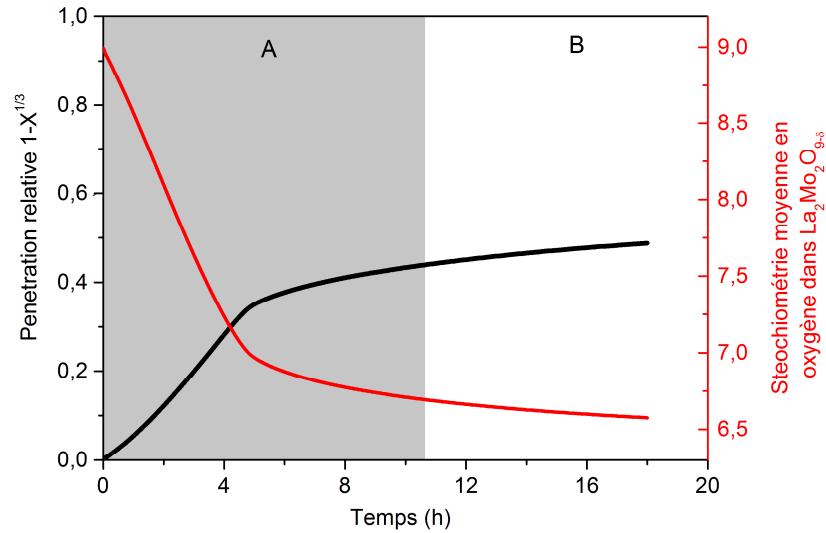


Figure 37 : Pénétration relative et stœchiométrie moyenne en oxygène dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-x}$ en fonction du temps de réduction à 700°C sous 10% H_2/Ar de l'échantillon de surface spécifique $0.07 \text{ m}^2/\text{g}$.

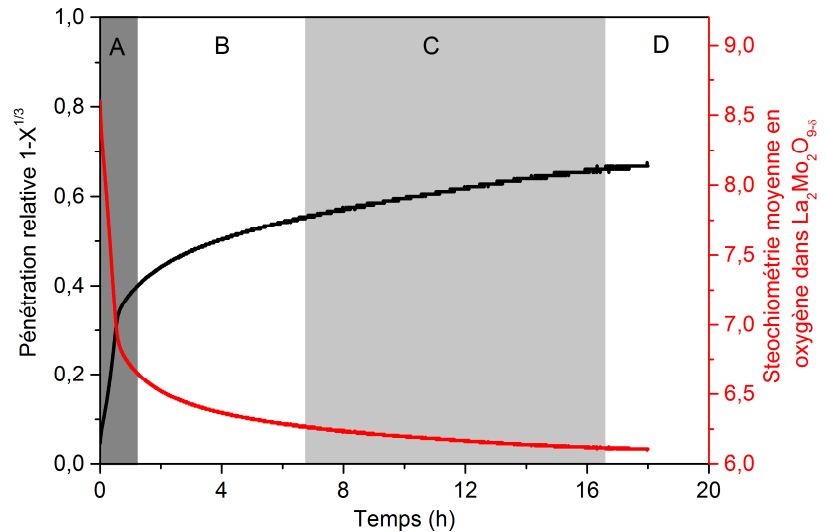


Figure 38 : Pénétration relative et stœchiométrie moyenne en oxygène dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-x}$ en fonction du temps de réduction à 700°C sous 10% H_2/Ar de l'échantillon de surface spécifique $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$.

Au début de la réduction (zone A), deux fronts de réactions sont présents, ils concernent la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et la réduction de la phase amorphe elle-même. Chacun des fronts progresse avec une vitesse qui lui est propre, la vitesse de réduction de la première interface étant plus rapide que la seconde et se terminant après 10.7h et 1.2h pour les particules de surfaces spécifiques, respectivement, de $0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ et $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Au-delà de cette période, seul le front de réaction correspondant à la réduction de la phase amorphe progresse (zone B). Les mesures TG faites à partir de l'échantillon préparé par chimie douce montrent qu'à partir du temps t égal à 6.7h, un deuxième front de réactions intervient et qu'il correspond à la réduction de la phase amorphe en molybdène métallique et en une seconde phase amorphe avec une sous stœchiométrie en molybdène

(Zone C). Selon la modélisation, le début de cette nouvelle interface commence lorsque la stœchiométrie moyenne en oxygène est $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.26}$. Finalement, la progression du front de réduction de la phase amorphe se termine après un temps t de 16.3h. En conséquence, seule la dernière réaction évolue (zone D) pendant une durée inconnue (étant donné le peu d'informations existant sur le devenir de la réduction sur une longue durée).

Les constantes de cinétique calculées précédemment sont à comparer pour un même échantillon, qui possède une taille moyenne de grains et/ou agglomérat identique. La constante de cinétique de la réduction de la phase amorphe en molybdène métallique montre que cette réaction est plus lente que la réduction même de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$. Cette différence n'avait pas pu être observée par la dérivée des mesures TG de la Figure 31.

Les segments des courbes de pénétration relative ne présentent pas toujours d'évolution linéaire, tel que par exemple le premier segment de droite de la zone A de l'échantillon préparé par voie solide. Ce comportement suggère que la vitesse de progression de ou des fronts n'est pas constante. Ainsi la réduction n'évolue pas uniquement en régime chimique mais est également influencée par la diffusion des gaz dans la nouvelle couche formée. Par exemple la vapeur d'eau créée suite à la réaction de réduction peut freiner la progression du gaz réactif. En ce sens, l'utilisation de ce modèle arrive à sa limite et peut engendrer quelques erreurs d'interprétation.

Pour des réductions avancées, notamment pour le cas de particules avec de hautes surfaces spécifiques ou à des températures de réduction plus élevées [4], la cinétique de réduction est plus importante. Ceci permet de mettre en évidence la décomposition de la phase amorphe réduite. Ce dernier point pose certaines questions quant à la stabilité de la phase amorphe en atmosphère réductrice, et notamment dans le cas d'une application comme matériau d'anode pour SOFC.

4. Caractérisation de la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous atmosphère humide

4.1. Introduction

Les résultats précédents montrent que la phase amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ n'est pas stable sous atmosphère réductrice sèche. En effet sa réduction conduit à l'apparition de molybdène métallique qui suggère un appauvrissement de la phase amorphe en molybdène tel que $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{7-y}$. Cette instabilité de la phase amorphe est cohérente avec les mesures thermodynamiques effectuées par Vega-Castillo *et al.* [1]. Cependant Lu et Zhu stipulent que la phase amorphe réduite est stable en condition d'opération

de pile SOFC, puisqu'ils observent une perte négligeable de performances en fonctionnement [2], sans pour autant le prouver par diffraction des rayons X. Ces résultats semblent être contradictoires, à ceci près que la vapeur d'eau produite par l'oxydation de l'hydrogène en condition de fonctionnement de cellule SOFC peut modifier l'équilibre thermodynamique. Ce dernier point va être discuté ci-après.

4.2. Protocole expérimental

En raison d'une panne prolongée de l'appareillage d'analyse thermogravimétrique consacré aux mesures sous gaz réducteur, les tests de réductibilité suivants ont été réalisés en four tubulaire. Les traitements thermiques ont été effectués à la température de 700°C et avec une vitesse de montée de 10°C/min après une purge d'une heure du four sous gaz réducteur. La poudre initiale a été déposée dans un creuset en alumine. Le gaz réducteur, 10% H_2/Ar , a été humidifié en le faisant buller dans de l'eau en amont du four sous un débit de 80mL/min. L'eau a été préalablement bouillie sous un balayage d'argon pendant plusieurs minutes afin d'éliminer l'oxygène dissous, suivi d'un retour à température ambiante, toujours sous argon, avant de réaliser les recuits. Avant d'effectuer les tests sous argon hydrogéné humidifié, des tests sous gaz 10% H_2/Ar en atmosphère sèche dans les mêmes conditions que précédemment ont été faits à titre de référence. Comme il le sera présenté par la suite, la cinétique de réduction en four tubulaire est considérablement amoindrie. Ainsi afin d'accélérer la réduction, ces tests ont été réalisés sur des échantillons de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ayant une surface spécifique de 15.8 m²/g.

Au cours de réduction, à intervalle régulier, un retour à température ambiante a été fait afin de prélever un échantillon de poudre réduite pour être caractérisé. Une analyse par diffraction des rayons X a été faite. Les échantillons ont été ré-oxydés sous air, la mesure du gain de masse permet de connaître la masse perdue pendant la réduction.

4.3. Réduction en atmosphère sèche

Les analyses par diffraction des rayons X des réductions de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en four tubulaire dans les conditions décrites précédemment sont présentées en Figure 39. Les traitements thermiques ont eu lieu pendant une durée de 71h et 126h. En comparaison avec les réductions faites par TG, l'intensité des réflexions correspondant au molybdène métallique est relativement faible. Et en effet, les mesures de masse après ré-oxydation présentent un gain de 6.2% et 8.7% pour 71h et 126h, respectivement. Ainsi, la réduction réalisée en four tubulaire présente une cinétique bien plus lente. Ceci peut être

expliqué par les conditions expérimentales. En effet les recuits sous hydrogène ont été faits dans un creuset en alumine et le compartiment tubulaire du four est également constitué d'alumine. Ceci peut favoriser des échanges d'ions oxydes et donc ralentir la cinétique de réduction. Malgré tout, le comportement est qualitativement tel qu'il a été observé par mesure TG, avec une perte de masse croissante et une augmentation de la teneur en molybdène métallique au cours du temps de réduction.

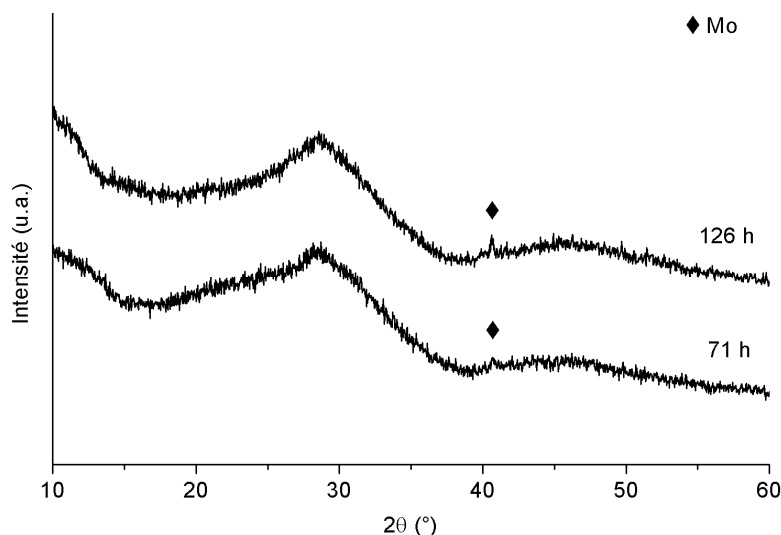


Figure 39 : Diagramme de diffraction des rayons X après réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ayant une surface spécifique initiale de $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$ après un temps de 71h et 126h en four tubulaire à 700°C sous $10\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ avec un débit de 80 mL/min .

4.4. Réduction et stabilité en atmosphère humide

Dans un premier temps, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été réduit pendant une durée de 71h, 126h et 205h sous atmosphère réductrice humidifiée. La Figure 40 ci-dessous présente les diagrammes de diffraction des rayons X après chaque période de réduction. Ainsi après un traitement thermique de 71h, un début de décomposition de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en La_2MoO_6 , ou en une même phase faiblement réduite, est observé. L'intensité des réflexions de $\text{La}_2\text{MoO}_{6.8}$ tend à augmenter au cours de la réduction. L'ondulation du fond continu suggère la présence d'une phase amorphe. Egalement, une quatrième phase n'a pas pu être identifiée, elle pourrait éventuellement avoir une sur-stœchiométrie en molybdène afin de respecter les proportions initiales du composé.

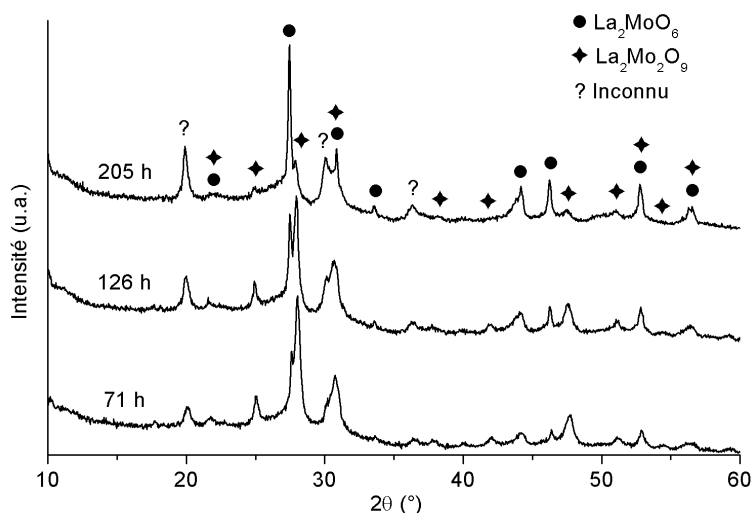


Figure 40 : Diagramme de diffraction des rayons X après réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ayant une surface spécifique initiale de $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$ après des durées de recuit de 71h, 126h et 205h en four tubulaire à 700°C sous 10% H_2/Ar humidifié avec un débit de $80 \text{ mL}/\text{min}$.

Dans un deuxième temps, un échantillon de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.7}$, réduit préalablement par TG sous 10% H_2/Ar , a subi un traitement thermique de 71h en four tubulaire sous atmosphère réductrice humidifiée. Le diagramme de diffraction des rayons X à l'issue du recuit est présenté en Figure 41. Comme précédemment, la formation de la phase La_2MoO_6 est observée en plus de la phase amorphe initiale. Sont également présentes, les mêmes réflexions non identifiées qu'en Figure 40.

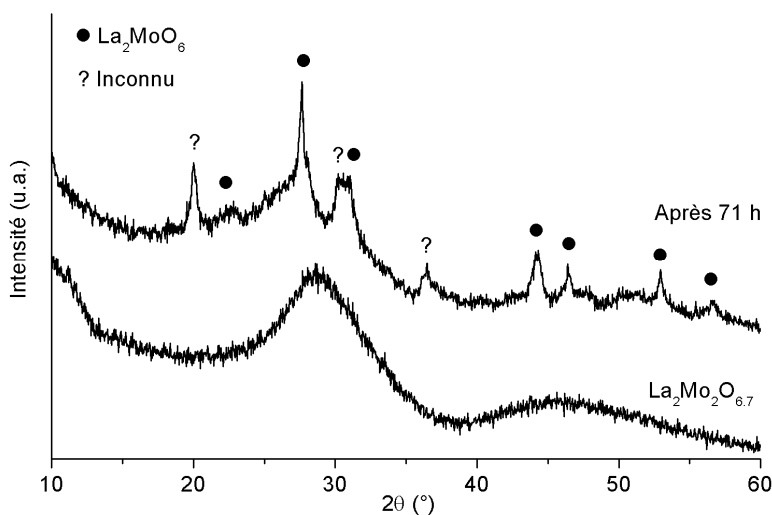


Figure 41 : Diagramme de diffraction de rayons X après recuit de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.7}$ ayant une surface spécifique initiale de $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$ après une durée de recuit de 71h en four tubulaire à 700°C sous 10% H_2/Ar humidifié avec un débit de $80 \text{ mL}/\text{min}$.

L'apport en vapeur d'eau peut avoir deux effets possibles. En effet, une pression partielle en oxygène plus élevée est attendue, conduisant à une modification de l'équilibre thermodynamique. Toutefois, il a été rapporté, par mesure d'échange isotopique dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, que la diffusion de l'oxygène était favorisée en atmosphère $\text{H}_2^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ [15]. U.K. Ravella avait suggéré que la vapeur d'eau issue de la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ contribuait à accélérer la cinétique de réduction [4]. Les comportements observés dans le cas présent sont difficilement attribuables à ces mécanismes. Les mesures de masse des composés concernant les échantillons réduits de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, montrent après ré-oxydation un gain de 3%, 4.9% et 5.9% après 71h, 126h et 205h, respectivement. En comparaison avec ceux mesurées sous atmosphère sèche, la présence de vapeur n'a pas pour effet d'accélérer la perte de masse. De la même manière, la ré-oxydation du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.7}$ avant et après recuit sous atmosphère humide présente un gain de masse de 6% et 3%, respectivement. La vapeur d'eau implique l'apparition de nouvelles phases pendant le recuit et conduit surtout à la décomposition du composé initial (dans La_2MoO_6 , le molybdène n'est pas réduit). Ainsi l'apparition de ces phases aurait pu se faire sans impacter sur les performances électrochimiques de la cellule. Ceci va dans le sens des observations de Lu et Zhu [2]. Toutefois l'équilibre thermodynamique en fonctionnement d'une cellule complète peut dépendre de la surtension anodique ainsi que de l'apport des ions oxydes venant du matériau d'électrolyte. Finalement la stabilité de la phase amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ en condition de fonctionnement de cellule complète pourra être étudiée en connaissance de cause et au regard des caractérisations présentées dans cette partie.

5. Etude de la ré-oxydation de la phase amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$

5.1. Comportement structural en ré-oxydation

Des échantillons pulvérulents de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ issus de synthèse par voie solide et en milieu polyol (Diéthylène Glycol) ont été réduits par TG sous 10% H_2/Ar à 700°C afin d'obtenir la phase amorphe de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.6}$ correspondant à une perte de masse en oxygène de 6.1%. La ré-oxydation des échantillons a été suivie par thermogravimétrie sous un flux d'air sec de 100 mL/min avec une montée en température de 10°C/min, Figure 42. Concernant l'échantillon obtenu par chimie douce, la ré-oxydation du matériau s'opère vers 200°C tandis que pour celui préparé par voie solide, elle débute à 350°C. De même, le gain de masse prend fin vers 400°C pour les poudres issues de la synthèse en milieu polyol et 500°C pour celles obtenues par voie céramique. Après la fin du traitement thermique, à température ambiante, le gain de masse est en accord avec la masse initialement perdue durant la première étape de réduction et l'analyse par diffraction des rayons X montre que la phase ré-oxydée est $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Le comportement en ré-oxydation est le même que celui observé pour la

réduction c'est-à-dire qu'il dépend de la taille des particules des poudres. Une surface spécifique importante est sujette à une température de ré-oxydation plus basse étant donnée la plus grande surface de réactivité entre les phases gazeuse et solide. A noter que la ré-oxydation d'une phase amorphe réduite présentant une démixtion en molybdène métallique se recombine pour former $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

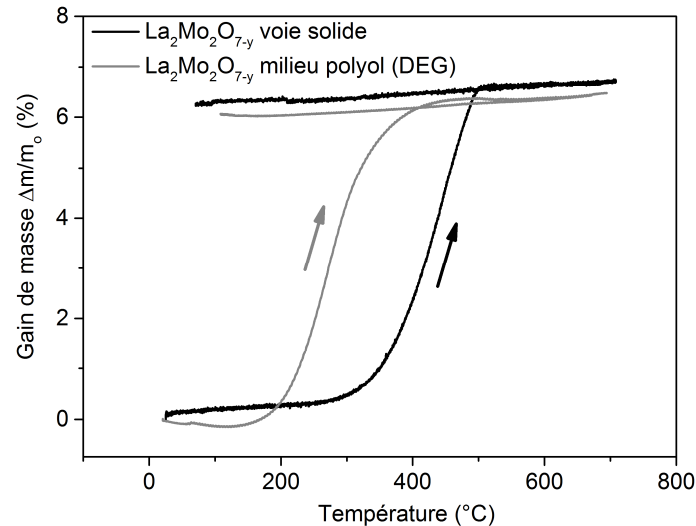


Figure 42 : Mesure thermogravimétrique sous air de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.6}$ issus des synthèses par voie solide et en milieu polyol.

Un même comportement en ré-oxydation est observé par mesure d'analyse thermique différentielle présentée Figure 43 dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Selon la nature de l'échantillon, un premier phénomène exothermique est observé, correspondant aux températures de gain de masse de la Figure 42. Cependant un deuxième pic exothermique est observé à 475°C et 525°C pour les échantillons obtenus par voie solide et chimie douce respectivement. Une analyse par diffraction des rayons X des échantillons avant cette température montre qu'ils présentent un état amorphe tandis qu'au-delà de cette température une cristallisation a lieu. Ce fait suggère ainsi qu'il existe une température de transition entre les phases amorphe et cristallisée. De plus, vers 560°C, comme en témoigne l'encadré de la Figure 43 correspondant à un zoom de la mesure ATD de l'échantillon synthétisé par voie solide, sont observées les transitions de phase de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, α/β durant la montée en température et β/α durant le retour à température ambiante [16]. En revanche, concernant l'échantillon synthétisé en milieu polyol, la transition monoclinique/cubique n'est pas détectée par la mesure ATD. Etant donné que la température de cristallisation a lieu après la ré-oxydation du composé, l'obtention d'une phase ré oxydée amorphe est donc envisageable à basse température.

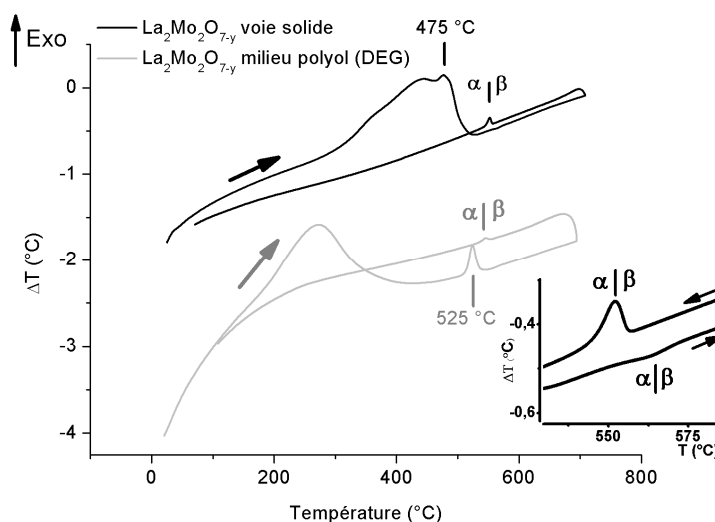


Figure 43 : Mesures d'analyse thermique différentielle sous air de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.6}$ issue des synthèses par voie solide et milieu polyol.

La ré-oxydation à basse température a été effectuée à partir d'une poudre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ synthétisée par voie solide et réduite en TG à 700°C sous 10% H_2/Ar jusqu'à l'état amorphe de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.66}$. Le recuit a été fait en TG sous air, sans flux, à une température constante de 350°C. Dans ces conditions, le traitement thermique s'effectue avant la température de cristallisation et après la ré-oxydation du composé selon les Figure 42 et 43. Les mesures par thermogravimétrie faites pendant une durée de 12h et 60h sont présentées sur la Figure 44. Le gain de masse est très rapide pendant les premières heures et tend par la suite à se stabiliser. Les analyses par diffraction des rayons X présentées dans l'encadré de la Figure 44 montrent que le composé reste amorphe après 12h et 60h de ré-oxydation malgré les très faibles réflexions à 2θ 28° correspondant au pic le plus intense de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Dans ces conditions, la composition après ré-oxydation est de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.81}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.85}$ pour 12h et 60h de traitement thermique, respectivement. Les couleurs des poudres ré-oxydées au retour à température ambiante sont marron foncé, pour 12h de recuit, qui tend vers un marron clair/orange après 60h de ré-oxydation. Durant la ré-oxydation du composé, la phase amorphe accepte une stœchiométrie en oxygène pour laquelle le molybdène adopte un continuum de valences et une variété d'environnements. Ainsi le degré d'oxydation théorique moyen du molybdène évolue de +3.6 pour la forme réduite à +5.8 pour la forme ré-oxydée 60h tout en gardant une structure amorphe. De plus la couleur des poudres après recuit sous air n'est pas habituelle pas rapport à celle observée pour les phases réduites de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ telles que $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.96}$ (couleur gris clair) [1], $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ (couleur noir) [7], $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ (couleur noir également), induisant donc la présence de valences et coordinences différentes du molybdène.

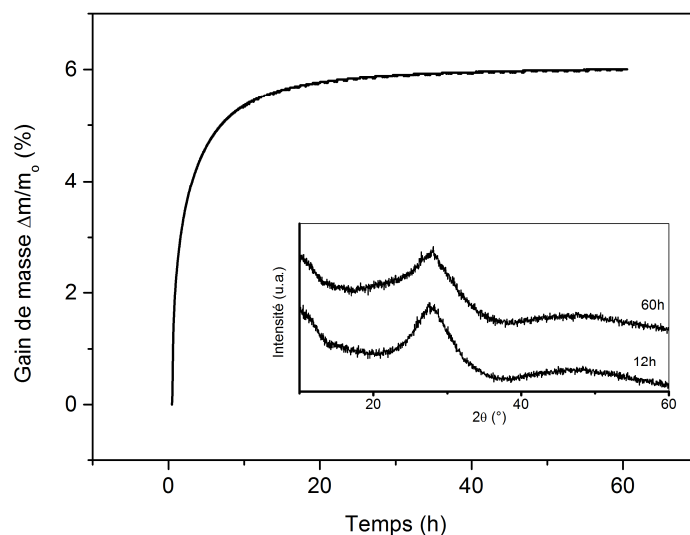


Figure 44 : Courbe thermogravimétrique de la ré-oxydation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.66}$ à une température de 350°C pendant 60h. En encart, diagrammes de diffraction X après 12h et 60 de recuit.

5.2. Stabilité en température des phases amorphes ré-oxydées

La stabilité en ré-oxydation de la phase amorphe a été étudiée en appliquant un recuit sous air des composés réduits amorphes dans un four à moufle pour différentes températures et durées de traitement thermique. A la suite de la ré-oxydation, une analyse par diffraction des rayons X a été faite. En Figure 45 sont présentés les résultats concernant les recuits des composés réduits amorphes initialement préparés par voie solide et Figure 46 ceux issus de synthèse en milieu polyol (diéthylène glycol).

Concernant les échantillons initialement préparés par voie solide, la ré-oxydation du composé amorphe à 350°C donne un résultat identique à celui observé précédemment, puisque, après un temps de recuit de 12h ou de 4 semaines à 350°C , le composé garde sa structure amorphe. De même à 400°C , la phase amorphe est toujours présente malgré la faible réflexion à $28^\circ 2\theta$. Cependant, à plus haute température un début de recristallisation a lieu comme en témoigne la présence des réflexions de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Concernant les échantillons initialement préparés par chimie douce, la recristallisation des composés a lieu à plus basse température que celle des échantillons issus de voie solide, ce qui est concordant avec une surface spécifique, et donc une réactivité plus élevée. En effet après 12h à 100°C , la structure reste amorphe tandis que pour une température supérieure à 150°C , la cristallisation en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a lieu. Au regard de l'intensité des réflexions, la concentration en phase cristalline augmente pour des températures de ré-oxydation plus importantes. Par rapport aux mesures faites en ATD (Figure 43), les températures de ré-oxydation et cristallisation semblent être inférieures dans le cas des recuits faits en four à moufle. Cependant, dans ces conditions, le traitement thermique

s'effectue dans un régime statique contrairement aux analyses thermiques différentielles faites en régime dynamique.

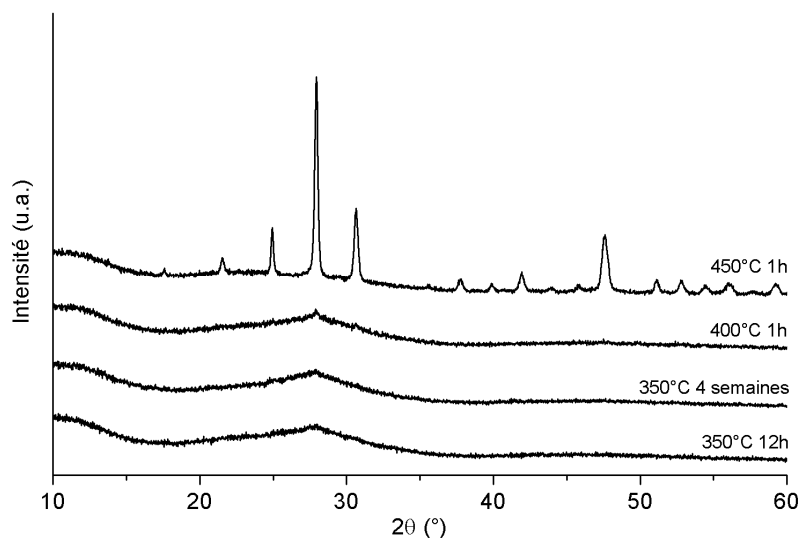


Figure 45 : Diagrammes de diffraction de rayons X de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ issu de synthèse par voie solide préalablement réduit, et ré-oxydé pour différentes températures et temps de recuit.

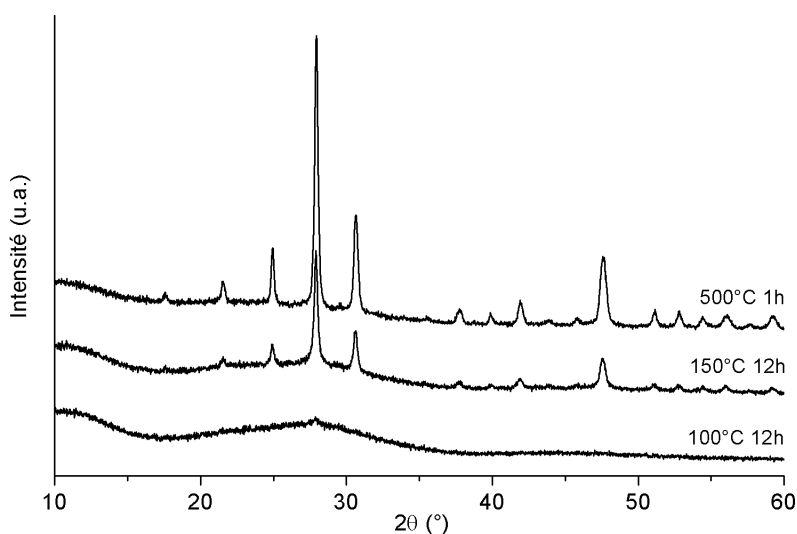


Figure 46 : Diagrammes de diffraction de rayons X de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ issu de synthèse en milieu polyol préalablement réduit, et ré-oxydé pour différentes températures et temps de recuit.

Durant les recuits sous air, la couleur des poudres après retour à température ambiante n'est pas homogène. Pour de faibles températures, une matrice de poudre marron est prépondérante autour de quelques taches blanches. Ces dernières tendent à augmenter aux dépens de la poudre de couleur marron pour des températures plus élevées. L'échantillon initialement préparé par chimie douce, réduit et ré-oxydé à 500°C est de couleur blanche, caractéristique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, malgré la présence d'une phase amorphe selon le diagramme de diffraction des rayons X. Un même comportement en réduction avait été observé conduisant à une matrice de poudre blanche accompagnée de taches noires [4]. Tel

qu'il a été démontré en début de chapitre concernant l'influence de la réduction sur la surface spécifique des particules, au sein d'un composé de même nature la réduction et ré-oxydation s'amorce sur les grains de petite taille.

Le comportement en ré-oxydation de la phase amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ est dépendant de la nature de l'échantillon et principalement de sa microstructure. Comme pour la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, la cinétique de ré-oxydation est privilégiée pour des tailles nanoparticulaires. Egalement, il a été mis en évidence que dans des conditions de recuit sous air pour de faibles températures, la ré-oxydation de la phase amorphe réduite conserve sa structure amorphe pour des stœchiométries en oxygène proches de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Dans ces conditions, le molybdène adopte un environnement varié.

6. Caractérisation par RPE des formes amorphes réduites de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

6.1. Introduction

La réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous hydrogène conduit à différents états d'oxydations du molybdène et à une variation de la stœchiométrie en oxygène dans le composé, telle que présentée durant ce chapitre. Dans le but de caractériser les valences du molybdène dans les phases amorphes réduites, une étude par RPE a été menée. L'utilisation de cette technique de spectroscopie permet également d'identifier l'interaction des centres paramagnétiques avec leur environnement. Très peu d'informations ont été rapportées quant à l'ordre à courte distance au sein de l'amorphe et des valences du molybdène. Des études par absorption des rayons X ont été faites par Vega-Castillo sur le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.72}$ et ont montré que le molybdène est présent sous une valence mixte +3/+4 [3]. Egalement, une contraction de la distance La-Mo a été observée, liée à une diminution de la répulsion électrostatique de ces deux cations. L'étude RPE présentée ici a été menée pour des compositions différentes de l'amorphe réduit et ré-oxydé. Ce travail a été fait en collaboration avec A. Kassiba à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans.

6.2. Résultats expérimentaux

Les bases théoriques et conditions expérimentales ont été développées dans le chapitre 2. Les ions paramagnétiques du molybdène dans l'état d'oxydation $\text{Mo}(+5)$ et $\text{Mo}(+3)$ possède les configurations électroniques $[\text{Kr}]4d^1$ et $[\text{Kr}]4d^3$, respectivement. Les spins électroniques effectifs associés sont $S=1/2$ pour l'ion $\text{Mo}(+5)$ et $S=3/2$ pour $\text{Mo}(+3)$. En revanche, les cations $\text{Mo}(+4)$ et

$\text{Mo}(+6)$, à cause d'une dégénérescence arbitrale, ne possèdent pas de moment magnétique et ne peuvent donc pas être observés par RPE. Outre le spin électronique, l'abondance naturelle des noyaux du molybdène ^{95}Mo et ^{97}Mo confère à ces noyaux un spin nucléaire de $I=5/2$.

Les caractérisations par RPE ont été réalisées sur les formes réduites issues de synthèses par voie solide mais également en milieu polyol. L'ensemble des phases amorphes ont été obtenues par une réduction par TG à 700°C sous 10% H_2/Ar . Une analyse par diffraction des rayons X a été faite afin de confirmer l'état amorphe des composés. Pour les échantillons issus des synthèses par chimie douce, des réductions en phases amorphes avec une démixtion en molybdène métallique ont été obtenues. Préalablement, l'enregistrement d'un spectre RPE sur un échantillon de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ non réduit issu de la synthèse par voie solide n'a pas détecté la présence de centre paramagnétique, réfutant la présence de centres électroniques dus à des lacunes ou impuretés.

6.2.1. Phase amorphe réduite issue de synthèse par voie solide

Trois échantillons synthétisés par voie solide ont été réduits pendant des périodes de 9h, 42h et 60h afin d'obtenir des compositions en oxygène moyennes de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.7}$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.45}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.07}$, respectivement. Le troisième échantillon réduit 60h présente une très faible présence en molybdène métallique confirmé par diffraction des rayons X et pourrait être reformulé $\text{La}_2\text{Mo}_{2-\epsilon}\text{O}_{6.07} + \epsilon\text{Mo}$.

La Figure 47 suivante correspond à l'enregistrement du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.7}$ effectué, pour une meilleure résolution, à une température de 150K. Le signal RPE montre la présence potentielle de deux espèces paramagnétiques. La partie du spectre centrée autour de 3500 Gauss s'ajuste qualitativement avec un spin de $S=1/2$ pouvant être attribuées à des ions $\text{Mo}(+5)$ associé à un tenseur g anisotrope dont les composantes sont $g_x=1.83$, $g_y=1.89$, $g_z=2.03$ et des largeurs de raie tout aussi anisotrope $h_x=100$ G, $h_y=70$ G, $h_z=50$ G. Ces résultats sont compatibles avec la RPE de $\text{Mo}(+5)$ dans une structure cristalline $\text{CaMoO}_{4-\delta}$ (présentant un état où le molybdène est faiblement réduit) avec des valeurs $g_x=1.973$, $g_y=1.946$, et $g_z=1.845$ [17]. L'étalement du spectre RPE du champ magnétique en dessous de 3000G est caractéristique d'une interaction de champ cristallin liée à des ions $\text{Mo}(+3)$. Cependant, malgré plusieurs essais d'ajustement, aucune simulation théorique n'a permis de rendre compte de façon satisfaisante du spectre RPE en utilisant un spin effectif $S=3/2$ (prévu pour $\text{Mo}(+3)$). Au regard des largeurs de raies et de la bonne résolution du spectre RPE, l'existence de paires d'ions Mo-Mo, La-Mo ou couplées par des lacunes Mo-□-Mo avec des paramètres de couplages importants ($J \sim 1 \text{ cm}^{-1}$) peut être à l'origine du signal RPE [18].

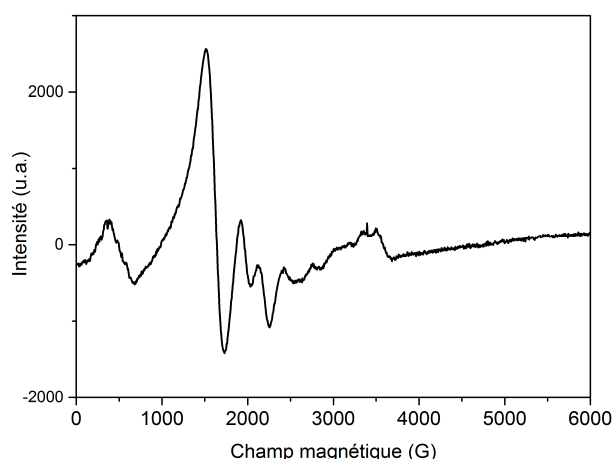


Figure 47 : Signal RPE de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.7}$ obtenu après réduction par TG de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ voie solide à 700°C sous $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ avec un débit de 80 mL/min pendant 9h .

L'enregistrement RPE présenté en Figure 48 correspond à la réduction effectuée pendant une durée de 42h conduisant à $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.45}$. Une très faible concentration en espèces paramagnétiques est observée autour de $B = 3500\text{ G}$. La résolution du spectre est peu informative et ne peut conduire à définir, de façon résolue, le type de valences. Néanmoins l'éclatement du signal pourrait correspondre à des ions $\text{Mo}(+3)$. Sur la base théorique des valences des ions lanthanés (+3) et des ions oxygènes (-2), à partir de la stœchiométrie du composé, le degré d'oxydation théorique moyen du molybdène est de +3.45. Ainsi la présence, majoritaire, d'ions $\text{Mo}(+4)$ est envisageable mais n'est cependant pas observable, et qui pourrait conduire à un spectre RPE présentant une faible concentration en centre paramagnétique.

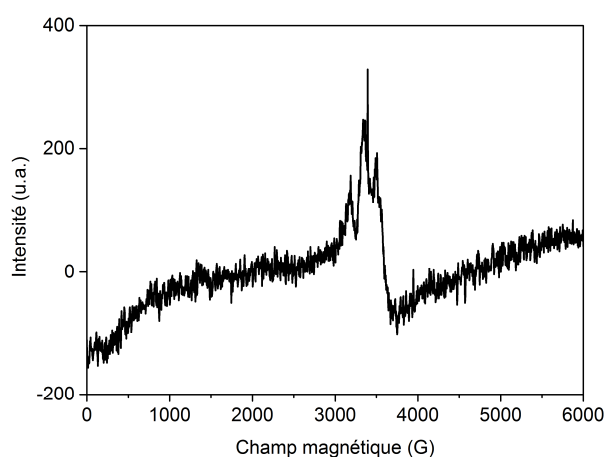


Figure 48 : Signal RPE de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.45}$ obtenu après réduction par TG de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ voie solide à 700°C sous $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ avec un débit de 80 mL/min pendant 42h .

En Figure 49a, le spectre RPE, enregistré à température ambiante, est celui de l'échantillon ayant subi une réduction de 60h conduisant à une stœchiométrie globale, sans prendre en compte une

possible démixion du molybdène, de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.07}$. Les centres paramagnétiques sont isolés et caractérisés par un spin $S=3/2$ associé à un ion $\text{Mo}(+3)$ avec comme paramètre de tenseur g anisotrope $g_x=g_y=1.9$ et $g_z=1.83$. Les paramètres d'interaction du champ cristallin, $D=360$ G et $E = 150$ G, traduisent un environnement de $\text{Mo}(+3)$ avec une faible distorsion orthorhombique. Egalement, les largeurs de raies importantes $h_x=h_y=200$ G et $h_z=300$ G suggèrent des interactions entre les ions de même type $\text{Mo}(+3)$ sans former des paires. L'analyse RPE de ce même échantillon après stockage sous air pendant une durée de 6 mois environ est présentée en Figure 49b. Les centres paramagnétiques s'identifient toujours avec un spin $S=3/2$ correspondant à un ion $\text{Mo}(+3)$ dont le tenseur g associé est anisotrope $g_x=2$, $g_y=1.99$ et $g_z=1.85$. Cependant l'intensité des centres paramagnétiques est moindre que celle observée en Figure 49a et les largeurs de raies sont plus faibles, $h_x=h_y=100$ G et $h_z=150$ G, traduisant des centres sans interactions. Le composant E des paramètres d'interaction du champ cristallin étant nul, ceci montre que l'environnement possède une symétrie axiale. Ce dernier résultat tend à prouver qu'à température ambiante sous air des relaxations structurales locales des ions $\text{Mo}(+3)$ se produisent.

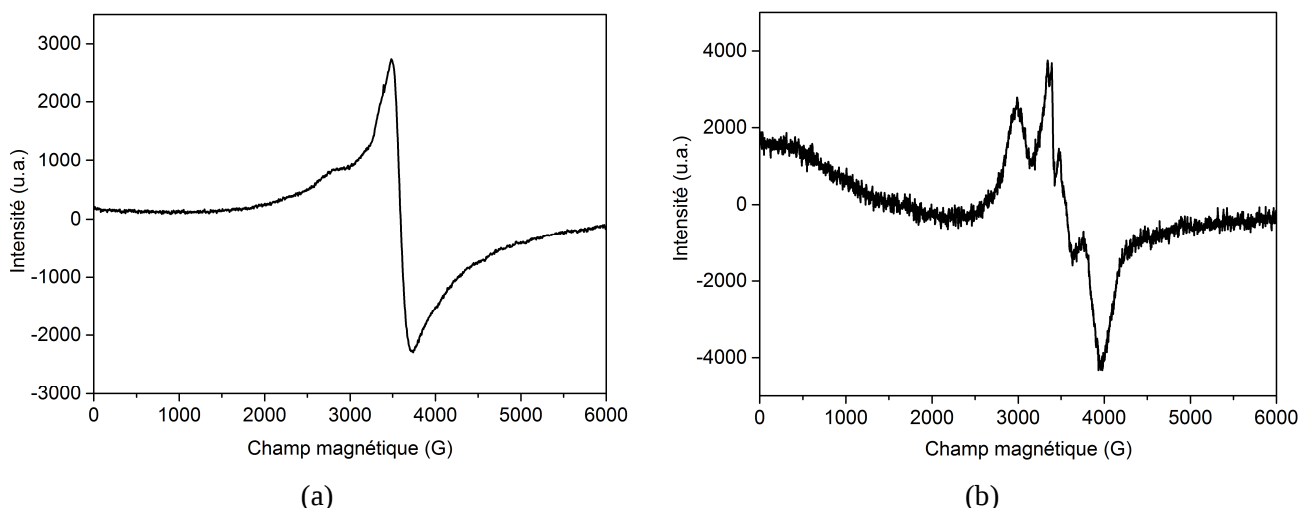


Figure 49 : Signal RPE de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.07}$ obtenu après réduction par TG de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ voie solide à 700°C sous $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ avec un débit de 80 mL/min pendant 60 h : (a) après réduction (b) après stockage pendant 6 mois à l'air libre.

6.2.2. Phase amorphe réduite issue de synthèse en milieu polyol

Deux échantillons issus de synthèses en milieu polyol, éthylène glycol et diéthylène glycol, ont été réduits pendant une durée de 18 h conduisant à la composition globale $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.14}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.11}$, respectivement. Tous deux présentent, après analyse par diffraction de rayons X, une démixion en molybdène métallique. Les spectres RPE présentés en Figure 50, montrent des similitudes avec l'échantillon de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.7}$ issu de la synthèse par voie solide (Figure

47). En effet, le signal à 3500 Gauss peut être attribué à des ions $\text{Mo}(+5)$ mais l'essentiel du signal à bas champ comporte des espèces paramagnétiques pouvant être liées à des paires d'ions Mo-Mo ou La-Mo comme ce qui a été discuté pour des synthèses par voie solide. Les valences du molybdène s'apparentent à $\text{Mo}(+3)$ vu l'ampleur des éclatements des spectres qui ne peut être due qu'à des interactions de champ cristallins pour des spins $S > 1/2$.

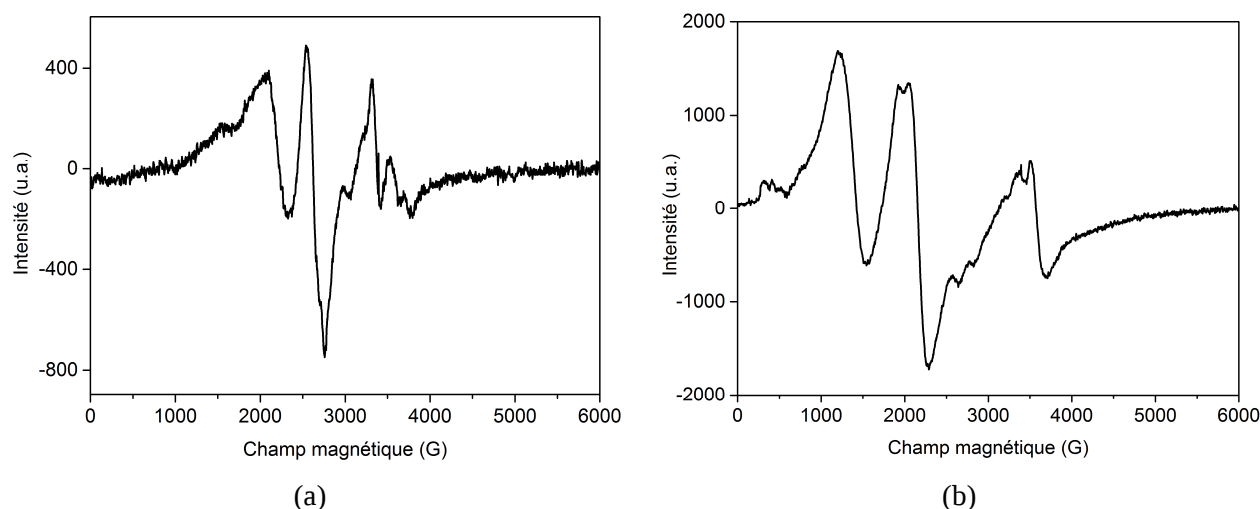


Figure 50 : Signal RPE de (a) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.11}$ (Diéthylène glycol) et (b) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.14}$ (Éthylène glycol) obtenus après réduction par TG de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ milieu polyol à 700°C sous $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ avec un débit de 80 mL/min pendant 18h .

La réduction d'un échantillon issu de la synthèse en milieu polyol (diéthylène glycol) pendant 60h conduit à une stœchiométrie globale du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{5.09}$ qui présente une décomposition en molybdène métallique importante (même échantillon que la Figure 32 60h). Le signal RPE en Figure 51, ne comprend que la partie centrale qui peut être associée à des ions $\text{Mo}(+5)$. En revanche, le comportement à bas champ du spectre RPE sous forme d'une dérive importante de la ligne de base suggère l'existence d'espèces métalliques en accord avec les caractérisations structurales.

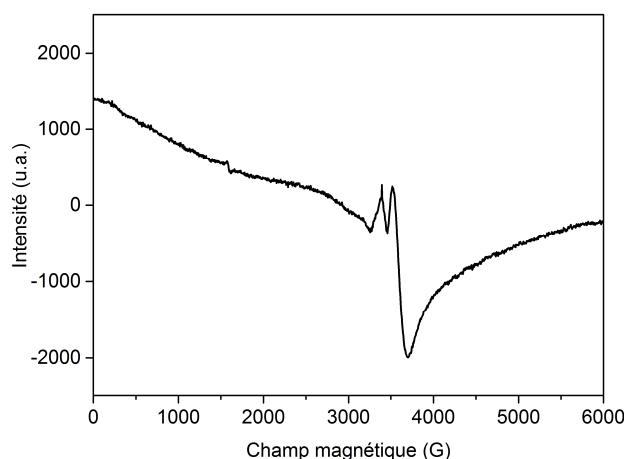


Figure 51 : Signal RPE de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{5.09}$ obtenu après réduction par TG de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ milieu polyol à 700°C sous $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ avec un débit de 80 mL/min pendant 60h .

6.2.3. Phase amorphe ré-oxydée

La ré-oxydation des formes réduites amorphes discutée dans la partie 5 de ce chapitre a été étudiée par RPE. Ces dernières sont issues des composés $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.66}$ ré-oxydés à 350°C sous air pendant une durée de 12h et 60h conduisant à une composition de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.81}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.85}$, respectivement, et dont l'organisation structurale est toujours amorphe. Le spectre RPE du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.81}$, Figure 52a, s'identifie avec un spin $S=3/2$ associé à un ion $\text{Mo}(+3)$ dont le tenseur g est $g_x=g_y=1.89$ et $g_z=1.96$ et les paramètres d'interaction du champ cristallin sont $D=210\text{ G}$ et $E=80\text{ G}$. La structure hyperfine peut être résolue avec les paramètres hyperfins $A_x=10\text{ G}$, $A_y=25\text{ G}$ et $A_z=100\text{ G}$. Cependant le spectre RPE du composé ré-oxydé 60h , Figure 52b, voit sa concentration en centres paramagnétiques diminuée de façon importante. Le signal RPE est noyé dans le bruit de fond qui ne permet plus une identification fiable du type de valences $\text{Mo}(+3)$ ou $\text{Mo}(+5)$.

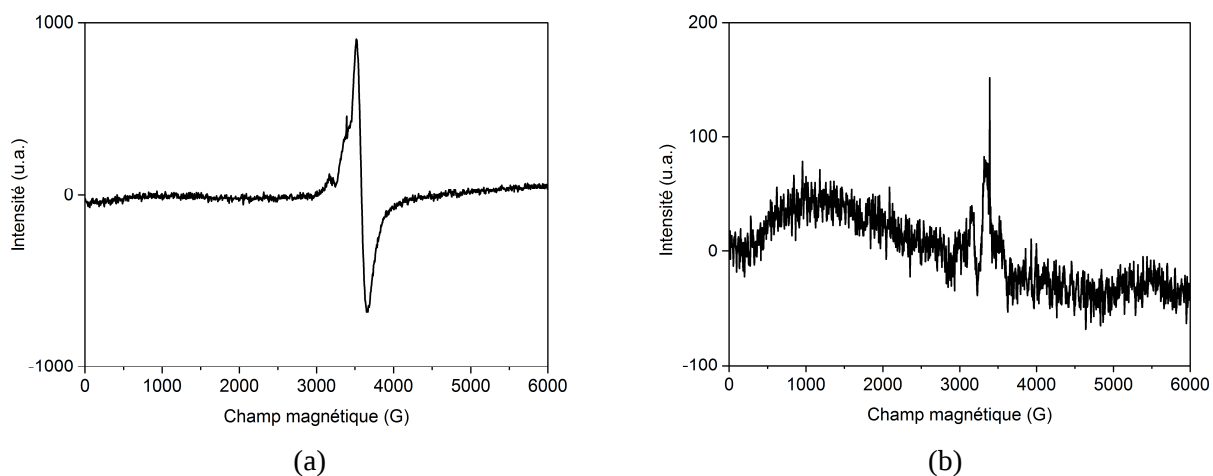


Figure 52 : Signal RPE de (a) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.81}$ et (b) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.85}$ obtenus après ré-oxydation par TG de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.66}$ issu de voie solide à 350°C sous air pendant 12h et 60h , respectivement.

6.3. Discussions et conclusions sur la caractérisation des phases amorphes par RPE

L'étude des phases amorphes réduites de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par RPE ne semble pas suivre une évolution graduelle dans la logique des traitements subis. En effet dans certains cas, l'existence de centres paramagnétiques avec une valence $\text{Mo}(+3)$ est parfaitement justifiée par l'ampleur de l'éclatement du spectre RPE par des interactions du champ cristallin permis pour un spin $S > 1/2$ avec, vraisemblablement, des paires d'ions Mo-Mo. L'existence de ce comportement n'est pas imputable à la nature de l'échantillon (type de synthèse). Les espèces paramagnétiques identifiées pour le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.07}$ et l'absence de structures hyperfines à cause des largeurs de raie importantes justifient les interactions entre ions. Ce qui suggère dans ce cas que les ions Mo-Mo sont suffisamment proches pour interagir. *A contrario*, le signal RPE du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.81}$ permet de résoudre la structure hyperfine en raison d'une faible largeur de raies qui ne suggère aucune interaction de type échange entre les ions paramagnétique. La stœchiométrie proche du composé parent suppose que les distances interatomiques La-Mo et Mo-Mo sont proches de celles de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Pour rappel, les mesures d'absorption de rayons X faites par Vega-Castillo sur le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.72}$ avaient montré une contraction de la distance La-Mo [3]. Ce comportement pourrait être donc en lien, au sein des formes réduites, avec la formation d'interactions fortes entre cations visibles sur certains signaux RPE et prédominantes dans certains cas.

Tableau 6 : Résumé des différentes valences du molybdène mesurées par RPE des phases amorphes

Composition	Nature de l'échantillon	Présence Mo(+5)	Présence Mo(+3)
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.70}$	Voie solide	Faible	Important
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.45}$	Voie solide	/	Très faible
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.07}$	Voie solide	/	Important
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.14}$	Milieu polyol (EG)	Important	Important
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.11}$	Milieu polyol (DEG)	Présent	Important
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{5.09}$	Milieu polyol (DEG)	Présent	/
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.81}$	Voie solide	/	Présent
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.85}$	Voie solide	/	/

Le Tableau 6 résume les différentes valences observées sur l'ensemble des échantillons étudiés. La présence d'ions $\text{Mo}(+3)$ semble être récurrent en majorité et de façon importante comparée aux ions $\text{Mo}(+5)$. D'autre part, la forme amorphe ré-oxydée $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.81}$ (dont le degré d'oxydation théorique moyen est de +5.81) est identifiable par le même centre paramagnétique $\text{Mo}(+3)$. Ceci suggère que la phase amorphe semble se caractériser par, au moins, une valence de type $\text{Mo}(+3)$. Les mesures d'absorption X effectuées par Vega-Castillo sur le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.72}$ présentaient une

valence mixte +3/+4 [3]. A noter que l'identification de la valence Mo(+4) n'est pas possible par RPE en raison de son moment magnétique nul ce qui n'exclue pas la présence d'autres espèces paramagnétiques au sein des phases amorphes. D'autre part, les paramètres d'interaction du champ cristallin du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.07}$ proposent un environnement local ordonné des ions Mo(+3).

Au regard des résultats précédents, la caractérisation par RPE présente quelques limitations en raison du peu d'informations connues à courte distance. L'adjonction d'autres techniques est nécessaire pour une étude plus approfondie par des mesures supplémentaires d'absorption des rayons X, par rapport à celles déjà existantes, mais pour des compositions en amorphe différentes. D'autre part, l'identification des valences du molybdène peut se faire au moyen d'autres méthodes telles que l'XPS par exemple. L'analyse structurale par la fonction de distribution de paires semble être également appropriée à l'étude des composés amorphes [19-21].

7. Conclusions

Au cours de ce chapitre, la réductibilité sous hydrogène de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été présentée. Notamment la cinétique de réduction a été étudiée en fonction de la microstructure des particules. Celle-ci est favorisée pour des surfaces spécifiques importantes. Un même comportement a été observé dans le cas de la ré-oxydation des phases amorphes. L'approche de la cinétique au moyen de mesures thermogravimétriques associées à un modèle réactionnel et par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence dans un premier temps deux régimes de réduction, et dans un second temps les mécanismes réactionnels en cours de réduction. En effet, durant le premier régime deux fronts réactionnels progressent simultanément et sont associés à la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et à la réduction de la phase amorphe même. Tandis que durant le second régime, dont la cinétique est plus lente que la première, deux fronts réactionnels progressent avec un temps de latence. Le premier correspond à la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et le second à la réduction en molybdène métallique et en une seconde phase amorphe présentant une sous stœchiométrie en molybdène.

Les caractérisations par RPE tendent à prouver que la réduction en phase amorphe favorise la formation de paire d'ions Mo-Mo ou Mo-La. Par leurs présences, l'identification précise des valences du molybdène pose quelques difficultés. Malgré tout, il semble que les phases amorphes réduites ou ré-oxydées, à basse température, peuvent s'identifier par la présence d'un même type d'ion Mo(+3) en majorité et selon certaines compositions par des ions Mo(+5).

Finalement, l'étude de la stabilité de la phase amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ sous hydrogène dilué présentée dans ce chapitre confirme les études antérieures à ce sujet. Par ailleurs, le comportement de

la phase amorphe en conditions atmosphériques de fonctionnement de cellule, c'est-à-dire sous hydrogène humide, va à l'encontre de sa stabilité. En effet, par un mécanisme non identifié, la présence de vapeur d'eau favorise la décomposition, entre autre, en La_2MoO_6 ou en une phase isotype faiblement réduite. D'autres facteurs doivent être pris en compte tels que les ions oxydes provenant du matériau d'électrolyte ainsi que la surtension anodique. La stabilité de la phase amorphe devra donc être observée en conditions réelles de fonctionnement de cellule, ce qui sera abordé par la suite.

Références

- [1] J.E. Vega-Castillo, U.K. Ravella, G. Corbel, P. Lacorre, A. Caneiro, *Thermodynamic stability, structural and electrical characterization of mixed ionic and electronic conductor $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.96}$* , Dalton Transactions 41 (2012) 7266 – 7271
- [2] X.C. Lu, J.H. Zhu, *Amorphous ceramic material as sulfur-tolerant anode for SOFC*, Journal of the Electrochemical Society 155 (2008) B1053 – B1057
- [3] J. Vega-Castillo, Thèse de doctorat, Université de Cuyo, Argentine, 2013
- [4] U. K. Ravella, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, 2012
- [5] H. Sellemi, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, 2014
- [6] H. Sellemi, S. Coste, A. Ben Ali, R. Retoux, L.S. Smiri, P. Lacorre, *Synthesis of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ powders with nanodomains using polyol procedure*, Ceramics International 39 (2013) 8853 – 8859
- [7] F. Goutenoire, R. Retoux, E. Suard, P. Lacorre, *Ab Initio determination of the novel perovskite-related structure of $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ from powder diffraction*, Journal of Solid State Chemistry 142 (1999) 228 – 235
- [8] M. Goel, E. Djurado, S. Georges, *Reducibility of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ based ceramics versus porosity*, Solid State Ionics 204-205 (2011) 97 – 103
- [9] B.D. Madsen, W. Kobsiriphat, Y. Wang, L.D. Marks, S. Barnett, *SOFC anode performance enhancement through precipitation of nanoscale catalysts*, ECS Transactions 7 (2007) 1339 – 1348
- [10] G. Corbel, S. Mestiri, P. Lacorre, *Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor*, Solid State Sciences 7 (2005) 1216 – 1224
- [11] J. P. Fournier, J. Fournier, R. Kohlmuller, Bull. Soc. Chim. Fr. (1970) p.4277
- [12] J. Bessieres, Thèse de doctorat, Université de Metz, Metz, 1983
- [13] J. Bessières, A. Bessières, J.J. Heizmann, *Iron oxide reduction kinetics by hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy 5 (1980) 585 – 595
- [14] J. Vega-Castillo, L. Mogni, G. Corbel, P. Lacorre, A. Caneiro, *On the thermodynamic stability of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ oxide ion conductor*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 5890 – 5894
- [15] S. Georges, S.J. Skinner, P. Lacorre, M.C. Steil, *Oxide ion diffusion in optimised LAMOX materials*, Dalton Transactions 19 (2004) 3101 – 3105
- [16] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, *Crystal structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, a new fast oxide-ion conductor*, Chemical Materials 12 (2000) 2575 – 2580
- [17] M. Friedrich, W. Karthe, *EPR investigation of Mo^{5+} in CaMoO_4* , Physica Status Solidi B 97 (1980) 113 – 117

-
- [18] K. Marney, A.H. Francis, G.L. McPherson, P.J. McCarthy, *Photoluminescence of exchange-coupled Mo^{3+} pairs in CsMgCl_3* , Journal of Physics: Condensed Matter 4 (1992) 535 – 544
- [19] S. Bates, G. Zografi, D. Engers, K. Morris, K. Crowley, A. Newman, *Analysis of amorphous and nanocrystalline solids from their X-ray diffraction patterns*, Pharmaceutical Research 23 (2006) 2333 – 2349
- [20] S.J.L. Billinge, T. Dykhne, P. Juhas, E. Bozin, R. Taylor, A.J. Florence, K. Shankland, *Characterisation of amorphous and nanocrystalline molecular materials by total scattering*, CrystEngComm 12 (2010) 1366 – 1368
- [21] P.H. Gaskell, *On the structure of simple inorganic amorphous solids*, Journal of Physics C: Solid State Physics 12 (1979) 4337 – 4368

CHAPITRE 4 :
ELABORATION DE CELLULES A ANODE
ET ELECTROLYTE SUPPORT

Sommaire

1. Introduction	117
2. Synthèse des matériaux.....	117
2.1. Synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par voie citrate	117
2.2. Synthèse de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$	122
2.3 Synthèse des cérites dopées.....	123
3. Compatibilité chimique et mécanique entre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$.....	125
3.1 Introduction	125
3.2 Compatibilité chimique	125
3.2.1 <i>Protocole expérimental</i>	125
3.2.2 <i>Réactivité chimique $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ / $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$</i>	126
3.2.3 <i>Réactivité chimique avec $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$</i>	128
3.2.4 <i>Réactivité chimique avec $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$</i>	131
3.3 Compatibilité mécanique.....	132
3.4 Conclusions sur les compatibilités chimique et mécanique	136
4. Elaboration de cellule à anode support.....	137
4.1 Introduction	137
4.2 Influence du porogène pour l'élaboration d'anodes poreuses	137
4.3 Influence de CGO sur la densification de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	142
4.4 Influence de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sur la densification de CGO	145
4.5 Conclusion.....	149
5. Mise en forme de cellules à électrolyte support.....	149
5.1. Introduction	149
5.2. Protocole expérimental de mise en forme	150
5.3. Tests d'accrochages.....	150
6. Conclusions sur l'élaboration de cellules à anode et électrolyte support.....	154

1. Introduction

Ce chapitre présente l'élaboration de cellules utilisant $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ et la forme réduite amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ respectivement comme matériaux d'électrolyte et d'anode. Le matériau de cathode est le composé $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, (LSCF) sélectionné pour sa bonne stabilité chimique et mécanique en présence du matériau d'électrolyte BIT07 [1]. Par conséquent, les dépôts LSCF seront élaborés de la même manière que ceux décrit dans la thèse de M. Letilly [1].

Deux configurations de cellule ont été envisagées. La première est de type anode support obtenue par coulage en bande. La seconde est de type électrolyte support. La synthèse des matériaux ainsi que la compatibilité chimique et mécanique entre les constituants de la cellule sont également détaillées et discutées dans ce chapitre.

2. Synthèse des matériaux

2.1. Synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par voie citrate

La synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par voie solide est une solution intéressante en raison d'une mise en œuvre facile. Mais à cause des températures de synthèse et des nombreux recuits nécessaires, la surface spécifique faible de $0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ mesurée selon la méthode BET est trop faible pour assurer une surface de réactivité gaz/matériaux suffisante. Le passage de la poudre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ au broyeur planétaire entraîne une augmentation de la surface spécifique mais s'accompagne d'une pollution du matériau (cf. chapitre 2). Une méthode de synthèse par chimie douce permettant d'obtenir directement une poudre très fine est donc bienvenue. La méthode de mise en forme par coulage en bande est relativement gourmande en matière active, l'objectif est donc d'adopter une technique de synthèse simple permettant d'obtenir des quantités importantes de poudre. La synthèse par voie citrate a été choisie et qui avait déjà montré de bons résultats à l'IMMM pendant la thèse de A. Selmi [2] mais aussi dans la littérature [3, 4]. Dans le premier cas, les précurseurs La_2O_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ont été dissous dans une solution d'acide citrique avec un rapport molaire d'acide citrique/cations métallique ($[\text{AC}]/[\text{M}]$) de 6. Après plusieurs étapes comprenant la complexation et le séchage du gel, l'étape finale de calcination à 600°C pendant 4h permet l'obtention du composé pur. Kuang *et al.* [3] ont rapporté avoir utilisé un rapport molaire $[\text{AC}]/[\text{M}]$ de 0.3 et un pH de 1.5 tandis que Marrero-Lopez *et al.* ont utilisé un rapport molaire $[\text{AC}]/[\text{M}]$ de 0.3 et un pH de 4 [4].

Face aux difficultés de reproductibilité des résultats précédents, le protocole de synthèse, basé sur celui de A. Selmi, a été sensiblement modifié (illustré Figure 53) en observant l'influence, notamment, du pH. Les précurseurs, nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, sont dissous séparément dans l'eau distillée. Afin de favoriser la dissolution du molybdate d'ammonium, quelques gouttes d'acide nitrique sont ajoutées. Les deux solutions sont ajoutées, dans les proportions stœchiométriques, à une solution d'acide citrique en imposant un rapport molaire entre l'acide citrique et les cations métalliques, $[\text{AC}]/[\text{La}^{3+} + \text{Mo}^{6+}]$. Le pH de la solution est contrôlé par ajout d'ammoniaque. Le mélange est chauffé sous agitation magnétique dans un bain d'huile à une température de 60°C pendant 1 nuit. Durant cette étape, la complexation des cations métalliques est favorisée en plus de l'évaporation de l'eau, permettant l'obtention d'un gel. Ce dernier est séché pendant 5h à une température de 110°C et finalement un précurseur amorphe est obtenu après pyrolyse à 300°C pendant 3h. Le précurseur obtenu est broyé manuellement dans un mortier en agate et calciné dans un four à moufle à la température de cristallisation déterminée préalablement par mesure ATD/ATG.

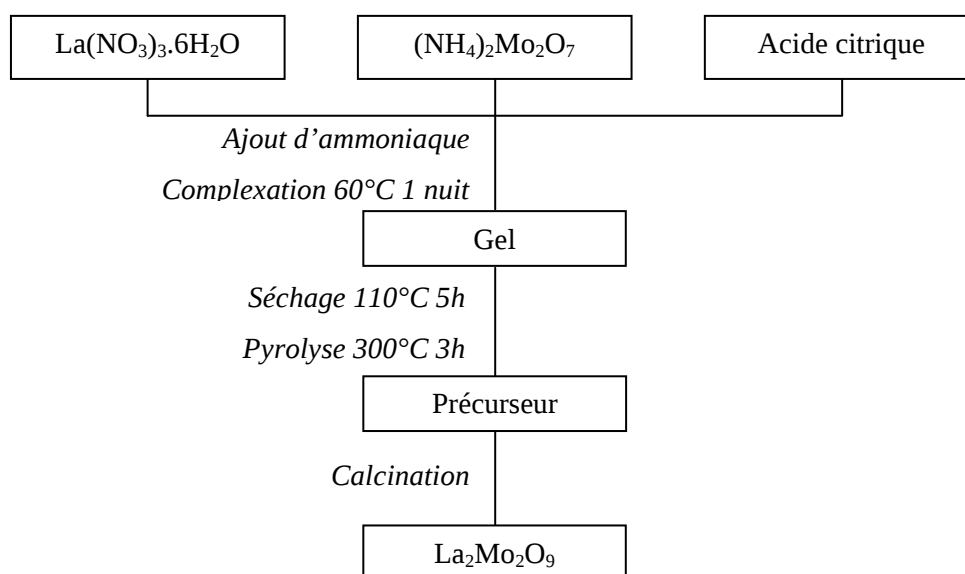


Figure 53: Protocole de synthèse par voie citrate

La quantité d'acide citrique ainsi que le pH de la solution initiale sont deux facteurs déterminants de la synthèse. Le pH de la solution peut favoriser durant la complexation la précipitation d'impuretés tandis que la quantité d'acide citrique détermine le nombre de ligands formé par cation métallique et donc sa stabilité en solution. En effet, l'acide citrique qui possède trois groupements carboxyles (H_3Cit), peut se dissocier pour se retrouver avec deux groupements carboxyles (H_2Cit^-), un seul groupement carboxyle (HCit^{2-}) ou sans groupement carboxyle (Cit^{3-}) en fonction du pH de la solution. L'interaction avec les cations métalliques est favorisée lorsque la dissociation de l'acide citrique tend vers Cit^{3-} [5]. Un pH trop acide entraîne une faible dissociation des groupements

carboxyles. Le Tableau 7 résume les conditions expérimentales et les résultats issus de la caractérisation par diffraction des rayons X.

Tableau 7 : Résumé des conditions expérimentales de synthèse

pH	[AC]/[M]	Caractérisation diffraction X
1	15	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$
1	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$
1	0.3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33} + \text{La}_2\text{MoO}_6$
4	15	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
4	6	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
9	6	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
9	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

La Figure 54 présente les résultats de diffraction X obtenus après calcination à 600°C pendant 5h à partir d'une solution initiale de pH égal à 1 et pour différents ratio [AC]/[M] de 15, 3 et 0.3. L'ensemble des résultats présente le même type d'impureté $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$, à l'exception du ratio de 0.3 qui présente en plus une impureté de La_2MoO_6 . Dans ces conditions de faible pH, la forme non dissociée de l'acide citrique (H_3Cit) ou légèrement dissociée (H_2Cit^-) est majoritaire et favorise très peu la complexation des cations métalliques. Le constat est encore plus significatif avec une très faible concentration en acide citrique.

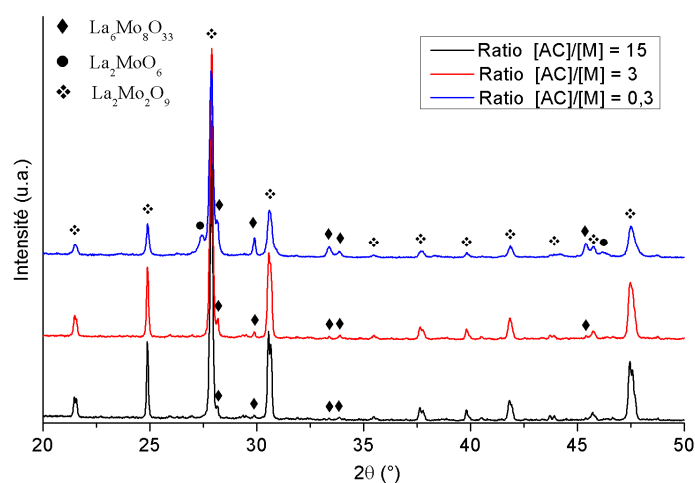


Figure 54: Diagrammes de diffraction X sur poudre obtenus après calcination à 600°C pendant 5h avec un pH initial de la solution égal à 1 et pour différentes concentrations en acide citrique.

La Figure 55 montre les résultats de diffraction X obtenus après calcination à 600°C pendant 5h à partir d'une solution de pH égal à 4 et pour un rapport molaire [AC]/[M] de 6 et 15. Pour ces

deux cas, une très faible impureté de $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ est observée. Avec un pH supérieur, les formes dissociées de l'acide citrique telles que HCit^{2-} favorisent une meilleure complexation des cations métalliques.

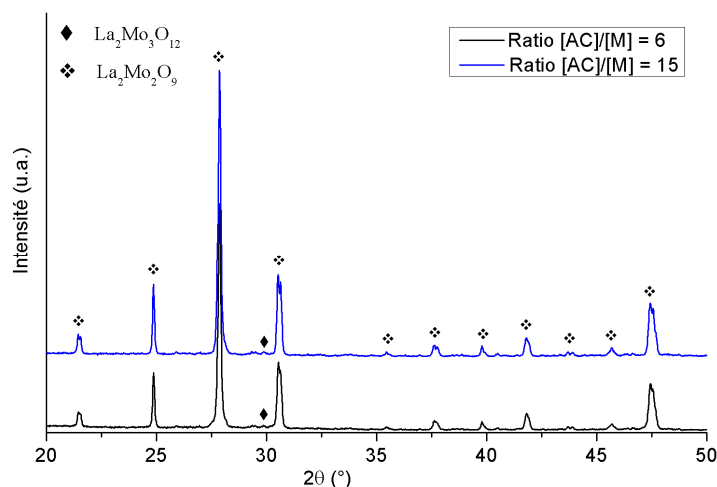


Figure 55 : Diagrammes de diffraction X sur poudre obtenus après calcination à 600°C pendant 5h avec un pH initial de la solution égal à 4 et pour différentes concentrations en acide citrique.

Pour une solution dont le pH initial est fixé à 9 et pour des ratios $[\text{AC}]/[\text{M}]$ de 3 et 6, le composé final obtenu après calcination à 600°C est pur selon l'analyse par diffraction des rayons X (Figure 56). La réflexion à 29° 2θ est caractéristique de la forme monoclinique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Dans ces conditions, le pH de la solution est propice à une dissociation de l'acide citrique favorisant la complexation des cations métalliques. On peut supposer que l'on arrive en limite de stabilité. En effet, un pH encore plus basique de la solution pourrait, au cours de la gélification, influencer sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la précipitation d'impuretés. Les essais à pH 9 ayant conduit à l'obtention d'une phase pure, aucune synthèse à pH supérieur à 9 n'a été testée.

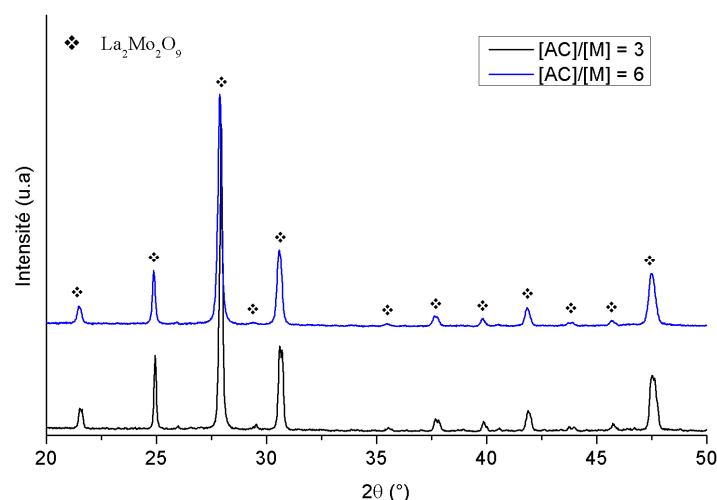


Figure 56 : Diagrammes de diffraction X sur poudres obtenus après calcination à 600°C pendant 5h avec un pH initial de la solution égal à 9 et pour différentes concentrations en acide citrique

Les mesures de surface spécifique par la méthode BET montrent une corrélation avec la concentration en acide citrique. En effet, après calcination à 600°C pendant 5h, pour un ratio [AC]/[M] de 3, la surface spécifique mesurée est de 3.7 m²/g, tandis que pour un ratio de 6, celle-ci est de 7.5 m²/g.

Le gain en surface spécifique obtenu avec le ratio [AC]/[M] de 6 par rapport à un ratio de 3 est négligeable. De plus, un ratio élevé implique l'utilisation d'une grande quantité d'acide citrique qui limite la production de poudre de par le volume occupé. Par conséquent, pour les préparations ultérieures de poudre de La₂Mo₂O₉ par voie citrate, un pH initial de la solution égal à 9 et un rapport [AC]/[M] de 3 seront utilisés. L'image MEB de la Figure 57 présente la microstructure de particules obtenue après calcination à 600°C pendant 5h avec une taille de particules variant entre 100 et 400 nm.

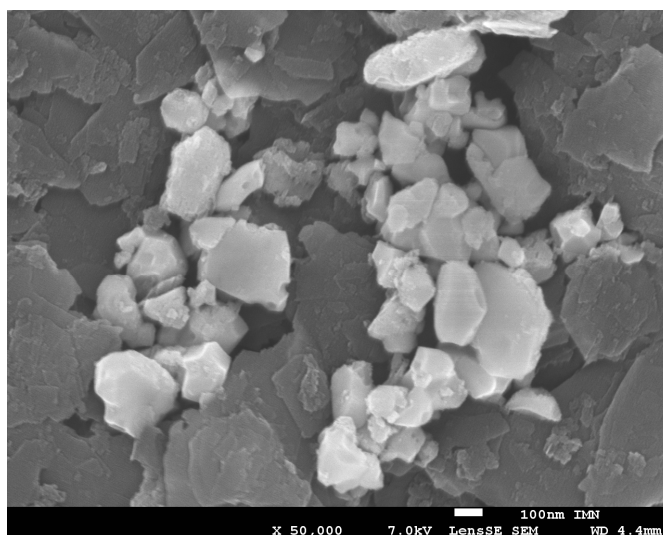


Figure 57 : Image MEB d'une poudre de La₂Mo₂O₉ synthétisée par voie citrate avec un pH initial de la solution égal à 9, un ratio [AC]/[M] de 3 et après calcination à 600°C pendant 5h (le fond noir correspondant au dépôt de carbone).

Pour conclure, l'adaptation de la synthèse par voie citrate a permis d'augmenter la surface spécifique par rapport à une synthèse par voie solide sans introduire d'impureté notable par diffraction des rayons X. Le protocole de synthèse mis en œuvre a permis la préparation de 10g de poudre par expérience.

2.2. Synthèse de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$

La synthèse de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ suit le protocole élaboré durant la thèse de M. Letilly [1]. Celle-ci a été effectuée par voie solide où les produits de départ (carbonate de baryum (BaCO_3), oxyde d'indium (In_2O_3) et oxyde de titane (TiO_2)) sont mélangés en présence d'acétone dans les proportions stœchiométriques. Deux traitements thermiques successifs de 24 heures à 1350°C sont effectués, sous forme de pastille, afin d'obtenir la phase pure. En raison de la taille des grains limitant le frittage et l'obtention de céramiques denses, une étape au broyeur planétaire est effectuée. Celle-ci est réalisée à l'aide de jarres et billes en nitrure de silicium dans de l'éthanol pendant 60 heures à une vitesse de 500 tr/min. Il a été montré qu'un temps de broyage plus long ne conduisait pas à une diminution significative de la taille des grains [1]. Cependant des impuretés à base de silicium sont présentes après broyage et tendent à cristalliser aux joints de grain après recuit à haute température. Néanmoins ces impuretés n'influent pas sur le comportement électrique du matériau [6]. Suite au broyage, les particules sont composées de grains submicrométriques avec 90% en volume des grains présentant une taille inférieure à $14\text{ }\mu\text{m}$. Dans ces conditions, la température de densification du matériau a pu être diminuée de 1350°C à 1300°C en employant une durée de plateau identique. La Figure 58 présente les résultats de diffraction X du composé BIT07 avant et après broyage. L'élargissement de la largeur à mi hauteur des raies de la poudre après broyage rend compte de la réduction de la taille des particules.

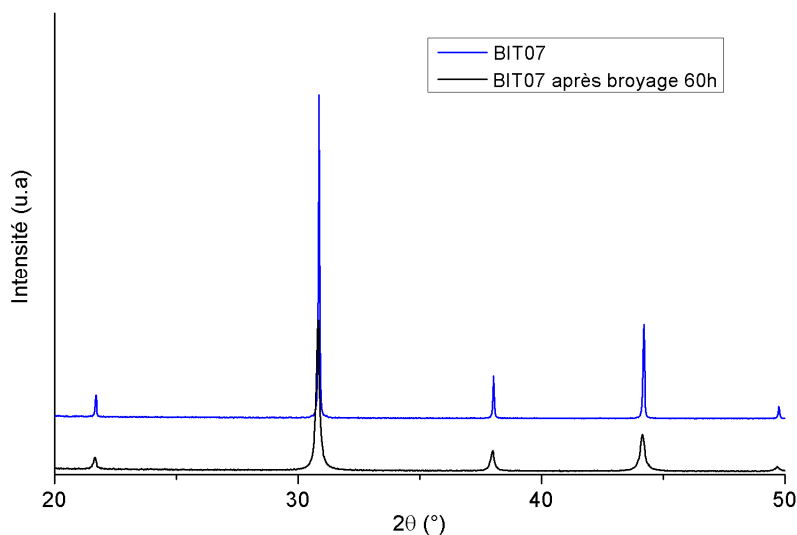
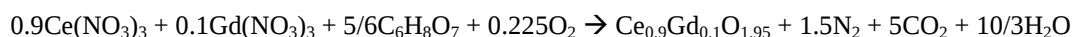


Figure 58 : Diagrammes de diffraction X sur poudre du composé $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ synthétisé par voie solide avant et après 60h au broyeur planétaire à une vitesse de 500tr/min

2.3 Synthèse des cérines dopées

Les composés $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ (LDC pour *lanthanum doped ceria*) et $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO pour *cerium gadolinium oxide*) ont été synthétisés par voie solide pour les tests de compatibilité chimique. L'oxyde de cérium a été mélangé dans les proportions stœchiométriques, en présence d'acétone, avec l'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) pour préparer CGO et avec l'oxyde de lanthane (La_2O_3), préalablement déshydraté à 1000°C , pour préparer LDC. Deux traitements thermiques à 1250°C pendant 12h ont été nécessaires à l'obtention de LDC [7] tandis que CGO a nécessité un recuit à 1400°C pendant 24h [8].

CGO a également été synthétisé par auto-combustion pour la réalisation de couche intermédiaire entre les composants de la cellule. La réaction se produit entre les nitrates $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et l'acide citrique. La quantité de ce dernier, jouant le rôle de combustible, doit être adaptée à la quantité d'oxydants de la réaction (les nitrates). La stœchiométrie de la réaction redox entre l'oxydant et le combustible peut être établie en considérant les valences de chaque espèce (selon le concept de la chimie des propergols) [9]. Selon Purohit *et al.* dans le cas d'une réaction nitrate-citrate, la combustion donne lieu principalement à la production des gaz N_2 , CO_2 et H_2O [10]. Ainsi le carbone et l'hydrogène peuvent être considérés comme éléments réducteurs ayant une valence, respectivement, de +4 et +1, tandis que l'azote a une valence de 0. L'oxygène étant considéré comme élément oxydant, sa valence est attribuée à -2. Sous forme de nitrates, le cérium et le gadolinium possèdent une valence de +3. Ainsi la valence des composés oxydants, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, est de -15 tandis que la valence du composé réducteur, l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, est de +18. En considérant la stœchiométrie du composé final recherché, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, le rapport molaire citrate/nitrate satisfaisant la réaction redox doit être de 15/18, soit 5/6 :



L'acide citrique et les précurseurs de cérium et gadolinium sont dissous dans l'eau distillée dans les proportions données précédemment et chauffés à 300°C jusqu'à la combustion complète. Un dernier traitement thermique au four à moufle est effectué à 800°C pendant 1h afin de finaliser l'homogénéisation de la synthèse et de supprimer les composés organiques résiduels. A l'issue de la synthèse, les particules présentent une distribution de taille de l'ordre de 50 nm en moyenne (Figure 59) avec une surface spécifique moyenne selon la méthode BET de $16.3 \text{ m}^2/\text{g}$.

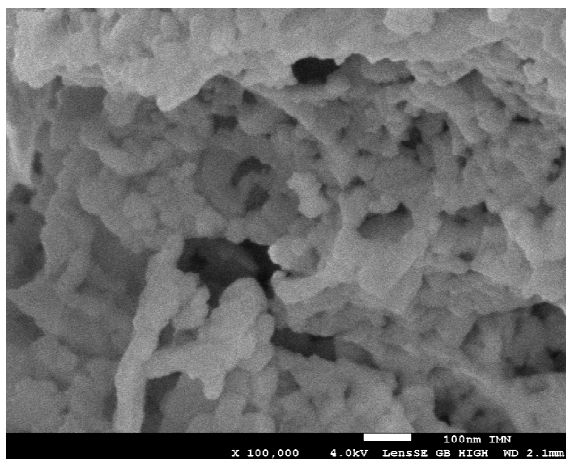


Figure 59 : Image MEB du composé $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ synthétisé par auto-combustion après calcination à 800°C pendant 1h

Les résultats de diffraction X des poudres de cérites substituées à l'issue des synthèses sont présentés en Figure 60 ci-dessous. Le diffractogramme de l'oxyde de cérium est également représenté. Un décalage des pics est observé vers les bas angles 2θ , notamment pour le LDC par rapport au CeO_2 . Ceci est lié au fait que le rayon ionique du cation La^{3+} est plus important que celui du Ce^{4+} ce qui entraîne une augmentation du volume de maille [11]. Le paramètre de maille de LDC (F m⁻³ m) obtenu par affinement structural est de $5.545\text{\AA}$ ($\chi^2=2.24$) contre $5.588\text{\AA}$ dans la littérature [12]. En revanche, le décalage entre CeO_2 et CGO est moins prononcé à cause de la faible différence des rayons ioniques de Gd^{3+} et Ce^{4+} et de la faible concentration en substituant. De la même manière, le paramètre de maille de CGO (F m⁻³ m) obtenu par affinement structural est de $5.422\text{\AA}$ ($\chi^2=2.26$) contre $5.418\text{\AA}$ dans la littérature [13].

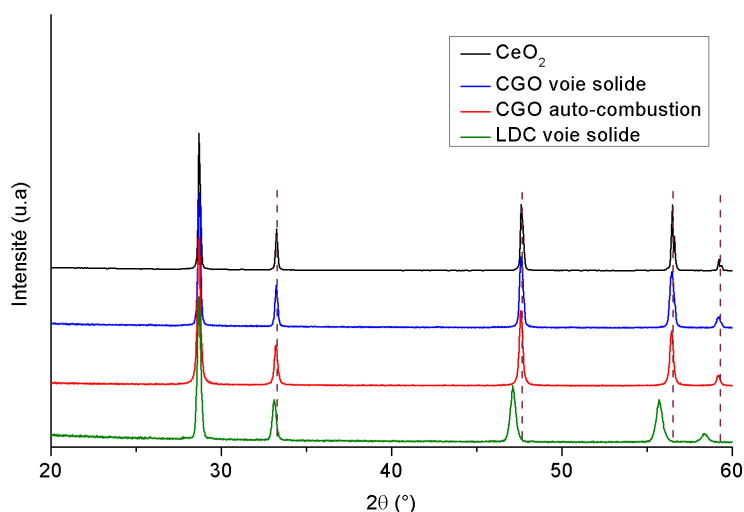


Figure 60 : Comparaison des diagrammes de diffraction X sur poudre du composé $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ synthétisé par voie solide et auto-combustion, du composé $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ synthétisé par voie solide et d'une poudre commerciale CeO_2

3. Compatibilité chimique et mécanique entre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$

3.1 Introduction

L'étude bibliographique du chapitre 1 a montré que le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente une certaine réactivité, liée notamment à la diffusion du molybdène, avec les éléments alcalino-terreux pour former des phases de type scheelite AMoO_4 [14]. D'autres matériaux d'anode tels que $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-8}$ présentent le même phénomène de diffusion du molybdène [15]. Pour équilibrer la formation de scheelite, une seconde phase La_2MoO_6 tend également à se former. La présence de ces phases conduit à la dégradation de la conduction électrique à l'interface. Ainsi, le baryum présent dans $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ est susceptible de se diffuser afin de réagir avec $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Une étude de réactivité entre ces deux composés a donc été entreprise en température. Les problèmes de compatibilité chimique éventuels peuvent être limités ou évités par l'utilisation d'une couche intermédiaire à l'interface entre les deux matériaux. Il a été montré dans la thèse de M. Letilly que les cérites dopées telles que $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ et $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ ne réagissent pas avec BIT07 jusqu'à 1300°C [1].

En ce qui concerne le comportement mécanique des matériaux, les coefficients d'expansion thermiques (TEC pour *thermal expansion coefficient*) de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ et de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sont connus. En revanche celui de la forme réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ n'a pas encore été déterminé. Cependant les échantillons céramiques denses de cette phase sont généralement fissurés ou ne tiennent pas mécaniquement [16]. Cela rend difficile la mesure du TEC. Néanmoins, une interprétation du comportement mécanique basée sur la mesure dilatométrique et par confrontation avec la littérature sera quand même exposée.

3.2 Compatibilité chimique

3.2.1 Protocole expérimental

L'ensemble des tests de compatibilité chimique a été effectué sur poudres afin d'augmenter la surface de contact entre les matériaux. Un mélange équimassique de poudres a été réalisé par broyage manuel en présence d'acétone. Les tests ont consisté à faire un recuit sous air à différentes températures du mélange de poudre pendant 72 heures suivi par une analyse par diffraction des rayons X. Dans un premier temps les températures d'étude sont au voisinage de la température de fonctionnement de la pile. Etant données les températures de recuit nécessaires à la mise en forme de cellules, une analyse à plus hautes températures, supérieures à 1000°C, a également été effectuée.

3.2.2 Réactivité chimique $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ / $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$

Les tests de réactivité entre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ ont été effectués à 800°C et 1000°C pendant 72h. Ceux-ci sont représentés respectivement sur les Figure 61 et 62 avec en référence le mélange équimassique avant réaction des composés initiaux. Dès 800°C, une très forte réactivité est observée avec pour conséquence la présence de nouvelles phases. Comme attendu, les phases BaMoO_4 et La_2MoO_6 apparaissent. D'autre part, l'appauvrissement en baryum dans $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ conduit à l'apparition de la phase In_2TiO_5 . Cette dernière, riche en indium, suggère ainsi la présence d'une phase en sur-stœchiométrie en titane ou d'un enrichissement de BIT07 en titane afin de respecter les conditions de composition initiale. Les réflexions de faible intensité visibles dans l'insert de la Figure 61 laissent supposer la présence d'une autre phase. Le recuit à 1000°C présente en effet la formation, dans le même intervalle angulaire, de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (figure 62). En raison d'un nombre important de phases et de chevauchements de réflexions, une quantification des phases présentes par affinement Rietveld n'a pas été entreprise. Cependant, l'observation des pics de diffraction entre le diagramme enregistré à 1000°C et celui effectué à 800°C montre une diminution en intensité des pics de La_2MoO_6 et une augmentation de ceux de BaMoO_4 . Ainsi, BaMoO_4 se forme préférentiellement par rapport à La_2MoO_6 lorsque la température augmente. En parallèle à ce phénomène, d'autres phases apparaissent telles que $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, In_2TiO_5 et BaTiO_3 . Certaines réflexions à 24° et 30° de 2 θ n'ont pas pu être identifiées ce qui implique la présence d'une ou plusieurs phases supplémentaires. Il est important de noter que, dès 800°C, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ disparaît. Ces tests montrent donc la réactivité totale de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ avec décomposition des phases, nécessitant l'utilisation d'une couche barrière interfaciale, telle qu'une céline substituée afin de limiter la diffusion des cations métalliques et notamment du molybdène. On trouve de nombreux exemples dans la littérature de l'utilisation de couches barrières. Lu et Zhu ont utilisé comme couche intermédiaire, entre l'électrolyte LSGM et le $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$, l'oxyde de cérium substitué au lanthane $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ à cause d'un problème de réactivité similaire [17]. Le matériau CGO, largement utilisé comme couche bloquante aux cations, n'a pas été utilisé du fait de la réactivité chimique que peut présenter l'électrolyte LSGM avec CGO [18]. La nature de la couche intermédiaire est discutée dans le paragraphe suivant.

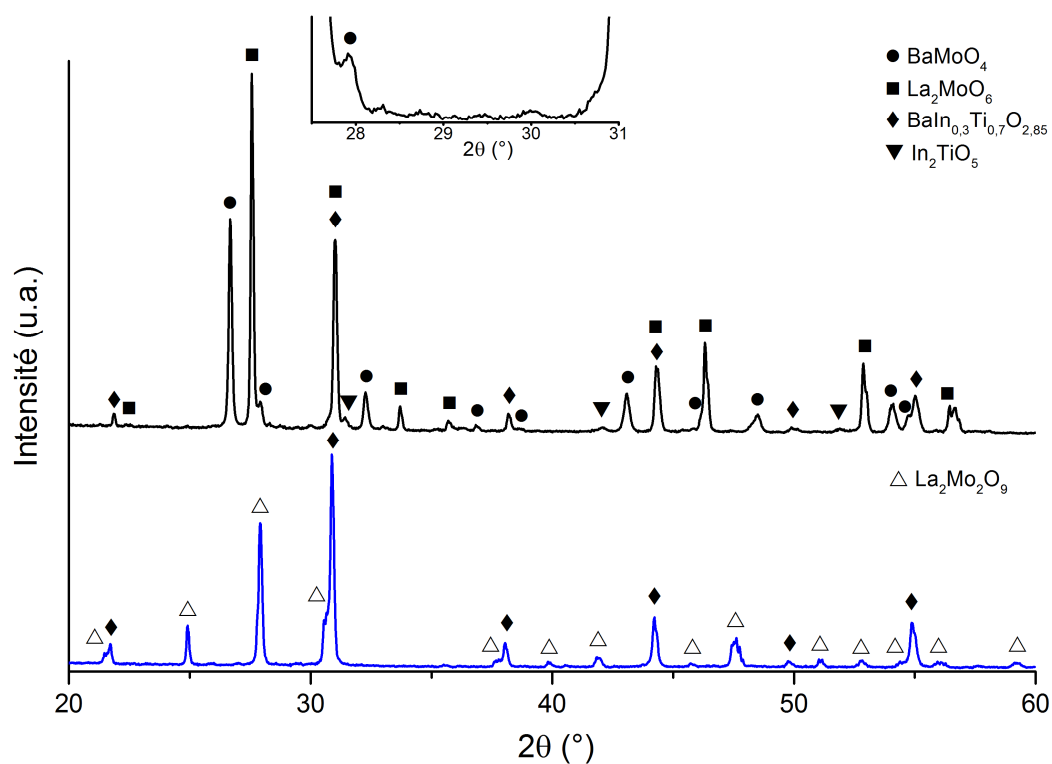


Figure 61 : Diagrammes de diffraction X sur poudre avant (bas) et après (haut) réactivité à 800°C pendant 72h entre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$

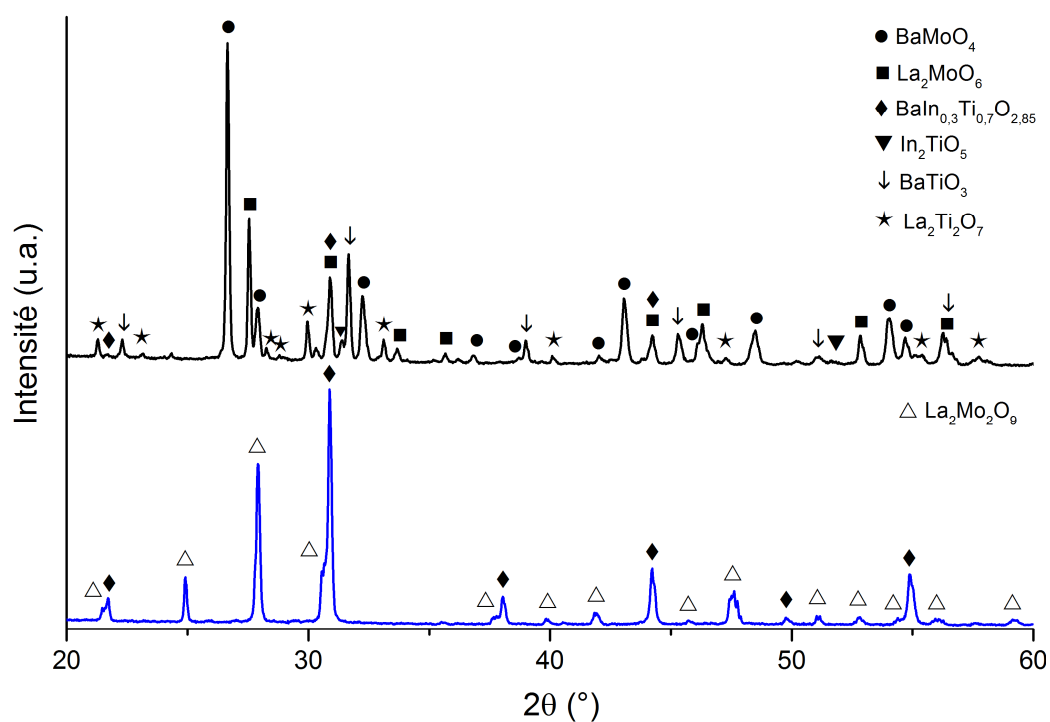


Figure 62 : Diagrammes de diffraction X sur poudre avant (bas) et après (haut) réactivité à 1000°C pendant 72h entre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$

3.2.3 Réactivité chimique avec $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$

L'étude présentée ici montre les tests de compatibilité chimique entre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$. En suivant le protocole décrit précédemment, chaque mélange $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 / \text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ a été recuit à 800°C, 900°C et 1000°C. Les résultats de diffraction X sont représentés sur la Figure 63. A 800°C, l'analyse DRX ne montre pas de phase autre que les phases initiales. Ce n'est pas le cas à 900°C et 1000°C. En effet, à partir du diagramme obtenu après réactivité à 1000°C, il a été possible d'identifier les phases suivantes La_2MoO_6 , $\text{La}_3\text{Mo}_2\text{O}_{10}$ et $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ pour $x < 0.4$. Les paramètres de mailles affinées des composés initiaux et recuits sont présentés dans le Tableau 8. Ceux de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ont été affinés dans le groupe d'espace $P 2_1$ en négligeant les pics de sur-structure ($2a \times 3a \times 4a$). Aucune évolution des paramètres de mailles de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ n'est observée jusqu'à 800°C. A 1000°C, une augmentation du volume de maille de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est observée. Celle-ci pourrait être attribuable à la substitution du lanthane trivalent ($r_i = 1.032 \text{ \AA}$) par du cérium trivalent ($r_i = 1.143 \text{ \AA}$) [11] sans modification de la structure monoclinique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [19]. D'autre part, le paramètre de maille de « $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ » est inférieur à celui de $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ mais est supérieur à celui de l'oxyde de cérium ($a = 5.410 \text{ \AA}$) suggérant un appauvrissement en lanthane de $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ qui réagit avec le molybdène menant à la formation de La_2MoO_6 . Un comportement analogue a été rapporté par Corbel *et al.* lors de l'étude de la compatibilité chimique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ conduisant à la formation de La_2MoO_6 , dont la proportion molaire augmente avec la température de recuit alors que celle de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ diminue [20]. L'appauvrissement en molybdène de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ contribue également à la formation d'une phase riche en lanthane $\text{La}_3\text{Mo}_2\text{O}_{10}$. Bien qu'aucune réactivité ne se produise aux températures de fonctionnement des cellules, l'utilisation de ce composé n'est pas envisageable au regard des températures nécessaires pour la mise en forme ($> 1000^\circ\text{C}$).

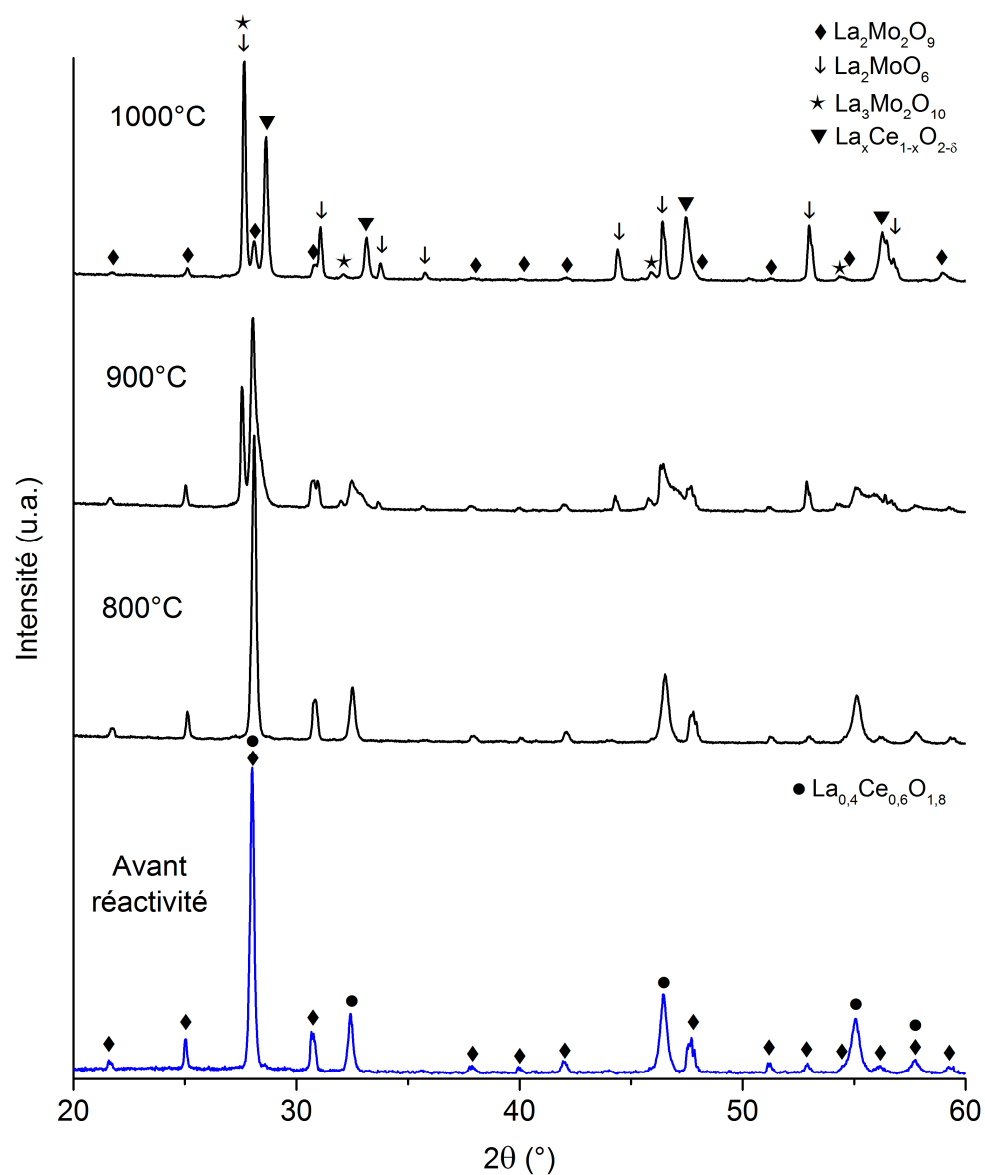


Figure 63 : Diagrammes de diffraction X sur poudre avant et après test de réactivité entre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ à 800°C, 900°C et 1000°C pendant 72h.

Tableau 8 : Paramètres de maille de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\chi^2 = 3.32$) et $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ ($\chi^2 = 2.24$) avant test de réactivité et après recuit de 72h à 800°C ($\chi^2 = 3.04$) et 1000°C ($\chi^2 = 3.37$)

		Avant test de réactivité	Après test à 800°C	Après test à 1000°C
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (P 2₁)	a (Å)	7.1467(2)	7.138(1)	7.3043(2)
	b (Å)	7.1554(2)	7.1526(5)	7.1513(2)
	c (Å)	7.1602(2)	7.1635(7)	7.1691(3)
	β (°)	89.524(1)	89.643(8)	89.400(4)
	V (Å³)	366.65(2)	365.71(7)	374.458(19)
$\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ (F m -3 m)	a (Å)	5.5454(2)	5.544(14)	
	V (Å³)	170.528(10)	170.39(9)	
$\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (F m -3 m)	a (Å)			5.4432(1)
	V (Å³)			161.273(5)
La_2MoO_6 (I -4 2 m)	a (Å)			4.1001(1)
	c (Å)			16.0381(5)
	V (Å³)			269.692(11)
$\text{La}_3\text{Mo}_2\text{O}_{10}$ (F m -3 m)	a (Å)			5.6348(2)
	V (Å³)			178.908(12)

Tableau 9 : Paramètres de maille de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ ($\chi^2=2.04$) et $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ ($\chi^2 = 2.24$) avant test de réactivité et après recuit de 72h à 1000°C ($\chi^2 = 3.48$)

		Avant test de réactivité	Après test à 1000°C
$\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (P m -3 m)	a (Å)	4.0988(1)	4.0997(1)
	V (Å³)	68.860(2)	68.908(3)
$\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ (F m -3 m)	a (Å)	5.5454(2)	5.5465(2)
	V (Å³)	170.528(10)	170.626(8)

Concernant la réactivité entre LDC et BIT07, le recuit des deux phases a été fait à 1000°C et aucune impureté n'a été détectée par diffraction des rayons X. La littérature concernant le composé parent $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ rapporte la substitution possible de l'indium par du cérium [21] ou encore du baryum

par du lanthane [22]. En revanche, l'affinement du profil de diffraction ne montre aucune évolution des paramètres de mailles jusqu'à la température de 1000°C prouvant qu'aucune diffusion cationique n'a eu lieu (Tableau 9).

3.2.4 Réactivité chimique avec $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$

L'oxyde de cérium substitué au gadolinium, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO), est largement utilisé comme couche bloquante cationique. Corbel *et al.* n'ont pas constaté de réactivité entre $La_2Mo_2O_9$ et CGO jusqu'à 1000°C [14]. CGO a également été utilisé dans la thèse de Julien Jacquens comme couche intermédiaire entre les matériaux de cathode et d'électrolyte W- $La_2Mo_2O_9$ [23]. Cependant les températures envisagées pour la mise en forme des cellules dans ce travail, environ 1300°C, nécessitent de tester la compatibilité de ces matériaux à plus hautes températures. Ainsi les recuits à partir de mélanges équimassique ont été faits à des températures de 1000°C et 1300°C. L'analyse par diffraction des rayons X ne montre pas la présence de nouvelles phases. En revanche, à l'instar du système $La_2Mo_2O_9/La_{0.4}Ce_{0.6}O_{1.8}$ étudié précédemment, la substitution de La^{3+} par Gd^{3+} ou Ce^{3+} est envisageable dans $La_2Mo_2O_9$ [19, 24]. De même, la substitution du cérium par le lanthane dans le CGO est également possible même si cela n'a pas été observé par Corbel *et al.* jusqu'à des températures de 1000°C [14]. Les affinements des paramètres de maille sont résumés dans le Tableau 10 et ne montrent pas d'évolution entre les différentes températures. Ces résultats confirment qu'aucune substitution partielle due à la diffusion cationique ne s'est produite.

Tableau 10 : Paramètres de maille affinés de $La_2Mo_2O_9$ ($\chi^2=3.32$) et $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ($\chi^2=2.26$) avant réactivité, et après recuit de 72h à 1000°C ($\chi^2=2.02$) et 1300°C ($\chi^2=4.06$).

		Avant test de réactivité	Après test à 1000°C	Après test à 1300°C
$La_2Mo_2O_9$ (P 2₁)	a (Å)	7.1467(2)	7.1550(5)	7.1529(5)
	b (Å)	7.1545(2)	7.1544(3)	7.1590(3)
	c (Å)	7.1602(2)	7.1738(6)	7.1805(3)
	β (°)	89.524(1)	89.468(4)	89.565(4)
	V (Å³)	366.65(2)	367.21(4)	367.69(3)
$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (F m -3 m)	a (Å)	5.4222(1)	5.4222(1)	5.4294(2)
	V (Å³)	159.411(5)	159.411(5)	160.05(1)

La compatibilité chimique entre CGO et BIT07 étudiée antérieurement a montré qu'il n'y avait pas de réactivité notable jusqu'à 1300°C [1, 25]. Pourtant, il est possible qu'une partie des cations In^{3+} soit substituée par Ce^{3+} dans $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ [21]. De la même manière, le titane pourrait substituer une partie des atomes de cérium dans la cérine [26]. Une étude complémentaire a été effectuée en affinant les paramètres de maille des phases obtenues à l'issue des tests de réactivité à 1000°C et 1300°C. Les résultats présentés dans le Tableau 11 ne montrent pas de modification des paramètres de maille même après un recuit à 1300°C.

Tableau 11 : Paramètres de mailles affinées de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ ($\chi^2=2.04$) et $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ($\chi^2=2.26$) avant réactivité, et après recuit de 72h à 1000°C ($\chi^2=2.70$) et 1300°C ($\chi^2=3.22$).

		Avant test de réactivité	Après test à 1000°C	Après test à 1300°C
$\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (P m -3 m)	a (Å)	4.0988(1)	4.0994(1)	4.0913(1)
	V (Å³)	68.860(1)	68.889(2)	68.483(4)
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (F m -3 m)	a (Å)	5.4217(11)	5.4212(1)	5.4129(1)
	V (Å³)	159.411(5)	159.324(4)	158.594(7)

L'ensemble des tests de compatibilité a montré que $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ réagissaient entre eux et que la couche barrière CGO permettait d'éviter la diffusion cationique entre les deux matériaux dans la gamme de températures nécessaires à la mise en forme et au fonctionnement de la cellule.

3.3 Compatibilité mécanique

Le comportement mécanique de l'ensemble de la pile est régi entre autre par l'expansion thermique de chaque matériau qui la constitue. Une différence d'expansion thermique trop importante entre deux matériaux peut entraîner des problèmes d'accrochage pendant la mise en forme ainsi que l'apparition de fissures et un délaminage en cours de fonctionnement [27]. Le coefficient d'expansion thermique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ n'étant pas connu, une étude par dilatation thermique a été réalisée. A cause de l'état amorphe de la phase, l'évaluation de son expansion thermique ne peut se mesurer que par dilatométrie. La densification de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ est contraignante. En effet la réduction de pastilles denses de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ou faiblement densifié à 70% conduit généralement à des échantillons fissurés non mesurables par dilatométrie [16]. D'autre part, le recuit sous 10% H_2/Ar au dessus de 900°C favorise la cristallisation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ en une ou plusieurs nouvelles phases [28].

La Figure 64 montre l'évolution du retrait linéaire d'une pastille de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.65}$, issue de la réduction en TG à 700°C sous 10% H_2/Ar d'une poudre de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenue par voie solide afin d'évaluer sa frittabilité à basse température. La mesure a été effectuée sous 10% H_2/Ar avec un faible débit de 20 mL/min afin de limiter le processus de réduction. La montée et la descente en températures ont été effectuées à 10°C/min jusqu'à 850°C avec un palier de 12h. A la fin du traitement thermique le retrait linéaire est de seulement 2.5% et l'analyse par diffraction X de l'échantillon montre l'apparition de molybdène métallique. Le frittage de la forme amorphe réduite est limité à cause de la cristallisation/décomposition et réduction supplémentaire de l'amorphe. L'obtention de céramiques denses et réduites ne semble pas être possible par l'utilisation d'une méthode conventionnelle de frittage.

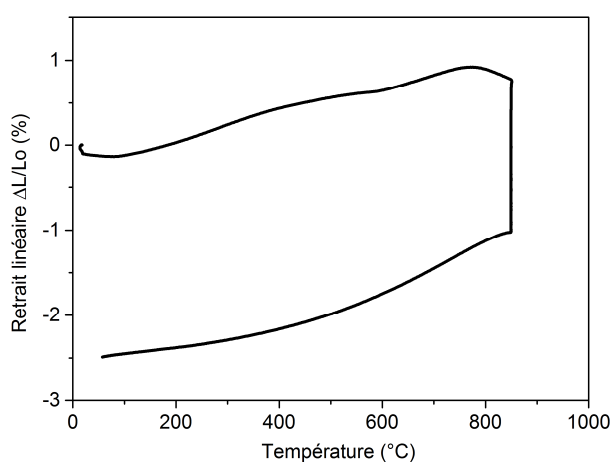


Figure 64 : Retrait linéaire d'une pastille $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.65}$ en fonction de la température sous gaz réducteur de 10% H_2/Ar

Afin d'évaluer l'expansion thermique du matériau et d'observer si il existe une variation du comportement selon la stœchiométrie en oxygène, des mesures dilatométriques sur des échantillons poreux ont tout de même été entreprises. La poudre de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenue par voie solide a été préalablement réduite par TG à 700°C sous un flux de 80 mL/min de 10% H_2/Ar , pendant une durée de 18h et 42h, afin d'obtenir deux compositions de la forme amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.60}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.45}$, respectivement. Les poudres ont été, par la suite, compactées par pressage uniaxiale sous une pression de 5000 bars. La microstructure des échantillons préparés est poreuse (Figure 65). La densité de la phase amorphe réduite mesurée par pycnométrie selon J. Vega-Castillo sur la composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.64}$ est de 5.976 g.cm⁻³ [29]. Dans l'hypothèse où la densité ne diffère peu en fonction de la composition de l'amorphe, la compacité relative des pastilles serait d'environ 60%. Les mesures de dilatométrie ont été réalisées sous un flux faible de 20 ml/min de 10% H_2/Ar avec une montée en température de 5°C/min.

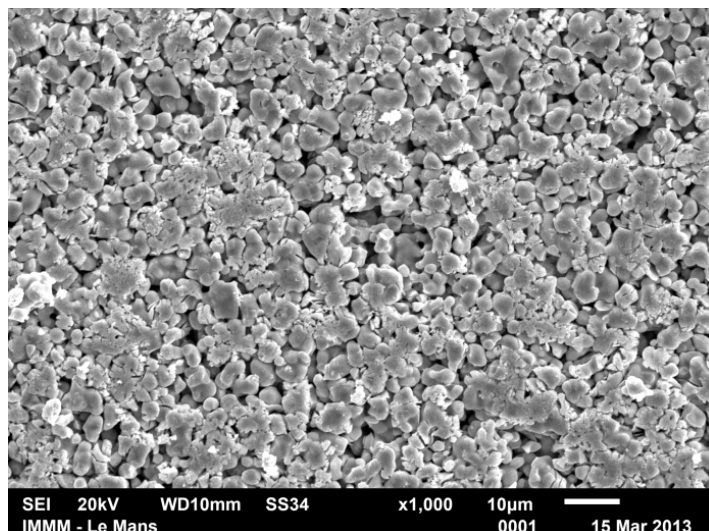


Figure 65 : Image MEB d'un compact de poudre du composé amorphe réduit $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ obtenue par pressage uniaxiale sous une pression de 5000 bars.

La Figure 66 présente la dilatation thermique des deux compositions $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.60}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.45}$ en fonction de la température sous un flux d'hydrogène dilué. Le comportement en température des deux phases est similaire avec cependant un décalage en température. Une évolution linéaire est observée de la température ambiante jusqu'à 500°C correspondant à l'expansion thermique des matériaux puis un plateau d'une centaine de degrés est observé. Enfin vers 600°C , une faible dilatation est observée suivie d'un retrait à partir de 750°C correspondant au frittage des matériaux. Pour des températures supérieures à 500°C , le comportement peut être lié à la réduction des matériaux. A partir de la mesure de retrait, les expansions thermiques calculées pour des températures inférieures à 500°C sont respectivement pour $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.60}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.45}$ de $19.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $22.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La dilatation thermique semble augmenter lorsque la stœchiométrie en oxygène diminue. Les différentes valences que peut prendre le molybdène au sein de la phase amorphe peuvent expliquer cette variation. Au cours du chapitre 3, il a été observé par caractérisation RPE que les valences du molybdène étaient différentes selon la composition de la phase amorphe et donc le molybdène possède un environnement différent. D'autre part, l'approximation de départ selon laquelle la densité de l'amorphe est peu différente selon sa composition en oxygène est susceptible d'être fautive. Ainsi peut résider une différence de compacité des échantillons et donc une différence d'expansion thermique.

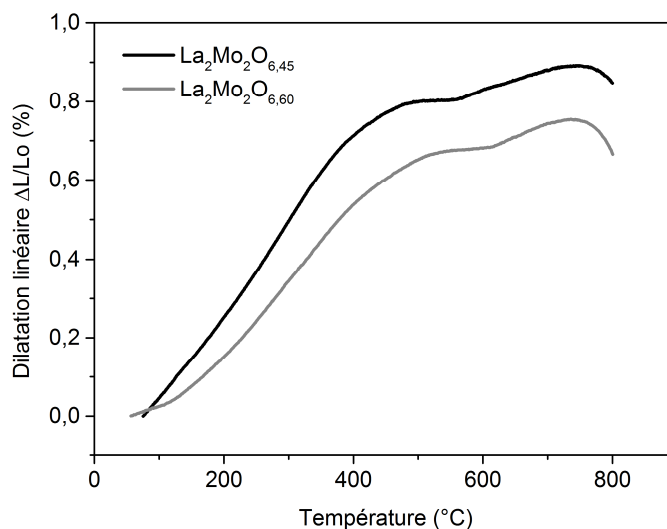


Figure 66 : Dilatation thermique sous 10% H_2/Ar de deux pastilles poreuses de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6,45}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6,60}$.

Cependant, ces mesures ont été effectuées sur des échantillons poreux, elles ne sont pas représentatives de leurs propriétés intrinsèques et ne peuvent donc pas être assimilées aux coefficients d'expansion thermique. Il est commun de penser que la porosité au sein d'un matériau influence son expansion en compensant la dilatation au sein de ses pores. Par conséquent, une expansion thermique intrinsèque plus élevée du matériau peut être attendue. Le tableau 12 résume les coefficients d'expansion thermique de chaque matériau étudié dans cette thèse. Les matériaux BIT07 et CGO ont des coefficients d'expansion thermique relativement proches aux alentours de $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ alors que ceux de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, des phases amorphes réduites et LSCF sont supérieurs à $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La dilatation thermique n'est pas le seul paramètre qui peut influencer la tenue mécanique, la microstructure des matériaux (porosité ainsi que la taille des grains) est également à prendre en considération.

Tableau 12 : (a) Expansion thermique mesurée des formes amorphes réduites $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6,60}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6,45}$; (b) Coefficient d'expansion thermique des matériaux étudiés

(a)				
	Gamme de température	Expansion thermique mesurée		
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6,60}$	25°C – 500°C	$19.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6,45}$	25°C – 450°C	$22.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		

(b)				
	Gamme de température	Coefficient d'expansion thermique	Méthode	Référence
$\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	25°C – 580°C	$15.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Diffraction	[14]
$\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	580°C – 1000°C	$20.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		
$\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{2,85}$	25°C – 1000°C	$12.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Diffraction	[30]
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	25°C – 800°C	$11.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Diffraction	[14]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	30°C – 400°C	$15.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Diffraction	[30]
	500°C – 1000°C	$23.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		

3.4 Conclusions sur les compatibilités chimique et mécanique

$\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{2,85}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réagissent dès 800°C pour former plusieurs phases non conductrices telles que BaMoO_4 . Pour éviter la diffusion cationique entre les deux matériaux, l'utilisation d'une couche barrière est nécessaire et différentes solutions dérivées de la cérine ont été étudiées. Le composé LDC ($\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_{1,8}$) n'a pas été retenu à cause de sa réactivité avec $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dès 900°C. Par contre CGO de formulation $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ a montré une bonne compatibilité chimique avec $\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{2,85}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sur tout le domaine thermique de travail et a donc été retenu.

Le comportement thermomécanique des formes réduites amorphes a également été étudié. Face à la difficulté d'obtenir des céramiques denses, la caractérisation a été effectuée sur des échantillons poreux dont l'influence de la stœchiométrie en oxygène a été constatée. L'écart de TEC entre les différents composés de ce travail a été observé et devra être pris en compte pour l'élaboration des cellules complètes.

4. Elaboration de cellule à anode support

4.1 Introduction

La chute ohmique à travers une cellule SOFC peut être limitée en diminuant notamment l'épaisseur de l'électrolyte. C'est la raison pour laquelle l'élaboration de pile à anode support suscite un intérêt important. En revanche la mise en forme de cette géométrie pose de nombreuses contraintes technologiques et pour cette raison, de nombreux constructeurs de systèmes SOFC proposent encore des cœurs de pile à l'électrolyte support avec une température de fonctionnement élevée. En effet, l'élaboration de cellules à anode support nécessite de co-fritter le matériau d'anode avec celui de l'électrolyte afin d'obtenir la coexistence d'un électrolyte dense et d'une anode poreuse. Dans le cas le plus commun d'une anode constituée d'un cermet Ni/matériau d'électrolyte, les propriétés du cermet sont relativement proches de celles du matériau d'électrolyte, malgré la présence de nickel qui a pour effet de diminuer la température de frittage. L'utilisation d'un matériau d'anode MIEC peut être problématique car les températures de frittage de ce type de matériau sont généralement inférieures à celles des matériaux d'électrolyte. Dans le cas présent, la température de frittage requise pour le BIT07 est de 1300°C [1] et celle de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est d'environ 1000°C pour des échantillons synthétisés par voie solide, avec donc de plus gros grains, selon Georges *et al.* [31]. De plus l'étape de réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ implique une perte de masse et donc une variation de volume important qui peut provoquer l'apparition de fissures. Il est donc nécessaire que la céramique à base de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ soit poreuse afin d'éviter ces phénomènes. Cette partie se concentre sur l'élaboration d'anodes supports par coulage en bande, et plus spécifiquement sur les difficultés et limitations qu'engendre la mise en forme d'une telle architecture.

4.2 Influence du porogène pour l'élaboration d'anodes poreuses

L'ajout d'un porogène dans la formulation de la barbotine permet de créer de la porosité au sein du matériau d'anode pendant l'étape de cofrittage. La porosité est créée par la décomposition du porogène en gaz sous l'effet de la chaleur. Les porogènes sont des composés organiques qui ne doivent pas interagir chimiquement avec le matériau d'anode. Parmi le vaste choix de porogènes, le noir de carbone semble être le plus efficace pour obtenir une distribution de la porosité homogène notamment grâce à sa valeur élevée de surface spécifique [32]. Ainsi, du noir de carbone de type Super P a été ajouté à la poudre de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pour former une anode poreuse. Celui-ci se présente sous la forme d'agglomérats composés de particules dont la taille est inférieure à 10nm et dont la

surface spécifique mesurée par la méthode BET est de $85.5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les mesures par TG montrent une décomposition vers 450°C .

Dans un premier temps, 5% massique de noir de carbone a été ajouté à la quantité totale de matériau pour la formulation de la barbotine (Tableau 13). Les solvants utilisés sont l'éthanol (EtOH) et le méthyle éthyle cétone (MEK) en respectant un rapport massique EtOH/MEK égal à 0.92 afin d'être dans les conditions azéotropes. Les plastifiants utilisés sont le polyéthylène glycol (PEG) et le dibutyl phthalate (DBP) tandis que les liants sont deux polyvinyle de butyral (PVB) qui se différencient par leur poids moléculaire. Le protocole expérimental est détaillé dans le chapitre deux.

Tableau 13 : Formulation de la barbotine et bande crue avec un ajout de 5% massique de noir de carbone

	Produits	%massique barbotine	%massique barbotine	%massique bande crue
Matériaux	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	40.7	38.8	70.4
	Noir de carbone		1.9	3.5
Solvants	Ethanol	45.1	22.3	
	MEK		22.8	
Dispersant	Acide Oléique	1.1	1.1	2.1
Plastifiants	PEG	8.3	4.9	9.2
	DBP		3.4	6.3
Liants	PVB 90	4.6	2.3	4.2
	PVB 98		2.3	4.2

Après coulage, la bande obtenue a été caractérisée par dilatométrie et thermogravimétrie (Figure 67) avec une vitesse de montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Le premier retrait observé aux alentours de 250°C correspond à la décomposition des composés organiques (liants, plastifiants, dispersant) confirmée par la mesure de la perte de masse de 27%. La seconde perte de masse de 3.6% débutant à partir de 400°C coïncide avec la température de décomposition du noir de carbone et la quantité massique présente dans la bande crue. En revanche, la perte de masse ne semble pas se répercuter sur la mesure dilatométrique suggérant la création d'un réseau poreux. Le retrait important s'effectuant ensuite correspond au processus de frittage de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Selon la dérivée, celui-ci débute vers 600°C et est optimal pour une gamme de température variant de 720 à 840°C .

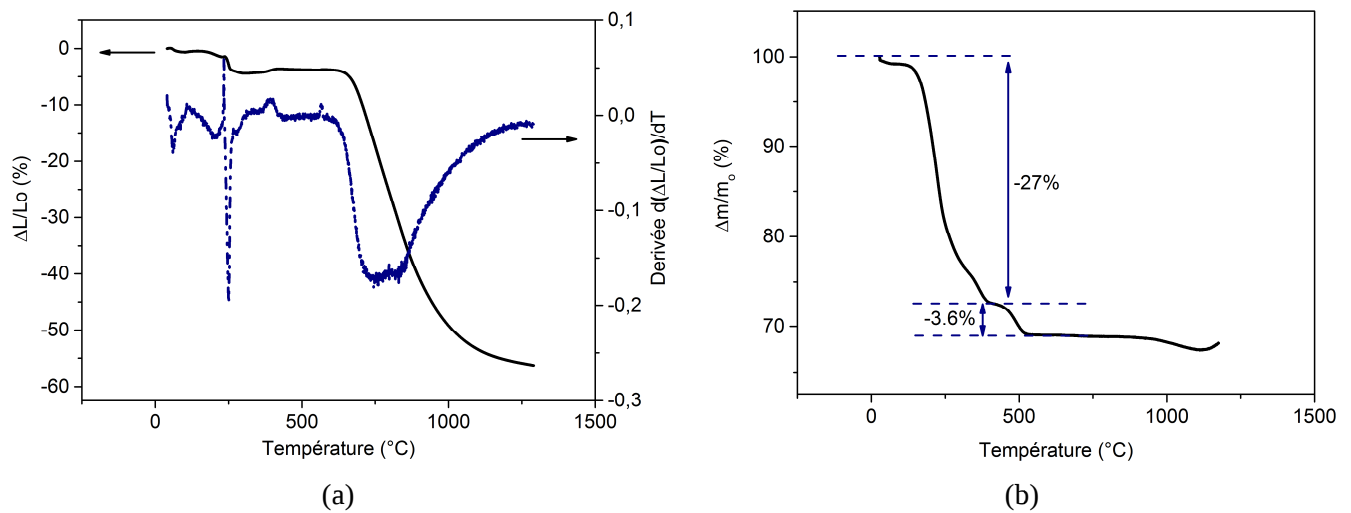


Figure 67 : Caractérisations (a) dilatométrique et (b) thermogravimétrique, d'une bande de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec 5% massique de noir de carbone

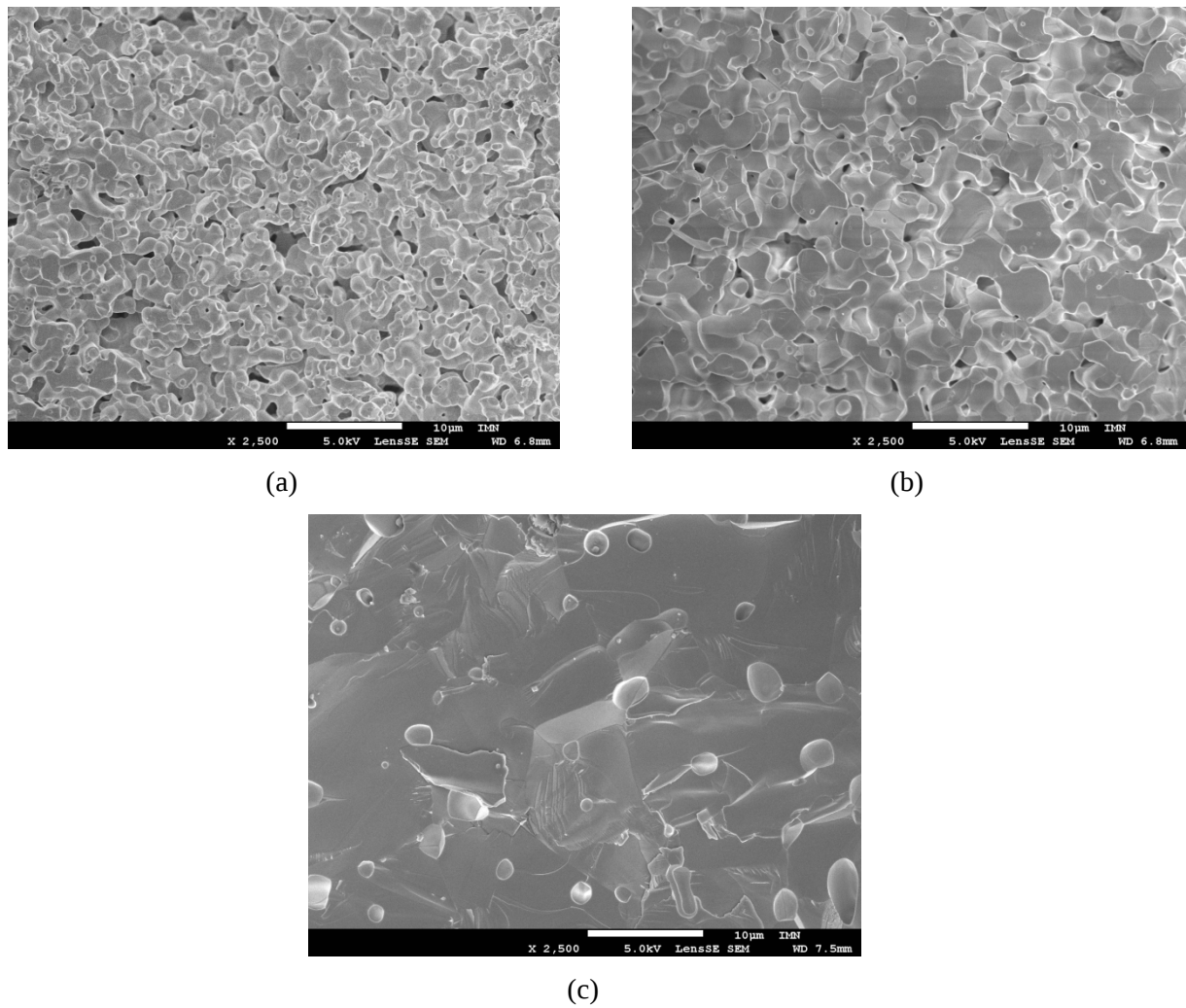


Figure 68 : Image MEB (vue en coupe) d'une bande de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec 5% massique de noir de carbone après traitement thermique pendant 5h à (a) 800°C (b) 900°C et (c) 1300°C

Les bandes de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ contenant 5% massique de noir de carbone ont été traitées thermiquement à 800, 900 et 1300°C. L'évolution de la microstructure des bandes est montrée sur la Figure 68. A 800°C, l'échantillon présente un réseau poreux et une coalescence des grains est observée par la formation de ponts. A plus haute température, 900°C, une croissance des grains s'opère au sein de la porosité qui diminue. A 1300°C (température nécessaire pour le co-frittage anode/électrolyte), l'échantillon est totalement dense malgré quelques porosités fermées. Ces résultats ne sont pas encourageants pour l'obtention d'une anode support poreuse. Ce comportement semble principalement dû à une température de début de frittage relativement basse, et à une croissance importante des grains dont la porosité créée ne semble pas limiter l'accroissement des grains. Cette dernière peut être, limitée en augmentant la concentration en porogène.

Des préparations de bandes contenant 30% massique en porogène (par rapport à la masse totale de solide) ont été effectuées. La formulation de la barbotine est donnée dans le Tableau 14. L'augmentation en quantité de porogène nécessite d'augmenter le ratio de solvant. En effet, étant donné la surface spécifique très élevée du noir de carbone, une part plus importante en solvant doit être utilisée de façon à imprégner l'ensemble du volume. L'ajout de solvant demande en conséquence une quantité proportionnelle en dispersant, plastifiants et liants.

Tableau 14 : Formulation de la barbotine et bande crue avec un ajout de 30% massique de noir de carbone.

	Produits	%massique barbotine	%massique barbotine	%massique bande crue
Matériaux	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	19.7	13.8	35.4
	Noir de carbone		5.9	15.4
Solvants	Ethanol	61.1	30.3	
	MEK		30.9	
Dispersant	Acide Oléique	1.5	1.5	3.9
Plastifiants	PEG	11.3	6.7	17.2
	DBP		4.6	11.8
Liants	PVB 90	6.3	3.1	8.1
	PVB 98		3.1	8.1

Les caractérisations par dilatométrie et thermogravimétrie de la bande sont présentées sur la Figure 69. Elles ont été réalisées avec une montée en température de 1°C/min. Comme précédemment, le retrait observé vers 250°C correspond à la décomposition des composés organiques, en accord avec la mesure de la perte de masse. En revanche, à 400°C, à la température d'oxydation du noir de carbone, une expansion de l'échantillon est observée. Celle-ci reste constante pendant toute la durée de

décomposition du porogène c'est-à-dire jusqu'à 550°C environ. Ce phénomène est également observé dans le même domaine de températures sur la courbe TG. Il s'ensuit un retrait linéaire de 24% de l'échantillon. Ce comportement est imputable à l'importante concentration en noir de carbone dont les gaz après décomposition peuvent donner lieu à une forte dilatation conduisant ensuite à l'effondrement de la structure céramique. D'après le calcul de la dérivée de la courbe de dilatation, le frittage débute à une température de 600°C et est optimal à 700°C. Les imageries MEB de la Figure 70 présentent l'évolution de la microstructure d'une bande de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec 30% massique de noir de carbone après un traitement thermique de 5h à 900°C et 1300°C. La microstructure après un recuit à 900°C présente un réseau de porosité plus important comparativement à celui obtenu avec 5% de porogène (Figure 68). En revanche, après un recuit à 1300°C, malgré la présence de pores fermés, l'échantillon est dense. Si l'ajout de 30% de noir de carbone permet d'augmenter la porosité, il n'empêche pas la diffusion de la matière et la croissance des grains à plus hautes températures. D'autre part, la décomposition importante du porogène affecte la stabilité mécanique de la céramique qui présente après recuit quelques fissures et déformations. Par conséquent, l'utilisation d'une température de 1300°C n'est pas appropriée pour obtenir une anode poreuse.

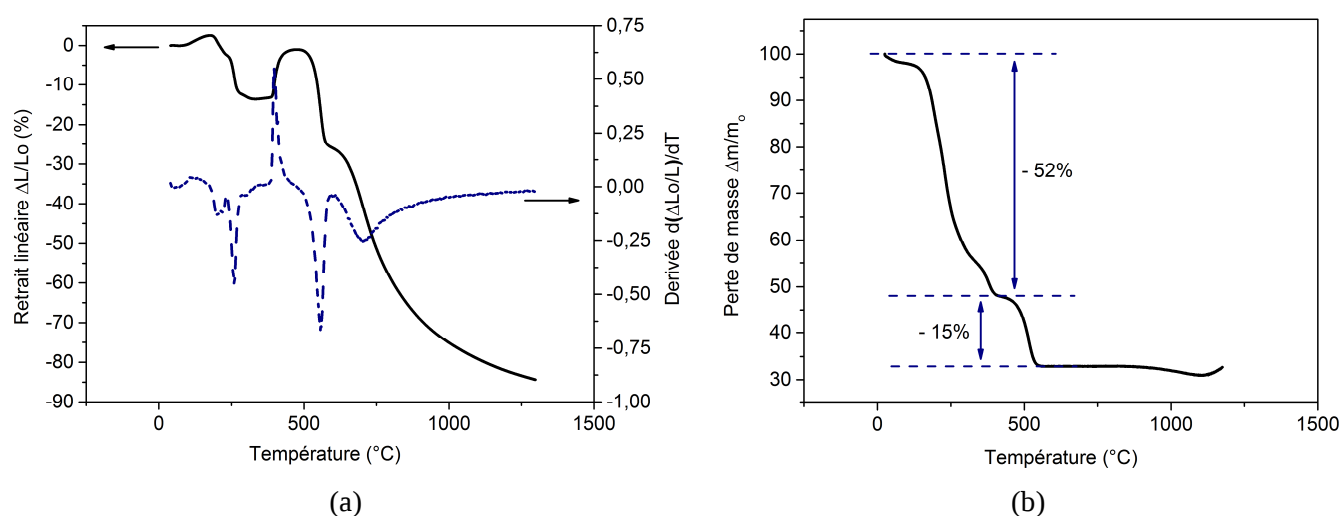


Figure 69 : Caractérisations (a) dilatométrique et (b) thermogravimétrique d'une bande de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec 30% massique de noir de carbone

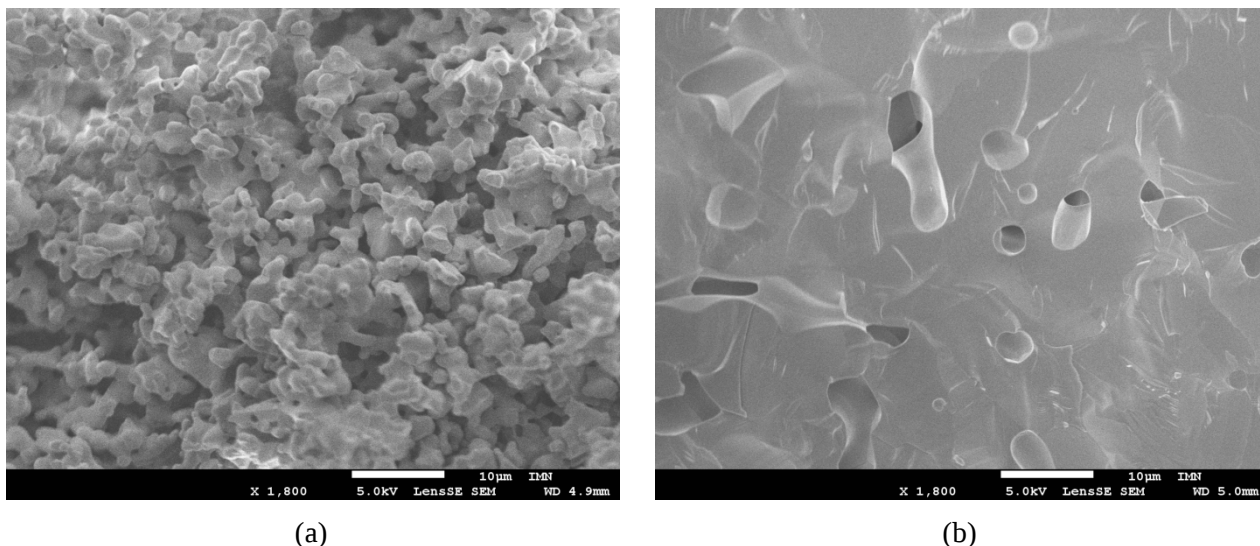


Figure 70: Image MEB (vue en coupe) d'une bande de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec 30% massique de noir de carbone après traitement thermique pendant 5h à (a) 900°C (b) 1300°C

4.3 Influence de CGO sur la densification de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Pour limiter le frittage des grains de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et freiner la diffusion de la matière, il est possible de mélanger une seconde phase discontinue à la poudre de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Cette phase doit être non réactive et posséder des propriétés en accord avec celles recherchées pour une application d'anode. CGO semble être adapté en raison de sa bonne compatibilité chimique avec $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et également en raison de sa température de frittage élevé. D'autre part, l'ajout d'une seconde phase peut permettre de limiter aussi l'expansion thermique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et de maintenir la tenue mécanique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pendant l'étape de réduction.

Ainsi l'élaboration par coulage en bande d'un certer CGO/ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (composite céramique – céramique) a été effectuée. La composition des barbotines et des bandes crues est donnée dans le Tableau 15. Deux formulations appelées B-10CGO et B-50CGO correspondant respectivement à un mélange CGO/ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec 10% et 50% massique de CGO ont été préparées. Pour les deux compositions, une quantité massique de 5% de noir de carbone a été ajoutée par rapport à la masse totale de poudre. En raison de la surface spécifique élevée de CGO, une quantité plus importante en solvants a été ajoutée pour la formulation à 50% de CGO afin d'obtenir une viscosité de la barbotine adéquate pour le coulage et le séchage.

Tableau 15 : Formulation des barbotines et des bandes crues pour des proportions massiques de 10% et 50% en CGO dans le mélange CGO/La₂Mo₂O₉.

	Produits	10% massique CGO			50% massique CGO		
		%massique barbotine	%massique barbotine	%massique bande crue	%massique barbotine	%massique barbotine	%massique bande crue
Matériaux	La ₂ Mo ₂ O ₉	40.7	34.9	32.1	34.6	16.5	32.8
	CGO		3.9	3.6		16.5	32.8
	Noir de carbone		1.9	1.8		1.6	3.3
Solvants	Ethanol	45.1	22.3		49.9	24.7	
	MEK		22.8			25.2	
Dispersant	Acide Oléique	1.1	1.1	4.9	1.2	1.2	2.5
Plastifiants	PEG	8.3	4.9	21.9	9.3	5.5	10.9
	DBP		3.4	15.2		3.8	7.5
Liants	PVB 90	4.6	2.3	10.3	5.2	2.6	5.1
	PVB 98		2.3	10.3		2.6	5.1

La Figure 71 présente les mesures de dilatation thermique obtenues avec une montée en température de 1°C/min sur les bandes crues composées de 10% (a) et 50% (b) de CGO. La courbe noire continue correspond à la dilatation et celle en bleue à sa dérivée. A titre de comparaison, la courbe discontinue est la dilatation d'une bande de La₂Mo₂O₉ avec 5% massique de noir de carbone (B-5C). Les phénomènes observés à faibles températures (< 500°C) correspondent à la décomposition des composés organiques et du porogène. La dilatation thermique avec 10% de CGO et 50% de CGO présente un comportement différent par rapport à la bande B-5C. A 700°C un premier retrait est observé pour les bandes B-10CGO et B-5C correspondant au processus de frittage de La₂Mo₂O₉. La vitesse de retrait est nettement plus lente pour l'échantillon B10-CGO (0.064) que pour l'échantillon B-5C (0.171). La courbe de la bande B-50CGO présente un accident de faible amplitude à cette température. Ces résultats montrent l'influence que peut avoir CGO à freiner la propension des grains La₂Mo₂O₉ à se souder entre eux. Concernant la bande B-50CGO, un retrait important est mesuré vers les 1100°C suggérant qu'une forte concentration en CGO dans la bande a pour effet de décaler le début du frittage vers les hautes températures. A 1300°C le frittage est effectif quelque soit la concentration en CGO. Ce comportement peut être corrélé aux images MEB de la Figure 72 montrant la microstructure d'une bande de La₂Mo₂O₉ après un traitement thermique pendant 5h à 1200°C et 1300°C. Tandis qu'à 1200°C les échantillons présentent de nombreuses porosités ouvertes, à 1300°C

la croissance des grains est telle qu'il ne reste plus que de la porosité fermée. Qualitativement, il semble que l'échantillon B-10CGO présente davantage de porosité avec une taille de pores plus importante que l'échantillon B-50CGO. Cette observation laisse à penser que $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ aurait un certain pouvoir frittant sur le CGO à la température de 1300°C . Ce dernier point va être traité plus en détail dans la partie suivante. Cependant, à la vue de ces résultats, il semble que la densification du $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est inéluctable à hautes températures probablement en raison de l'état physique proche de sa température de fusion (1350°C). En revanche, les images MEB de la Figure 72 obtenues après frittage à 1200°C des échantillons présentent une porosité intéressante en vue d'obtenir un substrat poreux. Des perspectives seront discutées dans la conclusion de cette partie.

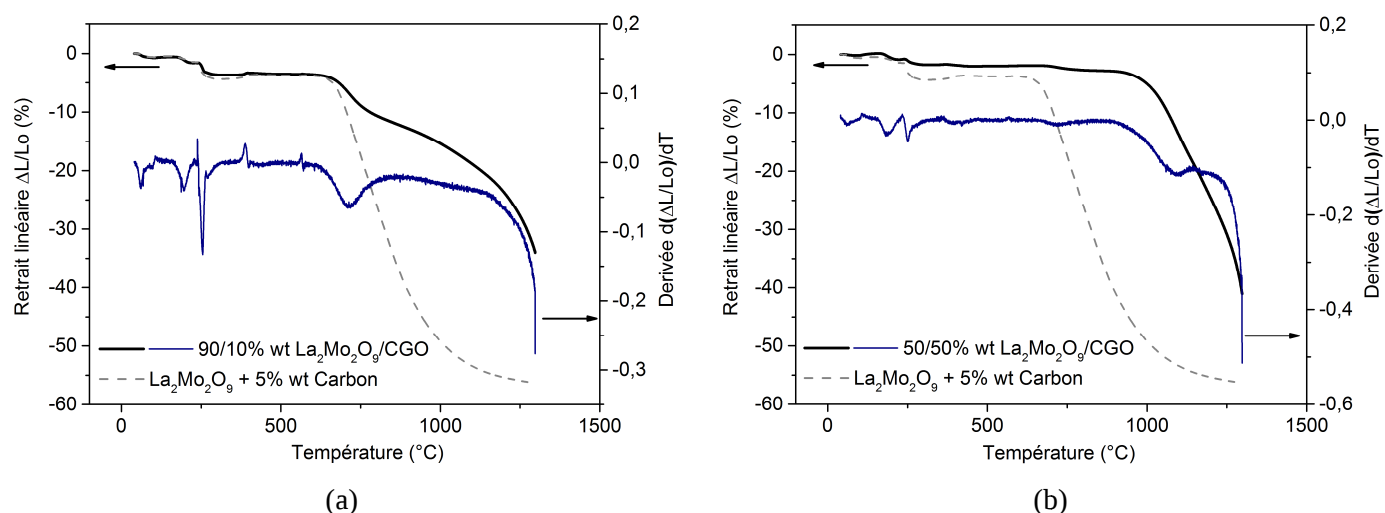
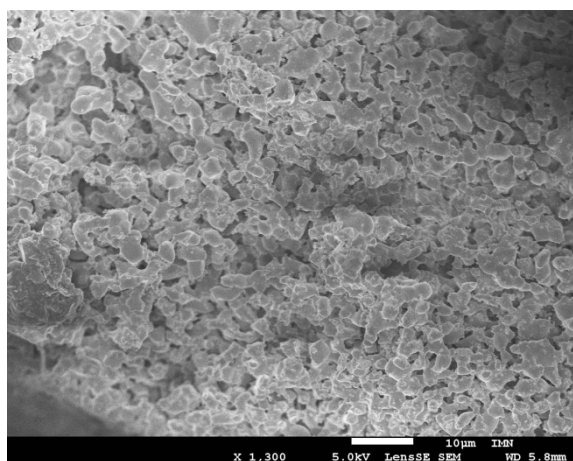
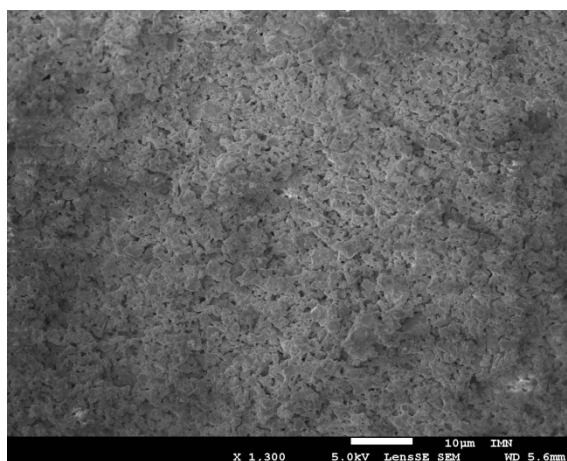


Figure 71 : Caractérisation dilatométrique d'une bande de CGO/ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec (a) 10% massique de CGO et (b) 50% massique de CGO



(a)



(c)

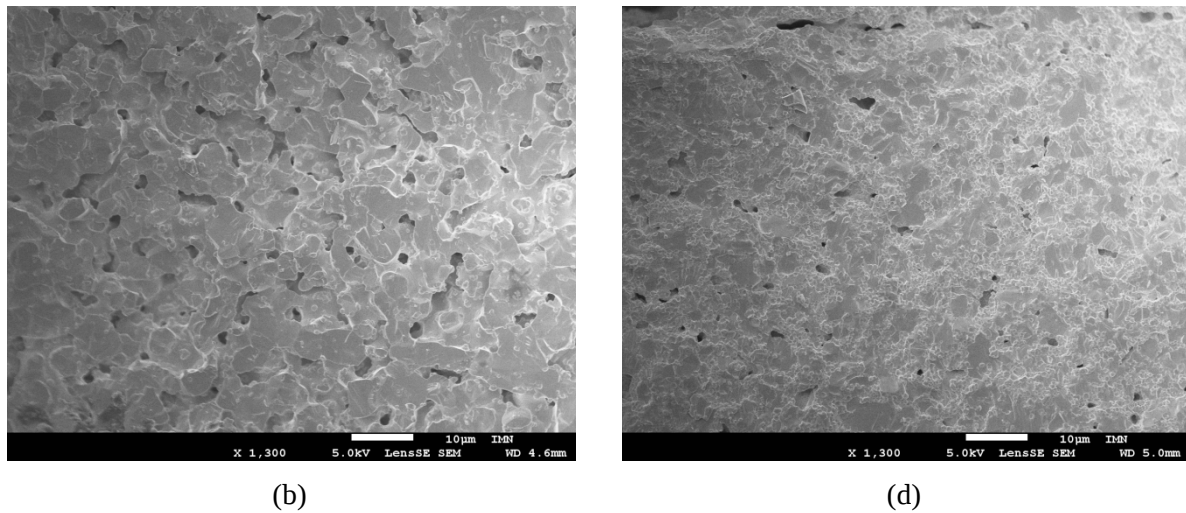


Figure 72 : Image MEB (vue en coupe) après traitement thermique pendant 5h d'une bande de CGO/La₂Mo₂O₉ avec 10% massique de CGO à (a) 1200°C (b) 1300°C et avec 50% massique de CGO à (c) 1200°C (d) 1300°C

4.4 Influence de La₂Mo₂O₉ sur la densification de CGO

Dans la littérature, des températures élevées de frittage sont rapportées, de l'ordre de 1400°C à 1500°C, afin d'obtenir une céramique dense de CGO pur. Des agents de frittage sont connus pour diminuer ces températures [33]. Dans la partie précédente, il a été vu que l'ajout de CGO au sein de La₂Mo₂O₉ tend à retarder le début du frittage ainsi qu'à diminuer la vitesse de retrait. Par contre, à plus hautes températures, vers 1300°C, plus la concentration en CGO est élevée plus un retrait important est observé, suggérant un mécanisme de frittage accéléré par La₂Mo₂O₉.

Les tests suivants ont été effectués en mesurant la densité relative de pastilles de CGO contenant 1, 2, 5 et 10% massique de La₂Mo₂O₉. Préalablement, avant compaction, les poudres ont été mélangées manuellement dans un mortier en agate en présence d'acétone afin d'assurer une bonne dispersion et homogénéisation des poudres entre elles. Les pastilles ont subi un traitement thermique à 1300°C pendant 12h. Les densités ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse numérique et calculées par rapport à la proportion massique de chaque constituant et en fonction de la densité théorique de Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (7.22 g/cm³) et La₂Mo₂O₉ (5.58 g/cm³). Les résultats des densités sont présentés sur la Figure 73. La Figure 74 montre les images MEB de la surface des pastilles après recuit à 1300°C du mélange CGO avec 0%, 2% et 5% de La₂Mo₂O₉. En accord avec ce qui a été observé précédemment, l'ajout de La₂Mo₂O₉ permet de passer d'une densité relative moyenne de 75% à 91% avec un ajout de 2% massique. En revanche, la densité relative moyenne diminue pour des concentrations plus élevées. L'ajout de seulement 1% massique de La₂Mo₂O₉ à une tendance à

diminuer la densité relative de l'échantillon. A titre de comparaison le frittage d'un échantillon seul de CGO à 1550°C pendant 20h atteint une densité relative de 80%.

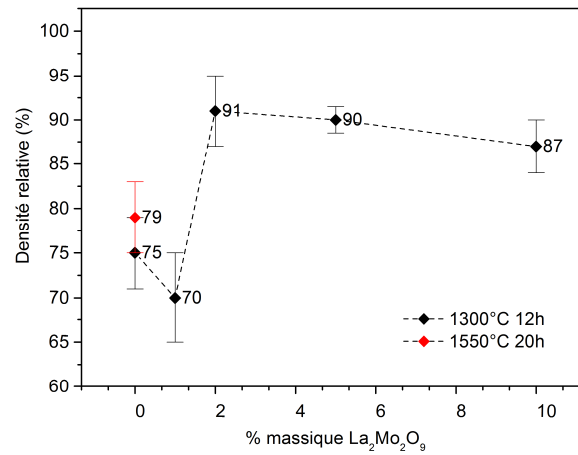
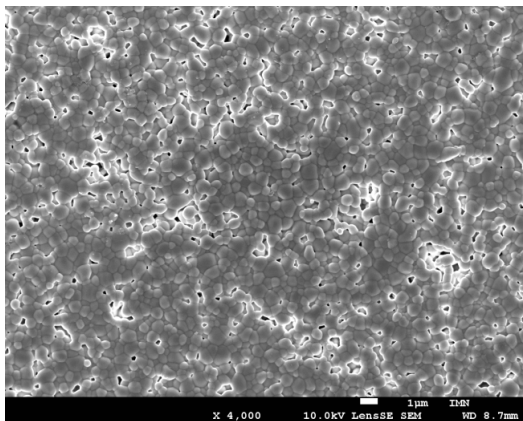
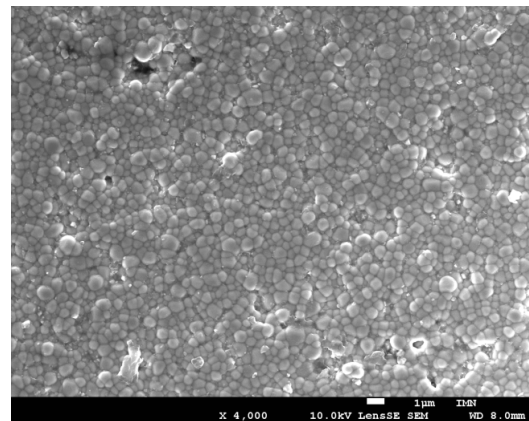


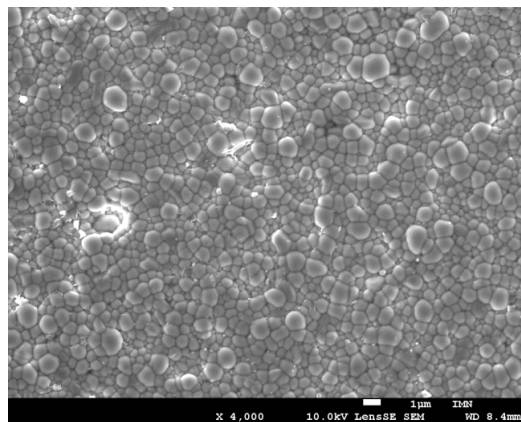
Figure 73 : Evolution de la densité relative moyenne de pastilles de CGO/ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en fonction de la concentration massique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ après un traitement thermique à 1300°C pendant 12h et la densité relative moyenne de CGO après un traitement thermique à 1550°C pendant 20h.



(a)



(b)



(c)

Figure 74 : Images MEB (vue de surface) de la microstructure de pastilles de CGO/ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ traitées thermiquement à 1300°C pendant 12h avec un ajout massique de (a) 0% (b) 2% et (c) 5% de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Afin de comprendre les mécanismes qui ont lieu durant la densification du matériau, des mesures par dilatométrie ont été effectuées sur les échantillons avec 0, 2, 5 et 10% d'ajout de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Les mesures ont été réalisées en utilisant une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 75). Concernant le cas du CGO sans ajout, la température pour laquelle un retrait est observé est relativement basse et la vitesse de densification est maximale pour une température de 930°C environ (vitesse de $4.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Les températures de frittage des échantillons préparés avec $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sont plus élevées et sont maximales à 1200°C , 1130°C et 1080°C respectivement pour 2, 5 et 10% d'ajout en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. En revanche les vitesses de densification sont plus élevées par rapport à CGO seul et sont de $1.27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.94 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $1.69 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour 2, 5 et 10% d'ajout. Généralement, afin d'améliorer la densification d'un matériau, un dopant est ajouté afin de former une solution solide qui permet d'améliorer la diffusion grâce à une augmentation de la concentration en défauts [33]. Il est possible également d'ajouter un composé qui passe en phase liquide à haute température [34]. Dans le cas présent, il n'y a pas de réactivité entre les matériaux. En effet la cartographie par analyse EDX d'un échantillon de CGO avec 5% massique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ après recuit à 1300°C pendant 12h montre un système bi-phasique $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{CGO}$ (Figure 76). Durant l'étape de densification, deux principaux mécanismes ont lieu: la soudure et le grossissement des grains. Ainsi lors du frittage, soit les grains se soudent puis se densifient et grossissent, ou soit les grains grossissent puis se soudent et se densifient. Cependant cette dernière possibilité n'est pas favorisée cinétiquement étant donné que la vitesse de densification diminue lorsque la taille des grains augmente. La température de retrait de CGO mesurée ainsi que sa faible vitesse de retrait suggèrent une croissance de grains qui est prédominante conduisant à la présence de nombreux pores (Figure 74a). L'ajout de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pourrait agir comme un précipité discontinu au sein de la matrice CGO qui va s'opposer au grossissement des grains. La croissance des grains est d'autant plus freinée que la concentration en impuretés augmente. De tels comportements ont été rapportés dans des études sur le frittage de l'alumine par l'ajout en faibles quantités de MgO ou NiO [35] ou encore par du fer [36]. Il existe deux avantages à éviter le grossissement des grains. Premièrement, cela permet de maintenir une taille des grains proche de leur valeur initiale et donc une vitesse de densification élevée. Deuxièmement, en contrôlant la croissance des grains, cela permet aux joints de grains et aux pores d'évoluer simultanément. Dans le cas contraire, il y a une séparation des joints de grains et des pores conduisant à une faible densification.

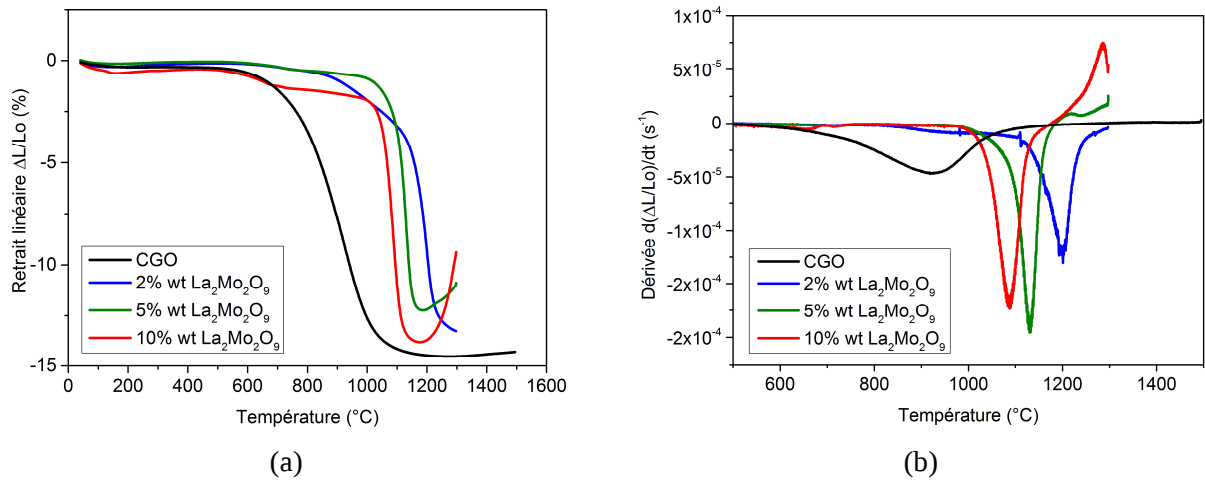


Figure 75 : (a) Dilatation thermique (b) et sa dérivée en fonction de la température des échantillons de CGO avec 0%, 2%, 5% et 10% massique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Concernant les échantillons avec 5 et 10% de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et pour des températures supérieures à 1200°C une dilatation anormale est observée qui pourrait s'apparenter à une dédensification du matériau. Ce phénomène est parfois rencontré dans le cas où des espèces gazeuses se forment suite à la désorption d'espèces provoquant un grossissement des pores [37]. Il est également rencontré dans le cas de frittages réactifs conduisant à des coefficients de diffusion différents [38] ou encore dans le cas de la coalescence de pores fermés [39]. Les raisons conduisant à ce comportement dans ce dernier exemple sont une distribution hétérogène de la taille initiale des grains, une mobilité anisotrope des joints de grains ou à la présence de certaines impuretés [40, 41]. Dans le cas présent, la dédensification est plus importante lorsque le taux en impuretés augmente. Ce phénomène pourrait être dû à la différence de taille initiale des grains de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et de CGO. Il est également possible qu'un ajout excessif de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ associé à une température de frittage élevée entraîne un mécanisme de grossissement des grains qui favorise la séparation des pores et des joints de grain [42]. Cela est cohérent avec le fait que, même si les échantillons à 5% et 10% de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ possèdent une cinétique de frittage plus importante que celle à 2% d'ajout, ils possèdent des densités relatives moindres (Figure 73).

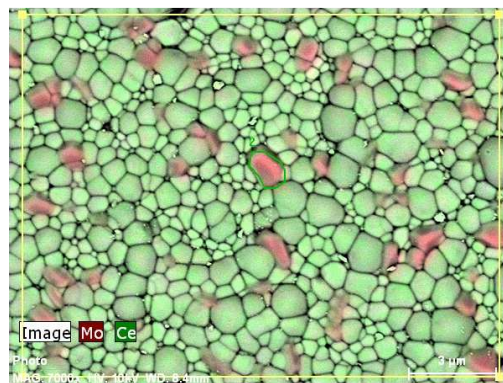


Figure 76 : Exemple d'une cartographie EDX d'un échantillon de CGO avec 5% massique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fritté à 1300°C pendant 12h.

4.5 Conclusion

L'élaboration d'une anode support reste problématique en regard des températures de co-frittage nécessaires afin d'obtenir une demi-cellule comportant à la fois un matériau d'électrolyte dense et un matériau d'anode poreux. Les résultats présentés dans cette thèse ont permis de mettre en évidence la difficulté d'obtenir un substrat poreux à base de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. La formulation faisant intervenir un excès de porogène n'est pas suffisante pour créer un réseau poreux. En revanche, l'élaboration d'un matériau composite cerceur à base de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et CGO permet de limiter la diffusion de matière lors du processus de frittage jusqu'à des températures de 1200°C. Cependant il ne semble pas possible de conserver une porosité correcte à plus haute température. Alternativement, d'autres procédés de mise en forme permettant d'obtenir des dépôts denses sur substrat poreux à faibles températures, tel que le procédé par pulvérisation PVD, pourraient être utilisés. Mais ces techniques d'élaboration représentent un certain coût [43, 44].

Un effort doit également être fait afin de diminuer la température de frittage de BIT07. Plusieurs voies peuvent être explorées telles que l'ajout d'une aide au frittage, qui jusqu'à présent n'a pas été étudié à l'IMN. L'élaboration de particules de BIT07 nanométriques peut également être envisagée en utilisant des méthodes de synthèse autre que par voie solide. Cependant ce dernier point est plus délicat à mettre en œuvre. Plusieurs tests effectués à l'IMN ont montré la difficulté d'une telle approche en raison principalement de la présence d'agglomérats durs. Le protocole de synthèse développé par une méthode dérivée de la méthode NPG (*Nitrate Polyacrylamide Gel*) nécessite une procédure lourde ne pouvant être transposée à une échelle industrielle [45]. Une recherche bibliographique de ces dernières années présente de nouvelles voies de synthèse du titanate de baryum BaTiO_3 qui pourraient éventuellement être transposées à la synthèse de BIT07 [46 - 48].

5. Mise en forme de cellules à électrolyte support

5.1. Introduction

Face à l'incompatibilité des températures pour la mise en forme d'une cellule à anode support et afin d'établir la preuve de concept sur la base des matériaux BIT07 et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$, la réalisation d'une cellule par électrolyte support a été réalisée, dont les étapes d'élaboration sont détaillées dans cette partie. La principale difficulté est d'obtenir un accrochage suffisant des électrodes sur la surface de l'électrolyte tout en conservant une microstructure poreuse des électrodes. La température d'accrochage est, entre autre, déterminante pour atteindre cet objectif.

5.2. Protocole expérimental de mise en forme

L'élaboration d'électrolyte support s'est faite par la préparation de pastilles de BIT07 de quelques millimètres d'épaisseur obtenue par pressage uniaxial. Le frittage a été réalisé à une température de 1350°C pendant 24h avec une montée et descente en température de 5°C/min. Des disques fins et denses d'électrolyte ont été obtenus par découpe des pastilles à l'aide d'un fil à diamant. Celui-ci est équipé d'une vis micrométrique qui permet de contrôler l'épaisseur de la découpe d'environ 450µm. La pastille étant collée à un support, seul le déplacement sur un seul axe, perpendiculaire au fil, est possible, permettant d'obtenir des échantillons plans. Les surfaces des découpes ont été nettoyées, par la suite, dans de l'acétone pendant plusieurs minutes dans un bain à ultrasons.

Le dépôt des électrodes et de la couche barrière est effectuée par sérigraphie selon le protocole développé dans le chapitre deux. Deux types d'encre de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ont été utilisés, une contenant uniquement $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et la seconde contenant en plus 5% massique de noir de carbone comme porogène. A l'issue du dépôt, un traitement thermique sous air (vitesse de chauffage 2°C/min) jusqu'à la température souhaitée a été effectué afin d'assurer le déliantage.

Afin de vérifier le bon accrochage des dépôts, des tests d'adhésion ont été effectués [23]. Ceux-ci consistent à appliquer un ruban adhésif à la surface des dépôts. En appliquant une force de traction d'un angle de 140°, l'adhérence du dépôt peut être contrôlée. Si aucun décollement de dépôt n'est observé, l'accrochage peut être estimé de bonne qualité. Si, au contraire un décollement est observé, deux situations peuvent se présenter. Soit la rupture est cohésive c'est-à-dire que le décollement s'opère dans le dépôt, soit la rupture est adhésive c'est-à-dire que le décollement a lieu à l'interface dépôt/substrat.

5.3. Tests d'accrochages

Le traitement thermique des dépôts de CGO sur BIT07 a été réalisé à une température de 1300°C pendant 2h. Le test d'adhésion n'a entraîné aucune rupture du dépôt. Aucun test supplémentaire n'a été fait à plus basse ou plus haute température. Les coefficients d'expansion thermique de CGO ($11.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et de BIT07 ($12.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) sont très proches, ce qui est favorable à un bon accrochage entre les deux matériaux.

Les dépôts de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ont été effectués sur la couche de CGO, soit seul, soit en incluant un porogène afin d'obtenir une microstructure plus poreuse. Les différents tests d'accrochage sont résumés dans le Tableau 16. Concernant les dépôts de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ seul, pour des températures inférieures ou égales à 900°C , aucune rupture de dépôt n'a été observée. Cependant, à plus hautes températures, une délamination à l'interface substrat/dépôt a été constatée. Etant donné le coefficient d'expansion thermique de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($20.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), il semble que la porosité présente dans la couche influence l'expansion thermique du matériau. La délamination du dépôt est attribuable à la densification de la couche de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Concernant les dépôts de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en présence de noir de carbone, une très mauvaise tenue mécanique a été observée à l'issue des tests d'adhésion. Pour des températures de 800°C et 700°C , quelque soit le temps de recuit, la rupture est de type cohésive tandis qu'à plus hautes températures la rupture observée est adhésive aboutissant à un délaminage du dépôt. Il semble que l'ajout de porogène ne soit pas approprié pour obtenir une adhérence suffisante. Comparativement, Lu *et al.* avaient réalisé les dépôts de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par sérigraphie à partir d'une encre composée de 10% massique de carbone et après un recuit à 900°C pendant 2h [17]. Néanmoins, ces auteurs avaient déposé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ non pas sur une couche de CGO mais sur une couche de LDC. D'autre part la granulométrie des poudres était différente et le type de porogène n'était pas celui utilisé dans la présente étude. Ainsi, par la suite, seul le dépôt de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sans ajout de porogène a été retenu.

Tableau 16 : Résumé des tests d'accrochage des dépôts par sérigraphie de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec ou sans ajout de 5% massique de noir de carbone sur une couche de CGO

Température de recuit	Accrochage $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Accrochage $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ + 5%wt porogène
1000°C 5h	Délamination	Délamination
900°C 5h	Aucune rupture	Rupture adhésive partielle
800°C 5h	Aucune rupture	Rupture cohésive
800°C 2h	Aucune rupture	Rupture cohésive
700°C 5h	Aucune rupture	Rupture cohésive

Un deuxième test d'accrochage a été entrepris après réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ afin d'évaluer si la tenue mécanique était conservée. Après un recuit des dépôts pendant 5h à 700°C , 800°C et 900°C , les échantillons ont été réduits à 700°C pendant 24h dans un four tubulaire sous flux (30 mL/min) de $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$. Un balayage du four sous gaz réducteur à température ambiante a été préalablement effectué. Les vitesses de descente et montée en température ont été fixées à $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Le résultat des tests d'adhésion est donné dans le Tableau 17. Une mauvaise adhérence est observée pour le dépôt traité thermiquement à 900°C alors qu'à 700°C , le dépôt présente une très bonne adhérence. Ces

résultats sont en accord avec la perte de masse qui s'opère durant la réduction et qui génère des fractures importantes lorsque l'échantillon initial n'est pas suffisamment poreux.

Tableau 17 : Résumé des tests d'accrochage des dépôts de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$, à 700°C pendant 24h sous 5% H_2/Ar à 30 ml/min

Température de recuit du $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Accrochage $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$
900°C 5h	Rupture cohésive
800°C 5h	Faible rupture adhésive
700°C 5h	Aucune rupture

L'image MEB du dépôt de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ après traitement thermique à 800°C sous air et après réduction à 700°C (afin d'obtenir $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$) est présentée sur la Figure 77a. Elle montre des discontinuités au niveau de l'interface $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}/\text{CGO}$ qui pourraient conduire à une perte de contact électrique. En revanche, l'image MEB de la Figure 77b qui correspond à un dépôt de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ accroché initialement à la température de 700°C pendant 5h et réduite à 700°C ne montre pas cette anomalie. La microstructure est poreuse à la fois pour le matériau d'anode et pour la couche barrière dont les épaisseurs sont, respectivement, de 20 et $10\mu\text{m}$.

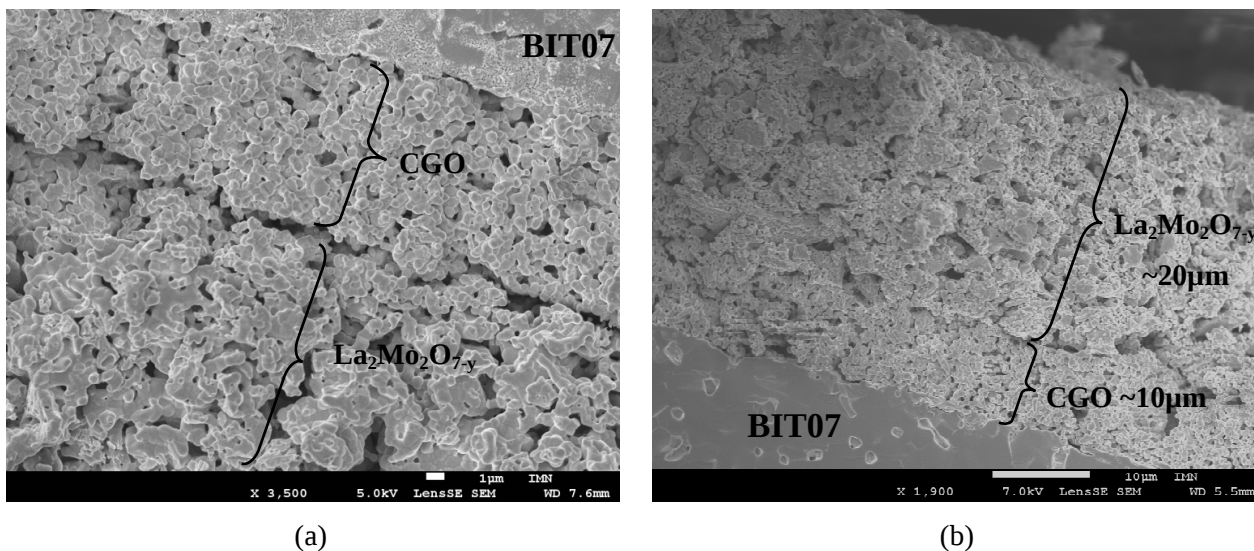


Figure 77 : Images MEB (vue en coupe) montrant la vue en coupe des dépôts, sur BIT07 de CGO traité thermiquement à 1300°C pendant 2h et de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$, traité thermiquement pendant 5h à la température de (a) 800°C et (b) 700°C puis après réduction à 700°C pendant 24h sous 5% H_2/Ar .

Cependant un réseau de fissurations perpendiculaires au plan est observé sur la surface du dépôt (Figure 78). L'apparition de fissures est étroitement liée au changement de volume dû à la perte de masse importante lors de l'étape de réduction du matériau d'anode. Néanmoins, celui-ci ne semble

pas se répercuter sur la tenue mécanique du dépôt. On peut supposer qu'un tel réseau de fissuration a peu d'influence étant donné qu'il ne coupe pas les lignes de courant perpendiculaire au plan et aux interfaces. Il peut, à la rigueur, faciliter la diffusion des gaz dans l'ensemble de l'électrode, jouant le rôle de porosité.

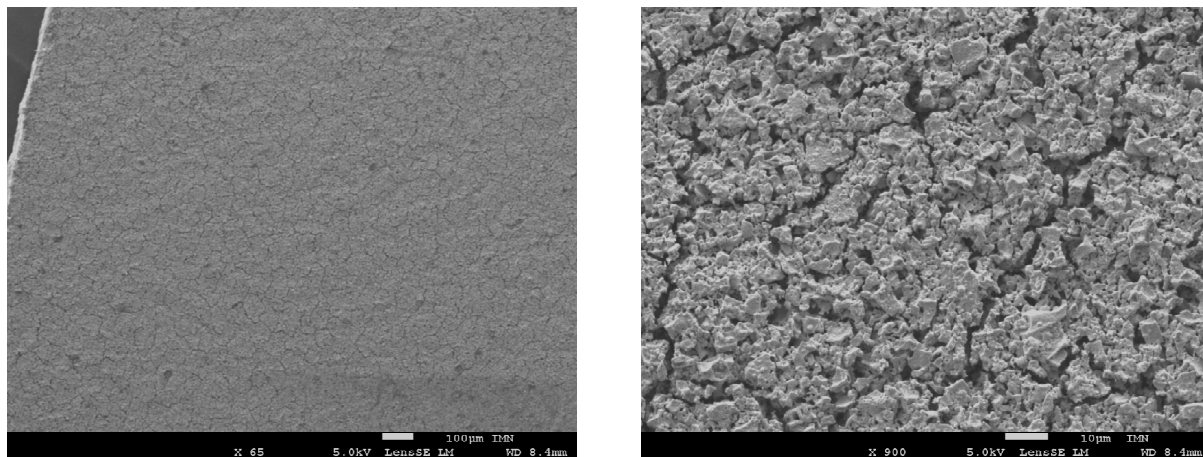


Figure 78 : Images MEB (vue en surface) à différents grossissements de la surface d'un dépôt de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ initialement recuit à 700°C pendant 5h et réduit à 700°C pendant 24h sous 5% H_2/Ar avec un débit de 30mL/min

Le matériau de cathode LSCF, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, a été déposé sur BIT07 en suivant le protocole d'élaboration développé antérieurement à l'IMN [1]. Le composé est un produit commercial fourni par Marion Technologie. Une étape au broyeur planétaire pendant 4h à 500tr/min a été effectuée afin d'augmenter la surface spécifique à $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Après dépôt par sérigraphie sur BIT07, un traitement thermique à 1050°C pendant 5h a été réalisé. Aucun décollement de dépôt n'est observé suite au test de pelage. La microstructure obtenue est présentée sur la Figure 79.

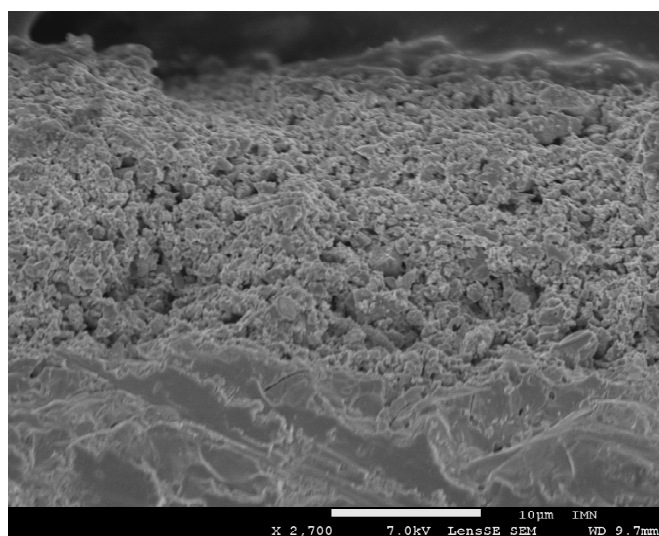


Figure 79 : Image MEB (vue en coupe) montrant la vue en coupe d'un dépôt, sur BIT07, de LSCF traité thermiquement à 1050°C pendant 5h

6. Conclusions sur l'élaboration de cellules à anode et électrolyte support

L'étude de la compatibilité chimique a montré la nécessité d'utiliser une couche intermédiaire bloquante aux cations en raison d'une importante réactivité chimique entre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$. La cérine dopée au gadolinium CGO peut jouer le rôle de couche barrière et est compatible chimiquement avec les deux autres oxydes.

La réalisation des cellules s'est faite selon deux approches. La première concerne l'élaboration d'anode support. Le substrat $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été réalisé par coulage en bande et caractérisé par dilatométrie et imagerie MEB. Les résultats montrent une impossibilité d'obtenir des supports poreux à la température de frittage de BIT07 (1300°C). Pour ralentir la densification de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, des essais ont été effectués en ajoutant CGO au matériau d'anode pour former un composite cercher. L'ajout de 10% à 50% massique de CGO permet de freiner la coalescence des grains de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pendant l'étape du traitement thermique jusqu'à des températures de 1200°C. En revanche à 1300°C, température de frittage nécessaire pour densifier BIT07, le matériau d'anode se densifie aussi. La diminution de la température de frittage du matériau d'électrolyte semble être un pré-requis indispensable à l'élaboration d'anode support. En parallèle, l'ajout de 2% à 10% massique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ au sein CGO permet d'améliorer la densification du matériau dont les propriétés électrochimiques seront étudiées au prochain chapitre.

La seconde approche concerne l'élaboration d'électrolyte $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ support sur lequel les électrodes sont déposées par sérigraphie. Les tests d'adhésion associés à l'imagerie MEB ont permis d'identifier une température d'accrochage, de 700°C, de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ compatible avec l'étape de réduction sans altérer la tenue mécanique et la microstructure du matériau. En raison d'une épaisseur importante de l'électrolyte, les cellules à électrolyte support ont généralement des performances moindres par rapport aux cellules élaborées par anode support. Néanmoins, l'étude électrochimique d'une cellule complète permet d'évaluer les performances et la stabilité de la forme amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ en condition de fonctionnement. Cela sera développé dans le chapitre suivant.

Références

- [1] M. Letilly, Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 2010
- [2] A. Selmi, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, 2007
- [3] W. Kuang, Y. Fan, K. Yao, Y. Chen, *Preparation and characterization of ultrafin rare earth molybdenum complex oxide particles*, Journal of Solid State Chemistry 140 (1998) 354 – 360
- [4] D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, D. Perez-Coll, P. Nunez, *Effects of preparation method on the microstructure and transport properties of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ based materials*, Journal of Alloys and Compounds 422 (2006) 249 – 257
- [5] M. Kakihana, *Sol-Gel preparation of high temperature superconducting oxides*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 6 (1996) 7-55
- [6] M. Letilly, O. Joubert, M. T. Caldes, A. Le Gal La Salle, *Tape casting fabrication, co-sintering and optimisation of anode/electrolyte assemblies for SOFC based on BIT07-Ni/BIT07*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 4346 – 4355
- [7] Y. Lin, S. A. Barnett, *Co-firing of anode supported SOFC with thin $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolytes*, Electrochemical and Solid-State Letters 9 (2006) A285 - A288
- [8] G. Chiodelli, L. Malavasi, V. Massarotti, P. Mustarelli, E. Quartarone, *Synthesis and characterization of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-y}$ polycrystalline and thin film materials*, Solid State Ionics 176 (2005) 1505 – 1512
- [9] S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker, *A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures*, Combustion and Flame 40 (1981) 71 - 79
- [10] R.D. Purohit, A. K. Tyagi, *Auto-ignition synthesis of nanocrystalline BaTi_4O_9 powder*, Journal of Materials Chemistry 12 (2002) 312 – 316
- [11] R.D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallogr. Sect. A. 32 (1976) 751 – 767
- [12] E. Zintl, U. Croatto, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* (1950) (DE) 242 (1939) 79 - 86
- [13] G. Brauer, H. Gradinger, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* (1950) (DE) 276 (1954) 209 - 226
- [14] G. Corbel, S. Mestiri, P. Lacorre, *Physiochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor*, Solid State Sciences 7 (2005) 1216 – 1224
- [15] D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, J.C. Ruiz-Morales, M. Gabas, P. Nunez, M.A.G. Aranda, J.R. Ramos-Barrado, *Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ as SOFC anode*, Solid State Ionics 180 (2010) 1672 – 1682
- [16] M. Goel, E. Djurado, S. Georges, *Reducibility of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ based ceramics versus porosity*, Solid State Ionics 204 - 205 (2011) 97 – 103

- [17] X.C. Lu, J.H. Zhu, *Amorphous ceramic material as sulfur-tolerant anode for SOFC*, Journal of the Electrochemical Society 155 (2008) B1053 - B1057
- [18] M. Hrovat, A. Ahmad-Khanlou, Z. Samardzija, J. Holc, *Interactions between lanthanum gallate based solid electrolyte and ceria*, Materials Research Bulletin 34 (1999) 2027 – 2034
- [19] D.S. Tsai, M.J. Hsieh, J.C. Tseng, H.Y. Lee, *Ionic conductivities and phase transitions of lanthanide rare-earth substituted $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$* , Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 481 – 487
- [20] G. Corbel, P. Lacorre, *Compatibility evaluation between $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor and Ni-based materials*, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 1339 – 1344
- [21] J.B. Goodenough, J.E. Ruiz-Diaz, Y.S. Zhen, *Oxide-ion conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{Mo}_8$ ($M = \text{Ce}, \text{Hf}, \text{or Zr}$)*, Solid State Ionics 44 (1990) 21 – 31
- [22] K. Kakinuma, N. Takahashi, H. Yamamura, K. Nomura, T. Atake, *Electrical conductivity and local distortion of $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{In}_2\text{O}_{5.5}$ doped with divalent or tetravalent cation in in-site*, Solid State Ionics 168 (2004) 69 – 74
- [23] J. Jacquens, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, 2010
- [24] S. Georges, F. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyakov, F. Fauth, E. Suard, P. Lacorre, *Thermal, structural and transport properties of the fast oxide-ion conductors $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$)*, Solid State Ionics 161 (2003) 231 – 241
- [25] A. Morandi, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, Bordeaux, 2013
- [26] G. Dutta, U.V. Waghmare, T. Baidya, M.S. Hegde, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, *Origin of enhanced reducibility/oxygen storage capacity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ compared to CeO_2 or TiO_2* , Chemistry Material 18 (2006) 3249 – 3256
- [27] K. Park, S. Yu, J. Bae, H. Kim, Y. Ko, *Fast performance degradation of SOFC caused by cathode delamination in long-term testing*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 8670 – 8677
- [28] J. Vega-Castillo, L. Mogni, G. Corbel, P. Lacorre, A. Caneiro, *On the thermodynamic stability of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ oxide-ion conductor*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 5890 – 5894
- [29] J. Vega-Castillo, Thèse de doctorat, Université de Cuyo, Argentine, 2013
- [30] M. Letilly, A. Le Gal La Salle, M. Caldes, M. Marrony, O. Joubert, *Validation of $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ as SOFC electrolyte with Nd_2NiO_4 , LSM and LSCF as cathodes*, Fuel Cells 9 (2009) 622 – 629
- [31] S. Georges, F. Goutenoire, P. Lacorre, M.C. Steil, *Sintering and electrical conductivity in fast oxide ion conductors $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{M}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($R: \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$)*, Journal of European Ceramic Society 25 (2005) 3619 - 3627

-
- [32] A. Sanson, P. Pinasco, E. Roncari, *Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs*, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 1221 – 1226
- [33] J.D. Nicholas, L.C. De Jonghe, *Prediction and evaluation of sintering aids for cerium gadolinium oxide*, Solid State Ionics 178 (2007) 1187 – 1194
- [34] V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Duran, *Rapid densification by using Bi_2O_3 as an aid for sintering of gadolinia-doped ceria ceramics*, Ceramics International 33 (2007) 471 – 475
- [35] P.J. Jorgensen, J.H. Westbrook, *Role of solute segregation at grain boundaries during final-stage sintering of alumina*, Journal of the American Ceramic Society 47 (1964) 332 – 338
- [36] H.A. Wang, F.A. Kroger, *Pore formation during oxidative annealing of Al_2O_3 - Fe and slowing of grain growth by precipitates and pores*, Journal of Materials science 15 (1980) 1978 – 1986
- [37] A.A. Solomon, F. Hsu, *Swelling and gas release in ZnO*, Journal of the American Ceramic Society 63 (1980) 467 – 474
- [38] M. Durazzo, A.M. Saliba-Silva, E.F. Urano de Carvalho, H.G. Riella, *Sintering behavior of UO_2 - Gd_2O_3 fuel: Pore formation mechanism*, Journal of Nuclear Materials 433 (2013) 334 – 340
- [39] T. Sata, *Expansion during sintering of NaCl powders*, Ceramics International 20 (1994) 39 – 47
- [40] I.J. Bae, S. Baik, *Abnormal grain growth of alumina*, Journal of the American Ceramic Society 80 (1997) 1149 – 1156
- [41] M. Demartin, C. Herard, C. Carry, J. Lemaitre, *Dedensification and anomalous grain growth during sintering of undoped barium titanate*, Journal of the American Ceramic Society 80 (1997) 1079 – 1084
- [42] C.H. Hsueh, A.G. Evans, R.L. Coble, *Microstructure development during final/intermediate stage sintering - I. Pore/grain boundary separation*, Acta Metallurgica 30 (1982) 1269 – 1279
- [43] R. Nédélec, S. Uhlenbruck, D. Sebold, V.A.C. Haanappel, H.P. Buckremer, D. Stover, *Dense yttria-stabilised zirconia electrolyte layers for SOFC by reactive magnetron sputtering*, Journal of Power Sources 205 (2012) 157 – 163
- [44] D. Yang, X. Zhang, S. Nikumb, C. Decès-Petit, R. Hui, R. Maric, D. Ghosh, *Low temperature solid oxide fuel cells with pulsed laser deposited bi-layer electrolyte*, Journal of Power Sources 164 (2007) 182 – 188
- [45] T. Delahaye, Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 2006
- [46] H. Gao, B. Li, W. Shang, N. Zhang, *Glass synthesis and particle size control of BaTiO_3 by designing different calcinations modes*, Advanced Powder Technology 25 (2014) 817 – 823

- [47] M. Viviani, M.T. Buscaglia, A. Testino, V. Buscaglia, P. Bowen, P. Nanni, *The influence of concentration on the formation of BaTiO₃ by direct reaction of TiCl₄ with Ba(OH)₂ in aqueous solution*, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 1383 – 1390
- [48] S. Komarneni, H. Katsuki, *Microwave-hydrothermal synthesis of barium titanate under stirring condition*, Ceramics International 36 (2010) 1165 - 1169

CHAPITRE 5 :
CARACTERISATIONS
ELECTROCHIMIQUES DE CELLULES
SYMETRIQUES ET COMPLETES

Sommaire

1. Introduction	163
2. Caractérisation par impédance électrochimique de cellules symétriques à anode	
La₂Mo₂O_{7-y}	163
2.1. Conditions expérimentales	163
2.2. Résultats expérimentaux.....	164
3. Tests de cellules à électrolyte support	168
3.1. Conditions expérimentales	168
3.2. Caractérisations électriques sous hydrogène.....	169
3.2.1. Performances sous H ₂ sec	169
3.2.2. Influence de la composition en hydrogène sur les performances électriques	172
3.3. Test de vieillissement	173
3.3.1. Caractérisations électriques.....	173
3.3.2. Analyse post-mortem du matériau d'anode.....	175
3.3.3. Analyse post-mortem du matériau de cathode	179
3.4. Caractérisations électriques sous méthane	180
4. Caractérisations électriques par impédance électrochimique des composites CGO-	
La₂Mo₂O₉	183
5. Conclusions	187

1. Introduction

Les performances électrochimiques des cellules à électrolyte support $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ associé aux matériaux d'anode $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et de cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ sont présentées dans ce chapitre. Les cellules ont été caractérisées à la fois sous hydrogène ainsi que sous méthane. Un test de vieillissement a été entrepris et à partir des études de réductibilité présentées dans le chapitre trois, la stabilité de la forme réduite amorphe de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dans les conditions de fonctionnement de cellule est discutée. Une étude préalable du système $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}/\text{CGO}/\text{BIT07}$ a été effectuée par impédance électrochimique au moyen de cellules symétriques. Pour conclure le chapitre, les propriétés électriques de CGO avec ajout de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme agent frittant sont exposées.

2. Caractérisation par impédance électrochimique de cellules symétriques à anode $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$

2.1. Conditions expérimentales

Le comportement électrochimique du matériau d'anode $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ associé à l'électrolyte BIT07 a été étudié en cellule symétrique. L'élaboration des cellules est conforme à celle développée au cours du chapitre 4. De part et d'autre de l'électrolyte support, la couche intermédiaire CGO et l'anode ont été déposées par sérigraphie afin d'obtenir une épaisseur finale, respectivement, de 10 μm et 20 μm . Une couche supplémentaire (d'épaisseur finale de 10 μm) d'oxyde de nickel a été, également, déposée pour assurer le collectage du courant. Avant les tests par impédance, les cellules symétriques ont subi une réduction dans un four tubulaire à 700°C sous 5% H_2/Ar avec un débit de 30 mL/min pendant une durée de 12h. Une analyse par diffraction des rayons X a confirmé la présence de la phase amorphe. Les mesures d'impédance des cellules symétriques ont été réalisées à des températures variant de 600°C à 750°C. Les deux cellules testées ont été balayées par un gaz réducteur de 5% H_2/Ar avec ou sans bullage dans l'eau à température ambiante ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.032 \text{ atm}$). Les impédances ont été mesurées avec une amplitude de 100 mV autour d'un potentiel nul pour des fréquences variant entre 1 MHz et 10 mHz. Les résistances de polarisation mesurées ont été systématiquement divisées par deux pour prendre en compte la contribution d'un seul côté anodique de la cellule symétrique.

2.2. Résultats expérimentaux

La Figure 80 montre des exemples typiques du diagramme de Nyquist obtenu à hautes températures. Malgré la différence d'atmosphère, les diagrammes sont similaires à 600°C et 750°C. Deux comportements sont identifiables, un à hautes fréquences (voir insert dans chaque diagramme de la Figure 80) et un autre, prédominant, à basses fréquences. Dans un premier temps, les spectres d'impédances ont été modélisés à partir d'un modèle simple (Figure 81) avec une résistance (R_s) comprenant les chutes ohmiques imputables à l'électrolyte et à la connectique en série et une inductance (L) attribuable aux fils. Les phénomènes identifiés à hautes et basses fréquences ont été assimilés à une résistance en parallèle à un CPE ($R//CPE$).

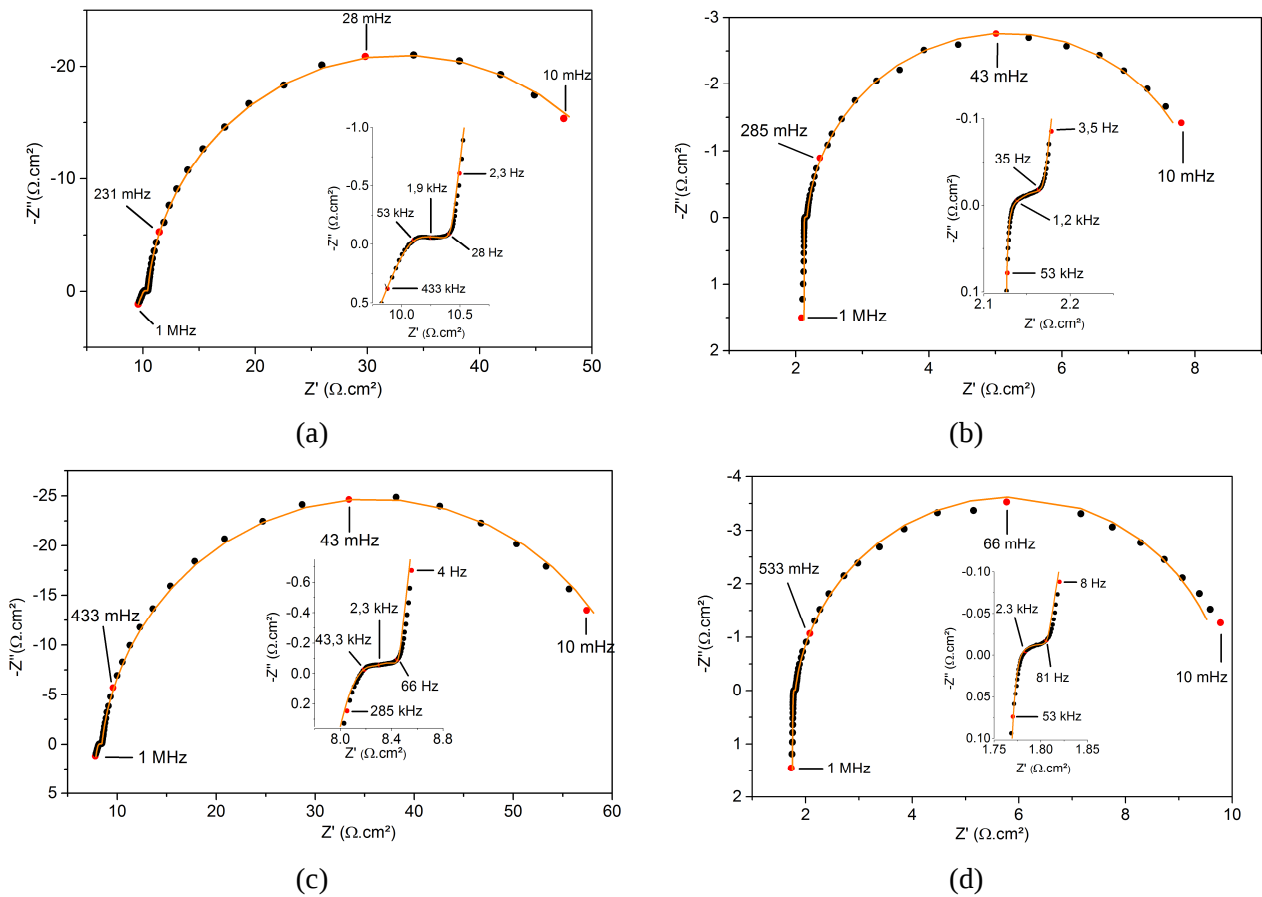


Figure 80 : Diagramme de Nyquist de cellule symétrique $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}/\text{CGO}/\text{BIT07}$ sous 10% H_2/Ar à (a) 600°C (b) 750°C et sous 10% $\text{H}_2/\text{Ar} - \text{H}_2\text{O}$ à (c) 600°C (d) 750°C. Tracé orange continue : résultat de la modélisation.

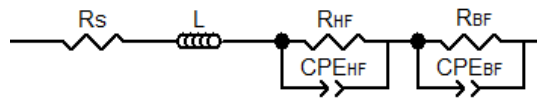


Figure 81 : Circuit équivalent prenant en compte une contribution à hautes et basses fréquences

Cependant avec un tel modèle, les valeurs du coefficient n du CPE_{HF} obtenues sont relativement faibles inférieures à 0.4. Cela peut s'expliquer par le fait que dans le cas des mesures faites à 600°C, la contribution à hautes fréquences est plus étendue (insert des Figure 80b et d). Pour un circuit parallèle R avec un CPE , la capacité et la fréquence caractéristique associées peuvent être calculées par les relations suivantes où Q correspond à la pseudo-capacité du CPE .

$$C = \frac{(R.Q)^{1/n}}{R} \text{ et } f = \frac{1}{2\pi RC}$$

La Figure 82 montre l'évolution de la capacité et de la fréquence caractéristique de chaque contribution en fonction de la température. Tandis que la capacité à basses fréquences évolue dans le même ordre de grandeur aux alentours de 10^{-1} F/cm², celle à hautes fréquences varie entre 10^{-3} F/cm² et 10^{-6} F/cm². Cela suggère la présence d'une seconde contribution dans les hautes fréquences.

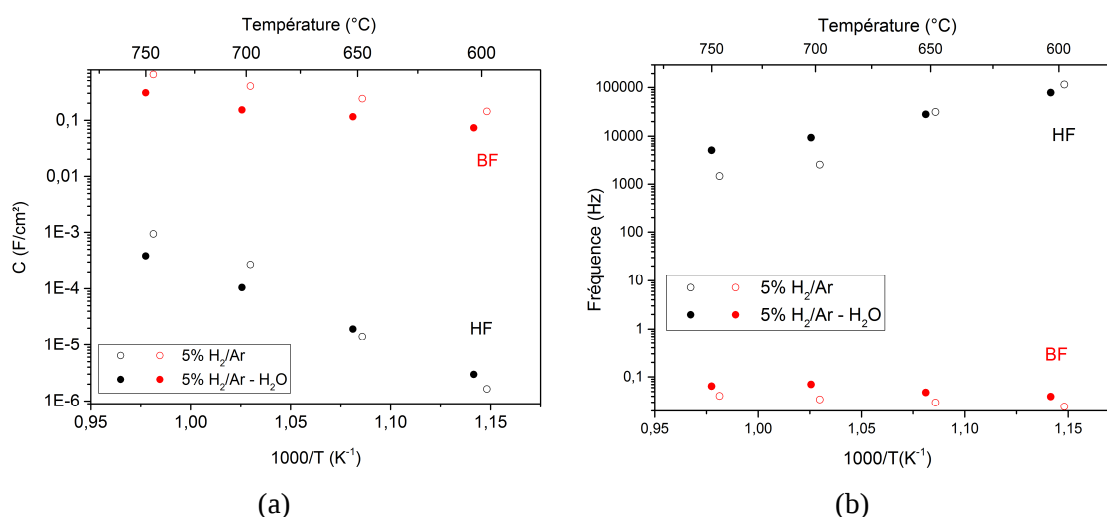


Figure 82 : Evolution (a) de la capacité et (b) de la fréquence pour les contributions à hautes fréquences (HF) et basses fréquences (BF) en fonction de la température

Par la suite, un second modèle a été utilisé qui comprend, comme précédemment, une résistance (R_s) en série avec une inductance ainsi que trois circuits R/CPE . Ces derniers correspondent respectivement aux contributions qui ont lieu à hautes, moyennes et basse fréquences (Figure 83).

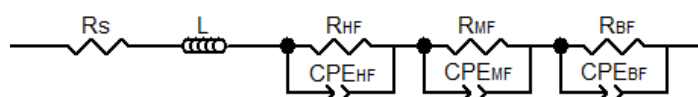


Figure 83 : Circuit équivalent prenant en compte une contribution à hautes, moyennes et basses fréquences

A l'issue de la modélisation, la représentation des capacités et des fréquences caractéristiques en fonction de la température pour chaque contribution est illustrée sur la Figure 84. Dans ces conditions, trois domaines distincts sont observés. En regard, des fréquences caractéristiques et des

capacités calculées, la contribution à basse fréquence peut être assimilée au phénomène de diffusion des espèces gazeuses dans l'électrode et l'adsorption électrochimique en surface, tandis que la contribution à haute fréquence peut être attribuée aux transferts de charges aux interfaces solide/solide. Cependant l'attribution du phénomène aux moyennes fréquences est moins évidente. Par exemple, dans le cas des cermet Ni-YSZ, Primdahl *et al.* ont rapporté l'existence de deux contributions liées aux transferts de masses pour lesquelles la résistance de polarisation est dépendante de l'atmosphère pH_2 et pH_2O [1].

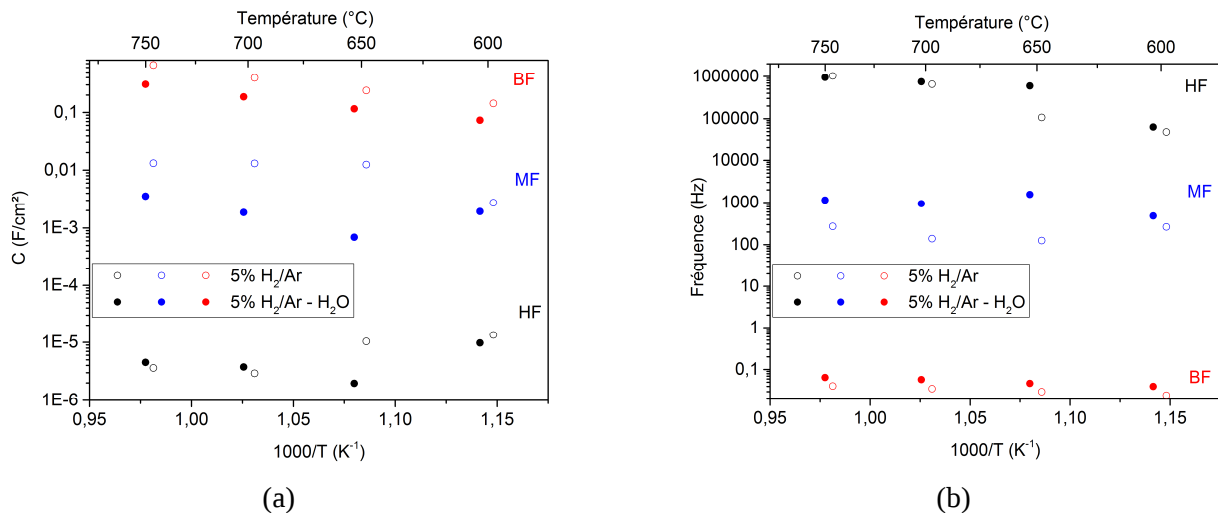


Figure 84 : Evolution (a) de la capacité et (b) de la fréquence pour les contributions à hautes fréquences (HF), moyennes fréquences (MF) et basses fréquences (BF) en fonction de la température (circuit équivalent de la Figure 83).

Les courbes de la figure 85 montrent l'évolution des résistances surfaciques (produit de la résistance R_{HF} , R_{MF} et R_{BF} par la surface d'électrode de 0.5 cm²) de chaque contribution en fonction de la température. Sous atmosphère humide (5%H₂/Ar - H₂O), la résistance surfacique associée au comportement à basse fréquence est plus importante que celle sous atmosphère sèche. Ceci montre que la contribution BF est influencée par l'atmosphère et peut donc être attribuée à la diffusion des espèces gazeuses à l'interface solide/gaz. Par contre les contributions hautes et moyennes fréquences, malgré la fluctuation de certaines mesures, ne montrent d'augmentation systématique des résistances avec et sans présence d'humidité. Cela tend à prouver que les phénomènes à hautes et moyennes fréquences peuvent être attribués au transfert de charge. En effet, il existe au sein de la cellule deux interfaces solide/solide BIT07/CGO et CGO/La₂Mo₂O₇-y, composés de tailles de grains différentes pouvant faire apparaître des comportements capacitifs dissociables.

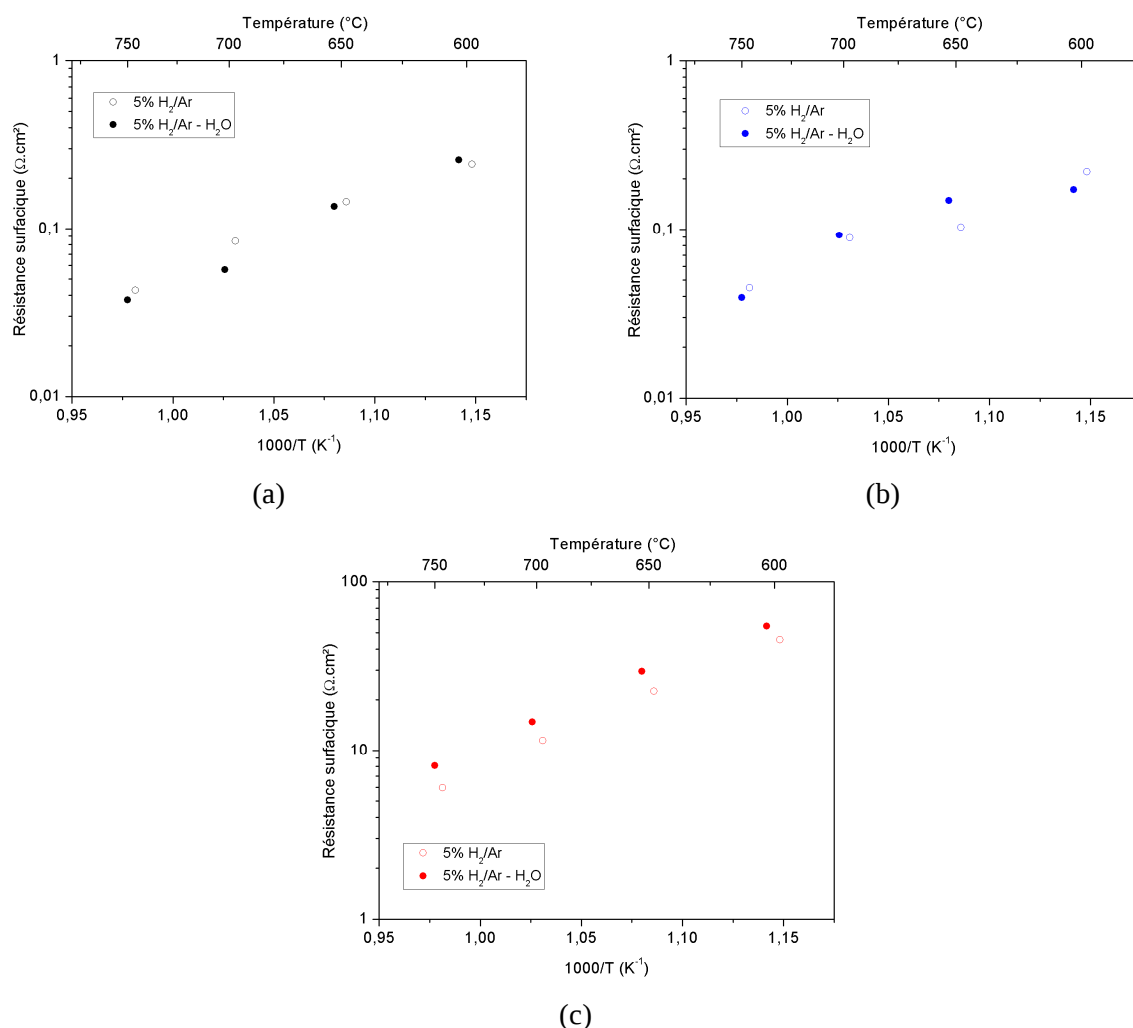


Figure 85 : Evolution de la résistance surfacique en fonction de la température pour les contributions (a) hautes fréquences, (b) moyennes fréquences et (c) basses fréquences (circuit équivalent de la Figure 83).

Les résistances de polarisation totale R_p (somme des résistances R_{HF} , R_{MF} et R_{BF}) mesurées sous une atmosphère avec ou sans H_2O , suivent une évolution linéaire selon la température (Figure 86). Les énergies d'activation calculées sont similaires et aux alentours de 1.1eV. A 750 $^{\circ}\text{C}$, la valeur de la résistance de polarisation est de 6.1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. La contribution majeure (98%) est liée à la diffusion des gaz (figure 85). La valeur n du CPE_{BF} est relativement proche de 1, ce qui suggère un comportement capacitif pur. Primdahl *et al.* avaient observé, pour le cermet Ni/YSZ, un comportement analogue à basses fréquences avec une résistance qui dépendait de la $p\text{O}_2$ et de la $p\text{H}_2\text{O}$ [1]. D'autre part, l'étude réalisée par J. Vega Castillo a montré qu'une faible $p\text{H}_2\text{O}$ semble améliorer la diffusion des gaz pour $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ [2]. Cependant dans le cas présent, la présence en excès d'humidité engendre la formation de nouvelles phases (confirmées par diffraction des rayons X), comme cela a été également observé dans le chapitre 3, qui peuvent aussi influencer la résistance de polarisation. Il semble donc que la résistance importante associée à ce comportement soit due à une mauvaise diffusion et adsorption des gaz à cause, éventuellement, de la microstructure du matériau d'anode qui

n'est pas adaptée et aux propriétés catalytiques de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$. Si la $p\text{O}_2$ a également une influence, une plus faible résistance de polarisation peut être attendue sous H_2 . Dans le même registre, Marrero-Lopez *et al.* avaient aussi observé sur le composé MIEC $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ une diminution de la résistance de polarisation selon la $p\text{O}_2$ [3].

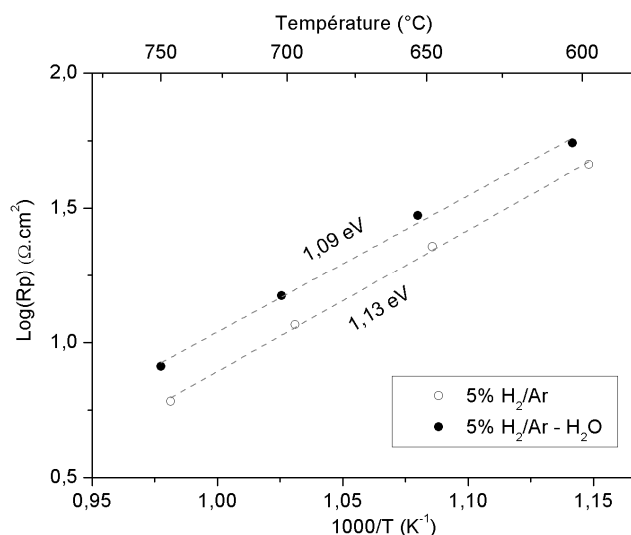


Figure 86 : Evolution de la résistance de polarisation R_p en fonction de la température des cellules symétriques $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}/\text{CGO}/\text{BIT07}$ sous 5% H_2/Ar et 5% $\text{H}_2/\text{Ar} - \text{H}_2\text{O}$

L'étude des cellules symétriques a permis de mettre en évidence deux contributions de transferts de charge liées probablement à la microstructure du matériau d'anode et de la couche intermédiaire. Le facteur limitant est la résistance due à la diffusion des gaz. Par manque de temps, l'étude de l'influence des paramètres de mise en forme de la cellule dans le but d'optimiser les performances n'a pas pu être effectuée. Des tests de cellules complètes sont néanmoins présentés ci-dessous.

3. Tests de cellules à électrolyte support

3.1. Conditions expérimentales

Les cellules complètes ont été réalisées avec le même protocole développé au cours du chapitre quatre. Celui-ci consiste en un électrolyte support sur lequel la couche intermédiaire ainsi que les matériaux d'anode et de cathode sont déposés par sérigraphie. La surface active des électrodes est de $0,78 \text{ cm}^2$. Le diamètre de l'anode est plus large de 4 mm que celui de la cathode. La réduction du matériau d'anode est réalisée au sein du banc de test sous 5% H_2/Ar avec un débit de 30mL/min pendant une durée de 12h à une température de 700°C. Un débit d'air de 200mL/min dans le

compartiment cathodique et un débit de 40 mL/min en H_2 dans le compartiment anodique ont été maintenus constants pendant l'ensemble des tests électriques.

3.2. Caractérisations électriques sous hydrogène

3.2.1. Performances sous H_2 sec

Dans un premier temps, afin de mesurer le potentiel en circuit ouvert appelé *open circuit voltage* (OCV) en anglais et afin d'être dans les conditions de la loi de Nernst, l'hydrogène a été humidifié (Tableau 18). Celles-ci sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques en considérant la part de vapeur d'eau de 3%. Cette faible différence est due à l'absence d'étanchéité de la cellule de mesure.

Tableau 18 : OCV mesurés et théoriques à différentes températures

Température	OCV mesurée	OCV théorique
650°C	1089 mV	1133 mV
700°C	1067 mV	1125 mV
750°C	1075 mV	1117 mV
800°C	1064 mV	1110 mV

Par la suite, les caractérisations électriques ont été effectuées, sous hydrogène sec, en circuit fermé en mesurant l'intensité débitée par la pile en fonction du potentiel imposé. Les courbes de polarisation intensité - potentiel sont représentées sur la Figure 87 pour différentes températures. Les densités de puissance maximale mesurées sont d'environ 20, 40, 57 et 89 mW/cm² respectivement à 650, 700, 750 et 800°C. A 700°C, le taux de conversion est d'environ 3.4%. Le courant évolue linéairement dans la gamme des tensions testées ce qui permet de déterminer la résistivité totale de la cellule (ASR) par le calcul de la pente de la droite.

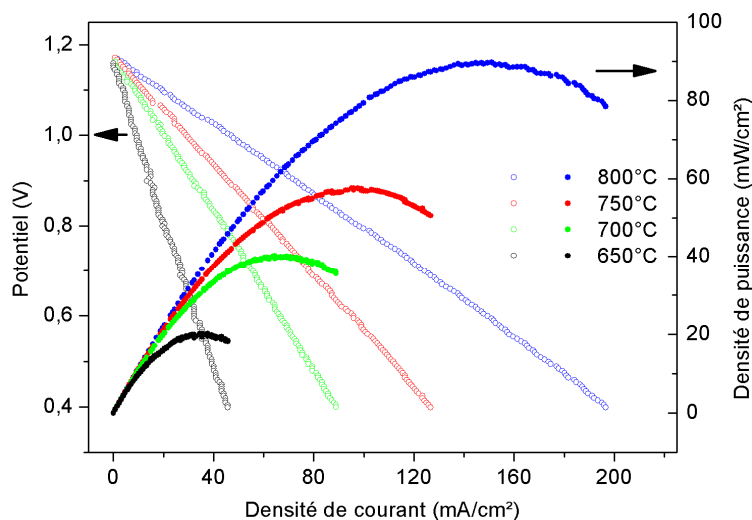


Figure 87 : Courbes de polarisation à 650°C, 700°C, 750°C et 800°C sous H_2 sec

Des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées avec une tension d'amplitude de 100 mV à l'OCV. A 800°C (Figure 88), malgré la difficulté d'obtenir des informations à basses fréquences, les mesures à hautes fréquences permettent d'identifier la résistance attribuable au matériau d'électrolyte et à la connectique appelée résistance série (R_s). Celle-ci est égale à la valeur lue sur l'axe des abscisses correspondant à l'intersection entre la droite passant par $Z'' = 0$ et les données expérimentales. La résistance de polarisation aux électrodes (R_p) peut être calculée en soustrayant la résistance série R_s à la valeur de l'ASR ($R_p = ASR - R_s$). Le Tableau 19 résume les valeurs des résistances (R_s , R_p et ASR) de la cellule.

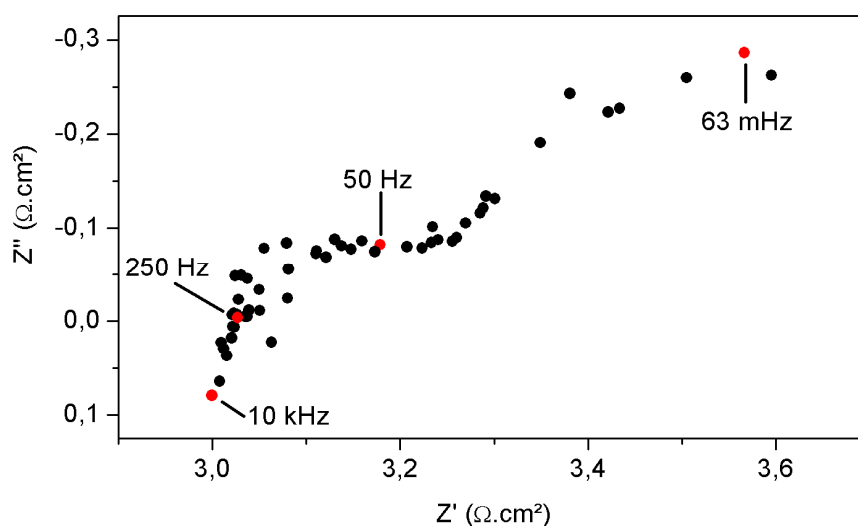


Figure 88 : Diagramme de Nyquist de la cellule à 800°C mesuré à l'OCV avec une amplitude de 100mV

Tableau 19 : ASR totale, résistances série R_s et de polarisation aux électrodes R_p à différentes températures

Température	ASR ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
650°C	15.8	13.1	2.7
700°C	9.0	7.1	1.9
750°C	6.2	4.6	1.6
800°C	3.9	3.0	0.9

Les valeurs mesurées de densité de puissance et de courant sont en deçà de celles obtenues par Lu et Zhu qui ont été les premiers à utiliser la forme réduite amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ comme matériau d'anode [4]. En effet, à 750°C et 800°C, ils ont rapporté une densité de puissance maximale, respectivement, de 860 et 630 mW/cm², soit un facteur d'environ dix avec les densités de puissance mesurées dans ce travail. Plusieurs raisons permettent d'expliquer cette différence. Premièrement, le matériau d'électrolyte support est le composé LSGM, dont la conductivité est, à 750°C, de 0.128 S/cm [5]. A cette même température, la conductivité du BIT07 est de 0.012 S/cm [6]. La résistance R_s mesurée dans ce travail représente environ 75% de la résistance totale de la cellule. Deuxièmement, l'épaisseur de l'électrolyte est plus élevée dans cette étude (420 μm) par rapport à celle de Lu et Zhu (300 μm). A 750°C, la valeur R_s mesurée est de 4.6 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ alors que la valeur théorique en prenant en compte la conductivité de BIT07 est de 3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. La différence peut s'expliquer par la chute ohmique générée par la connectique. Troisièmement, les résistances de polarisation des électrodes mesurées sont respectivement de 1.6 et 0.9 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 750°C et 800°C. Celles-ci sont supérieures à celles obtenues par Lu et Zhu qui ont utilisé le matériau de cathode $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (0.91 et 0.84 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivement, à 750°C et 800°C). En cellules symétriques LSCF/BIT07/LSCF mise en forme dans les mêmes conditions que M. Letilly, la résistance de polarisation mesurée est de 0.1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 750°C [7]. Ainsi il semble que la résistance de polarisation des électrodes est limitée par le matériau d'anode. Par rapport aux mesures faites en cellules symétriques, la résistance de polarisation sous H_2 pur est moins élevée que sous 5% H_2/Ar . Ce qui semble montrer une certaine dépendance de la résistance de polarisation du matériau d'anode vis-à-vis de la $p\text{O}_2$ et de la composition en gaz. Néanmoins, le facteur limitant les performances de la cellule est dû principalement à la chute ohmique générée par l'électrolyte support. A titre de comparaison, Prakash *et al.* avaient obtenu, avec un électrolyte support BIT07 de 550 μm d'épaisseur associé au matériau d'anode Ni/BIT07 et au matériau de cathode LSM, une densité de puissance maximale à 810°C de 14 mW/cm² sous H_2 sec [8].

3.2.2. Influence de la composition en hydrogène sur les performances électriques

L'influence de l'humidification du gaz réducteur dans le compartiment anodique a été étudiée. Le test a été effectué à 700°C sur une seconde cellule (cellule 2) préparée de la même manière que la cellule précédente (cellule 1) mais avec une épaisseur d'électrolyte légèrement différente (400 μm). Les courbes intensité-potentiel et intensité-puissance sont présentées Figure 89. Les résistances caractéristiques de la cellule R_p , R_s et ASR ont été mesurées et calculées de la même manière que précédemment et sont regroupées dans le Tableau 20.

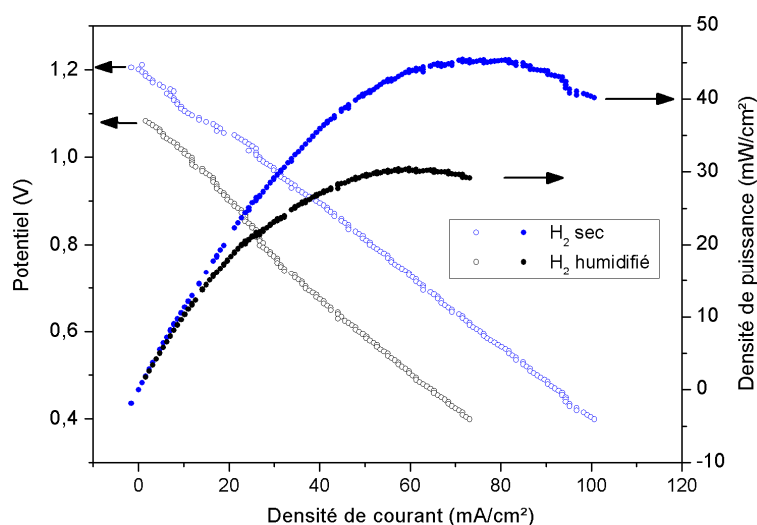


Figure 89 : Comparaison des courbes de polarisation d'une cellule testée sous H_2 sec et H_2 humidifié à 700°C.

Tableau 20 : ASR totale, résistances série R_s et de polarisation aux électrodes R_p , et OCV en balayant le compartiment anodique avec H_2 sec ou humide à 700°C

	ASR ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
H_2 sec cellule 1	9.0	7.1	1.9
H_2 sec cellule 2	8.0	6.1	1.9
H_2 humidifié cellule 2	8.5	5.9	2.6

La comparaison des résultats obtenus sous H_2 sec pour les cellules 1 et 2 montre que la résistance de polarisation aux électrodes est identique (Figure 87 et Tableau 19). Seule diffère la résistance série R_s qui résulte d'une différence d'épaisseur de l'électrolyte. D'autre part, l'OCV mesuré de la cellule 1 sous H_2 humidifié est de 1067mV comparé à celle présente (cellule 2) de 1083 mV. A partir des valeurs de résistances de polarisation obtenues sur la cellule 2, il est clair que l'apport d'humidité entraîne une diminution des performances électriques liées à une augmentation de 0.7 $\Omega.\text{cm}^2$ de la résistance de polarisation. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus durant les

tests en cellules symétrique effectués sous 5% H_2/Ar . Il a été rapporté, pour le cermet Ni-YSZ, que la présence d'hydrogène humidifié diminuait la surtension anodique [9]. En effet, la vapeur d'eau est susceptible d'accélérer les mécanismes d'adsorptions/désorptions et de diffusion des différentes espèces impliquées dans les réactions électrochimiques. Cependant les performances électrochimiques de $La_2Mo_2O_{7-y}$ semblent dépendre davantage de la pression partielle en oxygène. En effet la Figure 90 suivante correspond aux mesures d'impédances électrochimiques réalisées sur la cellule 2 en présence de H_2 sec et 5% H_2/Ar . Une augmentation non négligeable de la résistance de polarisation aux électrodes est observée et qui est en accord aux tests en cellules symétrique. Les mesures d'équilibre thermodynamique ont montré que la stœchiométrie en oxygène dans la phase amorphe dépendait de la pO_2 ce qui peut potentiellement influencer les propriétés électriques [10]. A noter que l'apport en humidité peut aussi conduire à la formation de nouvelles phases pouvant influencer les performances électriques (voir chapitre 3).

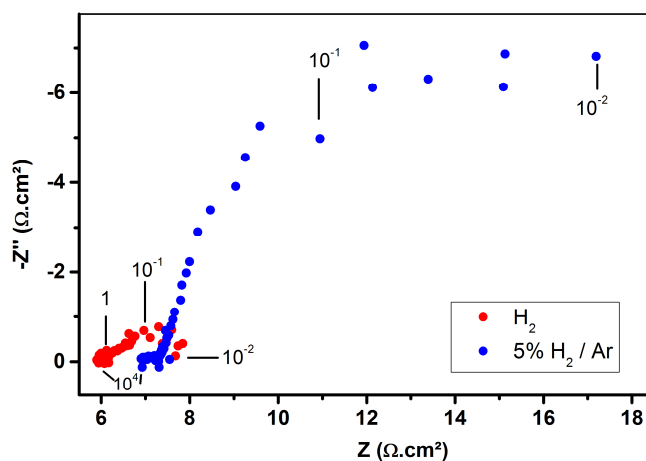


Figure 90 : Mesure d'impédance électrochimique de la cellule 2 testée sous H_2 sec et 5% H_2/Ar à 700°C (OCV – 100 mV).

3.3. Test de vieillissement

3.3.1. Caractérisations électriques

Un test de vieillissement sur une longue période a été entrepris sur une nouvelle cellule préparée selon le même protocole expérimental. Les performances initiales de la pile sont représentées sur les courbes de la Figure 91 correspondant aux mesures (a) de l'intensité potentiel et (b) de l'impédance électrochimique effectuées à une température de 700°C sous H_2 sec avec un débit de 40 mL/min. Les spectres d'impédance ont été obtenus en diminuant l'amplitude à 10 mV. Les densités de puissance et de courant mesurées sont en deçà de celles obtenues précédemment. La résistance de polarisation aux électrodes est également plus élevée. Les raisons qui peuvent expliquer ces

différences sont l'épaisseur plus importante de l'électrolyte (480 μm) ainsi que la différence d'OCV avec les cellules précédentes (1070 mV contre 1160 mV et 1190 mV précédemment, sous H_2 sec).

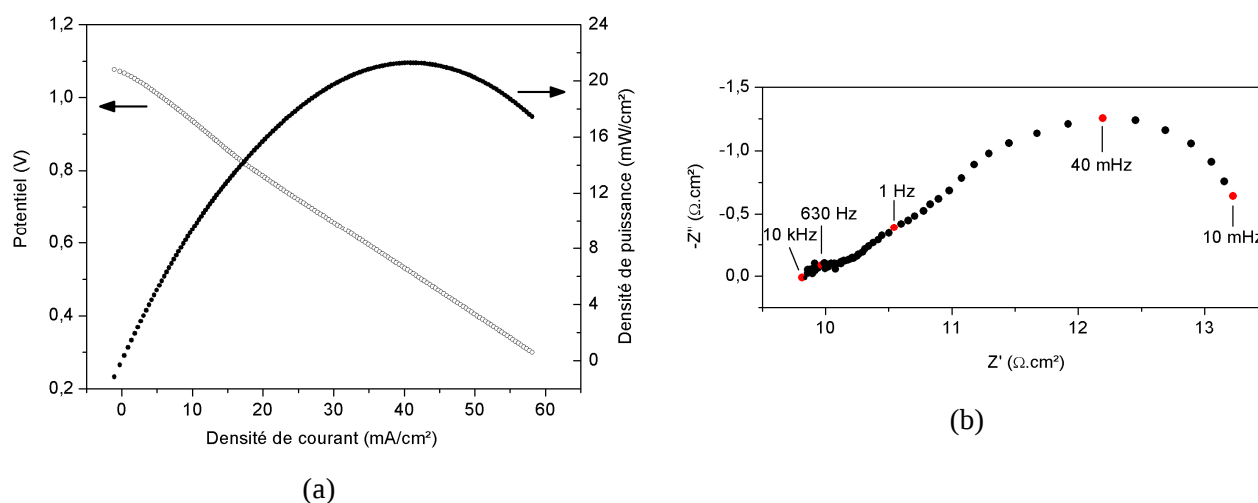


Figure 91 : (a) Courbe de polarisation initiale de la cellule avant vieillissement à 700°C et (b) diagramme de Nyquist mesurée à l'OCV avec une amplitude de 10 mV

Le vieillissement de la cellule a été effectué en réalisant une mesure chrono-ampérométrique pendant une durée d'environ 800h à une température de 700°C. La tension choisie de 550 mV est celle correspondant à la puissance maximale. Des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées toutes les 24h avec un potentiel de 550 mV et avec une amplitude de 10 mV afin que le vieillissement ne soit pas interrompu, pour des fréquences variant entre 10 kHz et 10 mHz. Le test de vieillissement a été réalisé sous hydrogène sec avec un débit de 40 mL/min. La Figure 92 présente l'évolution de la densité de courant et de puissance en fonction du temps. Pendant les cent premières heures, l'intensité mesurée augmente tandis qu'elle tend par la suite à se stabiliser à 47 mA/cm^2 . A partir de 400h de fonctionnement, une diminution des performances est observée, évaluée à environ à 4.42%/1000h.

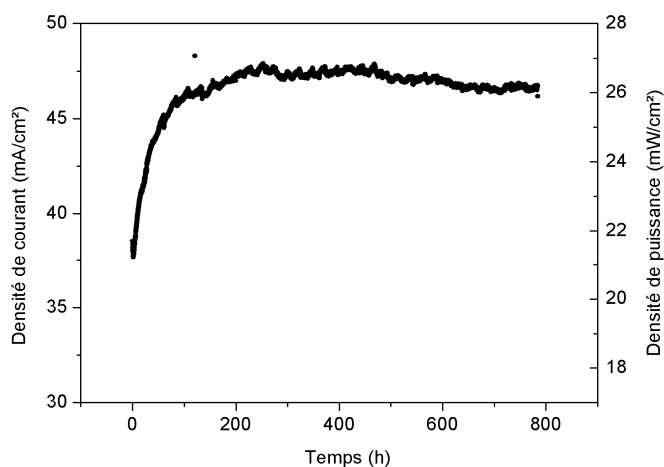


Figure 92 : Test de vieillissement de 800h réalisé à 700°C à tension constante de 550mV sous H_2 sec avec un débit de 40mL/min : évolution de la densité de courant et de puissance en fonction du temps.

L'évolution des densités de courant et de puissance en cours de fonctionnement peut être corrélée aux mesures d'impédance électrochimique. La résistance du matériau d'électrolyte R_s , peut être déterminée de la même manière que précédemment (§ 3.2.1). La résistance de polarisation des électrodes R_p peut être déterminée à l'aide du spectre d'impédance. Elle est égale à la différence entre la valeur lue sur l'axe des abscisses correspondant à l'intersection à basses fréquences de la droite passant par $Z'' = 0$ et les données expérimentales de la valeur R_s . L'évolution des résistances R_s et R_p en fonction du temps de fonctionnement de la cellule est représentée sur la Figure 93. Une diminution des résistances R_s et R_p est observée pendant les cent premières heures en accord avec l'évolution de la densité de courant (Figure 92). La diminution de la résistance de polarisation aux électrodes montre qu'un régime stable n'est pas atteint, éventuellement en rapport avec une réduction incomplète du matériau d'anode. L'évolution de R_s est analogue à celle de R_p . Cela suppose, qu'une diminution de la résistance des électrodes entraîne une augmentation du nombre de porteurs de charges au sein du matériau d'électrolyte. Au-delà des cent premières heures, R_s reste stable avec une valeur moyenne de $8.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ceci suggère que le matériau d'électrolyte ne subit pas de réduction. Cependant, R_p présente une très faible augmentation à partir de 400h qui explique la diminution des performances de la cellule montrée sur la Figure 92. Afin d'identifier les mécanismes de vieillissement et la stabilité des matériaux de cellule, une analyse post mortem a été réalisée.

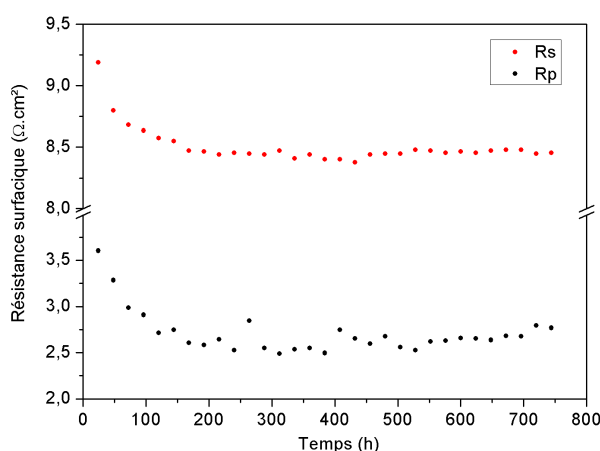


Figure 93 : Evolution des résistances série (R_s) et de polarisation aux électrodes (R_p) durant le vieillissement à 700°C de la cellule.

3.3.2. Analyse post-mortem du matériau d'anode

A la fin du test de vieillissement, le retour jusqu'à la température ambiante s'est fait du côté anodique sous 5% H_2/Ar avec un débit de 50 mL/min afin de ne pas ré-oxyder le matériau d'anode. Le dépôt de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ présente un aspect très friable ainsi qu'un décollement important à l'interface

avec la couche intermédiaire CGO (Figure 94). La délamination peut être due à la différence de TEC (cf. chapitre quatre) ou bien au retrait manuel du collecteur de courant de l'anode ou simplement à la difficulté d'évacuation de l'eau formée à travers les porosités. Néanmoins, après 800h de fonctionnement, la microstructure du matériau d'anode reste poreuse tout comme celle de CGO.

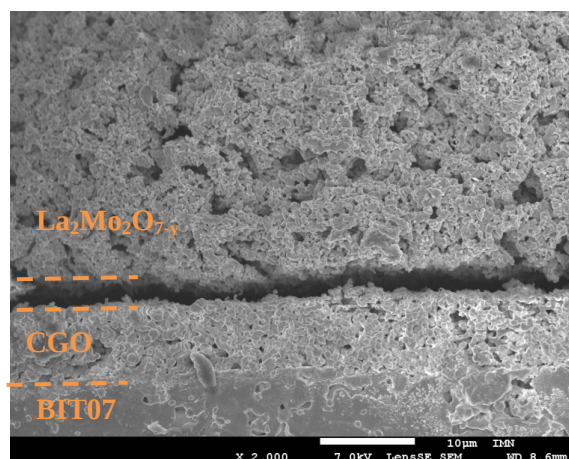


Figure 94 : Image MEB (vue en coupe) de la microstructure d'une coupe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}/\text{CGO}/\text{BIT07}$ après 800h de vieillissement à 700°C .

Une analyse par diffraction des rayons X du matériau d'anode est présentée sur la Figure 95. Les phases correspondant aux matériaux d'électrolyte, de la couche intermédiaire et du collecteur de courant sont observées. La bosse du fond continu centrée autour de 2θ égal à 30° indique la présence de la phase amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$. Cependant d'autres phases sont identifiables notamment La_2MoO_6 (ou une phase isotype faiblement réduite) ainsi que $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$.

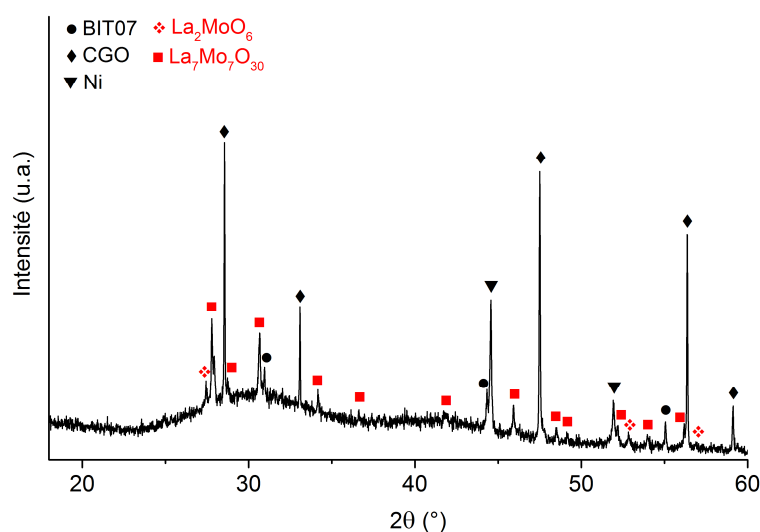
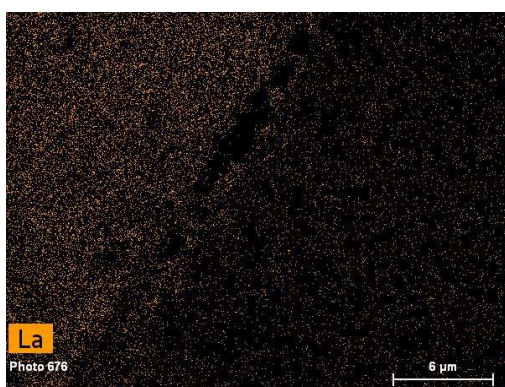
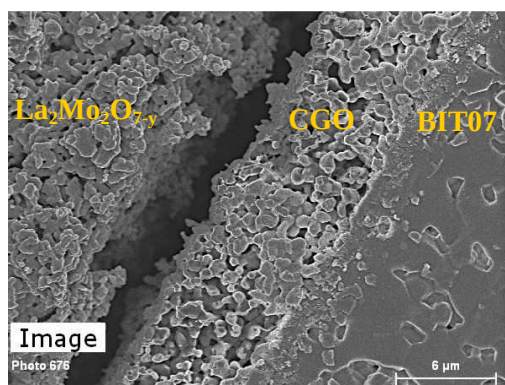
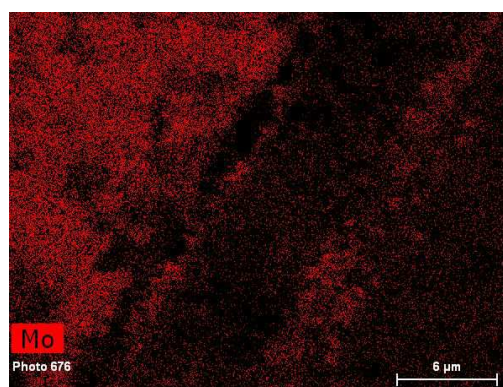
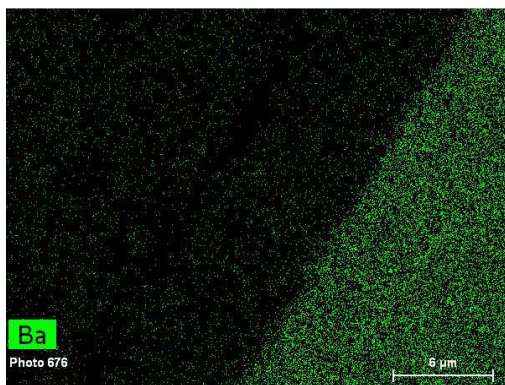
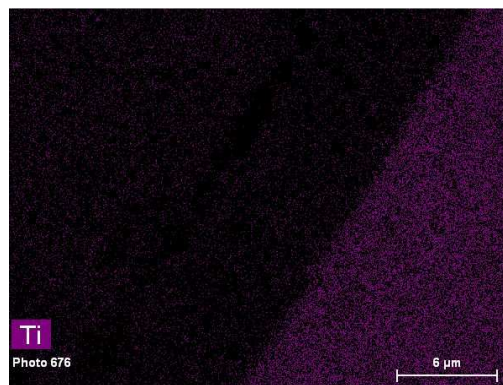


Figure 95 : Diagramme de diffraction des rayons X de la cellule côté anode après 800h de vieillissement à 700°C .

En complément à de la diffraction des rayons X, une analyse élémentaire par EDX d'une vue de coupe de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et CGO sur BIT07 a été réalisée permettant d'identifier les cations présents dans les différentes couches (Figure 96). Une diffusion du molybdène est détectée à l'interface entre CGO et BIT07. Cependant aucun autre élément ne semble avoir diffusé dans les dépôts voisins. Il est vraisemblable que le molybdène diffuse à travers la couche barrière CGO par le biais de la porosité. De la même manière Chang *et al.* avaient observé la diffusion du molybdène de $\text{La}_{1.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Mo}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_9$ au travers $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [11]. A titre de comparaison, la diffusion du molybdène de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dans le composé $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ à 800°C est élevée et avait été mesuré à $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ [12].

La ($L\alpha$)Mo ($L\alpha$)Ba ($L\alpha$)Ti ($K\alpha$)

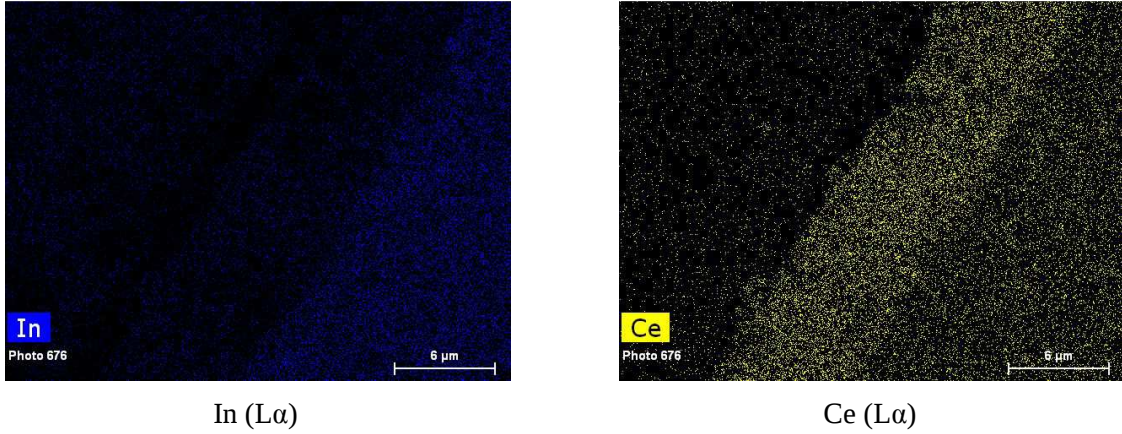
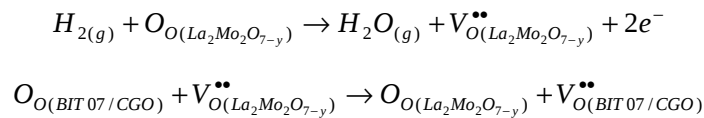


Figure 96 : Image MEB d'une coupe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}/\text{CGO}/\text{BIT07}$ après 800h de vieillissement à 700°C et cartographies EDX correspondantes.

Après 800h de fonctionnement, l'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de la phase amorphe réduite $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$, accompagnée de $\text{La}_2\text{MoO}_{6-\delta}$ et $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$. Pour rappel, les tests de stabilité en atmosphère réductrice humide présentés dans le chapitre 3 avaient montré que $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ tendait à se décomposer en $\text{La}_2\text{MoO}_{6-\delta}$ et en une phase non identifiée avec des réflexions à 2θ à 20° , 30° et 37° . La diffusion du molybdène à travers la couche de CGO observée par analyse EDX est susceptible de conduire à la formation de $\text{La}_2\text{MoO}_{6-\delta}$ en appauvrissant $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ en molybdène (et ne soit donc pas en lien à la présence de vapeur d'eau). La présence de la phase $\text{La}_2\text{MoO}_{6-\delta}$, ainsi que la diffusion du molybdène au niveau du matériau d'électrolyte, sont une explication possible de la diminution de la densité de courant en cours de fonctionnement. La phase $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ est, quant à elle, un produit de réduction intermédiaire de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Sa stabilité a été mesurée pour des pressions partielles en oxygène à 718°C entre 10^{-22} et 10^{-15} atm, tandis que la phase amorphe apparaît pour une $p\text{O}_2$ inférieure à 10^{-23} atm [10]. Ainsi il existe localement au sein du matériau d'anode une augmentation de la $p\text{O}_2$, en lien éventuellement à la présence de vapeur d'eau issue des réactions anodiques, qui stabiliserait la phase $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$. Ces faits suggèrent que sous courant, un équilibre existe entre une décomposition de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ sous l'effet de l'humidité et une stabilisation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ sous l'effet de la polarisation et de l'apport des ions O^{2-} de l'électrolyte. Autrement dit, dans un premier temps il y a une compensation des charges entre la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et la diffusion des ions O^{2-} de l'électrolyte :



Dans un deuxième temps, il y a un certain rééquilibrage de la pression partielle en oxygène à cause de la vapeur d'eau produite. La production de vapeur d'eau et le transport des ions O^{2-} sont susceptibles de dépendre de la polarisation appliquée et du débit/concentration en H_2 . Cela suppose qu'il existe donc un certain domaine de stabilité thermodynamique gouverné par ces réactions.

3.3.3. Analyse post-mortem du matériau de cathode

Une analyse post mortem du matériau de cathode a également été réalisée. Contrairement au matériau d'anode, après 800h de fonctionnement, la tenue mécanique du dépôt de LSCF est correcte. En effet, le test d'adhésion montre un bon accrochage du matériau LSCF sur BIT07. L'image MEB d'une coupe LSCF/BIT07 (Figure 97) montre l'agglomération des grains de LSCF entre eux conduisant à une perte en porosité. Ce même constat avait été observé par M. Letilly après un vieillissement de 320 heures à 700°C [7].

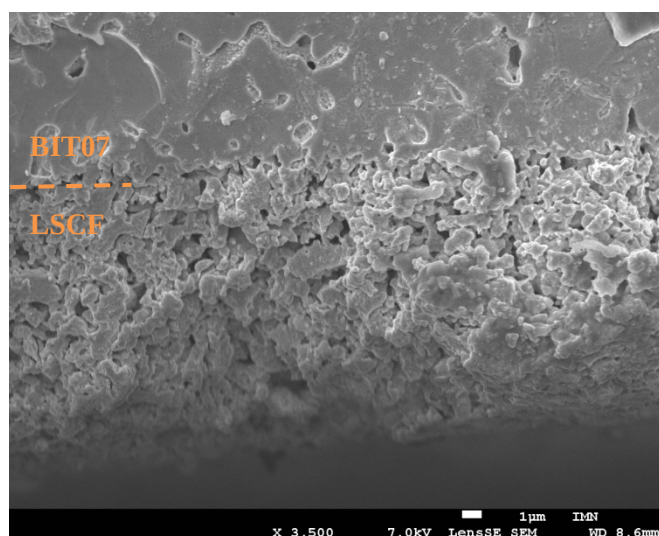


Figure 97 : Image MEB (vue en coupe) de la microstructure d'une coupe BIT07/LSCF après 800h de vieillissement à 700°C.

La Figure 98 présente une analyse par diffraction des rayons X de la surface du matériau de cathode et du matériau d'électrolyte, prélevée en dehors de la zone de contact avec les matériaux d'électrodes, après vieillissement. Ce dernier permet de séparer les réflexions attribuables à la décomposition de BIT07 et celles liées à une réactivité chimique avec le matériau de cathode. Après 800h à 700°C, en plus de BIT07, des impuretés de BaTiO_3 et In_2O_3 sont observées sur le diffractogramme de l'électrolyte. Coté cathode, en plus de LSCF, majoritaire, et BIT07 apparaît des réflexions correspondant à un composé perovskite, visible à droite de chaque pic de BIT07. Ce composé perovskite est vraisemblablement la solution solide BLSITCF_x , $\text{Ba}_x\text{La}_{0.58(1-x)}\text{Sr}_{0.4(1-x)}\text{In}_{0.3x}\text{Ti}_{0.7x}\text{Co}_{0.2(1-x)}\text{Fe}_{0.8(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$ [7, 13] due à une réactivité chimique entre BIT07 et LSCF. Cette phase présente des propriétés électriques intermédiaires entre LSCF et BIT07 qui ont peu d'incidence sur les performances de la cellule. Cependant, la température de densification de la phase BLSITCF_x est proche de 700°C [7], ce qui favorise la perte de porosité observée par imagerie MEB, contribuant à une augmentation de la résistance de polarisation. Certaines réflexions n'ont pas pu être identifiées. Comme en témoigne la cartographie EDX La du strontium, une ségrégation de Sr à l'interface

BIT07/LSCF est observée (Figure 99). Ainsi la formation d'une phase riche en strontium est envisageable. Une analyse EDX des autres éléments présents n'a pas montré de diffusion à l'interface (la présence de porosité au sein du matériau de cathode tend à diminuer la précision de l'analyse EDX).

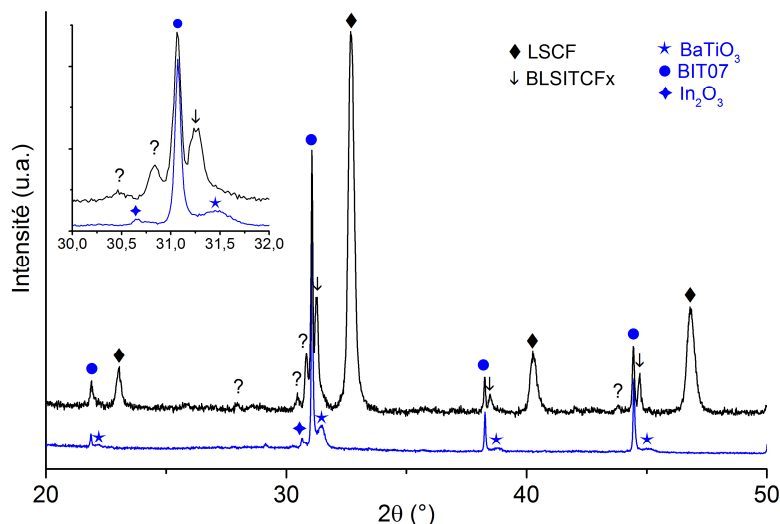


Figure 98 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la surface de la cathode (noir) et de l'électrolyte (bleu) après 800h de vieillissement à 700°C.

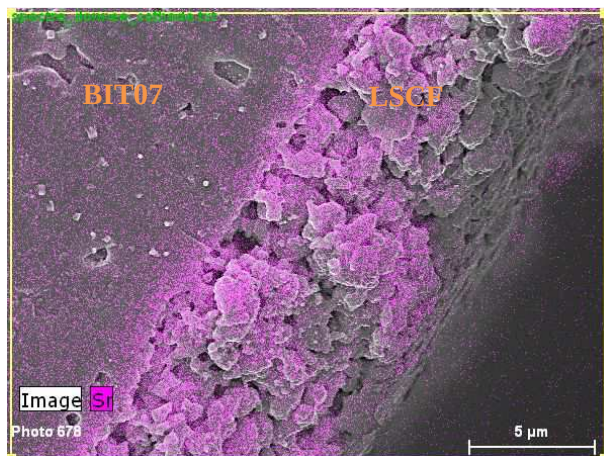


Figure 99 : Cartographie EDX du strontium d'une coupe de LSCF/BIT07 après 800h de vieillissement à 700°C.

3.4. Caractérisations électriques sous méthane

Une caractérisation de la cellule sous méthane a été entreprise. Le matériau d'anode a été réduit à 700°C dans le banc de test pendant une durée de 12h sous 5% H₂/Ar sec avec un débit de 30 mL/min, puis sous H₂ sec avec un débit de 40 mL/min pendant une nuit. Une caractérisation électrique a été réalisée, dans un premier temps, sous H₂ sec à 700°C et, dans un deuxième temps, sous méthane

sec et humide avec un débit de 100 mL/min à la même température. Les résultats intensité-potentiel et intensité-puissance sont représentés sur la Figure 100 et les mesures d'impédance électrochimique sur la Figure 101. Celles-ci ont été réalisées à l'OCV avec une amplitude de 10mV.

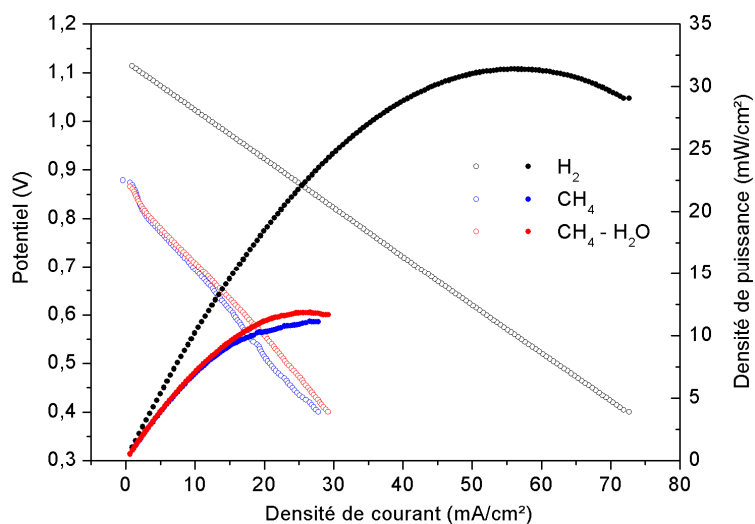


Figure 100 : Courbes de polarisation à 700°C sous H_2 , CH_4 sec et humidifié

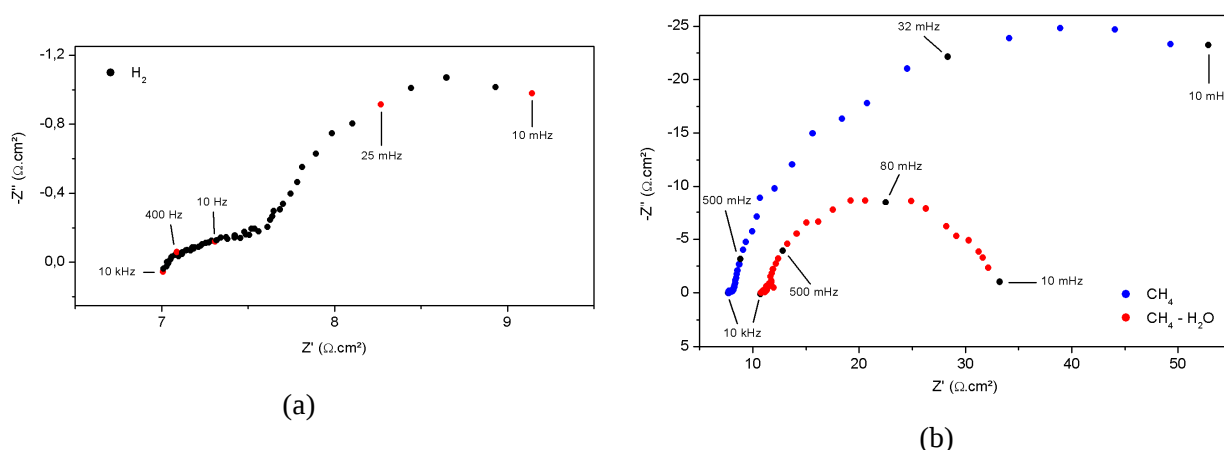


Figure 101 : Diagrammes de Nyquist de la cellule à 700°C sous (a) H_2 sec et (b) CH_4 sec et humidifié mesurée à l'OCV avec une amplitude de 10mV.

Les densités de puissance et de courant mesurées sous hydrogène diffèrent de celles présentées dans la partie 3.2.1. La puissance maximale à 700°C est respectivement de 31 mW/cm² contre 40 mW/cm² précédemment et la résistance de polarisation est de 3 Ω.cm² contre 1.9 Ω.cm² concernant les cellules précédentes. En effet l'OCV sous H_2 sec est légèrement plus faible (1116 mV). Sous méthane, l'OCV mesuré est moindre, 870 mV, et les performances de cellules sont nettement diminuées par rapport aux mesures sous H_2 (Tableau 21). Contrairement à l'hydrogène, l'humidification du méthane n'implique pas une forte diminution des performances mais au contraire une légère augmentation. De plus, un changement de pente sur la courbe courant-tension est observé à faible courant, ce qui n'est

pas le cas sous hydrogène. Ce phénomène est probablement lié à une activation des réactions aux électrodes. Sous méthane sec, les mesures d'impédances électrochimiques à l'OCV donnent une ASR totale de $74 \Omega \cdot \text{cm}^2$ où la résistance R_p prédomine (85%). L'ASR totale est divisée par environ 2, avec un apport en vapeur d'eau. Sous méthane sec et à l'OCV, la réaction à l'anode se fait sans apport d'humidité, le dépôt de carbone est favorisé, et la réaction de reformage du méthane ne peut avoir lieu menant à une cinétique d'oxydation du combustible lente et conduisant à une ASR relativement grande. Sous courant, il est probable que la formation de vapeur d'eau issue des réactions électrochimiques à l'anode permette un reformage interne du méthane et donc à une diminution de l'ASR ($74 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à l'OCV contre $18 \Omega \cdot \text{cm}^2$ suivant le régime linéaire).

Tableau 21 : Caractéristiques électriques de la cellule sous H_2 , CH_4 et CH_4 humidifié : P_{max} , OCV, $\text{ASR}_{\text{I-V}}$ calculée selon le régime linéaire de la courbe I-V, et ASR_{OCV} , résistance série R_{sOCV} , de polarisation R_{pOCV} mesurées à l'OCV par impédance électrochimique.

	OCV (mV)	$\text{ASR}_{\text{I-V}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	ASR_{OCV} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sOCV} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{pOCV} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	P_{max} (mW/cm^2)
H_2	1116	10.1	10.0	7.0	3.0	31.4
CH_4	878	18.0	74.0	8.0	66.0	11.9
CH_4 humidifié	874	15.3	33.0	10.8	22.2	10.8

Après avoir effectué les tests électriques, la cellule est ramenée à température ambiante, dans un premier temps sous méthane humidifié jusqu'à la température de 500°C et dans un deuxième temps sous 5% H_2/Ar jusqu'à la température ambiante. A la sortie du banc de test, le matériau d'anode présente une couleur blanche, signe d'une ré-oxydation du matériau. En effet, la diffraction des rayons X (Figure 102) montre que la phase amorphe s'est ré-oxydée en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$. Lu *et al.* avaient mesuré des performances faibles sous méthane et avaient conclu que $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ ne présentait pas d'activité catalytique envers l'oxydation du méthane [4]. Cependant, en regard des résultats obtenus, il semble que la pression partielle en O_2 sous méthane soit plus élevée que sous hydrogène ce qui implique la diminution de l'OCV et ne permet pas de conserver la phase amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$, ce qui entraîne vraisemblablement une augmentation de R_p . Dans ces conditions, il est possible que le rôle d'anode soit assuré par le contact du collecteur en nickel avec $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

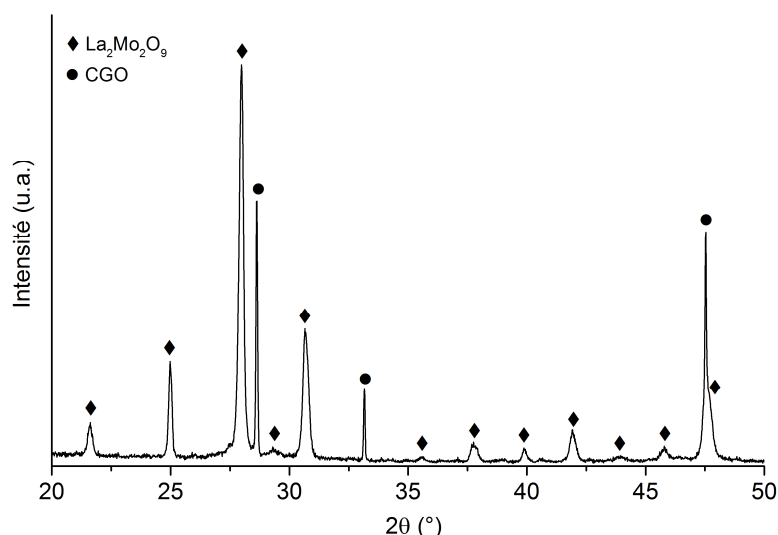


Figure 102 : Diagramme de diffraction des rayons X de la cellule côté anode après test sous méthane.

4. Caractérisations électriques par impédance électrochimique des composites CGO- $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

L'influence de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sur le frittage de CGO a été observée et analysée dans le chapitre 4. Afin d'étudier l'influence de l'ajout de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sur les propriétés électriques du CGO, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur des échantillons possédant une teneur massique en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ de 2, 5 et 10% frittés à 1300°C pendant 12h. A l'issue du traitement thermique, les densités relatives des pastilles sont, respectivement de 93%, 90% et 86%. Un échantillon de CGO fritté à 1550°C pendant 20h avec une compacité de 80% a également été étudié à titre de comparaison. Une laque en platine a été déposée sur les pastilles qui ont ensuite subi un recuit de 1h à 1000°C. Les mesures ont été réalisées sous air sec en utilisant des fréquences variant de 10 MHz à 1 Hz et une amplitude de 100 mV.

Dans un premier temps, le comportement électrique a été observé à basses températures afin de rendre compte des contributions attribuables à la céramique, ce qui n'est pas possible à plus hautes températures du fait du chevauchement des fréquences caractéristiques. Les spectres obtenus pour les quatre échantillons à une température d'environ 180°C sont présentés sur la Figure 103. La Figure 103b, correspond à un zoom des enregistrements faits à hautes fréquences, pour lesquels une première contribution est observable. Celle-ci peut être modélisée par une résistance en parallèle à un CPE. Les capacités caractéristiques de cette contribution sont de l'ordre de 10^{-11} F/cm, correspondant à la contribution de grains. Dans les fréquences intermédiaires, entre 95 Hz et 43 Hz, selon les échantillons, la contribution peut être modélisée par un second circuit R//CPE dont les capacités de 10^{-9} F/cm correspondent aux résistances de blocage relatives aux joints de grain et à la porosité. Au-delà

de ces fréquences, le phénomène de polarisation aux électrodes est observé et peut être modélisé par un Warburg ouvert.

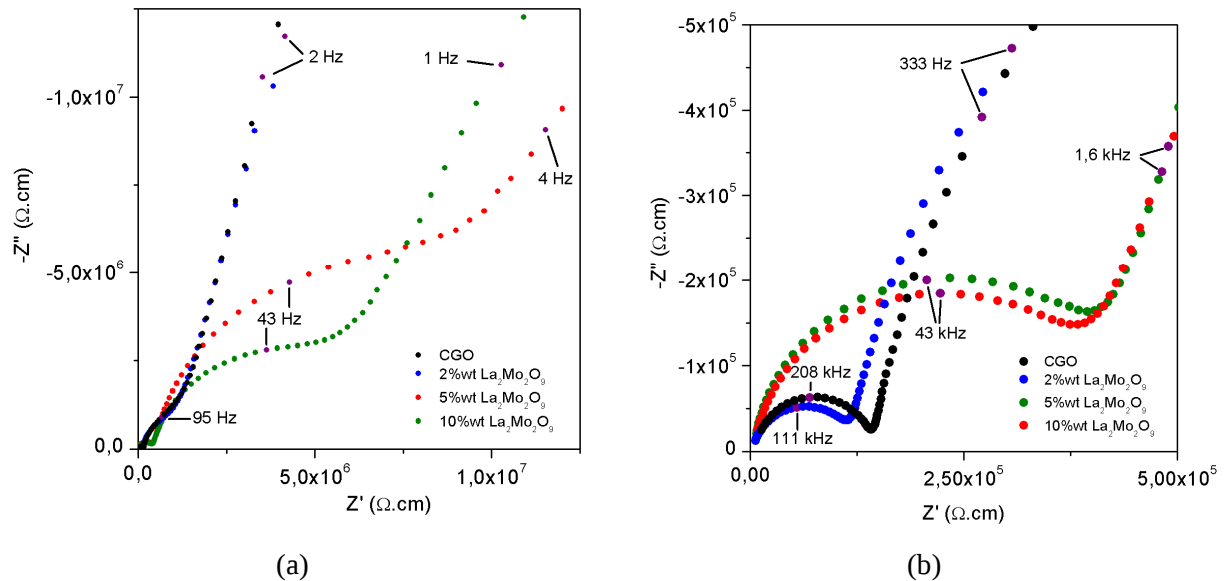


Figure 103 : Diagrammes de Nyquist de CGO/La₂Mo₂O₉ à 180°C (a) domaine de fréquences entre 10MHz et 1 Hz (b) zoom sur le domaine à hautes fréquences

L'évolution de la résistance de chaque contribution en fonction de la température est représentée sur la Figure 104 pour des températures variant entre 180°C et 250°C. La résistance des grains et la résistance de blocage sont représentées respectivement sur les Figure 104a et 104b. La résistance de blocage est assimilée aux joints de grains ainsi qu'aux porosités. L'ajout de 2% massique de La₂Mo₂O₉ ne semble pas perturber les propriétés électriques de CGO à la fois en termes de résistance de grains et de blocage. Cependant pour des concentrations plus importantes en La₂Mo₂O₉, une augmentation de la résistivité du matériau est observée. Dans la gamme des températures testées, la phase α -La₂Mo₂O₉ possèdent une conductivité électrique très inférieure à celle de CGO [14, 15]. En effet, pour des ajouts à 5% et 10% massique, les résistances des grains de la céramique et de blocage sont plus importantes que celle de l'échantillon de CGO. La présence de La₂Mo₂O₉ semble perturber la conduction des charges. Les résistances inter-granulaires sont plus importantes pour 5% d'ajout de La₂Mo₂O₉ que pour 10%. Ce comportement pourrait être lié au fait que la taille des grains de CGO est plus petite que celle des grains de La₂Mo₂O₉. Il est possible que cette différence de taille de grains diminue la densité des joints de grains et donc la résistance associée.

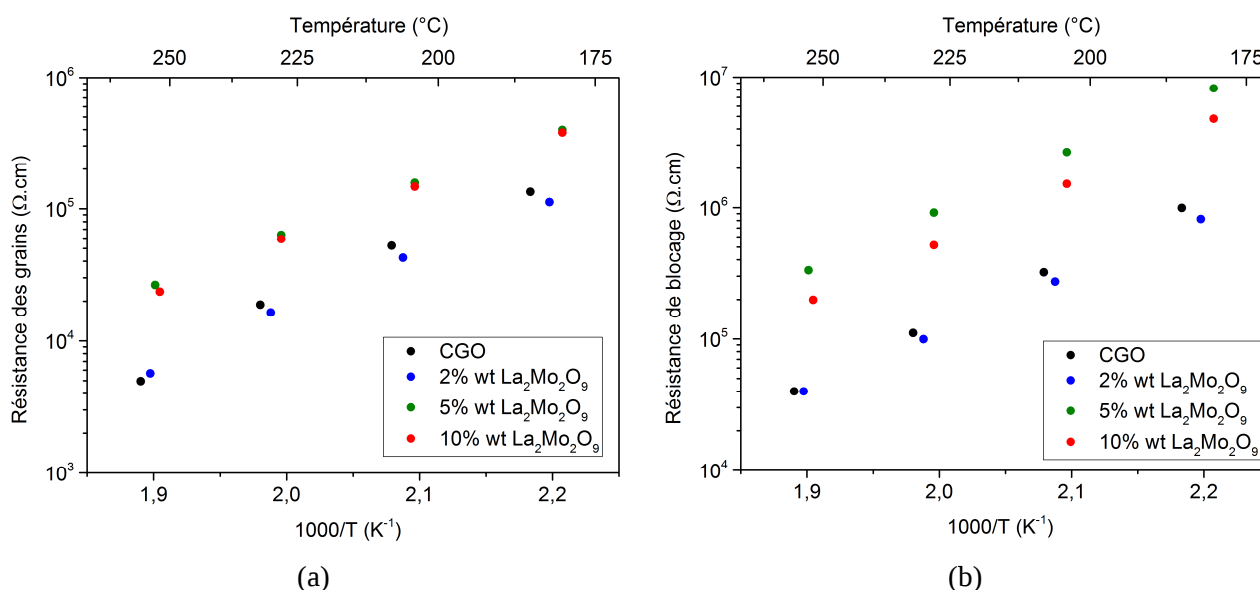


Figure 104 : Evolution de la résistance (a) des grains et (b) de blocage en fonction de la température.

Pour de plus hautes températures, les fréquences caractéristiques de chaque contribution tendent à se chevaucher. Il n'est plus possible de distinguer les contributions intra-granulaires et inter-granulaires. La Figure 105 présente les spectres d'impédance de chaque échantillon pour des températures de 450°C et 700°C. A 450°C, seule la contribution à hautes fréquences est représentée pour une meilleure lisibilité. L'arc de cercle à hautes fréquences correspond à la résistance électrique de la céramique tandis que pour les fréquences plus faibles la polarisation aux électrodes est observable. Pour l'échantillon de CGO et celui contenant 2% massique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, la contribution de l'électrolyte est plus difficilement discernable en comparaison des deux autres échantillons à 5% et 10% de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Pour les gammes de température pour lesquelles la contribution de l'électrolyte est ramenée à un arc de cercle, le modèle théorique utilisé est une résistance R en parallèle avec un CPE. Un deuxième circuit équivalent R/CPE est utilisé pour rendre compte de la polarisation aux électrodes. A plus hautes températures, comme en témoigne la Figure 105b, la résistance de l'électrolyte est assimilée à l'abscisse pour laquelle la partie imaginaire est nulle. Une résistance en série avec une inductance (pour rendre compte du comportement des connectiques pour la partie imaginaire de signe positif) est utilisée pour modéliser le comportement électrique. La polarisation aux électrodes est modélisée par un circuit parallèle R/CPE en série avec une impédance Warburg fermée.

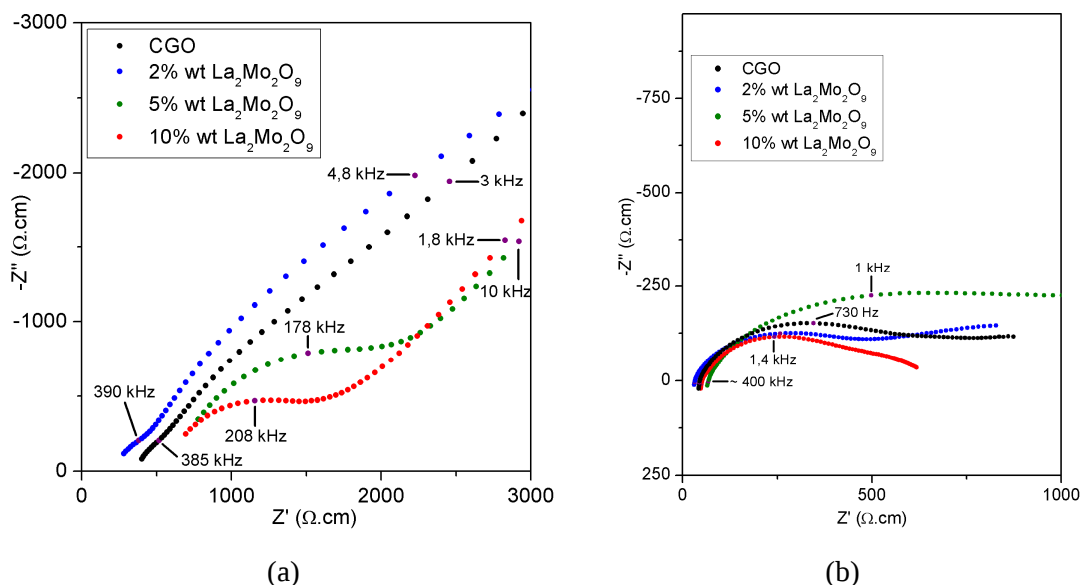


Figure 105 : Diagrammes de Nyquist de CGO/La₂Mo₂O₉ à (a) 450°C et (b) 750°C

La figure 106 présente les courbes selon la représentation d'Arrhenius de chaque échantillon. Les conductivités en fonction de la température montrent une déviation à la loi d'Arrhenius suggérant une différence de mécanismes de conduction à hautes et basses températures. Ce même comportement de CGO a déjà été rapporté et est dû à une augmentation de la résistance des joints de grains à plus hautes températures ainsi qu'à une plus grande interaction entre les lacunes d'oxygène et les dopants (Gd^{3+}) [15]. Comme le laissaient présager les mesures d'impédance à basses températures, l'échantillon avec 2% massique de La₂Mo₂O₉ présente la meilleure conductivité électrique totale. En revanche celles des échantillons avec 5% et 10% d'ajout sont les plus faibles même en comparaison avec l'échantillon de CGO dont la compacité est inférieure. Ces résultats permettent de rendre compte de l'influence de l'ajout de La₂Mo₂O₉. Cependant, il semble exister une concentration maximale en La₂Mo₂O₉ pour laquelle les propriétés électriques de CGO ne sont pas notablement influencées. Néanmoins, les conductivités mesurées et les énergies d'activation calculées (Tableau 22) sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature [15, 16]. Il semble donc que l'utilisation de La₂Mo₂O₉ puisse être considérée comme agent de frittage de CGO. En regard des travaux présentés au chapitre 4, il semble possible d'optimiser la température de frittage de la céramique selon la taille des particules de CGO et La₂Mo₂O₉. Cependant en raison de la réductibilité de La₂Mo₂O₉, l'influence de ce dernier ne doit pas favoriser l'apparition d'une conduction électronique d'autant plus que la température de réductibilité est déjà limitée par celle de CGO qui, au-delà de 600°C, présente aussi de la conduction électronique [15]. Ce dernier point nécessite une étude supplémentaire.

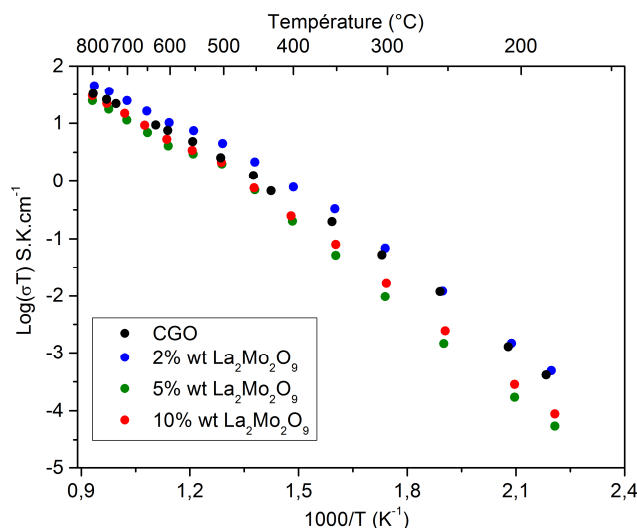


Figure 106 : Courbes d'Arrhenius de la conductivité électrique des composites CGO/La₂Mo₂O₉

Tableau 22 : Energies d'activation des échantillons CGO/La₂Mo₂O₉ déduites des courbes d'Arrhenius.

	180°C - 500°C	500°C - 800°C
CGO	0.88 eV	0.57 eV
+ 2% wt La₂Mo₂O₉	1.00 eV	0.63 eV
+ 5% wt La₂Mo₂O₉	0.95 eV	0.66 eV
+ 10% wt La₂Mo₂O₉	0.83 eV	0.62 eV

5. Conclusions

Au cours de ce chapitre, les performances du matériau d'anode La₂Mo₂O_{7-y} associé au matériau d'électrolyte BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85} ont été étudiées en cellules complètes et cellules symétriques. Sous hydrogène, la performance maximale mesurée à 700°C est de 40mW/cm². Cette puissance est due à un électrolyte support épais (environ 400 μm) qui contribue largement à l'ASR totale (9 Ω/cm²). La résistance de polarisation aux électrodes, 1.9 Ω/cm², semble être attribuable en majorité au matériau d'anode dont les performances dépendent de la pression partielle en oxygène. Néanmoins, il paraît possible de minimiser la résistance du matériau d'anode à la fois en utilisant des particules de La₂Mo₂O₉ ayant de plus hautes surfaces spécifiques mais également en optimisant la mise en forme des dépôts par sérigraphie [17]. En outre, comme le laissaient présager les travaux de Lu *et al.* [4], la forme amorphe réduite de La₂Mo₂O₉ n'est pas appropriée à l'utilisation du méthane comme combustible. La trop grande sensibilité à l'oxygène de La₂Mo₂O_{7-y} conduit à sa ré-oxydation en La₂Mo₂O_{9-δ} dont la conductivité électronique est trop faible.

Le test de vieillissement sous hydrogène sec à 700°C a montré une bonne stabilité des performances pendant 400h puis une faible augmentation de la résistance de polarisation. Ce phénomène est probablement lié à une perte de porosité au sein du matériau de cathode et également à une ségrégation du strontium à l'interface LSCF/BIT07. La baisse des performances peut également s'expliquer par la diffusion du molybdène à travers la couche intermédiaire CGO qui favorise ainsi la formation de $\text{La}_2\text{MoO}_{6-\delta}$ au niveau du matériau d'anode. Ce dernier point pourrait être limité par la mise en forme d'une couche dense de CGO. Par ailleurs, l'ajout avec CGO de 2% massique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ permet de diminuer la température usuelle de frittage de CGO de 1500°C à 1300°C. Finalement, après 800h de fonctionnement, le matériau d'électrolyte présente une assez bonne stabilité avec une faible présence de BaTiO_3 et In_2O_3 .

La stabilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ a été étudiée à partir du test de vieillissement. La phase amorphe semble être stable dans des conditions de fonctionnement de cellule malgré la présence de $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$, composé existant pour des pressions partielles en oxygène intermédiaires. Au sein du matériau d'anode, en cours de fonctionnement, il semble exister un certain équilibre thermodynamique gouverné à la fois par les ions oxydes provenant du matériau d'électrolyte, de la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et de la présence de vapeur d'eau issue de la réaction d'oxydation de H_2 .

Références

- [1] S. Primdahl, M. Mogensen, *Oxidation of hydrogen on Ni/yttria-stabilized zirconia cermet anodes*, Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) 3409 - 3419
- [2] J. Vega-Castillo, Thèse de doctorat, Université de Cuyo, Argentine, 2013
- [3] D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, J.C. Ruiz-Morales, M. Gabas, P. Nunez, M.A.G. Aranda, J.R. Ramos-Barrado, *Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ as SOFC anode*, Solid State Ionics 180 (2010) 1672 – 1682
- [4] X.C. Lu, J.H. Zhu, *Amorphous ceramic material as sulfur-tolerant anode for SOFC*, Journal of the Electrochemical Society 155 (2008) B1053 - B1057
- [5] X.C. Lu, J.H. Zhu, *Effect of Sr and Mg doping on the property and performance of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte*, Journal of the Electrochemical Society 155 (2008) B494 - B503
- [6] T. Delahaye, Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 2006
- [7] M. Letilly, Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 2010
- [8] D. Prakash, T. Delahaye, O. Joubert, M. T. Caldes, Y. Piffard, *Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ electrolyte*, Journal of Power Sources 167 (2007) 111 – 117
- [9] C. Wen, R. Kato, H. Fukunaga, H. Ishitani, K. Yamada, *The overpotential of nickel/yttria-stabilized cermet anodes used in solid oxide fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society 147 (2000) 2076 - 2080
- [10] J.E. Vega-Castillo, U.K. Ravella, G. Corbel, P. Lacorre, A. Caneiro, *Thermodynamic stability, structural and electrical characterization of mixed ionic and electronic conductor $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.96}$* , Dalton Transactions 41 (2012) 7266 - 7271
- [11] H.C. Chang, D.S. Tsai, W.H. Chung, Y.S. Huang, M.V. Le, *A ceria layer as diffusion barrier between LAMOX and lanthanum strontium cobalt ferrite with the impedance analysis*, Solid State Ionics 180 (2009) 412 - 417
- [12] U. K. Ravella, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, 2012
- [13] M. Letilly, A. Le Gal La Salle, A. Lachgar, O. Joubert, *Synthesis, structural analysis and electrochemical performances of BLSITCFx as new cathode materials for solid oxide fuel cells (SOFC) based on BIT07 electrolyte*, Journal of Power Sources 195 (2010) 4779 - 4784
- [14] F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, P. Lacorre, *Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$* , Journal of Materials Chemistry 11 (2001) 119 - 124
- [15] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, *Synthesis and electrical properties of dense $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ceramics*, Journal of American Ceramic Society 81 (1998) 357 - 362
- [16] D. Perez-Coll, P. Nunez, J.R. Frade, J.C.C. Abrantes, *Conductivity of CGO and CSO ceramics obtained from freeze-dried precursors*, Electrochimica Acta 48 (2003) 1551 - 1557

- [17] H. Sellemi, S. Coste, A. Ben Ali, R. Retoux, L.S. Smiri, P. Lacorre, *Synthesis of $La_2Mo_2O_9$ powders with nanodomains using polyol procedure*, *Ceramics International* 39 (2013) 8853 - 8859

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'amélioration de la durée de vie des piles à combustible SOFC et la possibilité d'utiliser des combustibles alternatifs à l'hydrogène nécessitent l'abaissement des températures de fonctionnement et des ruptures technologiques dans le domaine des matériaux de cœur de cellule. Le composé $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT07) possède une conductivité ionique suffisante pour des températures intermédiaires, tandis que la forme réduite amorphe de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$) est tolérante au sulfure d'hydrogène. Dans cette optique, l'objectif de ce travail était la réalisation d'une cellule SOFC fonctionnant à température intermédiaire (700°C) et utilisant la forme réduite amorphe de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ainsi que le composé $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ respectivement comme matériaux d'anode et d'électrolyte.

Préalablement à la réalisation et à la caractérisation de cellules, l'objectif de ce travail était de comprendre la réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et la stabilité de la forme réduite. Celles-ci ont été étudiées, à la fois sous hydrogène dilué et en présence de vapeur d'eau. Dans le premier cas, la réduction conduit à la phase amorphe recherchée mais elle se poursuit avec le temps et donne lieu à une décomposition en molybdène métallique. Dans le deuxième cas, la présence en excès d'humidité tend à décomposer la phase, majoritairement, en une phase de type La_2MoO_6 ou une phase isotype faiblement réduite. D'autre part, une caractérisation des formes amorphes par RPE a permis d'apporter des informations sur l'environnement local des ions molybdène. L'ensemble des formes amorphes, qu'elles soient réduites ou ré-oxydées contiennent du molybdène à la valence +III, ce qui n'exclue pas la présence d'autres espèces paramagnétiques non identifiable par RPE. Toutefois, il semble exister au sein des formes réduites amorphes des interactions fortes entre cations qui dans certains cas mènent à des paires d'ions Mo-Mo et/ou Mo-La non résolues. L'utilisation de la RPE est limitée dans ce cas. Une étude plus approfondie de l'ordre à courte distance par des méthodes d'absorption des rayons X ou d'analyses par la fonction de distribution de paires, par exemple, serait envisageable.

Des cellules complètes ont été préparées avec un électrolyte support sur lequel les différentes couches constituant la cellule ont été déposées par sérigraphie (anode, couche intermédiaire CGO, prévenant de la réactivité entre $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et BIT07, et cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$). Les meilleures performances à 700°C ont été obtenues avec une résistance série élevée de 7.1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ liée à une forte épaisseur de l'électrolyte support et une résistance de polarisation des électrodes de 1.9 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Des résistances de polarisation légèrement inférieures ont été rapportées dans la littérature, pour des systèmes approchants, de 1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 700°C (extrapolation des résultats publiés par Lu et Zhu). Les différences peuvent être liées, entre autre, à la diffusion des gaz dans l'anode, i.e. à la microstructure du matériau, qui peut être optimisé. Le test de vieillissement sous polarisation à 700°C pendant 800h a présenté une perte négligeable en performances. L'analyse post-mortem de la cellule montre une faible décomposition de BIT07 en phases secondaires BaTiO_3 et In_2O_3 , ainsi qu'une réactivité du matériau d'électrolyte avec LSCF conduisant à la solution solide BLSITCFx. Le matériau d'anode, quant à lui, est resté à l'état amorphe accompagné toutefois des phases $\text{La}_2\text{MoO}_{6-\delta}$ et $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$. La

formation de la première phase n'est pas entièrement justifiée mais semble être issue d'un appauvrissement de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ en molybdène à cause de la diffusion de ce dernier à travers la couche intermédiaire. La formation de la seconde phase montre qu'en cours de fonctionnement l'atmosphère tend à ré-oxyder partiellement la forme amorphe. Il existe donc une certaine stabilité gouvernée par les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte, de la pH_2O issue de l'oxydation de l'hydrogène et de la réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$. Il semble nécessaire d'en étudier plus précisément les paramètres. Si ces résultats confirment les travaux antérieurs de Lu et Zhu et sont encourageants pour l'application que présente le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ comme anode, il existe, cependant certaines limitations à l'utilisation de ce matériau.

En effet, dans un objectif de diminution des températures de fonctionnement, l'élaboration de cellules avec une faible épaisseur du matériau d'électrolyte est souhaitable. Au cours de ce travail, des tentatives de mise en forme de cellules à anode support n'ont pas pu aboutir principalement à cause d'une trop grande différence entre les températures de frittage de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et de BIT07, empêchant la mise en forme du matériau d'anode poreux et d'électrolyte dense en même temps. Cela va au-delà de l'utilisation de BIT07 et s'étend à l'ensemble des matériaux d'électrolyte présentant des températures de frittage élevées. Dans ce cas des alternatives pour la mise en forme en anode support peuvent se faire à plusieurs niveaux. Une première alternative, qui a été entreprise au cours de ce travail, est l'élaboration d'un matériau d'anode composite par ajout de CGO. De cette manière, la croissance des grains de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a pu être limitée pour de plus hautes températures à 1100°C et 1200°C mais cela ne s'est pas avéré suffisant pour une température de cofrittage envisagée de 1300°C . Une seconde alternative, envisageable comme perspective, est la diminution des températures de frittage de BIT07 (et plus généralement des matériaux d'électrolyte) en utilisant des aides au frittage ou en diminuant la taille des particules par des méthodes de chimie douce. Enfin, une troisième alternative est l'utilisation de procédés de fabrication qui nécessitent de faibles températures de recuit tels que les dépôts par voie sèche mais qui, en contrepartie, induisent un coût supplémentaire.

L'étude du comportement en température des matériaux composites $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{CGO}$ a permis d'observer la tendance de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à diminuer la température de frittage de CGO. Avec un ajout de 2% massique, une compacité de 91% à 1300°C a été obtenue sans occasionner d'influence néfaste sur les propriétés de conduction électrique. L'influence d'une atmosphère réductrice sur la réduction de ce matériau n'est pas connue et doit être étudiée. Mais il semble possible d'optimiser la compacité du matériau à plus basses températures. Dans ce cas, son utilisation comme électrolyte avec une anode support de type cermet $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{CGO}$ est concevable.

Une autre limitation mise en évidence pour $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ est sa sensibilité à la ré-oxydation en présence d'une faible teneur en O_2 . C'est en effet ce qui a été observé lors des tests électriques sous

méthane. D'autre part, les caractérisations en cellules symétriques ont montré que la résistance de polarisation aux électrodes était due à la diffusion des gaz c'est-à-dire aux dissociations et adsorptions des espèces gazeuses entre autre. Il semble, ainsi, nécessaire d'améliorer les propriétés électriques et catalytiques. En ce sens, les perspectives sont l'élaboration d'une anode cermet avec du molybdène métallique ou l'étude de la substitution du molybdène par un élément de transition susceptible d'apporter une valence mixte supplémentaire sous atmosphère réductrice. Auquel cas, une telle approche permettrait l'ouverture d'un large domaine d'étude menant à l'application des matériaux LAMOX réduits comme anode de SOFC.

Résumé

Le but de ce travail était la réalisation d'une cellule de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) utilisant la forme réduite amorphe de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et le composé $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT07) comme matériaux d'anode et d'électrolyte, respectivement.

Les deux premiers chapitres du mémoire sont consacrés à une étude bibliographique et à une présentation des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Le troisième chapitre porte sur la réductibilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et la stabilité de la forme réduite. La cinétique de réduction est étudiée et des mesures par RPE sur les phases amorphes montrent que $\text{Mo}(+VI)$ se réduit principalement en $\text{Mo}(+III)$.

Le quatrième chapitre traite de l'élaboration de la cellule. La réactivité chimique des matériaux $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et BIT07 est étudiée, conduisant à l'utilisation d'une couche barrière à la diffusion des cations, de type cérine substituée. La réalisation de cellule est tentée sous deux configurations, une de type anode support par coulage en bande, l'autre de type électrolyte support avec dépôt d'électrodes par sérigraphie. Un trop gros écart de températures de frittage entre anode et électrolyte n'a pas permis d'obtenir une cellule avec les caractéristiques recherchées. Par contre, la seconde méthode a permis d'élaborer une cellule complète avec $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ comme cathode.

Finalement, le dernier chapitre porte sur la caractérisation électrochimique de cellules complètes du dernier type. La densité de puissance maximale mesurée à 700°C est de $40\text{mW}/\text{cm}^2$ limitée en majorité par la chute ohmique imputable à l'épaisseur de l'électrolyte. Un test de vieillissement à 700°C , d'une durée de 800h, montre une perte négligeable de performance.

Mots-clés : Pile à combustible à oxydes solides, SOFC, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, LAMOX, BIT07, cinétique de réduction, coulage en bande, sérigraphie, test de cellules

Abstract

The main objective of this research is the elaboration of a solid oxide fuel cell (SOFC) based on the amorphous reduced form of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and the compound $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT07) as anode and electrolyte materials, respectively.

The first two chapters of the dissertation are devoted to a bibliographic study and a presentation of the experimental techniques used in this work. In chapter 3, the reducibility of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and stability of the reduced form are presented. In particular, the reduction kinetics has been studied and EPR measurements reported on the amorphous phases are, predominantly, reduced into Mo^{3+} .

The fourth chapter is about the elaboration of a single cell. The chemical reactivity of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and BIT07 has been studied, leading to the use a buffer layer as substituted ceria. Two cell configuration are attempted, one as anode support by tape casting, the other as electrolyte support with electrodes deposited by screen-printing. The first attempt failed due to a too big gap between optimal sintering temperatures of anode and electrolyte. The second attempt succeeded in giving a full cell with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode.

Finally, the last chapter presents the electrochemical characterization of single cells of this last configuration, where maximal power density has been measured at 700°C to be $40\text{mW}/\text{cm}^2$, limited by ohmic loss accountable for the electrolyte thickness. Negligible performance loss has been reported during a 800h ageing test at 700°C .

Key words: Solid oxide fuel cell, SOFC, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, LAMOX, BIT07, reduction kinetic, tape casting, screen-printing, cell testing