

**République algérienne démocratique et populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**  
**Université Mohamed Seddik Benyahia Jijel**  
**Faculté des sciences et de la technologie**  
**Département de génie des procédés**



**Thèse de doctorat en sciences en génie des procédés**

**Option : Génie des Matériaux**

Présentée par :

**MELIT Fatima**

Thème :

**Caractérisation des conductivités ionique et électronique  
dans les oxydes conducteurs destinés aux piles SOFC**

Soutenu le 22/06/ 2023 devant le jury composé de :

<b>Mme BOUREMMAD Farida</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université MSBY-Jijel</b>	<b>Président</b>
<b>Mr BOUNAR Nedjemeddine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université MSBY-Jijel</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mr AZIZI Amor</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université F.A –Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr OUARI Kamel</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université F.A –Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr KHELFAOUI Youcef</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université A.M –Bejaia</b>	<b>Examineur</b>

# Remerciements

---

Tous d'abord, j'adresse mes vifs remerciements et j'exprime ma grande reconnaissance à mon directeur de thèse le professeur **BOUNAR Nedjemeddine** pour la direction attentive de cette thèse. Grace à sa rigueur scientifique, son expérience et sa patience, j'ai pu mener à bien ce travail.

Je remercie vivement le professeur. **BENABBAS Abderrahim**, de l'université de Bouira pour ses conseils et son aide durant les années de doctorat

Je tiens aussi à remercier Madame **BOUREMMAD Farida**, professeure à l'Université de Jijel, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. J'exprime ma reconnaissance à messieurs les professeurs **AZIZI Amor**, **OUARI Kamel**, **KHELFAOUI Youcef**, pour avoir accepté de juger ce travail .

J'adresse mes sincères remerciements à **M. STEIL Marlu Cesar** Responsable de la Plateforme M2E à l'université des alpes-Grenoble pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Un grand merci à l'ensemble des chercheurs doctorants de laboratoire de recherche LIME. Je souhaite également remercier chaleureusement tous mes collègues avec qui j'ai partagé de bons moments. Leurs conseils avisés ont été d'une grande aide pour la réussite de ce projet. Je n'aurais pas pu aller jusqu'au bout sans leur soutien et leur encouragement constants.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à ma famille pour leur soutien et leur encouragement tout au long de la réalisation de ma thèse de doctorat.

# Sommaire

## Introduction générale

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre 1

### Etat de l'art des piles à combustible

1. Introduction .....	6
3. Les piles à combustible à électrolyte solide : SOFC .....	8
3.1. Principe de fonctionnement .....	8
3.2. Eléments constitutifs d'une pile SOFC .....	9
3.2.1. Les Electrodes.....	9
3.2.1.1. L'Anode .....	9
3.2.1.2. La cathode .....	9
3.2.2. L'électrolyte.....	10
3.2.3. Nouveaux électrolytes susceptibles de remplacer YSZ.....	10
3.2.3.1. Les oxydes de zirconium dopés .....	11
3.2.3.2. Les gallates de lanthane .....	11
3.2.3.3. Les BIMEVOX .....	12
3.2.3.4. Les matériaux à base de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOXY) .....	12
3.2.3.5. Les composés pyrochlores et de type fluorine $(\text{Y}, \text{Nb}, \text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$ .....	13
3.2.3.6. Les apatites.....	13
3.2.3.7. La cériine dopée .....	13
4. Généralités sur l'oxyde de cérium.....	14
4.1. Structure .....	14
4.2. Propriétés et domaines d'applications.....	15
5. Structures et propriétés des oxydes pyrochlores .....	16
5.1. Description de la structure .....	16
5.1.1. Description de la structure en se basant sur la fluorine .....	16
5.1.2. Description basée sur les deux sous-réseaux $(\text{B}_2\text{O}_6)$ et $(\text{A}_2\text{O}')$ .....	18
5.2. Principales applications des pyrochlores .....	20

## Chapitre 2

### Techniques expérimentales

1. Introduction .....	32
2. Synthèse par Réaction à l'état solide.....	32
3. Méthodes de caractérisations .....	33
3.1. Diffraction de rayons X sur poudres .....	33
3.1.1. Principe de la méthode .....	33
3.1.2. Affinement de structure .....	35
4. Mesure de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance.....	35
4.1. Principe de la méthode.....	35
4.2. Interprétation des diagrammes d'impédance .....	37
5. Microscopie électronique à balayage .....	40
5.1. Introduction.....	40
5.2. Principe .....	41

## Chapitre 3

### Synthèse et caractérisations de $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ (M=Gd,Y)

1. Introduction .....	46
2. Préparation des matériaux .....	46
3. Résultats et Discussions .....	48
3.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	48
3.1.1. Identification des phases.....	49
3.1.2. Calcul des paramètres cristallins .....	51
3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	53
4. Conclusion.....	60

## Chapitre 4

### Synthèse et caractérisations des matériaux $La_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-\delta}$

1. Introduction .....	63
2. Synthèse et caractérisation .....	63

2.1. Synthèse d'une solution solide $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ .....	63
3. Résultats et Discussions .....	67
3.1. Densité relative .....	67
3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	68
3.2.1. Identification des phases.....	68
4.1.1. Calcul des paramètres cristallins .....	69
3.3. Microscopie électronique à balayage.....	71
3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	72
3.4.1. Montage et procédure expérimentale .....	72
3.4.2. Allure des diagrammes d'impédance et Détermination de la conductivité ....	74
4. Conclusion.....	82
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>85</b>

# **Introduction générale**

# Introduction générale

---

## Introduction générale

Les SOFC, ou piles à combustibles à oxydes solides, sont considérées comme une option prometteuse pour la production d'énergie. Elles ont une capacité de production d'énergie élevée, allant jusqu'à plusieurs mégawatts, et sont capables d'atteindre des rendements allant jusqu'à 70%. Cependant, leur fonctionnement nécessite des températures très élevées, généralement entre 700 °C et 1 000 °C[1].

Les piles à combustible utilisent des réactions électrochimiques similaires à la formation de l'eau, ce qui en fait une solution environnementale prometteuse. Elles permettent la conversion directe de l'énergie chimique du combustible - généralement de l'hydrogène - en énergie électrique via un échange électronique dans la réaction chimique avec un comburant tel que l'oxygène. Les ions oxygène se déplacent à travers un électrolyte solide à conduction ionique appropriée pour réagir avec l'hydrogène du côté anode. Cette propriété de conduction ionique dépend des facteurs de composition chimique et de structure cristalline du matériau électrolytique.

Les piles à combustible sont composées de trois parties principales : l'électrolyte et les électrodes. Ces dernières assurent à la fois le transport des électrons et des espèces ioniques. La cathode, qui est le côté négatif de la pile où circulent les électrons, est une couche céramique poreuse qui permet à l'air de circuler dans l'électrolyte. Différents types de matériaux céramiques peuvent être utilisés pour la cathode, mais ils doivent être des conducteurs électriques mixtes, c'est-à-dire de type électronique et ionique. Le rôle de la cathode est d'utiliser les électrons pour réduire les molécules d'oxygène de l'air en ions oxygène.

L'électrolyte est une couche dense et imperméable aux gaz qui sépare le combustible du côté de l'anode de l'air du côté de la cathode. Il existe de nombreux matériaux céramiques pouvant être utilisés comme électrolyte, mais celui-ci doit être un bon isolant électronique.

La couche céramique constituant l'anode doit également être très poreuse afin de permettre au combustible d'atteindre l'électrolyte. Comme pour la cathode, les matériaux constituant l'anode doivent être des conducteurs électriques mixtes. Le rôle de l'anode est d'utiliser les ions oxygène diffusant dans l'électrolyte pour oxyder le combustible (hydrogène). Cette réaction d'oxydation produit de l'eau et de l'électricité[1-3].

# Introduction générale

---

Les SOFC à haute température présentent des rendements élevés, mais les recherches actuelles se concentrent sur le développement de SOFC qui peuvent fonctionner à des températures plus basses (500-600°C) tout en maintenant un rendement élevé. Pour cela, il est nécessaire de trouver des céramiques ayant une grande conductivité ionique et une faible énergie d'activation. La zircone dopée à l'yttrium (YSZ), qui est le matériau le plus courant, présente une conductivité purement ionique pour des températures supérieures à 800°C. Cependant, sa faible conductivité ionique à des températures plus basses est un problème majeur. Les électrolytes à base de cérine, tels que la cérine dopée au samarium, à l'yttrium ou au gadolinium (CGO), ont une conductivité ionique supérieure à celle de la zircone, mais ils développent une conduction électronique sous atmosphère réductrice, ce qui peut réduire la tension en circuit ouvert de la pile.

Pour assurer la stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle de la cathode et de l'anode dans leur environnement respectivement oxydant et réducteur, il est nécessaire que les matériaux des électrodes ne subissent pas de transformations de phase importantes entre la température ambiante et la température de fonctionnement. En outre, les électrodes doivent avoir une conductivité électronique suffisante pour permettre le passage facile des électrons à la température d'utilisation[4-6].

Dans le cadre de ce travail, notre étude porte sur la recherche, la caractérisation et l'optimisation de deux types de matériaux, à savoir la structure fluorine et pyrochlore, pour leur utilisation potentielle comme électrolytes dans les piles à combustible. Notre thèse est structurée en quatre chapitres.

Le premier chapitre fournit des informations générales sur les piles à combustible et présente un état de l'art sur les matériaux utilisés dans les piles SOFC, en incluant les connaissances relatives à leurs compositions.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes de synthèse ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées, telles que la diffraction des rayons X sur poudre, la spectroscopie d'impédance et la microscopie électronique à balayage.

Le troisième chapitre est dédié à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique et électrochimique des matériaux d'électrolytes de formule générale  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M = Gd, Y$ ) sous forme de poudres par la méthode solide.



## Introduction générale

---

Le quatrième chapitre relate la synthèse et la caractérisation physico-chimique de la structure pyrochlore avec la formule générale  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ , ainsi que la corrélation structure - propriétés de conduction ionique.

En conclusion, ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume les travaux de cette thèse et propose des perspectives pour les futurs travaux de recherche.

# Introduction générale

---

## Références bibliographiques

- [1] D. Candusso, R. Glises, D. Hissel, J.-M. Kauffmann, and P. Marie-Cécile, "Piles à combustible PEMFC et SOFC-Description et gestion du système," 2007.
- [2] J. W. Fergus, "Electrolytes for solid oxide fuel cells," *Journal of power sources*, vol. 162, pp. 30-40, 2006.
- [3] K. Jeaidi and H. El, Thèse de doctorat, "Relations frittage-microstructure-propriétés électriques des céramiques de type LAMOX," Université Grenoble Alpes (ComUE), 2017.
- [4] M. Ferkhi, Thèse de doctorat, "Élaboration caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O ( $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{O}_z$ ) et étude électrochimique," 2018.
- [5] M. Benamira, Thèse de doctorat, "Conducteurs mixtes nanostructurés pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC): élaboration et performances de nouvelles architectures," Chimie ParisTech, 2008.
- [6] E. Bechade, Thèse de doctorat, "Nouveaux matériaux de structure apatite: synthèse, structure et mécanismes de conduction ionique," Limoges, 2008.

# **Chapitre 1**

## **Etat de l'art des piles à combustible**

## 1. Introduction

Les préoccupations croissantes concernant le respect de l'environnement et la vision de stocks limités d'énergies fossiles nous poussent à rechercher des sources alternatives de production d'énergie et à améliorer celles qui existent déjà, comme celles générées par les piles à combustible. En effet, les piles à combustible sont très intéressantes car elles présentent les caractéristiques suivantes :

- Elles polluent peu,
- Elles sont silencieuses,
- Elles ont un rendement énergétique très élevé (jusqu'à 70% en cogénération),
- Elles nécessitent peu d'entretien,
- Elles peuvent être miniaturisées (sans influencer leur rendement),
- Elles utilisent l'hydrogène comme combustible, l'élément le plus abondant sur terre.

Les piles à combustible sont des systèmes de conversion de l'énergie électrochimique en énergie électrique. Elles produisent de l'électricité à partir de la réaction électrochimique d'un combustible gazeux avec un oxydant. Les piles à combustible ont beaucoup d'avantages, par rapport aux systèmes conventionnels de production d'énergie électrique, comme la forte efficacité de conversion, qui est relativement indépendante de la taille, aussi bien que la compatibilité environnementale.

## 2. Différents types des piles à combustible

L'origine des piles à combustible remonte au milieu du XIXème siècle. Schoenbein[1] a observé après avoir coupé le courant nécessaire à l'électrolyse de l'eau distillée, un courant inverse au courant initial (électrolyse inverse) sans comprendre qu'il observait le principe d'une pile à combustible. Grove [2] a utilisé cette observation pour réaliser la première pile à combustible qu'il a décrit en 1839.

Elle fonctionnait à température ambiante et utilisait de l'acide sulfurique dilué comme électrolyte, une anode à hydrogène et une cathode à oxygène. C'est ainsi que les piles à combustible sont devenues le premier support électrique haute puissance. Elles ont été utilisées, par exemple, pour procéder à l'électrolyse de l'eau.

Des évolutions ont cependant été apportées notamment par Langer et Mond[3] qui ont introduit des catalyseurs et amélioré les électrolytes (1889), et par Baur [4] qui a mis en évidence l'importance de la cinétique et a mis au point une cellule haute température plus rapide (1933).

Les besoins immenses en électricité dans divers domaines, tels que le spatial et l'océanographie...etc, ont impliqué un important développement scientifique dans le domaine de l'électrochimie et des piles à combustible. Un prototype de piles à combustible, mis en fonctionnement en 1953, présentait une densité de courant de  $1 \text{ A/m}^2$  pour une tension de 0.8 V. Ce type de pile a servi de générateur pour les vols spatiaux habités, Gemini en 1963 (piles de type PEMFC de General Electric) et Apollo en 1968 (piles AFC de Pratt et Whitney)[5], ayant prouvé leur efficacité, les piles sont toujours utilisées dans les navettes américaine

Le Tableau I.1 présente les types de piles qui ont pu être répertoriés à l'heure actuelle. Ce tableau désigne les différents types de piles, les matériaux les constituants ainsi que les réactions se produisant à l'anode et à la cathode. La norme veut que le type de pile soit identifié par la nature de son électrolyte, Polymeric Electrolyte Membrane (PEMFC), Alkaline (AFC), Phosphoric Acid (PAFC), Molten Carbonate (MCFC) et Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Enfin, ces piles opèrent à différentes températures et sous différents gaz les unes des autres[6].

**Tableau 1.1 : Différents types de pile à combustible[7]**

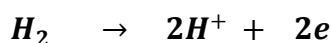
Type de pile	Température (°C)	Électrolyte	Combustible	Porteur	Rendement %	Application
<b>AFC</b>	60-90	KOH	H <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup>	35	<b>Transport portable</b>
<b>PEMFC</b>	80-110	polymère	H <sub>2</sub> reformé	H <sup>+</sup>	35	<b>stationnaire transport</b>
<b>PAFC</b>	160-200	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	40-80	<b>stationnaire</b>
<b>MCFC</b>	600-800	Sels fondus	H <sub>2</sub> - CO	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	50	<b>stationnaire</b>
<b>PCFC</b>	400-600	cérate de baryum	H <sub>2</sub> / Hydrocarbures	H <sup>+</sup>	60	<b>stationnaire</b>
<b>SOFC</b>	<b>600-1000</b>	<b>céramique</b>	<b>H<sub>2</sub> - CO - CH<sub>4</sub></b>	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>70</b>	<b>stationnaire</b>

### 3. Les piles à combustible à électrolyte solide : SOFC

La technologie SOFC est une technologie prometteuse ; elle est basée essentiellement sur l'utilisation d'un électrolyte solide (ex. électrolyte en céramique) et d'une température élevée. Par rapport aux piles à basse et à moyenne température, elle est potentiellement plus intéressante par son rendement électrique élevé (50 % à 70 %), une moindre sensibilité au type de combustible, le remplacement des métaux précieux aux électrodes par d'autres moins chers, un reformage interne possible et l'utilisation de la chaleur produite (cogénération) [8].

#### 3.1. Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). L'hydrogène est introduit dans le compartiment anodique et s'oxyde en donnant des protons et des électrons selon la réaction [9]



L'oxygène introduit dans le compartiment cathodique capte les électrons venant de l'anode et se réduit en ions oxyde ( $O^{2-}$ ) selon la réaction de réduction suivante :



Les ions oxyde traversent ensuite l'électrolyte vers l'anode et réagissent avec les protons en formant de l'eau selon la réaction

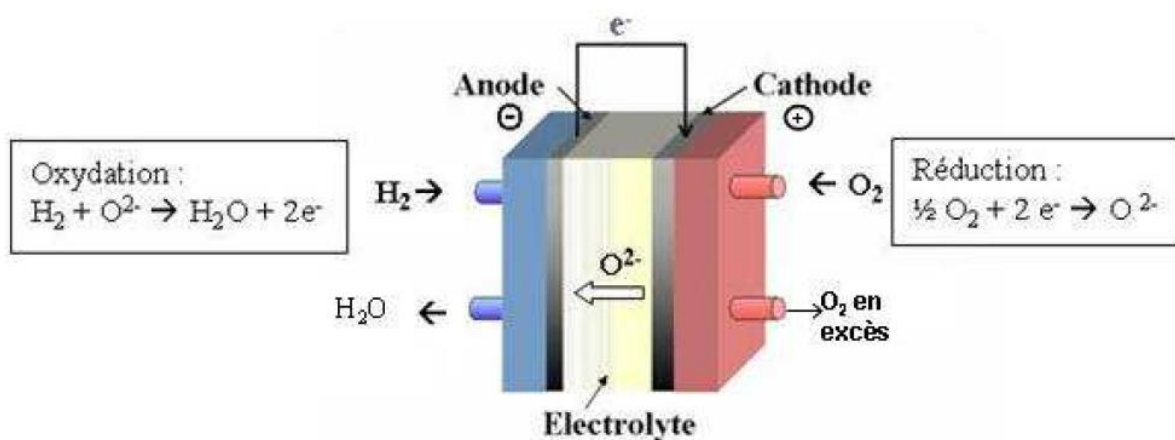
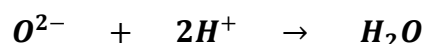


Figure 1.1 : Fonctionnement d'une PAC de type SOFC [6]

## 3.2. Eléments constitutifs d'une pile SOFC

### 3.2.1. Les Electrodes

Les électrodes sont le siège des réactions d'oxydoréductions qui amènent à la production d'électricité dans la pile. Les contraintes qui régissent le choix des matériaux constitutifs de l'anode et de la cathode sont principalement liées à leur stabilité chimique en milieu réducteur (à l'anode) ou en milieu oxydant (à la cathode). Un deuxième point déterminant est leur bonne compatibilité mécanique et chimique avec l'électrolyte[10, 11].

Les matériaux doivent être poreux (20 à 40% de porosité) afin d'acheminer les gaz, et/ou d'évacuer la vapeur d'eau formée à l'anode. De plus, ils doivent présenter une conductivité électronique élevée (10 à 100 S.cm<sup>-1</sup>).

#### 3.2.1.1. L'Anode

La grande majorité des anodes SOFC est constituée de nickel. Le métal est mélangé à l'électrolyte pour former un cermet (céramique métallique), le plus courant est Ni/YSZ (en rapport massique 1/1), le nickel étant un catalyseur de la réaction d'oxydation de H<sub>2</sub> ; l'ajout d'YSZ permet entre autres d'avoir un matériau d'anode avec un coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'électrolyte[12, 13].

#### 3.2.1.2. La cathode

Les matériaux de cathode largement utilisés actuellement sont des manganites de lanthane dopés au strontium de type perovskite (ABO<sub>3</sub>) de formule générale (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, LSM)[14, 15] Cependant, des problèmes de compatibilité avec l'électrolyte YSZ sont observés en raison d'un écart de coefficient de dilatation thermique (12,6.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> pour La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> et 11.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> pour la zircone yttrée)[14]. Par ailleurs, la réactivité en température entre LSM et YSZ peut entraîner la formation de phases secondaires isolantes telles que La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou SrZrO<sub>3</sub>.

Les performances des cathodes LSM ont été augmentées grâce à l'amélioration de leur microstructure et en réalisant un mélange d'une certaine quantité de matériau d'électrolyte avec le matériau de la cathode (LSM) afin de multiplier les zones de point triple[16, 17]

Des études prometteuses sont actuellement menées sur des matériaux conducteurs mixtes de composition  $Ba_2Co_9O_{14}$ [18, 19].et également sur des nickelates  $Ln_{2-x}NiO_{4+\delta}$  (avec  $x \leq 0.10$ ,  $\delta= 0.06 - 0.15$  et  $Ln = La, Nd$ )[20-22].

### 3.2.2. L'électrolyte

L'électrolyte est une membrane céramique dense séparant les deux compartiments anodique et cathodique. Cette membrane séparatrice doit répondre aux critères physico-chimiques suivants pour assurer de bonnes performances dans les conditions de fonctionnement de la pile :

- Conductivité ionique par  $O^{2-}$  élevée à 1000 °C ( $> 0.1 \text{ S. cm}^{-1}$ ) et  $> 0.01 \text{ S. cm}^{-1}$  à 700 °C.
- Le matériau d'électrolyte doit être un isolant électronique. Afin d'éviter tout court circuit,
- L'électrolyte doit être suffisamment dense pour assurer une séparation des gaz combustible et comburant.
- Stabilité dans une large gamme de pression partielle d'oxygène ( $10^{-21} < pO_2 < 0.21 \text{ atm}$ ).
- Aucune réaction chimique éventuelle avec les électrodes (cathode et anode) à la température de fonctionnement.
- Doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche à ceux des électrodes

L'électrolyte le plus commun utilisé actuellement est la zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ (Yttria Stabilized Zirconia)[23, 24] . La conductivité la plus élevée est obtenue pour un pourcentage molaire de  $Y_2O_3$  entre 8-11 mol%. Sa conductivité à 1000°C est de  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  mais diminue fortement à des températures inférieures[25].

### 3.2.3. Nouveaux électrolytes susceptibles de remplacer YSZ

Depuis de nombreuses années la zircone yttriée est Le matériau de référence des électrolytes pour pile à combustible de type SOFC Le passage à une seconde génération de SOFC nécessite une réduction de la température de fonctionnement vers 700°C.

Dans ce domaine de température, la zircone yttriée ne répond plus aux exigences du cahier des charges de l'électrolyte la conductivité de cette céramique n'est plus suffisante à



700°C ( $\sigma = 0,0082 \text{ S.cm}^{-1}$ )[11]. Les matériaux décrits par la suite présentent de bonnes propriétés de conduction ionique à ce domaine de températures :

### 3.2.3.1. Les oxydes de zirconium dopés

La conductivité ionique de la zircone dopée dépend fortement de la taille du cation dopant la zircone dopée au scandium présente les meilleures valeurs de conductivité. Les valeurs les plus élevées de conductivité pour un système ScSZ (zircone stabilisée à l'oxyde de scandium) sont obtenues pour un dopage situé entre 8 et 11 moles %. A partir de 650 °C, la structure de ScSZ subit une transition de phase de la structure rhomboédrique à une structure cubique entraînant une brusque diminution de la conductivité[26]. Pour éviter la dégradation au niveau de la conductivité en évitant tout changement de la phase, on peut réaliser un co-dopage dans l'un des sites de l'oxyde mixte de la zircone stabilisée au scandium [25, 27-31].

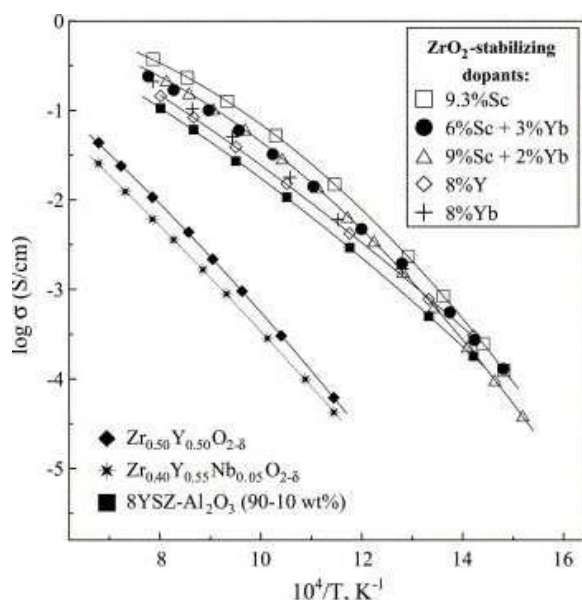


Figure 1.2 : Variation de la conductivité de la zircone dopée en fonction de la température[10]

### 3.2.3.2. Les gallates de lanthane

Les gallates de lanthane de structure perovskite, ABO<sub>3</sub>(A : Lanthane, B : Gallium), constituent une alternative à la zircone. La structure idéale pour des composés perovskite est de type cubique. Les cations de petite taille se placent au sommet du cube, le plus gros occupe le centre du cube[30].

Dans cette gamme de matériaux, on peut citer les composés suivants :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  (LSGM) (avec,  $x$  varie entre 0.1 et 0.20,  $y$  entre 0.15 et 0.20) et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  (LSGMC) ( $x \approx 0.9 - 0.2$ ,  $y \approx 0.8$ ,  $z \approx 0.085$ ) qui ont l'avantages d'être stables chimiquement en milieu réducteur et oxydant [32, 33].

Le gallate de lanthane possède également une meilleure conductivité ionique que la zircone yttrée, mais son utilisation est rendue difficile pour deux raisons principales :

- la faible disponibilité et donc le coût de production du gallium,
- la température de synthèse élevée de ce matériau[34].

### 3.2.3.3. Les BIMEVOX

Les BIMEVOX sont des oxydes mixtes à base de bismuth. L'oxyde de base est le  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  qui présente des conductivités ioniques plus élevées que YSZ, GDC, LSGM[35-38].

La structure de l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est favorable, en particulier parce que le quart des sites où peut se placer l'oxygène sont vides. Les ions  $\text{O}^{2-}$  devraient donc pouvoir s'y déplacer facilement en sautant d'un site libre au suivant. L'utilisation directe l'oxyde de bismuth est limitée par divers problèmes techniques tels que l'instabilité thermodynamique sous atmosphère réductrice, la volatilisation de l'oxyde de bismuth à des températures modérées, une forte corrosion et une faible résistance mécanique. Pour éviter ces problèmes la solution envisageable est d'utiliser Les oxydes mixtes de bismuth et de vanadium de formule  $(\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11})$  [39-41]. Une substitution de vanadium par un métal, permet de préserver la conductivité ionique à température modérée. Cette famille de composés a été appelée BIMEVOX (Me représente le métal substituant)[6, 41-43].

### 3.2.3.4. Les matériaux à base de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOX)

les LAMOX sont des dérivés du composé molybdate de lanthane ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ )[11, 25, 26] ce composé montre une transition de phase à  $580^\circ\text{C}$ , il passe d'une symétrie monoclinique à une autre cubique. La conductivité ionique (ions  $\text{O}^{2-}$ ) de cette famille est plus élevée ( $6.10^{2-} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ )[44] que celle observé par la zircone YSZ dans une gamme de température  $600^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$ . Le problème majeur des LAMOX est la stabilité de  $\text{Mo}^{6+}$  sous les faibles pressions d'oxygène ce qui donne naissance à une conductivité électronique[45, 46]. pour limiter ce problème La solution consiste à la substitution du lanthane par d'autres terres rares et le molybdène par un élément moins réductible tel que le

tungstène qui permet de conserver une conductivité ionique du même ordre de grandeur supérieure à YSZ[46].

### 3.2.3.5. Les composés pyrochlores et de type fluorine (Y, Nb, Zr)O<sub>2-δ</sub>

Les pyrochlores sont des composés de formule générale A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Cette famille de conducteur ionique a été largement étudiée depuis plusieurs années[47, 48]. Les valeurs de conductivités les plus élevées ont été observées pour les composés Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [49-51].

L'inconvénient majeur des composés de cette famille est leur nombre de transport électronique (**te**) faible et inférieur à 0.01. Sous atmosphère réductrice la conductivité électronique devient non négligeable ce qui crée un court circuit et le matériau après un certain temps devient inutilisable.

### 3.2.3.6. Les apatites

Les apatites sont des composés de formule A<sub>10-x</sub>(MO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub> (A : cation de terre rare, alcalino-terreux ou métal de transition. M ; silicium ou germanium) de structure cristalline hexagonale, de nombreux travaux ont démontré l'intérêt des apatites silicatées de terres rares qui présentent des structures possèdent de grands canaux qui favorisent la diffusion des ions oxyde [52-54]. pour le cation A Les meilleures valeurs de la conductivité sont obtenues pour le lanthane[54, 55] La substitution de La<sup>3+</sup> par Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup> améliore la conductivité dans l'ordre suivant : **Sr > Ca > Y**.

Les apatite à base de germanium (type La<sub>9,33</sub>Ge<sub>6</sub>O<sub>26</sub>) semblent moins étudiées compte tenu du coût élevé du germanium, de sa tendance à former des phases vitreuses et surtout de sa sublimation à haute température[56, 57].

### 3.2.3.7. La cérine dopée

Les cérines substituées[11, 25, 26] constituent une famille de matériaux très intéressante au vu de leurs performances électriques la cérine pure CeO<sub>2</sub> a une structure de type fluorine. La cérine non dopée présente une faible conductivité ionique. L'introduction d'un dopant par la substitution d'un ion Ce<sup>4+</sup> par un cation de type R<sup>3+</sup> accroître la conductivité ionique et diminue également la réductibilité de la cérine observée à faibles pressions partielles d'oxygène [28].

Le dopage au samarium[58], est la solution qui permet d'obtenir les meilleures valeurs de conductivité. Malheureusement, le coût du samarium est très élevé et, par conséquent, les études s'orientent vers le gadolinium (Gd) qui est le meilleur candidat de dopage potentiel pour remplacer le YSZ à des températures dites intermédiaires.

## 4. Généralités sur l'oxyde de cérium

### 4.1. Structure

Le cérium est un élément chimique de numéro atomique 58, c'est un métal blanc argenté, en étant le deuxième élément de la série des lanthanides, Il présente des états d'oxydation de +3 et +4[59]. Le composé de cérium le plus utilisé est l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ , également connu sous le nom de cérine.

La cérine pure a une structure cubique faces centrées de type fluorine (groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , paramètre de maille  $a = 5.41 \text{ \AA}$ [60-62]. Les atomes de cérium forment un réseau cubique faces centrées avec les positions (0, 0, 0) tandis que les atomes d'oxygène occupent la totalité des sites tétraédriques (positions (1/4, 1/4, 1/4) et (3/4, 3/4, 3/4)), ce ci peut également décrit comme une superposition d'un réseau cfc de cations ( $\text{Ce}^{4+}$ ) et d'un réseau cubique simple d'anions ( $\text{O}^{2-}$ ). Dans cette structure, chaque cation cérium est coordonné par huit anions oxygène voisins les plus proches, tandis que chaque anion oxygène est coordonné par quatre cations cérium voisins les plus proches[62-64]

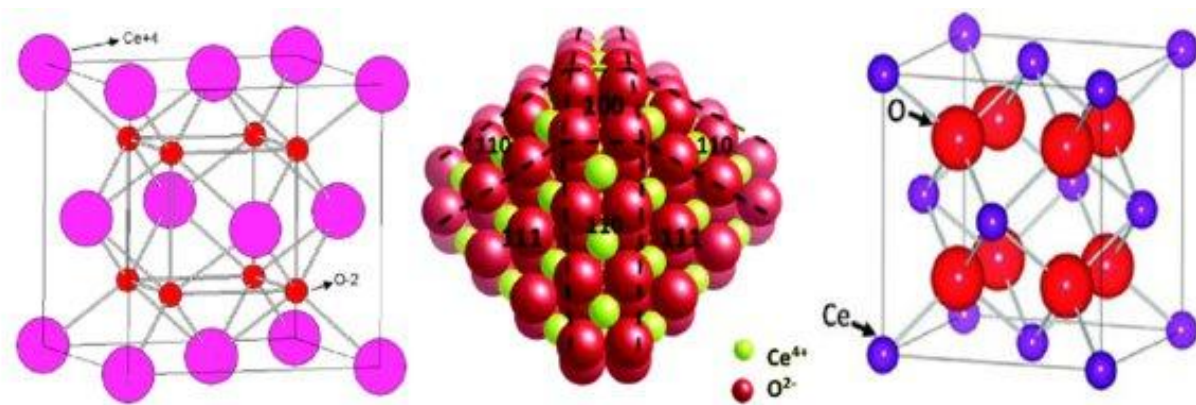


Figure 1.3 : Structure cristalline de la cérine [65]

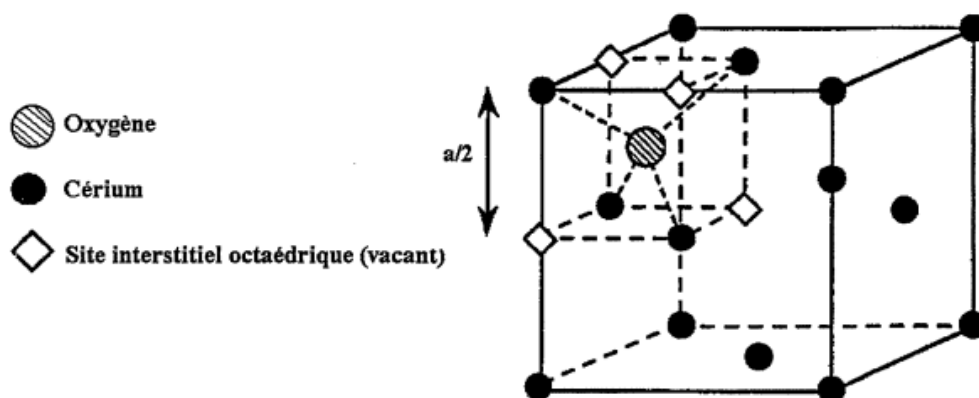


Figure 1.4 : Sites interstitiels dans la cérine[63]

Le positionnement spécifique des atomes de cérium et d'oxygène forme des sites interstitiels octaédriques localisés au centre des octaèdres formés par les atomes de cérium. Les rayons moyens des ions cérium ( $Ce^{4+}$ ) et oxygène ( $O^{2-}$ ) étant respectivement de 0,103 et 0,136 nm, le rayon moyen d'un site interstitiel est de 0,101 nm [64].

#### 4.2. Propriétés et domaines d'applications

L'oxyde de cérium est actuellement un composé de grand intérêt en raison de ses propriétés uniques et diverses applications. C'est un conducteur d'électrons et d'ions, ce qui le rend particulièrement utile dans les réactions chimiques complexes[66].

La cérine pure est un semi-conducteur de type n, qui possède des déficits en oxygène. Les conductivités ionique et électronique sont du même ordre de grandeur, La conduction électronique est réalisée par le mécanisme de saut d'électrons, qui sont piégés sur des ions cérium.

Deux types de défaut sont présents dans la structure de la cérine, un premier défaut majoritaire des lacunes d'oxygène doublement ionisées et un deuxième défaut minoritaire des lacunes de cérium, qui sont en équilibre avec les lacunes d'oxygène[63].

L'un des avantages clés de l'oxyde de cérium est son coefficient d'expansion thermique relativement faible, qui permet au matériau de conserver ses propriétés mécaniques et électroniques à des températures élevées. De plus, ce matériau a une stabilité thermique élevée, une haute dureté et une excellente stabilité chimique, ce qui le rend idéal pour une utilisation dans des environnements extrêmes[66-69].

Il est fréquemment utilisé comme catalyseur dans de nombreux processus chimiques, notamment pour éliminer les gaz d'échappement nocifs des véhicules automobiles[70]. Comme matériau de polissage du verre[59], ou encore en biotechnologie, en chimie environnementale et en médecine[71, 72].

En plus de ses excellentes propriétés mécaniques et thermiques, l'oxyde de cerium présente également une résistance à la corrosion élevée et une capacité à s'auto-nettoyer. Cela signifie que ce matériau peut être utilisé pour les applications impliquant des réactions chimiques agressives, sans craindre la corrosion ou la perte de ses propriétés au fil du temps[73].

La mobilité des lacunes d'oxygène et, par conséquent, la conductivité ionique élevée font de l'oxyde de cérium un électrolyte prometteur pour les piles à combustible à oxydes solides [74-81].

## 5. Structures et propriétés des oxydes pyrochlores

Les pyrochlores sont des composés de formule chimique générale  $A_2 B_2 O_7$  [82, 83], ils ont une structure cristalline cubique dont la symétrie structurale est exprimée par le groupe spatial  $Fd\bar{3}m$ . Dans la structure pyrochlore, le A (cations) est généralement un ion trivalent de terre rare, mais il peut parfois être un ion divalent ou monovalent, tandis que le B (cations) est l'un des éléments de transition 3d, 4d ou 5d[84].

### 5.1. Description de la structure

Plusieurs modèles, souvent mentionnés dans la littérature[85, 86], permettent de décrire la structure pyrochlore.

#### 5.1.1. Description de la structure en se basant sur la fluorine

Il est possible de décrire la structure pyrochlore à partir de celle de la fluorine  $CaF_2$ . Cette description du pyrochlore en tant que fluorine lacunaire a été développée par Longo et al[87]. Dans une maille cubique à faces centrées de paramètre  $a \approx 5\text{Å}$  formée par les cations  $Ca^{2+}$  de la fluorine, les anions  $F^-$  sont situés au quart des diagonales et forment ainsi un cube d'arête  $a/2$  dont le centre est vide. La structure peut alors être décrite comme un arrangement tridimensionnel cubique d'atomes de fluor, les centres des cubes étant



alternativement, dans les trois directions de la maille, vides ou occupés par un atome de calcium .

Longo et al[85, 86] ont montré qu'on peut obtenir une maille pyrochlore en enlevant de manière ordonnée deux atomes d'oxygène de la moitié des cubes de coordination des cations selon leur diagonale et que l'on y place deux cations A et B ayant respectivement coordinance de 8 et 6 respectivement, une maille de type pyrochlore après une relaxation du sous-réseau d'oxygène (figure). Les cations A et B forment alors un réseau cubique à faces centrées qui est obtenu par l'empilement de couches alternées de A et de B selon l'axe c, orientées dans les directions (110) et (-110). On y trouve alors deux types de sites tétraédriques pour les anions. Dans ces conditions, le paramètre de la maille du pyrochlore devient le double de celui de la fluorine.

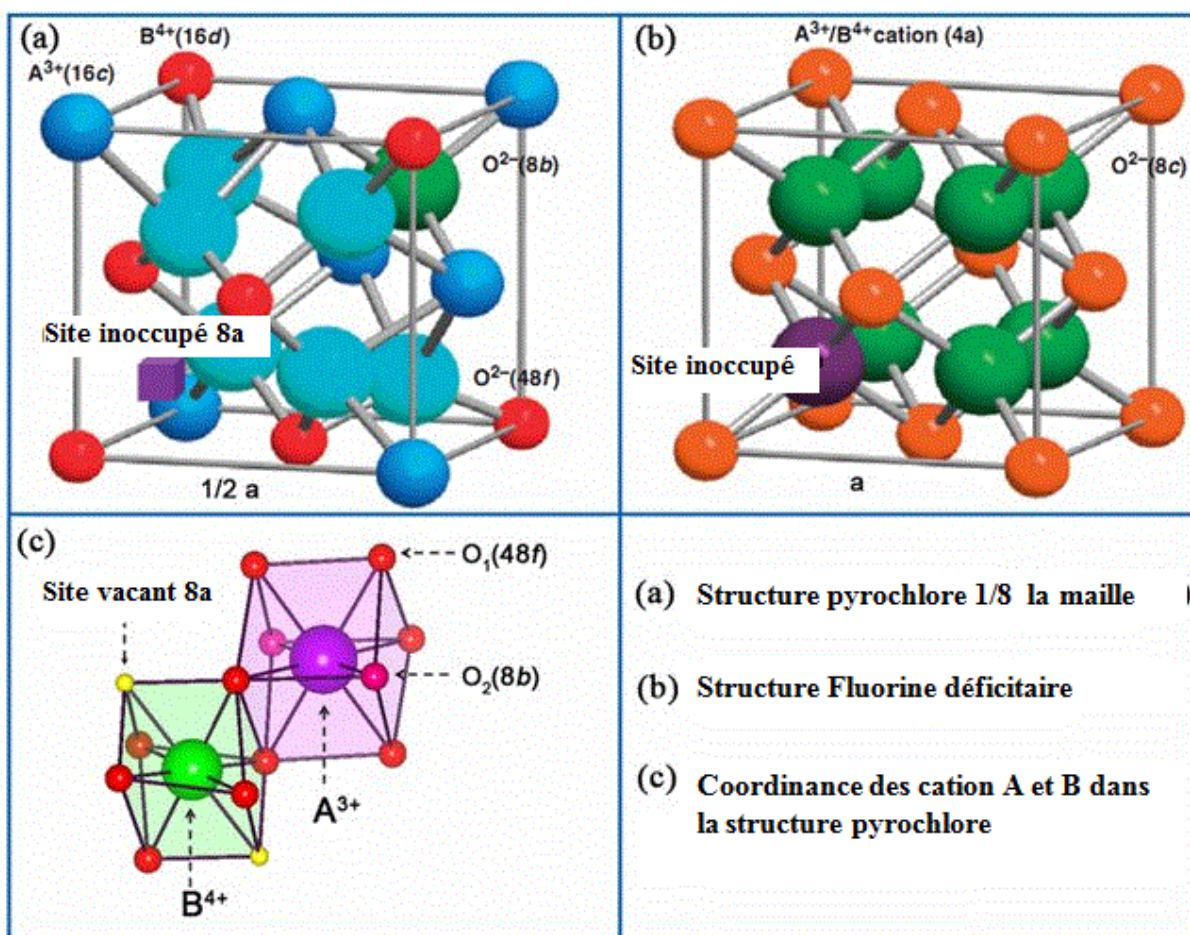


Figure 1.5 : Description de la structure cristalline de la Pyrochlore à travers la Fluorine[88]

La formule généralement employée pour les oxydes pyrochlore est donc  $A_2B_2O_6O'$ , pour distinguer les deux oxygènes O et O' correspondent respectivement aux atomes d'oxygène entourés de quatre cations A et B (site 48f) [50, 89, 90] et de quatre cations A (site 8b). Les lacunes créées dans le sous-réseau oxygéné de la structure fluorine sont situées dans les sites tétraédriques constitués de quatre cations B et induisent le rapprochement des atomes d'oxygène des sites 48f voisins, de manière à compenser la répulsion électrostatique entre les cations B [91].

### 5.1.2. Description basée sur les deux sous-réseaux ( $B_2O_6$ ) et ( $A_2O'$ )

La plupart des oxydes de type pyrochlore ont une structure dans laquelle les atomes d'oxygène situés sur le site 48f sont fortement déplacés vers les sites lacunaires 8a notamment dans la variété (2+,5+), cela signifie que le cation A est coordonné à 6+2 atomes d'oxygène, avec une distance notablement plus courte entre lui et les deux atomes d'oxygène O' situés sur le site 8b par rapport à la distance entre lui et les six atomes d'oxygène O situés sur le site 48f. Sleight [92] a ainsi proposé de subdiviser le réseau pyrochlore  $A_2B_2O_6O'$  en deux sous-réseaux ( $A_2O'$ ) et ( $B_2O_6$ ). Le sous-réseau ( $A_2O'$ ) est composé de tétraèdres réguliers  $A_4O'$  connectés de manière à ce que les deux liaisons A-O' soient alignées. Cette structure est identique à celle de l'anticristobalite, qui est un réseau de type diamant composé d'atomes d'oxygène O'. Les cations A sont placés au centre des segments (O'-O'). (figure 1.6).

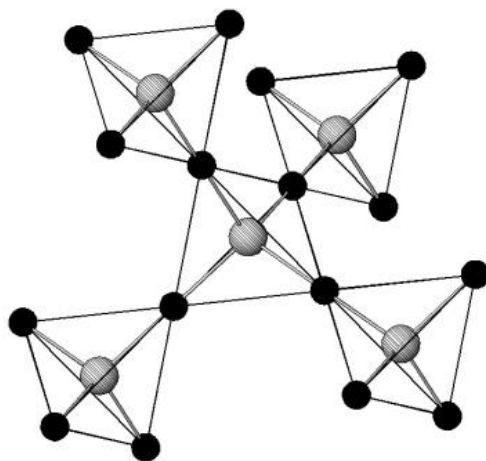
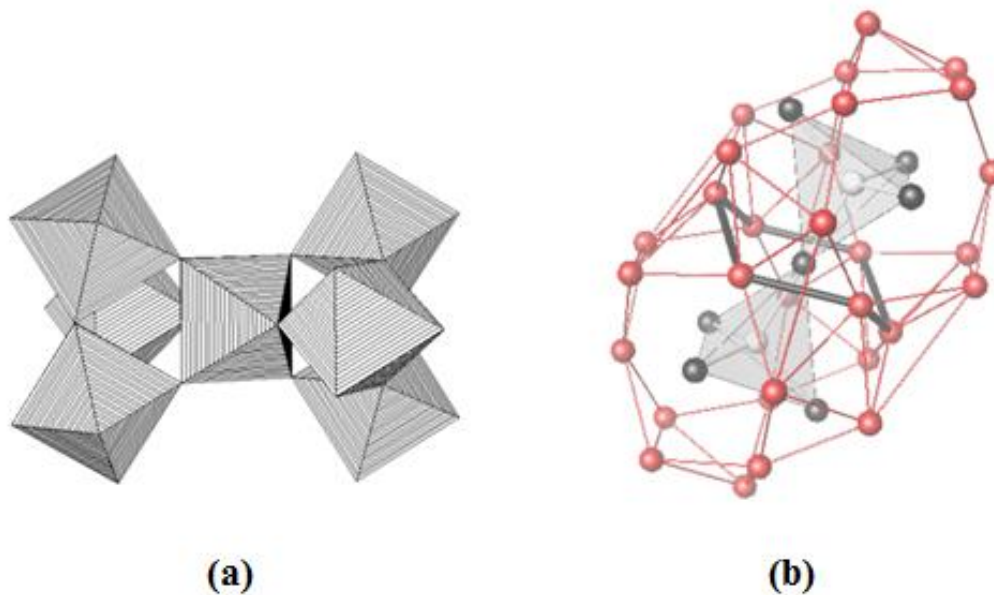


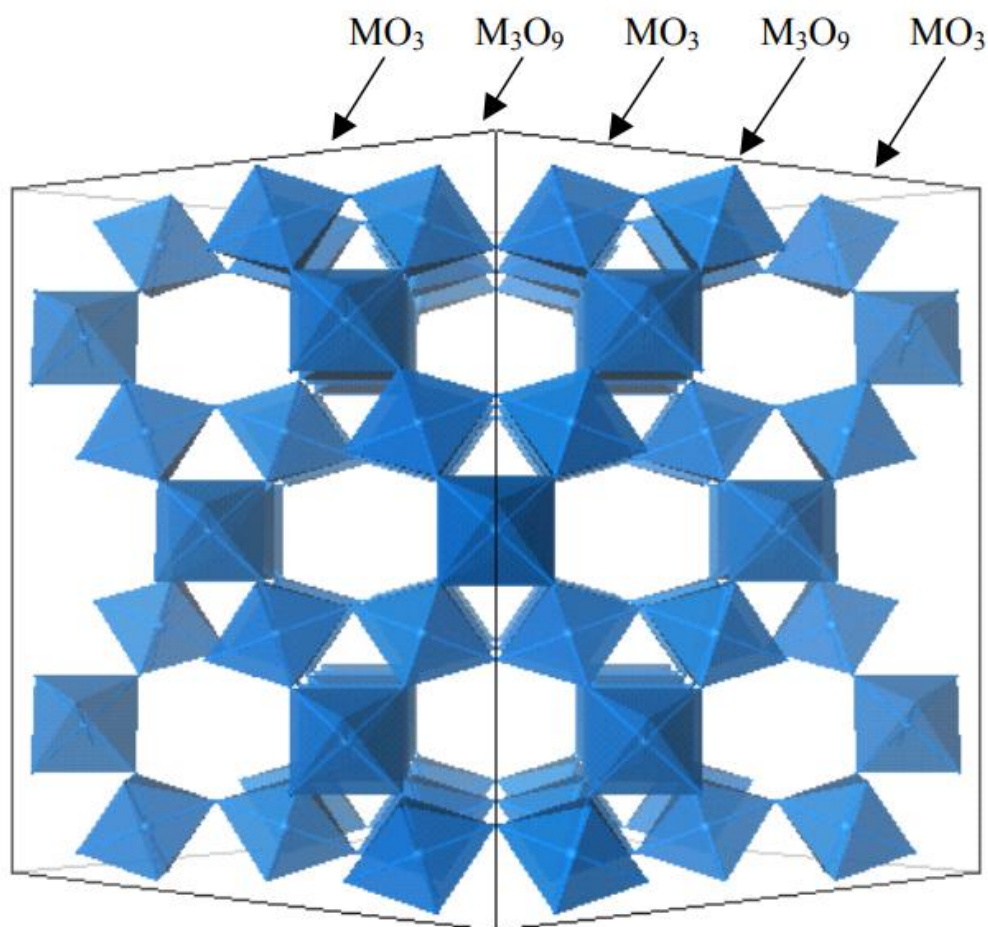
Figure 1.6 : Sous-réseau  $A_2O'$  de type anti cristobalite [85]



Le sous-réseau ( $B_2O_6$ ) est ainsi formé de motifs " $M_3O_{15}$ " reliées par leur axe ternaire grâce à des octaèdres partageant leurs sommets (figure 1.7). Les blocs unitaires sont reliés latéralement par leurs sommets, similaire aux bronzes hexagonaux.[93]. Le réseau octaédrique de la structure pyrochlore décrit par Jona et al[94]. et par Darriet et al[95]. comme un agencement alterné de feuilles  $M_3O_9$  de type bronze hexagonal et de couches d'octaèdres  $MO_3$  d'axe ternaire, parallèle à la direction (111) de la maille cubique. Cette organisation engendre la création de grandes cavités " $O_{18}$ " (illustrées dans la figure I.7) où six tunnels se croisent le long des directions (110) (figure I.8). Les cations A et les oxygènes O' sont situés dans ces cavités et ces tunnels hexagonaux, considérés alors comme des ions en position interstitielle dans la structure stable ( $B_2O_6$ ).



**Figure 1.7 : Enchaînement des motifs «  $M_3O_{15}$  » par l'intermédiaire d'octaèdres  $MO_6$  suivant (111) (b) Cages «  $O_{18}$  » séparées par un goulot de six atomes d'oxygène au sein desquelles on trouve les ions du sous-réseau ( $A_2O'$ )[85]**



**Figure 1.9 :** Vue suivant l'axe (110) du mode d'empilement de type ABC des couches  $\text{M}_3\text{O}_9$  et  $\text{MO}_3$  au sein du réseau pyrochlore.  $\text{MO}_3$   $\text{M}_3\text{O}_9$   $\text{MO}_3$   $\text{M}_3\text{O}_9$   $\text{MO}_3$  [85]

## 5.2.Principales applications des pyrochlores

Les matériaux de structure de pyrochlore ont acquis une large gamme d'applications, grâce à leurs propriétés physiques intéressantes depuis leur découverte par Wöhler en 1826[96]. Ces propriétés sont généralement contrôlées par des paramètres tels que la taille des ions, la polarisabilité des ions, la configuration électronique et parfois par les conditions de préparation. [85, 86].

Les matériaux de structure de pyrochlore[97, 98] sont largement étudiés comme des candidats appropriés pour les matériaux d'électrolyte/électrode dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Ces matériaux sont largement utilisés en électrochimie en raison de leur conductivité ionique élevée, même à des températures élevées, avec une bonne stabilité, et

leur conductivité se rapproche de celle de l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ)[49, 50, 86, 99, 100].

En dehors de l'électrochimie les pyrochlores sont utilisés dans diverses applications telles que l'immobilisation des déchets nucléaires[51, 101], la production d'hydrogène[102-104], les capteurs[105, 106] et les applications catalytiques[103, 107, 108] en raison de leur stabilité chimique et de leur meilleure tolérance aux impuretés. Dans une structure pyrochlore désordonnée, l'augmentation de la mobilité de l'oxygène de réseau et des lacunes d'oxygène génère une plus grande quantité d'oxygène de surface, ce qui est essentiel pour améliorer les réactions catalytiques[109]. Ces matériaux sont utilisés en tant que catalyseur dans la production d'hydrogène par reformage de vapeur de composés organiques volatils (pyrochlore de ruthénate)[104] et d'éthanol ( $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ )[103], l'oxydation partielle de carburant en gaz de synthèse ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Rh}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{Sr}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}\text{O}_7$ )[110], l'électrolyse de l'eau ( $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ )[111], le couplage oxydatif du méthane, et le support de défaut pour la réduction de NO[112].

Les propriétés chimiques et physiques de ce matériau améliorent également les propriétés optiques dans les applications de photoluminescence[113, 114], la dégradation des colorants en tant que photo-catalyseur[108], et les matériaux d'absorption des micro-ondes pour les technologies de communication[115].

Les propriétés électriques et magnétiques de la pyrochlore peuvent varier de l'isolation aux semi-conducteurs et même à la nature métallique, et les propriétés magnétiques peuvent varier de ferromagnétique ou antiferromagnétique à paramagnétique.

Enfin, les pyrochlores contenant des métaux de transition 5d sont essentiellement métalliques en raison de la répartition relativement importante des orbitales 5d, tandis que les métaux de transition 3d et 4d présentent un comportement semi-conducteur ou isolant en raison du transfert d'électrons moins important le long des liaisons B-O-B.

## Références bibliographiques

- [1] C. Schœnbein. (1839, 94). *XXV. Notice on some peculiar voltaic arrangements.*
- [2] W. R. Grove, "XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 14, pp. 127-130, 1839.
- [3] L. Mond and C. Langer, "V. A new form of gas battery," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 46, pp. 296-304, 1890.
- [4] E. Baur and J. Tobler, "Brennstoffketten," *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 39, pp. 169-180, 1933.
- [5] M. Ferkhi, Thèse de doctorat, "Élaboration caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O ( $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{O}_z$ ) et étude électrochimique," 2018.
- [6] M. Benamira, Thèse de doctorat, "Conducteurs mixtes nanostructurés pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC): élaboration et performances de nouvelles architectures," Chimie ParisTech, 2008.
- [7] M. Dudek and M. Mosialek, "Utility of  $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ,  $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.9}$ ,  $\text{M} = \text{Gd}, \text{Sm}$  powders synthesized by aerosol decomposition method in solid oxide fuel cell technology," *Electrochimica Acta*, vol. 104, pp. 339-347, 2013.
- [8] M. Chnani, Thèse de doctorat, "Modélisation macroscopique de piles PEFC et SOFC pour l'étude de leur couplage," Université de Franche-Comté; Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2008.
- [9] D. Rotureau, Thèse de doctorat, "Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005.
- [10] E. Bechade, Thèse de doctorat, "Nouveaux matériaux de structure apatite: synthèse, structure et mécanismes de conduction ionique," Limoges, 2008.
- [11] K. C. Wincewicz and J. S. Cooper, "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives," *Journal of power sources*, vol. 140, pp. 280-296, 2005.
- [12] D. Mesguich, Thèse de doctorat, "Elaboration de matériaux nanostructurés pour piles à combustible SOFC: application à  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-y}$ ," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2010.
- [13] M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 63-94, 2000.
- [14] A. Hammouche, E. Siebert, and A. Hammou, "Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  for high temperature solid electrolyte fuel cells," *Materials Research Bulletin*, vol. 24, pp. 367-380, 1989.
- [15] B. Huang, S. Wang, R. Liu, X. Ye, H. Nie, X. Sun, and T. Wen, "Performance of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-structure anode material at lanthanum gallate

- electrolyte for IT-SOFC running on ethanol fuel," *Journal of power sources*, vol. 167, pp. 39-46, 2007.
- [16] A. Barbucci, R. Bozzo, G. Cerisola, and P. Costamagna, "Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy. Analysis of Pt/YSZ and LSM/YSZ electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 2183-2188, 2002.
- [17] E. P. Murray and S. Barnett, "(La, Sr) MnO<sub>3</sub>-(Ce, Gd) O<sub>2-x</sub> composite cathodes for solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 143, pp. 265-273, 2001.
- [18] G. Ehora, S. Daviero-Minaud, M. Colmont, G. André, and O. Mentré, "Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>: New inorganic building blocks with magnetic ordering through super-super exchanges only," *Chemistry of materials*, vol. 19, pp. 2180-2188, 2007.
- [19] F. S. Razavi, M. S. Morassaei, A. Salehabadi, M. Ghiyasiyan-Arani, and M. Salavati-Niasari, "Structural characterization and electrochemical hydrogen sorption performances of the polycrystalline Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> nanostructures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 777, pp. 252-258, 2019.
- [20] H. Zhao, F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, S. Fourcade, and J.-C. Grenier, "New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of La<sub>2-x</sub>NiO<sub>4+δ</sub>," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 2000-2005, 2008.
- [21] C. Lalanne, G. Prospero, J.-M. Bassat, F. Mauvy, S. Fourcade, P. Stevens, M. Zahid, S. Diethelm, and J.-C. Grenier, "Neodymium-deficient nickelate oxide Nd<sub>1.95</sub>NiO<sub>4+δ</sub> as cathode material for anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 1218-1224, 2008.
- [22] R. Lenka, P. Patro, V. Patel, L. Muhmood, and T. Mahata, "Comparative investigation on the functional properties of alkaline earth metal (Ca, Ba, Sr) doped Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> oxygen electrode material for SOFC applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 860, p. 158490, 2021.
- [23] N. Q. Minh, "Ceramic fuel cells," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, pp. 563-588, 1993.
- [24] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2423-2435, 2000.
- [25] V. Kharton, F. Marques, and A. Atkinson, "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 135-149, 2004.
- [26] J. W. Fergus, "Electrolytes for solid oxide fuel cells," *Journal of power sources*, vol. 162, pp. 30-40, 2006.
- [27] J. Drennan and G. Auchterlonie, "Microstructural aspects of oxygen ion conduction in solids," *Solid State Ionics*, vol. 134, pp. 75-87, 2000.
- [28] S. Badwal, F. Ciacchi, and D. Milosevic, "Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation," *Solid State Ionics*, vol. 136, pp. 91-99, 2000.
- [29] R. Chiba, T. Ishii, and F. Yoshimura, "Temperature dependence of ionic conductivity in (1-x)ZrO<sub>2</sub>-(x-y)Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-yYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte material," *Solid State Ionics*, vol. 91, pp. 249-256, 1996.

- [30] S. J. Skinner and J. A. Kilner, "Oxygen ion conductors," *Materials Today*, vol. 6, pp. 30-37, 2003.
- [31] Z. Zakaria and S. K. Kamarudin, "Advanced modification of Scandia-stabilized zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells application—a review," *International Journal of Energy Research*, vol. 45, pp. 4871-4887, 2021.
- [32] I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamakawa, and T. Koyama, "Electrical conductivity and mechanical properties of alumina-dispersed doped lanthanum gallates," *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 381-388, 2000.
- [33] J. Stevenson, K. Hasinska, N. Canfield, and T. Armstrong, "Influence of cobalt and iron additions on the electrical and thermal properties of (La, Sr)(Ga, Mg) O<sub>3-δ</sub>," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, p. 3213, 2000.
- [34] S.-N. Udriou, Thèse de doctorat, "Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre," Saint-Etienne, EMSE, 2009.
- [35] V. Fruth, A. Ianculescu, D. Berger, S. Preda, G. Voicu, E. Tenea, and M. Popa, "Synthesis, structure and properties of doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, pp. 3011-3016, 2006.
- [36] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Yaremchenko, and F. M. Marques, "Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union: IV. Bismuth oxide-based ceramics," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 5, pp. 160-187, 2001.
- [37] N. Sammes, G. Tompsett, H. Näfe, and F. Aldinger, "Bismuth based oxide electrolytes—structure and ionic conductivity," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 1801-1826, 1999.
- [38] P. Shuk, H.-D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel, and M. Greenblatt, "Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, vol. 89, pp. 179-196, 1996.
- [39] O. Thery, R. Vannier, C. Dion, and F. Abraham, "Preparation, characterization and oxide ion conductivity in U-substituted Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>," *Solid State Ionics*, vol. 90, pp. 105-110, 1996.
- [40] R. Vannier, E. Pernot, M. Anne, O. Isnard, G. Nowogrocki, and G. Mairesse, "Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> polymorph crystal structures related to their electrical properties," *Solid State Ionics*, vol. 157, pp. 147-153, 2003.
- [41] A. Löfberg, C. Pirovano, M. Steil, R.-N. Vannier, and E. Bordes-Richard, "Transient behaviour of dense catalytic membranes based on Cu- and Co-doped Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (BIMEVOX) in the oxidation of propene and propane," *Catalysis today*, vol. 112, pp. 8-11, 2006.
- [42] M. Malys, I. Abrahams, F. Krok, W. Wrobel, and J. Dygas, "The appearance of an orthorhombic BIMEVOX phase in the system Bi<sub>2</sub>Mg<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>5.5-3x/2-δ</sub> at high values of x," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 82-87, 2008.



- [43] G. Pasciak and J. Chmielowiec, "Novel intermediate temperature solid oxide fuel cell based on La-doped  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  electrolyte," *Advances in Applied Ceramics*, vol. 120, pp. 215-221, 2021.
- [44] P. Lacorre, "The LPS concept, a new way to look at anionic conductors," *Solid State Sciences*, vol. 2, pp. 755-758, 2000.
- [45] D. Marrero-López, J. Ruiz-Morales, D. Perez-Coll, P. Núñez, J. Abrantes, and J. Frade, "Stability and transport properties of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 8, pp. 638-643, 2004.
- [46] S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, M. Steil, S. Skinner, H. Wiemhofer, and P. Lacorre, "The LAMOX family of fast oxide-ion conductors: overview and recent results," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 7, pp. 51-58, 2004.
- [47] T. Etsell and S. N. Flengas, "Electrical properties of solid oxide electrolytes," *Chemical Reviews*, vol. 70, pp. 339-376, 1970.
- [48] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, and A. A. Vecher, "Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. I.  $\text{ZrO}_2$ -based ceramic materials," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 3, pp. 61-81, 1999.
- [49] J. K. Gill, O. Pandey, and K. Singh, "Ionic conductivity, structural and thermal properties of  $\text{Ca}^{2+}$  doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlores for SOFC," *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, pp. 3857-3864, 2012.
- [50] J. K. Gill, O. Pandey, and K. Singh, "Ionic conductivity, structural and thermal properties of pure and  $\text{Sr}^{2+}$  doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlores for SOFC," *Solid state sciences*, vol. 13, pp. 1960-1966, 2011.
- [51] B. Mandal, M. Pandey, and A. Tyagi, " $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore: potential host matrix for some constituents of thorium based reactor's waste," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 406, pp. 238-243, 2010.
- [52] P. J. Panteix, E. Bechade, I. Julien, P. Abelard, and D. Bernache-Assollant, "Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, pp. 1223-1231, 2008.
- [53] V. Kharton, A. Shaula, N. Vyshatko, and F. Marques, "Electron-hole transport in  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte: effects of ceramic microstructure," *Electrochimica acta*, vol. 48, pp. 1817-1828, 2003.
- [54] S. Nakayama and M. Sakamoto, "Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, pp. 1413-1418, 1998.
- [55] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, and Y. Sadaoka, "Ionic conductivity of lanthanoid silicates,  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  (Ln= La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb)," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 5, pp. 1801-1805, 1995.
- [56] J. Sansom, L. Hildebrandt, and P. Slater, "An investigation of the synthesis and conductivities of La-Ge-O based systems," *Ionics*, vol. 8, pp. 155-160, 2002.

- [57] J. Tolchard, J. Sansom, P. Slater, and M. Islam, "Effect of Ba and Bi doping on the synthesis and sintering of Ge-based apatite phases," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 8, pp. 668-673, 2004.
- [58] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, and H. Arai, "Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 18, pp. 527-531, 1988.
- [59] Y. Jiraskova, J. Bursik, P. Janos, J. Lunacek, A. Chrobak, and O. Zivotsky, "Effect of iron impurities on magnetic properties of nanosized CeO<sub>2</sub> and Ce-based compounds," *Metals*, vol. 9, p. 222, 2019.
- [60] M. Ahmed, D. Rodley, T. Jones, A. Abdolvand, A. Lightfoot, H. Fruchtl, and R. Baker, "Computational Modelling of Ceria-Based Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte Materials," *ECS Transactions*, vol. 103, p. 931, 2021.
- [61] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*: John Wiley & Sons, 2022.
- [62] S. Omar, *Doped ceria for solid oxide fuel cells*: IntechOpen, 2019.
- [63] C. Janvier, Thèse de doctorat, "Solutions solides de zirconium dans la cérine: modèle thermodynamique et stabilité thermique à haute température," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1998.
- [64] K. Schwarz, "Materials design of solid electrolytes," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, pp. 3497-3497, 2006.
- [65] S. Dey and G. C. Dhal, "Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations," *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 3, pp. 6-24, 2020.
- [66] M. Melchionna, A. Trovarelli, and P. Fornasiero, "Synthesis and properties of cerium oxide-based materials," in *Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>): Synthesis, Properties and Applications*, ed: Elsevier, 2020, pp. 13-43.
- [67] Y. Guo, Y. Gao, X. Li, G. Zhuang, K. Wang, Y. Zheng, D. Sun, J. Huang, and Q. Li, "Catalytic benzene oxidation by biogenic Pd nanoparticles over 3D-ordered mesoporous CeO<sub>2</sub>," *Chemical Engineering Journal*, vol. 362, pp. 41-52, 2019.
- [68] K. C. Chanapattharapol, S. Krachumram, A. Makdee, P. Unwiset, and S. Srikwanjai, "Preparation and characterization of Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> supports and their catalytic activities," *Journal of Rare Earths*, vol. 35, pp. 1197-1205, 2017.
- [69] E. A. Alikin and A. A. Vedyagin, "High temperature interaction of rhodium with oxygen storage component in three-way catalysts," *Topics in Catalysis*, vol. 59, pp. 1033-1038, 2016.
- [70] A. Trovarelli, "Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials," *Catalysis Reviews*, vol. 38, pp. 439-520, 1996.
- [71] R. W. Tarnuzzer, J. Colon, S. Patil, and S. Seal, "Vacancy engineered ceria nanostructures for protection from radiation-induced cellular damage," *Nano letters*, vol. 5, pp. 2573-2577, 2005.
- [72] A. Asati, S. Santra, C. Kaitanis, S. Nath, and J. M. Perez, "Oxidase-like activity of polymer-coated cerium oxide nanoparticles," *Angewandte Chemie*, vol. 121, pp. 2344-2348, 2009.



- [73] S. B. Khan and K. Akhtar, *Cerium Oxide: Applications and Attributes: BoD–Books on Demand*, 2019.
- [74] P. Ong, Y. Tan, Y. Taufiq-Yap, and Z. Zainal, "Improved sinterability and conductivity enhancement of 10-mol% calcium-doped ceria using different fuel-aided combustion reactions and its structural characterisation," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 185, pp. 26-36, 2014.
- [75] M. Dudek, "Ceramic electrolytes in the  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  system—preparation, properties and application for solid oxide fuel cells," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 7, pp. 2874-2889, 2012.
- [76] X. Sha, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, L. Jia, X. Xin, and W. Su, "Preparation and properties of rare earth co-doped  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.9}$  electrolyte materials for SOFC," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 424, pp. 315-321, 2006.
- [77] M. Dudek, W. Bogusz, Ł. Zych, and B. Trybalska, "Electrical and mechanical properties of  $\text{CeO}_2$ -based electrolytes in the  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$  (M= La, Y) system," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 164-167, 2008.
- [78] X. Guan, H. Zhou, Y. Wang, and J. Zhang, "Preparation and properties of  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  co-doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Alloys and compounds*, vol. 464, pp. 310-316, 2008.
- [79] S. Omar, E. D. Wachsman, and J. C. Nino, "Higher conductivity  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  co-doped ceria-based electrolyte materials," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1890-1897, 2008.
- [80] S. Ramesh, V. P. Kumar, P. Kistaiah, and C. V. Reddy, "Preparation, characterization and thermo electrical properties of co-doped  $\text{Ce}_{0.8-x}\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$  materials," *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 86-91, 2010.
- [81] S. Dikmen, "Effect of co-doping with  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , and  $\text{Nd}^{3+}$  on the electrochemical properties of hydrothermally prepared gadolinium-doped ceria ceramics," *Journal of alloys and compounds*, vol. 491, pp. 106-112, 2010.
- [82] B. Matović, J. Maletaškić, K. Yoshida, and T. Yano, "Synthesis, characterization and sintering of fluorite and pyrochlore-type compounds:  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{PrSmZr}_2\text{O}_7$ ," *Materials Today: Proceedings*, vol. 16, pp. 156-162, 2019.
- [83] A. Srivastava, "Chemical bonding and crystal field splitting of the  $\text{Eu}^{3+}$  7F1 level in the pyrochlores  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (Ln=  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ; B=  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ )," *Optical Materials*, vol. 31, pp. 881-885, 2009.
- [84] C. Kaliyaperumal, S. Jayabalan, A. Sankarakumar, and T. Paramasivam, "Structural and electrical characteristics of nanocrystalline  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pyrochlore," *Solid State Sciences*, vol. 105, p. 106245, 2020.
- [85] G. Crinière, Thèse de doctorat, "Nouvelles phases pyrochlores lacunaires obtenues par désintercalation en milieu réducteur et/ou par réaction d'échange en milieu sel fondu," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2002.
- [86] M. Subramanian, G. Aravamudan, and G. S. Rao, "Oxide pyrochlores—a review," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 15, pp. 55-143, 1983.

- [87] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [88] Z. Wang, G. Zhou, D. Jiang, and S. Wang, "Recent development of  $A_2B_2O_7$  system transparent ceramics," *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 7, pp. 289-306, 2018.
- [89] G. M. Mustafa, S. Atiq, S. K. Abbas, S. Riaz, and S. Naseem, "Tunable structural and electrical impedance properties of pyrochlores based Nd doped lanthanum zirconate nanoparticles for capacitive applications," *Ceramics International*, vol. 44, pp. 2170-2177, 2018.
- [90] A. Chartier, C. Meis, J.-P. Crocombette, L. R. Corrales, and W. J. Weber, "Atomistic modeling of displacement cascades in  $La_2Zr_2O_7$  pyrochlore," *Physical Review B*, vol. 67, p. 174102, 2003.
- [91] J. Pannetier, "Energie electrostatique des reseaux pyrochlore," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 34, pp. 583-589, 1973.
- [92] A. Sleight, "New ternary oxides of mercury with the pyrochlore structure," *Inorganic Chemistry*, vol. 7, pp. 1704-1708, 1968.
- [93] A. Magnéli, "Studies on the hexagonal tungsten bronzes of potassium, rubidium and cesium," *Acta Chem. Scand*, vol. 7, pp. 315-324, 1953.
- [94] F. Jona, G. Shirane, and R. Pepinsky, "Dielectric, X-Ray, and Optical Study of Ferroelectric  $Cd_2Nb_2O_7$  and Related Compounds," *Physical Review*, vol. 98, p. 903, 1955.
- [95] B. Darriet, M. Rat, J. Galy, and P. Hagenmuller, "Sur quelques nouveaux pyrochlores des systemes  $MTO_3WO_3$  et  $MTO_3TeO_3$  (M= K, Rb, Cs, Tl; T= Nb, Ta)," *Materials Research Bulletin*, vol. 6, pp. 1305-1315, 1971.
- [96] F. Wöhler, "Ueber den Pyrochlor, eine neue Mineralspecies," *Annalen der Physik*, vol. 83, pp. 417-428, 1826.
- [97] S. Kramer, M. Spears, and H. Tuller, "Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants," *Solid State Ionics*, vol. 72, pp. 59-66, 1994.
- [98] A. Feighery, J. Irvine, and C. Zheng, "High oxide ion conductivity in non-stoichiometric pyrochlores and fluorites in the ternary system  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$ - $TiO_2$ ," *Ionics*, vol. 3, pp. 30-35, 1997.
- [99] F. Yang, Y. Wang, X. Zhao, and P. Xiao, "Enhanced ionic conductivity in pyrochlore and fluorite mixed phase yttrium-doped lanthanum zirconate," *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 290-297, 2015.
- [100] M. Valdés-Ibarra, J. Díaz-Guillén, K. Padmasree, S. Montemayor, F. Rodríguez-Varela, and A. Fuentes, "Oxygen ion conducting pyrochlore oxides prepared by an ultrasound-assisted wet chemistry route: Ca-doped  $Gd_2Ti_2O_7$  nanocrystals," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 12515-12524, 2019.
- [101] J. Wang, J. Wang, Y. Zhang, Y. Li, Y. Teng, Z. Wang, and H. Tan, "Flux synthesis and chemical stability of Nd and Ce co-doped  $(Gd_{1-x}Nd_x)_2(Zr_{1-x}Ce_x)_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

- pyrochlore ceramics for nuclear waste forms," *Ceramics international*, vol. 43, pp. 17064-17070, 2017.
- [102] C.-K. Chung, J. Shamblin, E. C. O'Quinn, A. Shelyug, I. Gussev, M. Lang, and A. Navrotsky, "Thermodynamic and structural evolution of  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore after swift heavy ion irradiation," *Acta Materialia*, vol. 145, pp. 227-234, 2018.
- [103] S.-F. Weng, H.-C. Hsieh, and C.-S. Lee, "Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on nickel-substituted pyrochlore phase catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 2849-2860, 2017.
- [104] A. Qi, C. Thurgood, and B. Peppley, "Hydrogen production for SOFCs application via autothermal reforming of volatile organic compounds on Ru-pyrochlore catalysts," *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 503-512, 2012.
- [105] B. J. Wuensch, K. W. Eberman, C. Heremans, E. M. Ku, P. Onnerud, E. M. Yeo, S. M. Haile, J. K. Stalick, and J. D. Jorgensen, "Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature," *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 111-133, 2000.
- [106] S. Sumi, P. Prabhakar Rao, and P. Koshy, "Manganese double substituted pyrochlore type semiconducting oxides for high temperature NTC thermistor applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, pp. 2985-2991, 2014.
- [107] A. Garbout and M. Férid, "Pyrochlore structure and spectroscopic studies of titanate ceramics. A comparative investigation on  $\text{SmDyTi}_2\text{O}_7$  and  $\text{YDyTi}_2\text{O}_7$  solid solutions," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 198, pp. 188-197, 2018.
- [108] S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, and Z. Zinatloo-Ajabshir, " $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Nd}_2\text{O}_3$  nanocomposites: new facile synthesis, characterization and investigation of photocatalytic behaviour," *Materials Letters*, vol. 180, pp. 27-30, 2016.
- [109] L. Ai, Z. Wang, C. Cui, W. Liu, and L. Wang, "Catalytic oxidation of soot on a novel active Ca-Co dually-doped lanthanum tin pyrochlore oxide," *Materials*, vol. 11, p. 653, 2018.
- [110] D. J. Haynes, D. A. Berry, D. Shekhawat, and J. J. Spivey, "Catalytic partial oxidation of n-tetradecane using pyrochlores: Effect of Rh and Sr substitution," *Catalysis Today*, vol. 136, pp. 206-213, 2008.
- [111] J. Parrondo, M. George, C. Capuano, K. E. Ayers, and V. Ramani, "Pyrochlore electrocatalysts for efficient alkaline water electrolysis," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 10819-10828, 2015.
- [112] J. Goodenough and R. Castellano, "Defect pyrochlores as catalyst supports," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 44, pp. 108-112, 1982.
- [113] S. Mahesh, P. P. Rao, M. Thomas, T. L. Francis, and P. Koshy, "Influence of cation substitution and activator site exchange on the photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped quaternary pyrochlore oxides," *Inorganic chemistry*, vol. 52, pp. 13304-13313, 2013.
- [114] S. Mahesh, P. P. Rao, M. Thomas, A. Radhakrishnan, and P. Koshy, "Photoluminescence characteristics of new stannate pyrochlore based red phosphors:

- CaLaSnNbO<sub>7</sub>: Eu<sup>3+</sup>," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, pp. 1605-1609, 2012.
- [115] W. Yang, Y. Zhang, G. Qiao, Y. Lai, S. Liu, C. Wang, J. Han, H. Du, Y. Zhang, and Y. Yang, "Tunable magnetic and microwave absorption properties of Sm<sub>1-5Y</sub>O<sub>5Fe<sub>17-x</sub>Si<sub>x</sub></sub> and their composites," *Acta Materialia*, vol. 145, pp. 331-336, 2018.

# **Chapitre 2**

## ***Techniques expérimentales***

### 1. Introduction

Ce chapitre rassemble toutes les méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail : Les différentes voies de synthèse, de mise en forme et de frittage, de même que les techniques utilisées pour caractériser les matériaux et les propriétés physiques, telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie d'impédance

### 2. Synthèse par Réaction à l'état solide

Pour la synthèse de nos échantillons nous avons utilisé la synthèse par réaction à l'état solide(SSR), qui est couramment utilisée pour la production d'oxydes complexes à partir d'oxydes simples, de carbonates, de nitrates, d'hydroxydes, d'oxalates, d'alcoxydes et d'autres sels métalliques[1]. Cette méthode consiste à porter à haute température un mélange de précurseurs sous forme de sels et/ou d'oxydes solides avec un rapport Me/X[2].

Habituellement, la procédure comprend plusieurs étapes de recuit avec de multiples étapes intermédiaires de broyage pour augmenter l'homogénéité du mélange et de diminuer la taille des particules de la poudre. Le broyage supplémentaire rend également la poudre plus active dans les étapes de traitement thermique suivantes (c'est-à-dire plus active pour le frittage[1]).

Le rendement de la réaction est difficile à contrôler, en particulier lorsque des quantités précises d'ions substituants sont nécessaires. Le principal inconvénient de cette méthode est l'inhomogénéité du mélange de réactifs, constitué de nombreuses particules de phases différentes. Cependant, cette méthode reste la plus facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel. La diffusion des éléments en phase solide à haute température est bénéfique pour la réaction[2].

### 3. Méthodes de caractérisations

#### 3.1. Diffraction de rayons X sur poudres

Les rayons X sont indissociables de certains grands noms de la physique tels que Roentgen, qui a découvert ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et bien d'autres, qui rappellent les lois découvertes de la physique ou les méthodes expérimentales. [3].

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallins. elle permet de déterminer la nature du corps étudié et sa structure[4].

##### 3.1.1. Principe de la méthode

La méthode de diffraction **X** sur poudre a été inventée par P. Debye et P. Scherrer. Cette méthode est une méthode non destructive qui permettes notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux. Elle est principalement utilisée pour l'identification de phases[5].

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction sur poudres permettent :

- de déterminer la structure et la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,
- de déceler la présence d'impuretés,
- de tester la cristallinité du matériau...

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

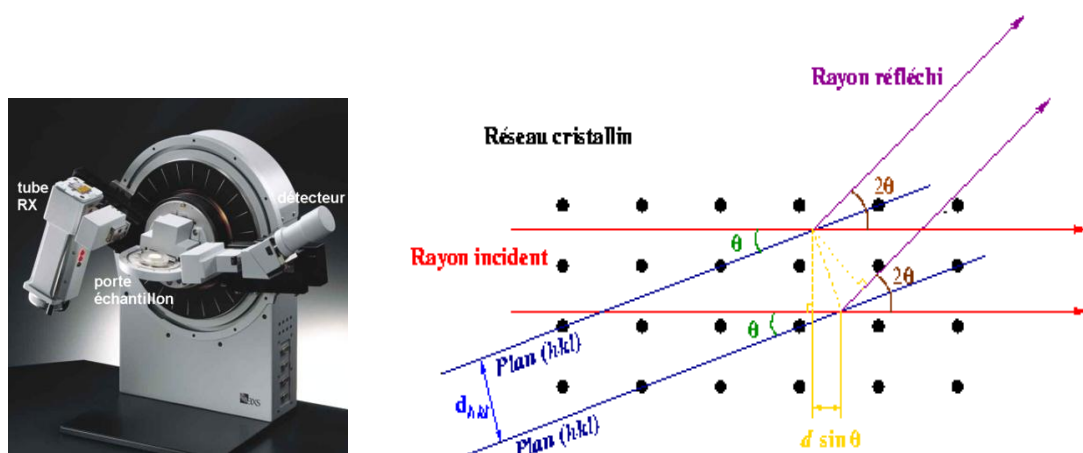
- les paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace,
- des mélanges de poudres, des solutions solides,
- la présence d'un éventuel désordre structural,
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon...

La diffraction des rayons X nous permet d'étudier des matériaux constitués d'un grand nombre de cristaux dans une orientation arbitraire. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée dans une série de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires (hkl) (Figure 2.1). Lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle monochromatique illumine un échantillon, les rayons sont diffractés par chaque famille de plans de mailles selon une direction donnée chaque fois que la condition de Bragg est satisfaite[6].

L'ensemble des faisceaux réfléchis forme une d'ouverture  $2\theta$  tels que l'angle  $\theta$  est défini par la relation de **BRAGG** :

$$2.d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans atomiques {hkl} consécutifs,  $\theta_{hkl}$  est l'angle de Bragg.



**Figure 2.1 : Géométrie Bragg-Brentano expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion[4].**

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [3]: chambre Debye-Scherrer, chambre à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que



l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.

### 3.1.2. Affinement de structure

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, on procède comme suit :

- On compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier JCPDS ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les  $d_{hkl}$  correspondantes aux intensités les plus élevées.
- Indexation du diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion, on obtient ainsi une liste des valeurs observées  $d_{hkl}$  associées à leurs intensités.
- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrées en utilisant le programme CELREF[7].
- Affinement du profil total en utilisant la méthode de Rietveld[8].

## 4. Mesure de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance complexe est une technique expérimentale utilisée pour étudier les cellules électrochimiques solides. Elle a été présentée pour la première fois par Sluyters[9] et Bauerle[10], et une présentation générale de cette technique a été donnée par Schouler et ses collaborateurs[11]. Cette méthode permet de mesurer la réponse d'un système électrochimique à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude en fonction de la fréquence, en séparant les différents phénomènes électriques liés. Elle permet également d'utiliser n'importe quelle électrode métallique.

### 4.1.Principe de la méthode

La spectroscopie d'impédance complexe est une technique expérimentale qui permet de mesurer la réponse d'une cellule électrochimique constituée d'un électrolyte comprimé entre deux électrodes bloquantes et collectrices de courant à une tension sinusoïdale, de faible amplitude, à différentes fréquences. Cette tension entraîne la circulation d'un courant dans le système.

$$U = U_0 \sin(\omega t)$$

Où  $U_0$  est l'amplitude du signal de tension et  $\omega$  la pulsation reliée à la fréquence par la relation  $\omega = 2\pi f$ .

Le courant résultant est de même forme et fréquence, mais amplifié et déphasé :

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$$

Où  $I_0$  est l'amplitude du signal de courant et  $\varphi$  définit le déphasage entre les deux signaux.

L'analyse de cette réponse permet de déterminer l'impédance électrique ( $Z$ ) du système en évaluant la relation entre la tension appliquée et le courant résultant, cette relation est donnée par le rapport des transformées de Laplace de la tension et du courant, cette grandeur ne dépendant que de la fréquence :

$$Z(\omega) = \frac{\overline{U(\omega)}}{\overline{I(\omega)}}$$

Cette impédance est une grandeur complexe exprimée pour un circuit RC en parallèle par la relation suivante :

$$Z_{(R//C)}(\omega) = \frac{R}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)} + j \left[ \frac{R^2 C \omega}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)} \right]$$

Il existe différentes représentations graphiques de l'impédance complexe dans la littérature, notamment la représentation de Nyquist en impédance ou en admittance, la représentation de Bode, et d'autres encore. Cependant, la représentation la plus couramment utilisée par les électrochimistes est celle de Nyquist qui représente l'opposé de la partie imaginaire  $Z'' = \text{Im}(Z(\omega))$  en fonction de la partie réelle  $Z' = \text{Re}(Z(\omega))$  de l'impédance complexe (figure 2.2)

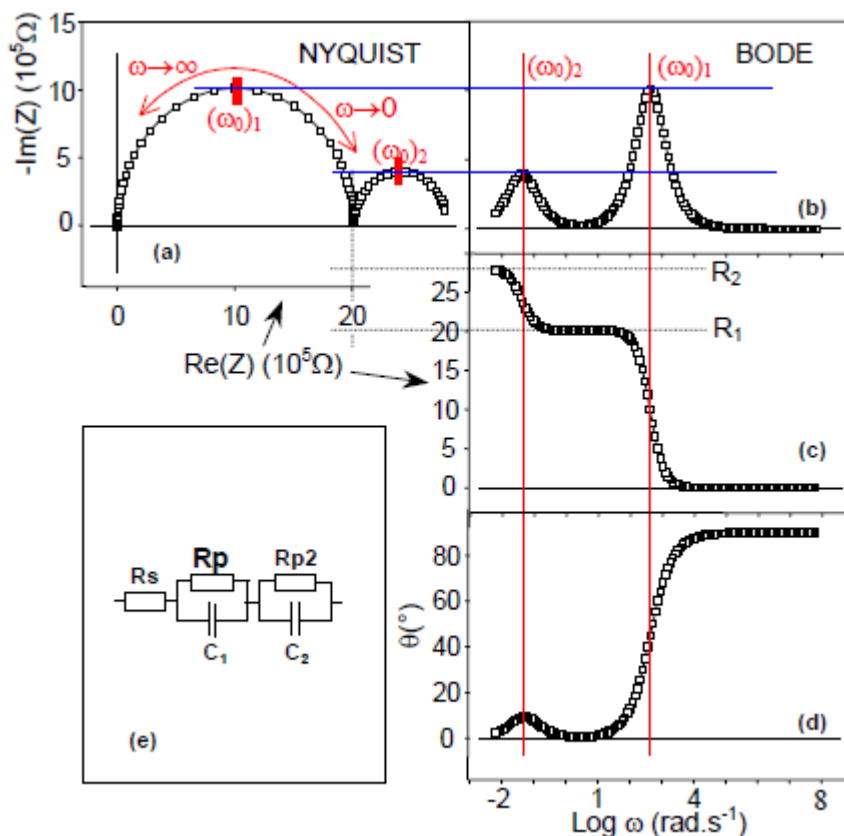


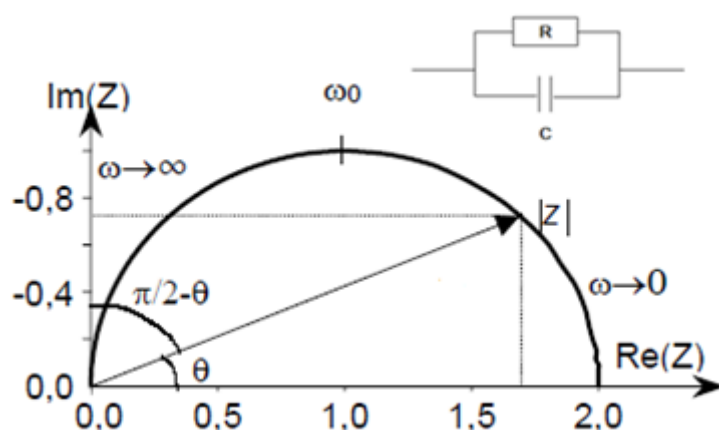
Figure 2.2. Représentations dans les plans de Nyquist (a) et de Bode (b), (c), (d) de l'impédance d'un circuit (R//C)-(R//C)[12]

#### 4.2. Interprétation des diagrammes d'impédance

Dans certains cas, l'interprétation des diagrammes d'impédance peut être aisée, mais dans d'autres cas, elle peut s'avérer très difficile en raison des différentes réactions en jeu. Afin d'exploiter les données, il est nécessaire de les ajuster en utilisant un circuit équivalent qui représente le circuit sous forme électrique. Ce modèle électrique comprend des éléments passifs tels que des résistances, des inductances et des capacités, qui contribuent respectivement à la résistance, à l'inductance et à la capacitance, ainsi que des éléments

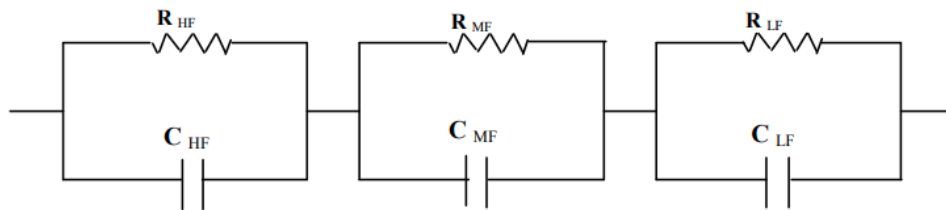
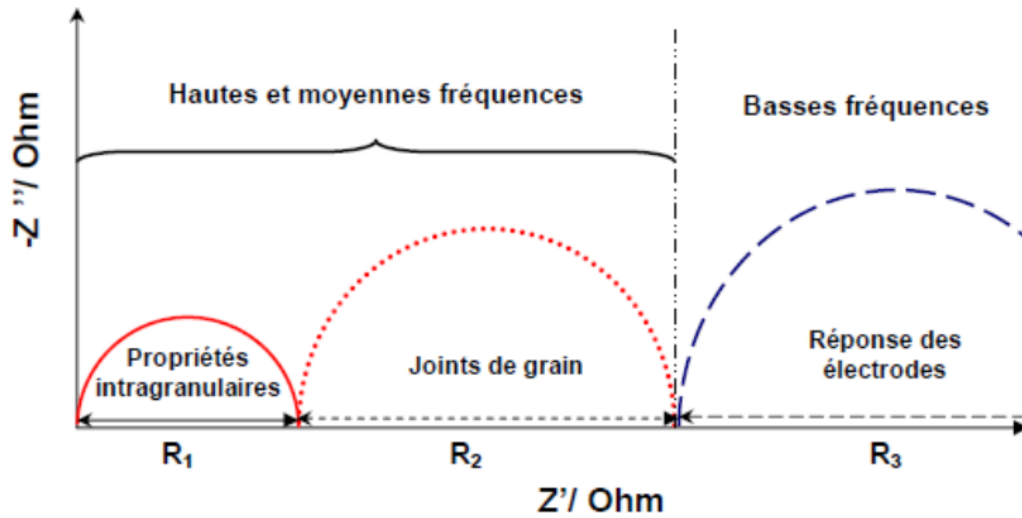
capacitifs associés à des phénomènes électrochimiques tels que des échanges ioniques et des phénomènes aux interfaces. Le circuit équivalent doit être capable d'approximer les données expérimentales sur toute la plage de fréquences.

Il est possible de modéliser l'impédance d'un matériau conducteur ionique monocristallin en utilisant une résistance en parallèle avec une capacité. Cette modélisation peut être visualisée grâce à la représentation de Nyquist, qui se présente sous la forme d'un demi-cercle centré sur l'axe des réels (Re) et dont le rayon est égal à  $R/2$  (Figure 2.3).



**Figure 2.3 : Présentation de Nyquist d'un conducteur ionique monocristallin[13]**

Pour un conducteur ionique polycristallin, l'impédance électrochimique peut-être caractérisée par l'existence de trois boucles d'impédances liés aux phénomènes aux grains, aux joints de grains et aux interfaces électrodes-électrolytes respectivement dans le domaine des hautes, des moyennes et des basses fréquences. Ce comportement peut être interpréter par un circuit électrique équivalent R-C parallèle. Les paramètres R et C représentent la résistance et la capacité comme le montre la figure suivante[12, 13] :



**Figure 2.4. Circuit électrique équivalent de l'impédance électrochimique d'un conducteur ionique en céramique[14]**

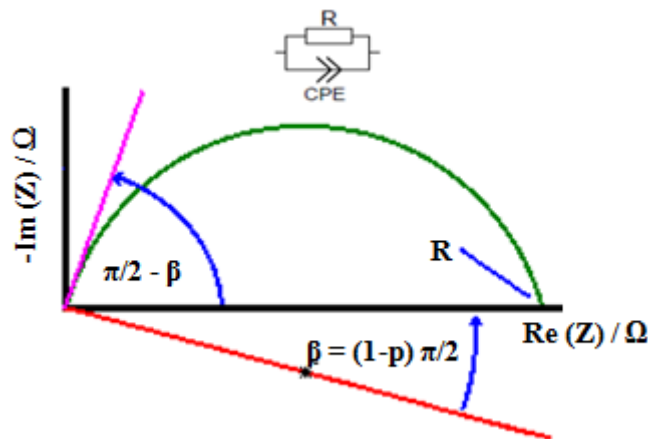
Les diagrammes d'impédance complexe révèlent souvent une dispersion en fréquence qui ne peut être expliquée par des éléments simples idéaux tels que les résistances, les capacités, les inductances ou les impédances de diffusion (comme l'élément de Warburg). Ce comportement non idéal se traduit par un demi-cercle qui n'est pas centré sur l'axe des réels dans le diagramme de Nyquist pour un circuit RC en parallèle. Pour expliquer cette déviation, les électrochimistes ont introduit un composant élémentaire appelé Constant Phase Element (CPE) qui est capable de rendre compte du décentrage des demi-cercles par rapport à l'axe des réels.

L'élément CPE est utilisé à la place d'une capacité pure. Il est composé de deux paramètres : une pseudo-capacité  $Q$  (exprimé en  $F.s^{1-p}$ ) et un exposant  $p$ . L'impédance de ce condensateur non idéal est :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^p}$$

Il produit une impédance complexe ayant un angle de phase  $\beta$  constant (appelé aussi angle de dépression ou angle de décentrage) dans le plan complexe (figure 2.5) qui vaut :

$$\beta = (1 - p) \frac{\pi}{2} \quad \text{avec } 0 \leq p \leq 1$$



**Figure 2.5 : Représentation de Nyquist d'un circuit (R//CPE). Illustration de l'angle de phase  $\beta$ [13].**

Le paramètre  $p$  de l'élément CPE est utile pour modéliser les données expérimentales car il permet de prendre en compte l'hétérogénéité des propriétés de conduction électrique dans le matériau. En utilisant les expressions suivantes pour extraire les paramètres  $R$ ,  $Q$  et  $p$  des données expérimentales, il est possible de déterminer la fréquence ainsi que la capacité de chaque relaxation.[13] :

$$\omega_i^0 = \frac{1}{(R_i Q_i)^{1/p}} = \frac{1}{R_i C_i}$$

$$C_i = (Q_i R_i^{(1-p)})^{1/p}$$

## 5. Microscopie électronique à balayage

### 5.1. Introduction

Depuis sa création dans les années 1960, le microscope électronique à balayage (MEB) est passé du statut d'outil obscur utilisé par des spécialistes en laboratoire à un outil de

caractérisation des matériaux largement utilisé dans les entreprises. Contrairement à la microscopie optique, qui atteint des résolutions de l'ordre du micromètre, le MEB conventionnel peut atteindre une résolution de 3 nm dans des conditions idéales, voire 8 Å pour les canons à effet de champ. En plus d'avoir une profondeur de champ supérieure, l'interaction entre les électrons et la matière permet d'extraire de nombreuses informations, telles que la composition chimique d'un échantillon. Le MEB est couramment utilisé dans des domaines tels que la biologie, la chimie, la médecine, la géologie, la métallurgie et la mécanique.

### 5.2.Principe

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage repose sur le principe de balayage, qui implique l'exploration de la surface de l'échantillon par lignes successives. Le signal provenant du détecteur est ensuite transmis à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Pour ce faire, ces microscopes utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Lorsqu'un échantillon est soumis à un faisceau d'électrons, plusieurs types d'interactions se produisent, notamment la diffusion et la diffraction d'électrons, l'émission d'électrons secondaires et Auger, l'émission de photons, ainsi que l'absorption d'électrons. Chacun de ces effets peut être utilisé pour produire une image en utilisant un détecteur approprié capable de convertir l'interaction en un signal électrique. L'image est ensuite affichée sur un écran vidéo où chaque point lumineux correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant de l'échantillon. Cette image est obtenue après un balayage complet de la surface choisie de l'échantillon par le faisceau d'électrons. Le microscope électronique à balayage, quant à lui, est un outil adapté pour l'observation de la topographie des surfaces en détectant les électrons secondaires (contraste topographique). Il permet également de distinguer les éléments ou les phases présents en surface en détectant les électrons rétrodiffusés (contraste chimique ou contraste du numéro atomique Z)[15, 16].

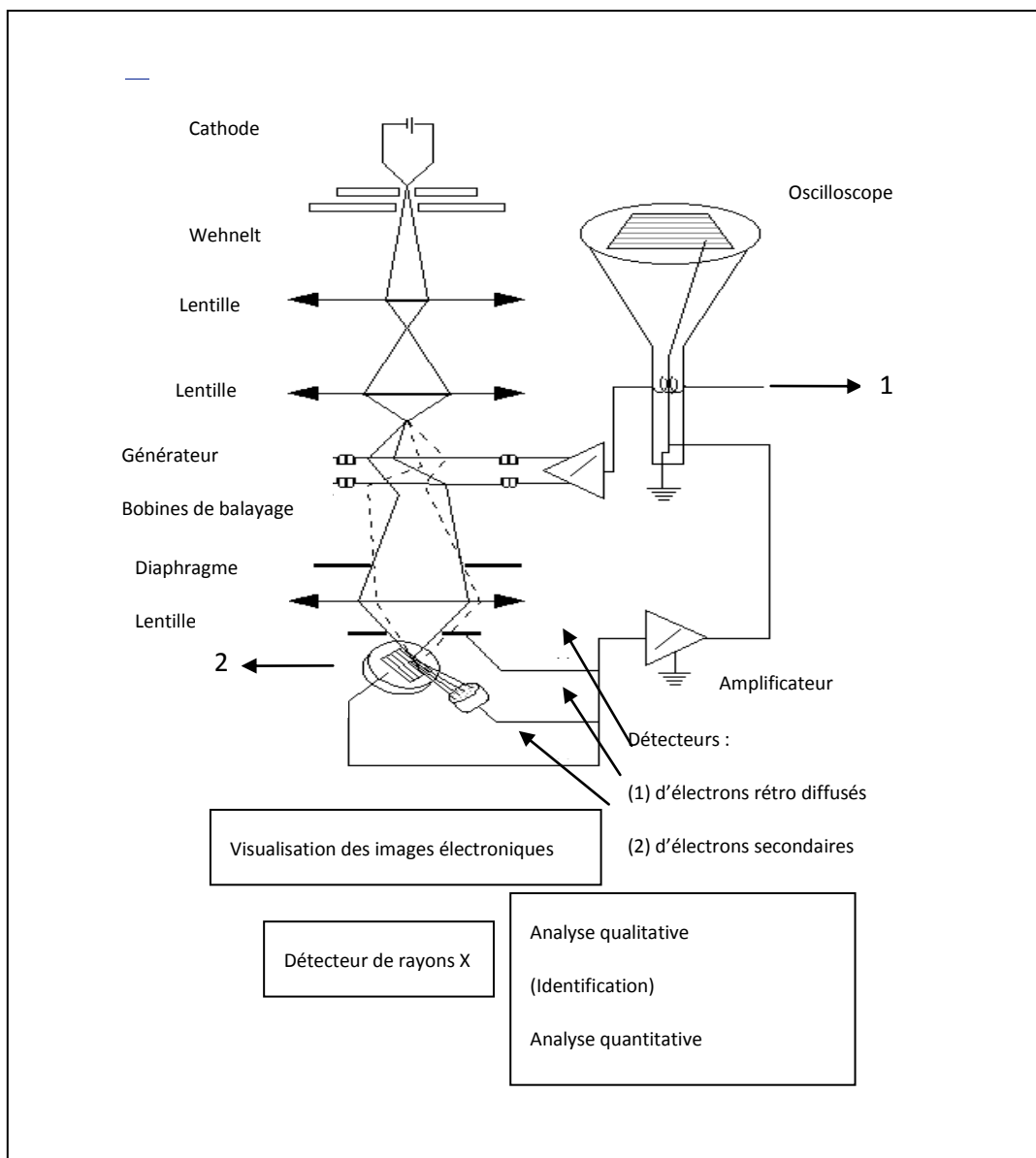


Figure 2.6 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X[16].



## References bibliographiques

- [1] A. Buekenhoudt, A. Kovalevsky, I. Luyten, and F. Snijkers, "Basic Aspects in Inorganic Membrane Preparation, Comprehensive Membrane Science and Engineering," ed: Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [2] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*: John Wiley & Sons, 2022.
- [3] J. Gilfrich, "Structural and Chemical Analysis of Materials: X-ray, Electron and Neutron Diffraction, X-ray, Electron and Ion Spectrometry, Electron Microscopy. JP Eberhart Published by John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1991; 545 pages; ISBN 0 471 92977 8," ed: Wiley Online Library, 1993.
- [4] A. A. Bunaciu, E. G. Udrişţioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-ray diffraction: instrumentation and applications," *Critical reviews in analytical chemistry*, vol. 45, pp. 289-299, 2015.
- [5] F. Serna, J. Lagneau, and J.-M. Carpentier, "La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques," *Chim. Nouv*, pp. 1-12, 2014.
- [6] R. Ouahes, "JP Eberhart Analyse Structurale et Chimique des Matériaux. Dunod, Paris, 1989 (in French), xiv+ 614 pp. Price FF 400. ISBN: 2.04. 018797.9," *Clay Minerals*, vol. 25, pp. 245-245, 1990.
- [7] U. Altermatt and I. Brown, "A real-space computer-based symmetry algebra," *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 43, pp. 125-130, 1987.
- [8] B. Hunter, "Rietica-A visual Rietveld program," 2000.
- [9] J. H. Sluyters, "On the impedance of galvanic cells: I. Theory," *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*, vol. 79, pp. 1092-1100, 1960.
- [10] J. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 30, pp. 2657-2670, 1969.
- [11] E. Schouler, M. Kleitz, and C. Déportes, "Applications selon Bauerlé du tracé des diagrammes d'admittance complexe en électrochimie des solides-I.—Étude de quelques réactions d'électrode sur (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0,91</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,09</sub>," *Journal de Chimie Physique*, vol. 70, pp. 923-935, 1973.
- [12] K. v. Dumaisnil, "Élaboration et caractérisations de matériaux de cathode et d'électrolyte pour pile à combustible à oxyde solide," 2015.
- [13] K. Jaaidi and H. El, Thèse de doctorat, "Relations frittage-microstructure-propriétés électriques des céramiques de type LAMOX," Université Grenoble Alpes (ComUE), 2017.
- [14] M. Ferkhi, Thèse de doctorat, "Élaboration caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O (Ln<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) et étude électrochimique," 2018.
- [15] J. Cowley, "Image signals and detector configurations for STEM," *Scan. Electron Microsc.*, vol. 1, pp. 53-60, 1978.

[16] R. Woldseth and X. r. E. Spectrometry, "KeveX Corp," *Burlingame, CA, USA*, 1973.

# Chapitre 3

*Synthèse et caractérisations de  
 $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M=Gd, Y$ )*

## 1. Introduction

Ce chapitre se concentre sur la préparation et la caractérisation physico-chimique des matériaux d'électrolyte pour les piles à combustibles à oxydes solides, qui sont des dispositifs énergétiques prometteurs. Pour réaliser cette étude, les composés sélectionnés sont des matériaux à base de cériine co-dopée de formule générale  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ , où M représente Gd et Y avec des valeurs de x variant entre 0.1, 0.15, et 0.2.

Ces matériaux sont synthétisés par réaction à l'état solide, une méthode de synthèse bien connue pour produire des matériaux de haute qualité. Les matériaux sélectionnés pour cette étude ont été choisis pour leurs propriétés électrochimiques avantageuses, notamment leur conductivité ionique élevée, qui les rendent attractifs pour une utilisation comme électrolytes dans les piles SOFC. La caractérisation approfondie de ces matériaux permettra d'améliorer la compréhension de leur structure et de leur comportement électrochimique, en utilisant des techniques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique.

## 2. Préparation des matériaux

Les échantillons polycristallins de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  (x=0.1, 0.15, 0.2), où M représente Gd et Y (Tableau 3. 1), ont été préparés par une méthode de réaction chimique à l'état solide. Des mélanges de poudres pré-séchées de  $CeO_2$  (fourni par Sigma Aldrich avec une pureté de 99,9 %),  $Gd_2O_3$  (fourni par Sigma Aldrich avec une pureté de 99,9 %) et  $Y_2O_3$  (fourni par Sigma Aldrich avec une pureté de 99,9 %) ont été utilisés avec des proportions stœchiométriques appropriées.

Les poudres ont été broyées dans un mortier d'agate afin d'assurer une homogénéité maximale du mélange. Ensuite, les poudres ont été pressées à l'aide d'une presse uniaxiale sous une pression de 200 MPa pour former des pastilles cylindriques de 13 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur.

Les échantillons ont ensuite été soumis à deux traitements thermiques à haute température. Ils ont tout d'abord été chauffés à 1473 K pendant 48 heures, puis chauffés de nouveau à la même température pendant une durée de 72 heures après avoir été broyés pour améliorer leur homogénéité. Ce processus a permis d'obtenir des échantillons polycristallins homogènes et stables. Cette technique de préparation des échantillons est couramment utilisée

en science des matériaux pour obtenir des échantillons de haute qualité avec une composition chimique précise.

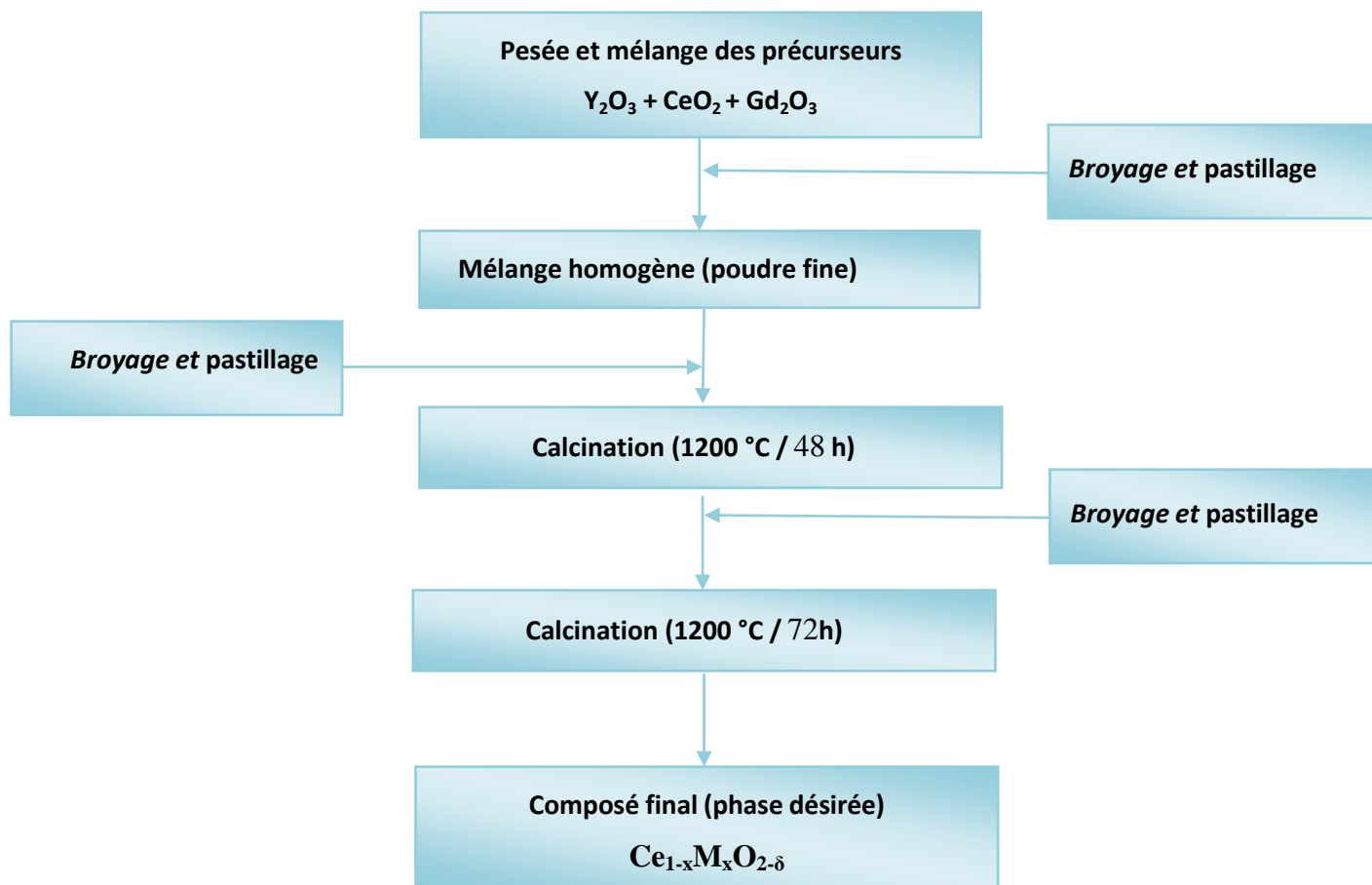


Figure 3.1 : Différentes étapes de synthèse des phases  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$

Tableau 3. 1. Symboles des différents composés utilisés.

Valeur de x	Composé	Symbole
0.1	$Ce_{0.9}Gd_{0.025}Y_{0.075}O_{2-\delta}$	$Gd_{0.025}Y_{0.075}$
	$Ce_{0.9}Gd_{0.05}Y_{0.05}O_{2-\delta}$	$G_{0.05}Y_{0.05}$
	$Ce_{0.9}Gd_{0.075}Y_{0.025}O_{2-\delta}$	$G_{0.075}Y_{0.025}$
0.15	$Ce_{0.85}Gd_{0.05}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	$G_{0.05}Y_{0.1}$
	$Ce_{0.85}Gd_{0.075}Y_{0.075}O_{2-\delta}$	$G_{0.075}Y_{0.075}$
	$Ce_{0.85}Gd_{0.1}Y_{0.05}O_{2-\delta}$	$G_{0.1}Y_{0.05}$
0.2	$Ce_{0.8}Gd_{0.75}Y_{0.125}O_{2-\delta}$	$G_{0.75}Y_{0.125}$
	$Ce_{0.8}Gd_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	$G_{0.1}Y_{0.1}$
	$Ce_{0.8}Gd_{0.125}Y_{0.075}O_{2-\delta}$	$G_{0.125}Y_{0.075}$

### 3. Résultats et Discussions

#### 3.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un diffractomètre Bruker AXS D8-Advance équipé d'un monochromateur en graphite incurvé dans le faisceau secondaire et utilisant un rayonnement  $CuK\alpha$ .

Les données ont été collectées par incréments de  $0,04^\circ$  et avec des temps de comptage de 16 secondes par étape sur la plage de  $10^\circ$ - $90^\circ$  ( $2\Theta$ ). Cette méthode a permis d'obtenir des données précises sur la structure cristalline des échantillons.

### 3.1.1. Identification des phases

Les diffractogrammes obtenus à température ambiante sont présentés sur les figures : figure 3.2, figure 3.3 et figure 3.4, d'après les diffractogrammes, tous les échantillons préparés sont monophasique, neufs pics de diffraction symétriques ont été observés pour chaque échantillon, correspondant aux plans de diffraction (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (224).

L'analyse de diffraction des rayons X confirme que toutes les poudres d'oxyde de cérium co-dopées obtenues contiennent uniquement la phase de cérium de type fluorine qui se cristallise dans le système cubique avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (JCPDS No:34-0394) [1-3] dans la banque de données PDF2.

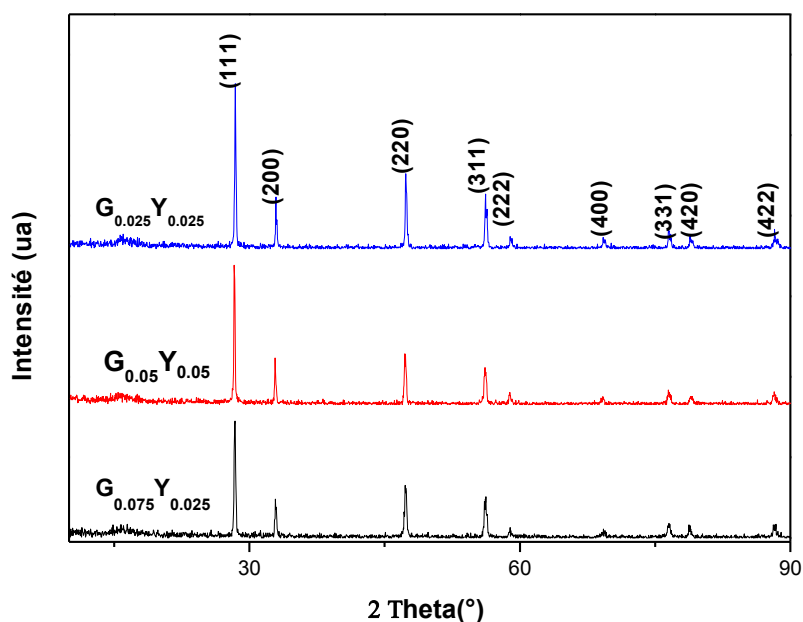
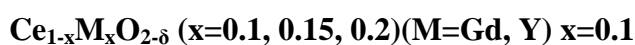


Figure 3.2 : Diagramme de diffraction des rayons X de différents échantillons préparés



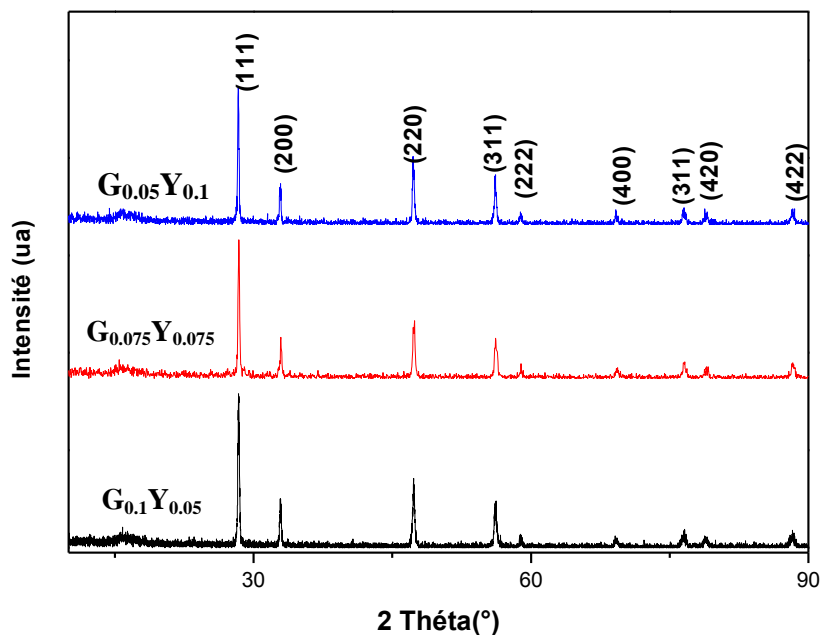


Figure 3.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de différents échantillons préparés.

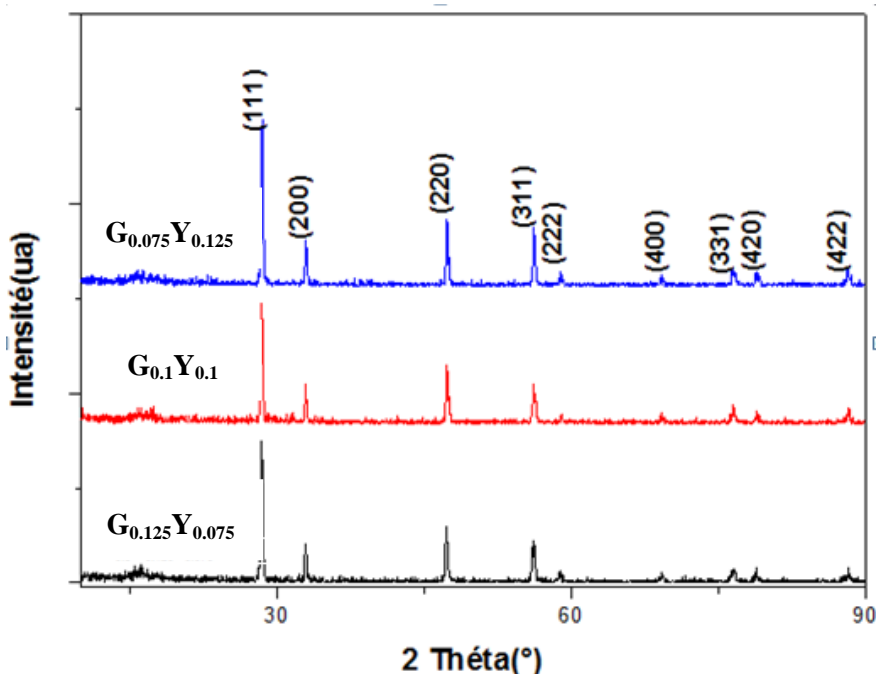
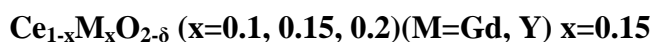
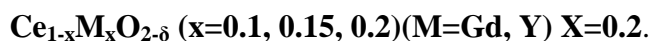


Figure 3.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de différents échantillons préparés





### 3.1.2. Calcul des paramètres cristallins

Les paramètres de mailles sont ensuite obtenus en utilisant la méthode LeBail. Cette méthode utilise la décomposition complète du profil des spectres de diffraction pour obtenir des paramètres de maille précis. Cette méthode a été réalisée à l'aide d'un logiciel Rietica[4]. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 3.2.

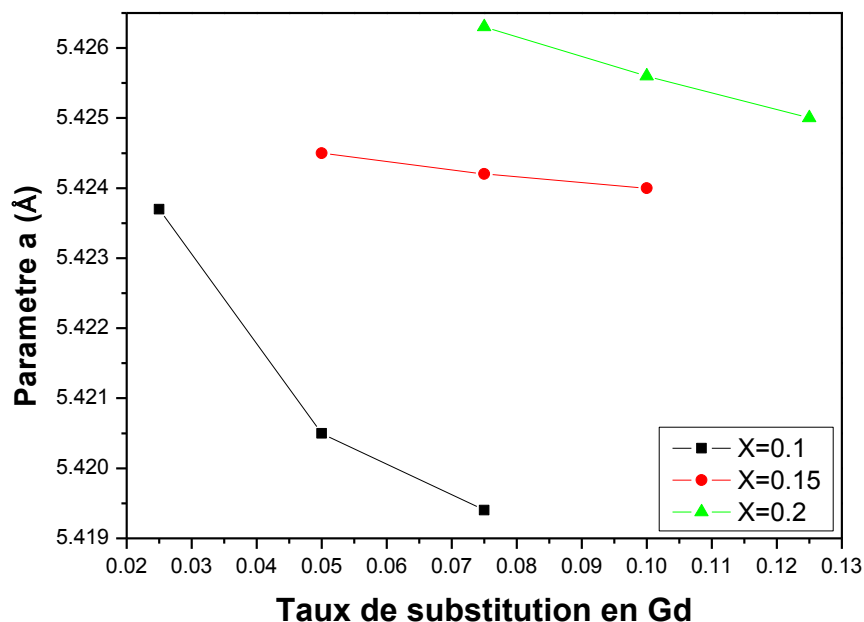
**Tableau 3.2 : Paramètres cristallins obtenus après affinement**

x	Composé	Paramètre a(Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
0.1	$G_{0.075}Y_{0.025}$	5.4237	159.5464
	$G_{0.05}Y_{0.05}$	5.4205	159.2642
	$G_{0.025}Y_{0.075}$	5.4194	159.1672
0.15	$G_{0.1}Y_{0.05}$	5.4245	159.6270
	$G_{0.075}Y_{0.075}$	5.4242	159.5906
	$G_{0.05}Y_{0.1}$	5.424	159.5729
0.2	$G_{0.75}Y_{0.125}$	5.4263	159.7759
	$G_{0.1}Y_{0.1}$	5.4256	159.7141
	$G_{0.125}Y_{0.075}$	5.425	159.6611

La substitution de  $Ce^{4+}$  par  $Gd^{3+}$  et  $Y^{3+}$  dans l'oxyde de cérium a eu pour conséquence un déplacement minime des pics de diffraction. Ce déplacement témoigne des changements dans la structure cristalline qui ont une influence sur les paramètres du réseau.

En effet, la présence accrue de l'élément Gd a pour effet d'augmenter les paramètres de la maille cristalline, tandis qu'une augmentation de la teneur en Y a un effet inverse en les faisant diminuer (Figure 3.5).

Cette variation est due à la différence des rayons ioniques [3, 5, 6] entre les éléments en question. Des études antérieures ont mis en évidence que le rayon ionique critique, défini comme  $r_c = 1.038 \text{ \AA}$ , est la valeur seuil qui ne provoque aucune modification des paramètres du réseau de la fluorine hôte. Ces résultats soulignent donc l'importance de la prise en compte de la taille des ions dans l'étude des propriétés cristallines des matériaux[5, 7]



**Figure 3. 5 : Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution en Gd.**

Le rayon ionique d'un élément peut avoir un impact significatif sur la structure cristalline d'un matériau lorsqu'il est incorporé dans le réseau. Dans le cas de  $Gd^{3+}$  et de  $Y^{3+}$  dans l'oxyde de cérium, les différences de rayon ionique ont des effets opposés sur les paramètres de maille du réseau.

En effet, le rayon ionique de  $Gd^{3+}$  ( $r_{Gd^{3+}}=1.053\text{Å}$ ) [8] est plus grand que le rayon ionique critique, ce qui entraîne une expansion du réseau, tandis que le rayon ionique de  $Y^{3+}$  ( $r_{Y^{3+}}=1.019\text{Å}$ ) [8] est plus petit que le rayon ionique critique, ce qui entraîne une contraction du réseau.

Dans le cas de l'oxyde de cérium avec des ions  $Gd^{3+}$  et  $Y^{3+}$  incorporés, la constante du réseau augmente avec l'augmentation de la concentration de  $Gd^{3+}$  et diminue avec l'augmentation de la concentration de  $Y^{3+}$ . Cela montre que le gadolinium et l'yttrium sont considérablement intégrés dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et que la règle de Vegard s'applique avec succès pour prédire la constante du réseau dans ces matériaux.

### 3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies de surface des pastilles ont été observées à l'aide d'un appareil MEB (PHILIPS XL 30) pour étudier la structure des échantillons préparés. Avant le MEB, les pastilles frittées ont été recouvertes d'une fine couche d'or pour éviter l'effet de charge pendant la mesure).

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) présentées dans la figure 3.6 mettent en évidence la présence de porosité dans nos échantillons. Pour les matériaux de ce type, la présence de pores peut être préjudiciable à leurs propriétés, car elle peut compromettre leur résistance mécanique et leur conductivité ionique.

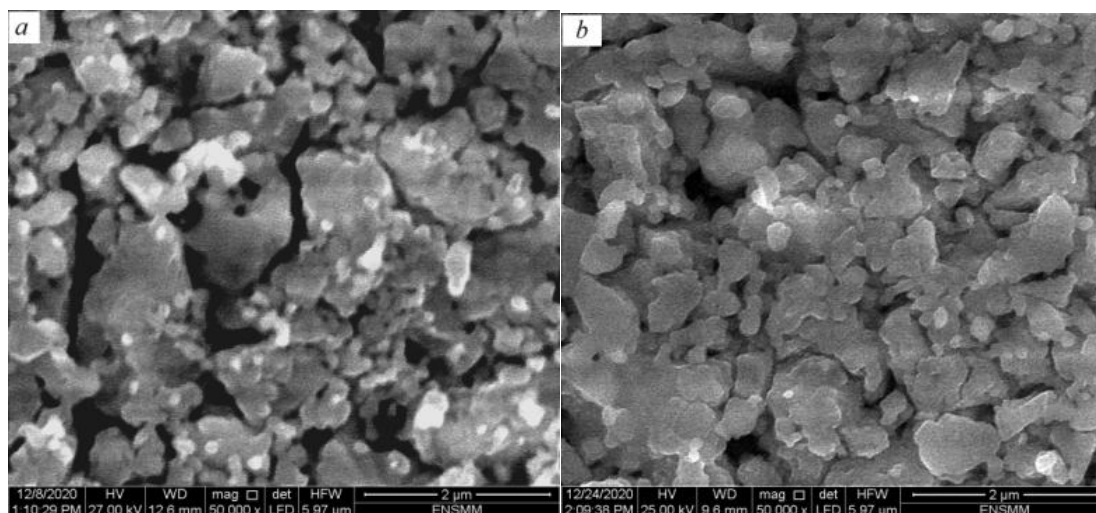


Figure 3.6 : Images MEB de l'électrolyte préparé (a)  $Ce_{0.85}Gd_{0.075}Y_{0.075}O_{2-\delta}$  (b)  $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$

### 3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Pour l'impédance complexe, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un analyseur d'impédance Solartron 1260 avec une interface diélectrique. Les mesures ont été effectuées sur une plage de température de  $500^{\circ}C$  à  $700^{\circ}C$  et une plage de fréquence de 5 Hz à 20 MHz. Dans le but de créer des points conducteurs pour les mesures d'impédances, de la peinture en argent colloïdal (Ag) a été appliquée sur les deux côtés des pastilles afin d'obtenir une couche conductrice, cette dernière a servi comme électrodes de blocage.

Pour étudier les propriétés électrochimiques des solides, la technique d'impédance en courant alternatif est couramment utilisée. En général, trois demi-cercles successifs peuvent être résolus dans les spectres d'impédance complexes, le premier à haute fréquence correspondant à la polarisation du grain, le second à moyenne fréquence représentant la contribution du joint de grain, et le dernier à basse fréquence correspondant à la polarisation de l'électrode[5, 9].

Les tracés d'impédance en courant alternatif des échantillons  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $x=0.1, 0.15, 0.2$ )( $M=Gd,Y$ ) obtenus pour des températures de 500° C, à 700° C dans l'air sont présentés dans la Figure 3.7, Figure 3.8 et Figure 3.9 .

Comme on peut le constater, toutes les courbes présentent la même allure, avec la présence d'un unique demi-cercle. Ce demi-cercle correspond à la contribution de la polarisation à l'interface électrolyte-électrode. Cette observation est confirmée par le logiciel Zview.

L'apparition d'un seul demi-cercle est liée au choix d'une température de mesure supérieure à 500°C. En général, les demi-cercles dans les spectres d'impédance se déplacent vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température. C'est pourquoi la réponse de l'électrolyte ne peut pas être observée sur les diagrammes de Nyquist[10, 11], Ce phénomène a été observé dans plusieurs études sur les céramiques dopées à base de cérium[1, 5, 6].

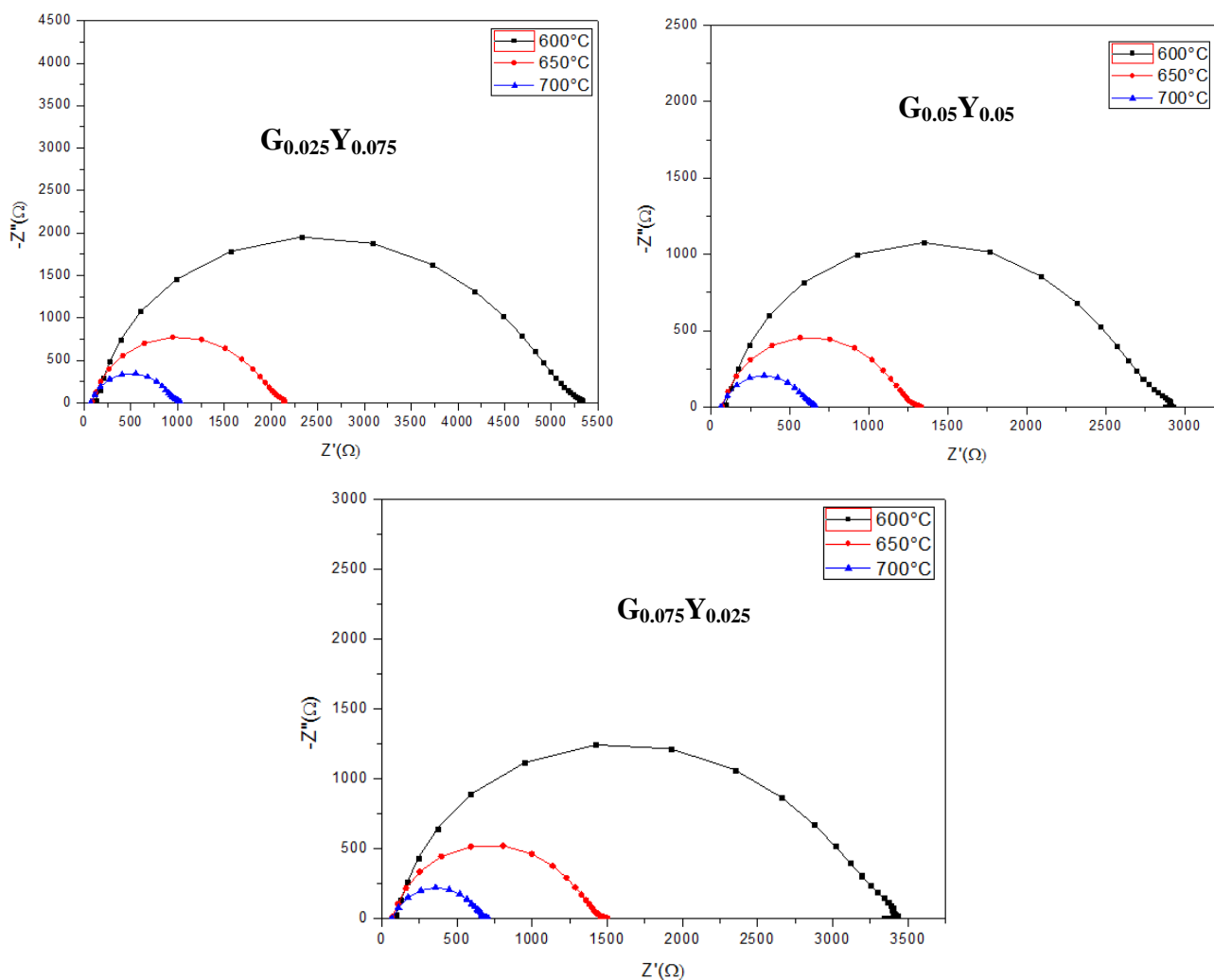


Figure 3.7 : Diagramme de Nyquist pour  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M=y,Gd$   $x=0.1$ )

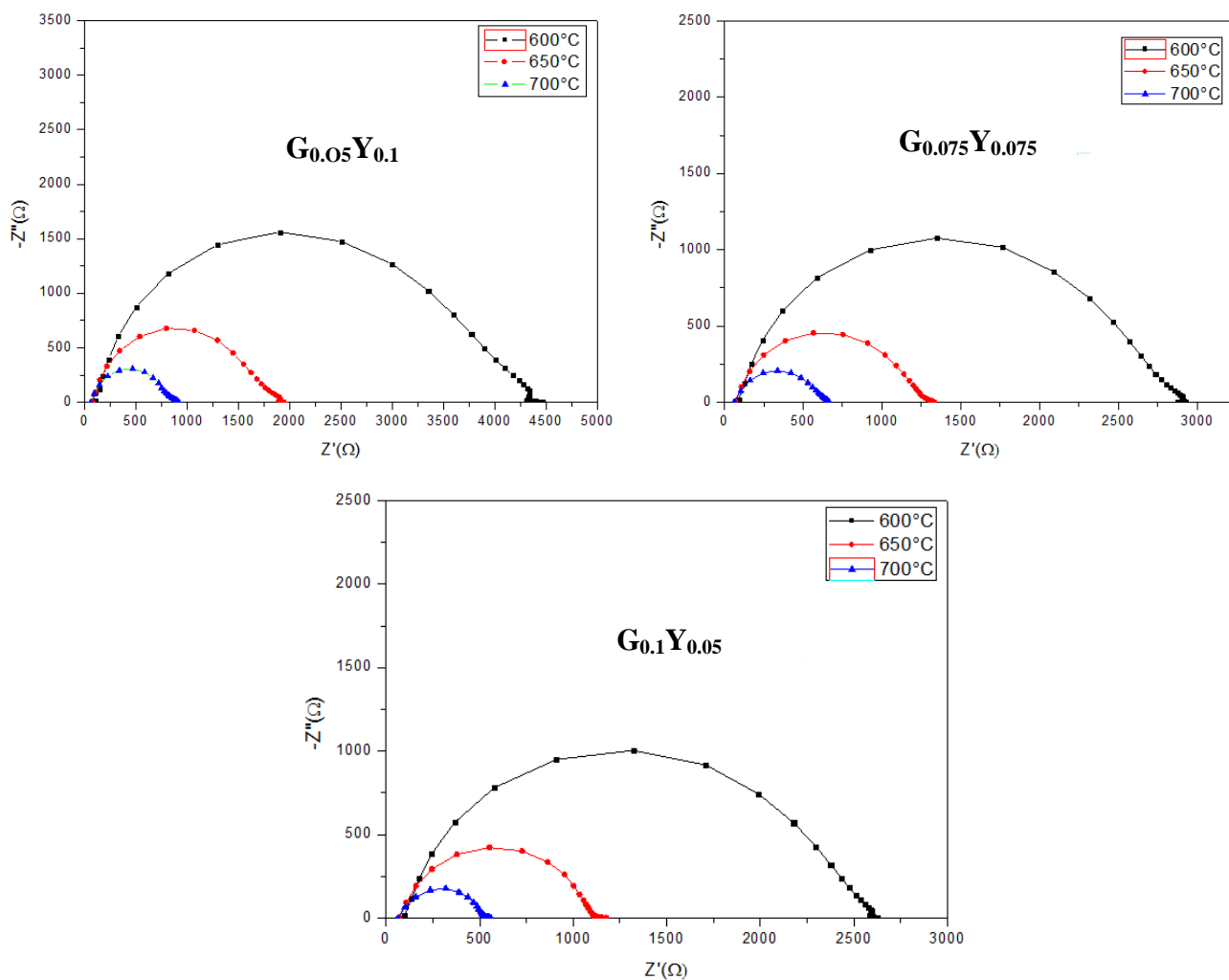


Figure 3.8: Diagramme de Nyquist pour  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  (M=y,Gd x=0.15)

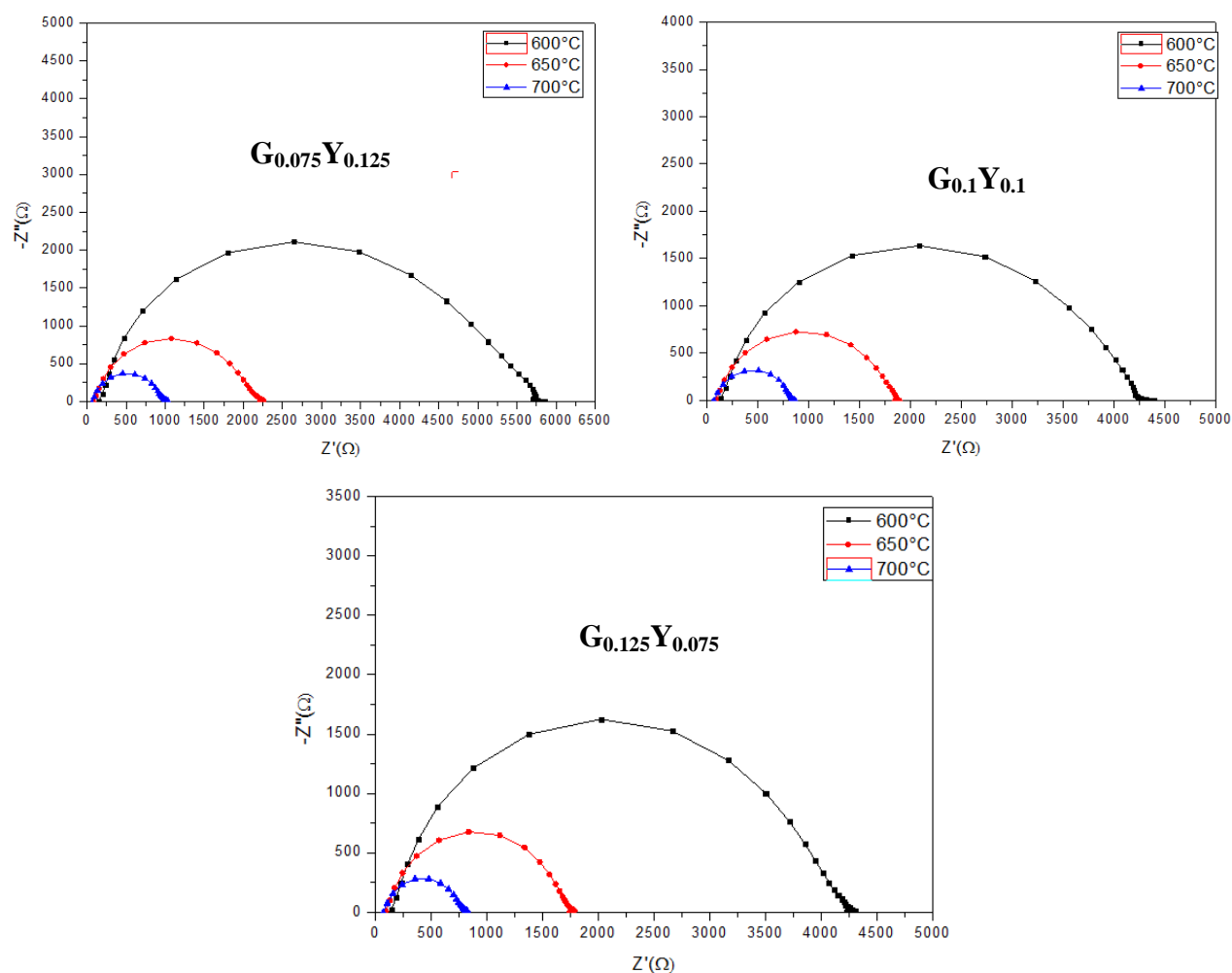


Figure 3.9 : diagramme de Nyquist pour  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M=y, Gd$   $x=0.2$ )

La conductivité ( $\sigma_{ac}$ ) a été calculée sur la base des valeurs de la résistance R déterminée à partir de l'intersection gauche des demi-cercle avec l'axe de la partie réelle, en utilisant l'équation suivante [5]:

$$\sigma_{ac} = \frac{l}{AR}$$

Où

- l est l'épaisseur de la pastille.
- A est la section transversale de la pastille.
- R est la résistance de l'électrolyte.

L'évolution de la conductivité en fonction de la température est examinée pour chaque échantillon en utilisant l'équation d'Arrhenius donnée par :

$$\sigma T = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{KT}}$$

Où  $\sigma$  est la conductivité ionique,  $\sigma_0$  est le facteur pré-exponentiel lié au nombre effectif d'ions oxydes mobiles,  $E_a$  est l'énergie d'activation du processus de conduction,  $K$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue.

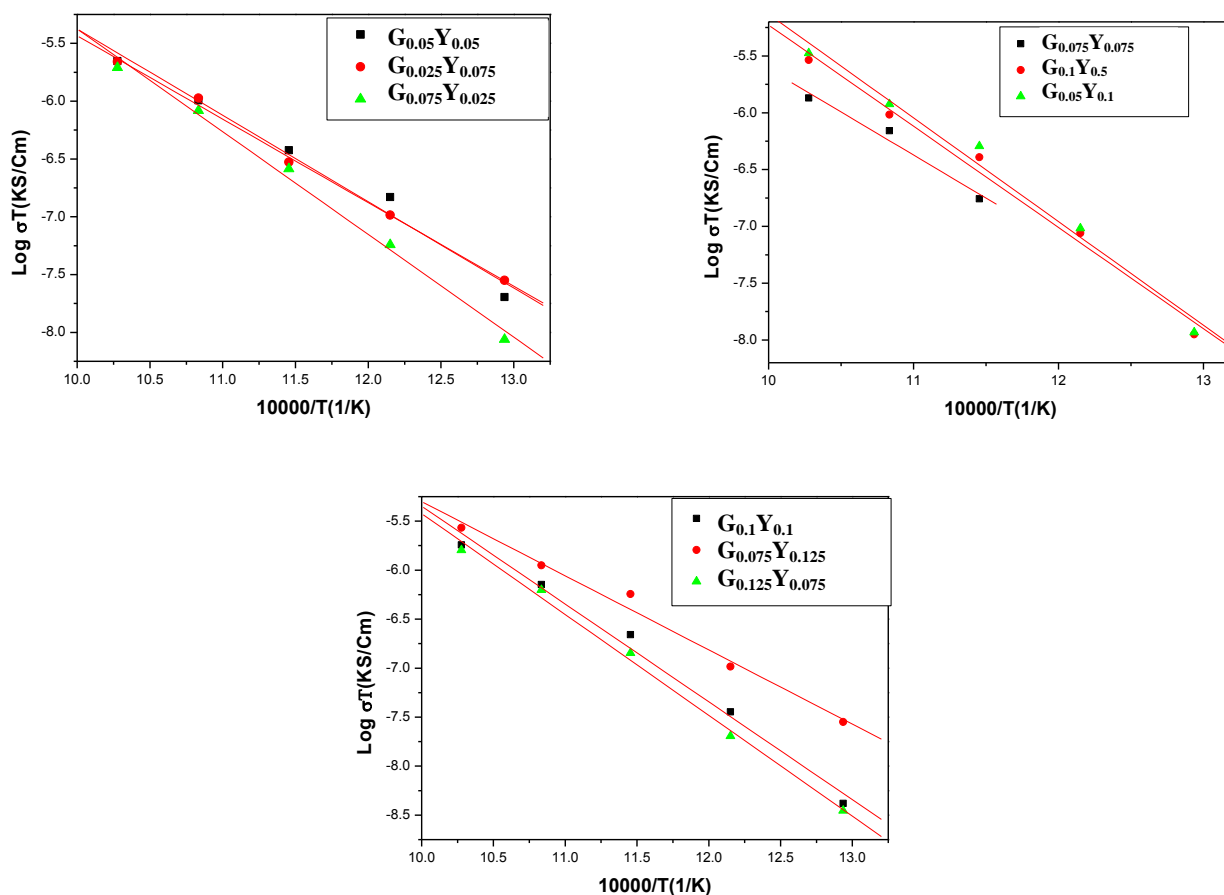


Figure 3.10: Courbes d'Arrhenius des différents matériaux étudiés



La figure 3.10 illustre clairement que la substitution de Ce par Y et Gd dans la structure a un impact significatif sur la conductivité ionique des échantillons. En effet, la conductivité ionique des échantillons augmente considérablement avec l'augmentation du taux de dopage et de la température de mesure, comme le montre le tableau 3.3. Il est intéressant de noter qu'une valeur maximale de  $0,0042 \text{ S.cm}^{-1}$  est observée à une température de  $700^\circ\text{C}$  pour un taux de substitution de 15% et un rapport de 1/1 entre Gd et Y ( $Ce_{0.85}Gd_{0.075}Y_{0.075}O_{2-\delta}$ ). Cette observation peut être expliquée par la création de lacunes d'oxygène lorsque le cerium de charge 4+ est remplacé par des cations de charge 3+.

En analysant les tracés d'Arrhenius, on peut déduire que l'énergie d'activation varie entre 0,81 et 0,91 eV. Ces résultats sont conformes avec les recherches précédentes menées sur ce type de matériau [5, 9, 10, 12, 13].

**Tableau.3.3 : Etude comparative de la conductivité et de l'énergie d'activation de  $CeO_2$  co-dopé par Gd et Y.**

X	Compositions	Conductivité a $700^\circ\text{C}$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	Energie d'activation (eV)
0.1	$Ce_{0.9}Gd_{0.025}Y_{0.075}O_{2-\delta}$	$3 \times 10^{-3}$	0.815
	$Ce_{0.9}Gd_{0.05}Y_{0.05}O_{2-\delta}$	$3.2 \times 10^{-3}$	0.839
	$Ce_{0.9}Gd_{0.075}Y_{0.025}O_{2-\delta}$	$3.1 \times 10^{-3}$	0.816
0.15	$Ce_{0.85}Gd_{0.05}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	$2.8 \times 10^{-3}$	0.910
	$Ce_{0.85}Gd_{0.075}Y_{0.075}O_{2-\delta}$	$4.2 \times 10^{-3}$	0.881
	$Ce_{0.85}Gd_{0.1}Y_{0.05}O_{2-\delta}$	$3.9 \times 10^{-3}$	0.899
0.2	$Ce_{0.8}Gd_{0.075}Y_{0.125}O_{2-\delta}$	$3.3 \times 10^{-3}$	0.820
	$Ce_{0.8}Gd_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	$4 \times 10^{-3}$	0.829
	$Ce_{0.8}Gd_{0.125}Y_{0.075}O_{2-\delta}$	$3.8 \times 10^{-3}$	0.856

## 4. Conclusion

Les solutions solides poly cristallines de cériine co-dopée  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $x=0,1, 0,15, 0,2$ ) ( $M=Gd, Y$ ) de structure fluorine ont été préparées en utilisant une réaction conventionnelle à l'état solide. La substitution de  $Ce^{4+}$  par  $Gd^{3+}$  et  $Y^{3+}$  dans  $CeO_2$  a montré un effet remarquable sur le matériau électrolytique étudié. D'une part, la substitution par un cation plus grand que le rayon critique,  $r_c$ , tel que Gd, a provoqué une expansion du réseau. D'autre part, la contraction du réseau est due au dopage par Y, qui est plus petit que le rayon  $r_c$ . Ce phénomène a entraîné une variation non linéaire des paramètres cristallins. Cette modification a conduit à une amélioration de la conductivité ionique du matériau.

La conductivité ionique maximale a été obtenue pour les échantillons avec un taux de substitution de  $x=0.15$ , atteignant  $4.2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à une température de  $700^\circ\text{C}$ , avec une énergie d'activation de  $0.88 \text{ eV}$ .

Les résultats de l'étude de caractérisation détaillée, de l'analyse structurale, morphologique et électrochimique du  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $x=0,1, 0,15, 0,2$ ) ( $M=Gd, Y$ ) synthétisé suggèrent que ces matériaux pourraient être des candidats potentiels comme matériau d'électrolyte pour les applications SOFC.

## References bibliographiques

- [1] L. A. Eressa and P. B. Rao, "Structural and Electrical Properties of Ytterbium and Samarium Co-doped Ceria as a Solid Electrolyte for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell," in *Proceeding of the Third International Research Symposium*, 2019.
- [2] A. Arabacı, T. G. Altınçekiç, M. Der, and M. A. F. Öksüzömer, "Preparation and properties of ceramic electrolytes in the Nd and Gd Co-doped ceria systems prepared by polyol method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 792, pp. 1141-1149, 2019.
- [3] G. Accardo, D. Frattini, H. Ham, J. Han, and S. Yoon, "Improved microstructure and sintering temperature of bismuth nano-doped GDC powders synthesized by direct sol-gel combustion," *Ceramics International*, vol. 44, pp. 3800-3809, 2018.
- [4] C. Howard, B. Hunter, and D. Swinkels, "Rietica IUCR," *Powder Diffr.*, vol. 22, p. 21, 1997.
- [5] X. Guan, H. Zhou, Z. Liu, Y. Wang, and J. Zhang, "High performance  $Gd^{3+}$  and  $Y^{3+}$  co-doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, pp. 1046-1054, 2008.
- [6] X. Sha, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, Z. Ding, X. Xin, and W. Su, "Study on La and Y co-doped ceria-based electrolyte materials," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 428, pp. 59-64, 2007.
- [7] D. J. Kim, "Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure  $MO_2$  oxide [ $M = Hf^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}$ ] solid solutions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, pp. 1415-1421, 1989.
- [8] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [9] M. F. Öksüzömer, G. Dönmez, V. Sariboğa, and T. G. Altınçekiç, "Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria ( $Gd_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$ ) electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 7305-7315, 2013.
- [10] M. Dudek, "Ceramic electrolytes in the  $CeO_2$ - $Gd_2O_3$ - $SrO$  system—preparation, properties and application for solid oxide fuel cells," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 2874-2889, 2012.
- [11] A. Arabacı, "Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 5836-5842, 2015.
- [12] D. Kashyap, P. Patro, R. Lenka, T. Mahata, and P. Sinha, "Effects of Gd and Sr co-doping in  $CeO_2$  for electrolyte application in solid oxide fuel cell (SOFC)," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 11869-11875, 2014.
- [13] M. Dudek and M. Mosialek, "Utility of  $Ce_{0.8}M_{0.2}O_{1.9}$ ,  $Ce_{0.8}M_{0.15}Y_{0.05}O_{1.9}$ ,  $M = Gd, Sm$  powders synthesized by aerosol decomposition method in solid oxide fuel cell technology," *Electrochimica Acta*, vol. 104, pp. 339-347, 2013.

# Chapitre 4

## Synthèse et caractérisations des matériaux $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$

## 1. Introduction

Le présent travail décrit une nouvelle investigation portant sur la synthèse et la caractérisation des matériaux de structure pyrochlore, basée sur les oxydes de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), ayant une formule générale  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , où le La est substitué par Sr pour être utilisé comme matériau d'électrolyte pour SOFC.

L'objectif principal était d'étudier l'évolution structurale de nouveaux pyrochlores  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  en fonction de la concentration de dopant (Sr) pour la création de lacunes d'oxygène, afin de favoriser la migration des cations à travers la matrice structurale et améliorer la conductivité ionique. En conséquence, la morphologie et les propriétés électrochimiques du pyrochlore en tant qu'électrolyte pour SOFC ont été analysées de façon approfondie.

## 2. Synthèse et caractérisation

### 2.1. Synthèse d'une solution solide $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$

Les échantillons  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.05-0.3$ ) ont été synthétisés par réaction en phase solide SSR[1] à haute température à partir des deux oxydes suivants.  $\text{SnO}_2$  (sigma Aldrich 99.9%),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (sigma Aldrich 99.9%), et  $\text{SrCO}_3$  (sigma Aldrich 99.9%) Les trois composés de départ sont pesés dans les proportions stœchiométriques puis mélangés par broyage manuel dans un mortier d'agate pour assurer une bonne dispersion des grains.

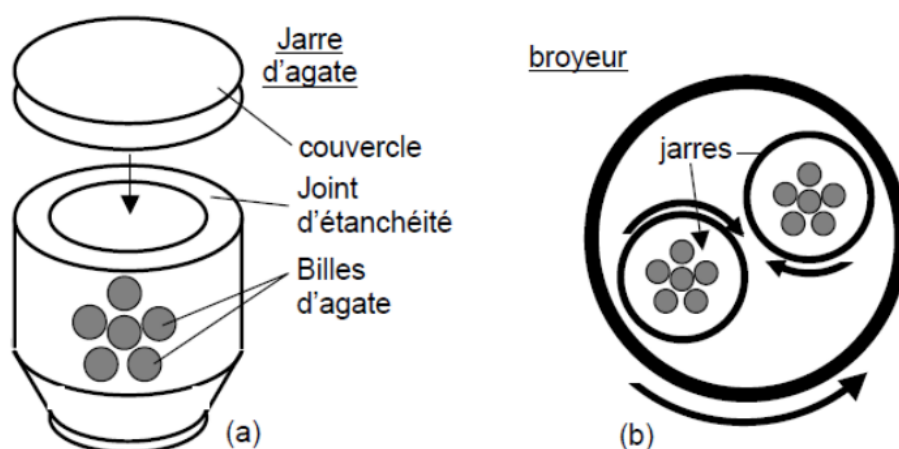
Les poudres ont été comprimées en disques cylindriques (13 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur) à l'aide d'une presse uniaxiale, avec une pression de 6-7 tonnes. Après le pastillage, les échantillons ont été chauffés à 500 °C pendant 12 h pour la décomposition du carbonate de strontium.

Ensuite, les échantillons ont été frittés en deux cycles : d'abord à 1000 °C pendant 48 h, puis à 1200 °C pendant 72 h, afin de fournir l'énergie nécessaire à l'inter-diffusion des oxydes et à la cristallisation de la phase pyrochlore. Un broyage manuel (mortier d'agate) et un pastillage sont intercalés entre ces traitements dans le but de ré-homogénéiser les mélanges.

Dans le but d'obtenir des échantillons avec des densités élevées, les échantillons ont subi d'autres étapes de mise en forme et frittage :

- **Broyage planétaire**

Ce broyage a été réalisé l'aide d'un broyeur planétaire (FRITSCH planetary micromill-pulverisette), composé d'un plateau portant deux jarres en agate (figure 4.1), qui contiennent chacune 6 billes d'agate ( $\phi \sim 1,2$  cm).



**Figure 4.1. Système de broyage planétaire FRITSCH planetary micromill-pulverisette**  
**(a) jarre en agate et (b) principe de rotation du broyeur planétaire**

Le mode opératoire consiste à introduire la poudre dans la jarre et à réaliser 8 séquences de broyage de 15 min entrecoupées de 5 min de repos. Le broyage planétaire de la poudre a été réalisé en milieu humide en présence d'éthanol pour assurer une meilleure dispersion et une bonne homogénéité de la poudre pendant le broyage. La vitesse de rotation appliquée a été fixée à 700 tours/minute, vitesse suffisamment lente pour éviter la pollution excessive par les billes d'agate.

- **Mise en forme**

Les poudres obtenues après broyage planétaire sont façonnées en pastilles de 8 mm de diamètre et quelques millimètres d'épaisseur, dimensions qui conviennent aux appareils de mesure électrique.

Tout d'abord, la mise en forme se fait par un procédé de pressage uniaxial, qui consiste à exercer une force axiale générant des contraintes radiales pour mouler la poudre à l'aide

d'une presse et d'un moule cylindrique. Les pastilles obtenues par pressage uniaxial sont ensuite placées dans le compartiment d'une presse isostatique à huile, fonctionnant à température ambiante (ALSTHOM ATLANTIQUE).

Le pressage isostatique permet d'augmenter la densité de la pastille en appliquant une pression élevée d'environ 250 MPa et de prévenir les gradients de contraintes mécaniques engendrés par le pressage uniaxial.

- **Frittage**

Les échantillons obtenus après la mise en forme ont subi un traitement thermique à 1500 °C pendant 2 h avec une vitesse de chauffe de 12,5 °C/min. Après frittage, tous les échantillons de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$  ont été prélevés pour des caractérisations structurales, morphologiques et électriques.

**Tableau 4.1 : Symboles des différents composés utilisés.**

X	Echantillon	Abréviation
0.05	$\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$	LSS0.05
0.1	$\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$	LSS0.1
0.15	$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$	LSS0.15
0.2	$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$	LSS0.2
0.25	$\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$	LSS0.25
0.3	$\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$	LSS0.3

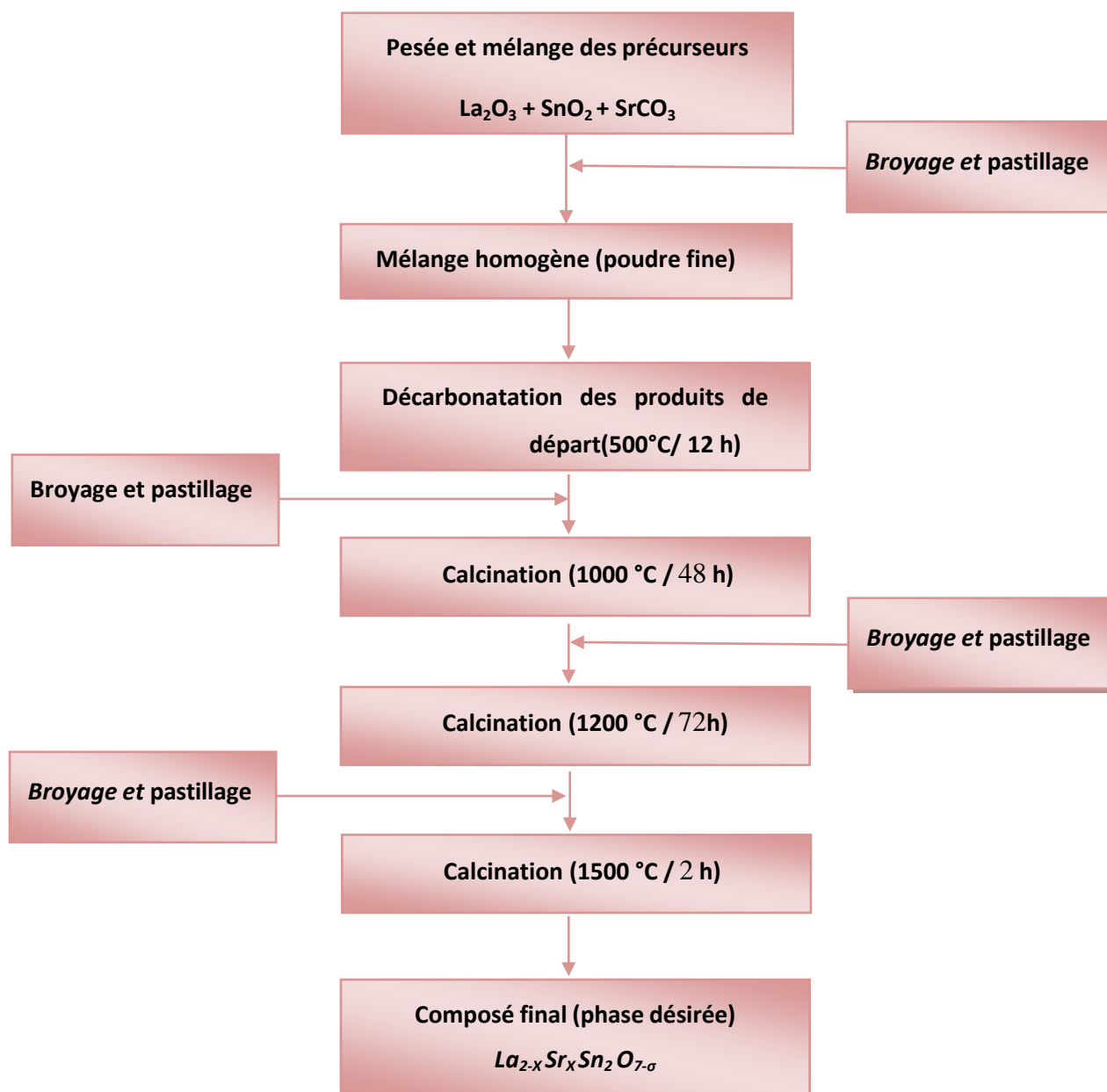


Figure 4.2 : Différentes étapes de synthèse des phases  $La_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-\sigma}$



### 3. Résultats et Discussions

#### 3.1. Densité relative

La densité relative ( $d_r$ ), également connue sous le nom de compacité, peut être exprimée comme le rapport entre la densité expérimentalement mesurée et la densité théorique.

$$(d_r) = \frac{\rho_{\text{expérimentale}}}{\rho_{\text{théorique}}} \times 100$$

La densité expérimentale ( $\rho$ ) de l'échantillon étudié a été déterminée en tenant compte des dimensions géométriques de la pastille à l'aide d'un pied à coulisse.

$$\rho = \frac{4 \times m}{\pi \times d^2 \times e}$$

Où

- e est l'épaisseur de la pastille.
- m est la masse de la pastille.
- d est le diamètre de la pastille.

**Tableau 4.2 : Densité relative pour les phases étudiées**

X	Echantillon	Densité relative(%)
0.05	LSS0.05	86.86
0.1	LSS0.1	95.53
0.15	LSS0.15	98.41
0.2	LSS0.2	98.5
0.25	LSS0.25	97.55
0.3	LSS0.3	92.66

D'après les études citées dans la littérature, il ressort qu'une densité relative acceptable de l'électrolyte pour la SOFC a été établie à 94% [2, 3]. Dans cette étude, il a été observé que

la densité relative des matériaux se situait en moyenne à 60%. Afin d'optimiser cette densité, des techniques ont été mises en place, telles qu'un broyage très fin et un frittage à haute température. Ces méthodes ont permis d'accroître la densité des échantillons à environ 90%..

Les résultats obtenus sont détaillés dans le tableau 4.2. Cette démarche visant à améliorer la densité des matériaux est primordiale dans la recherche sur les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), car une densité accrue permet d'optimiser leur performance et leur efficacité énergétique.

### 3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons préparés ont été soumis à une caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre (DRX). Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés en configuration  $\theta/2\theta$  Bragg Brentano en utilisant un diffractomètre de haute qualité (PANalytical X'Pert PRO MPD) équipé d'un support d'échantillon horizontal fixe. Cette configuration de mesure permet de garantir une haute précision et une grande fiabilité des données obtenues.

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur une plage angulaire allant de 10 à 110°, avec un temps d'acquisition de 1 seconde par pas de 0.017°. Ces paramètres de mesure ont été choisis pour obtenir une résolution maximale de la structure cristalline des échantillons étudiés.

#### 3.2.1. Identification des phases

La figure 4.3 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus après frittage de la série des composés  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$  à différents taux de dopage. Il est évident que tous les échantillons présentent des diagrammes de diffraction similaires à celui de la phase  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pure, qui cristallise dans un système cubique avec un groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (JCPDS No. 13-0082). Toutes les raies caractéristiques de cette dernière sont présentes, avec un léger décalage de position, confirmant ainsi l'introduction de strontium dans la structure.

L'indexation des raies a également permis de détecter la présence de deux phases secondaires :  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnSrO}_3$ . Des résultats similaires ont été observés dans des recherches précédentes sur ce type de matériaux [2, 4].

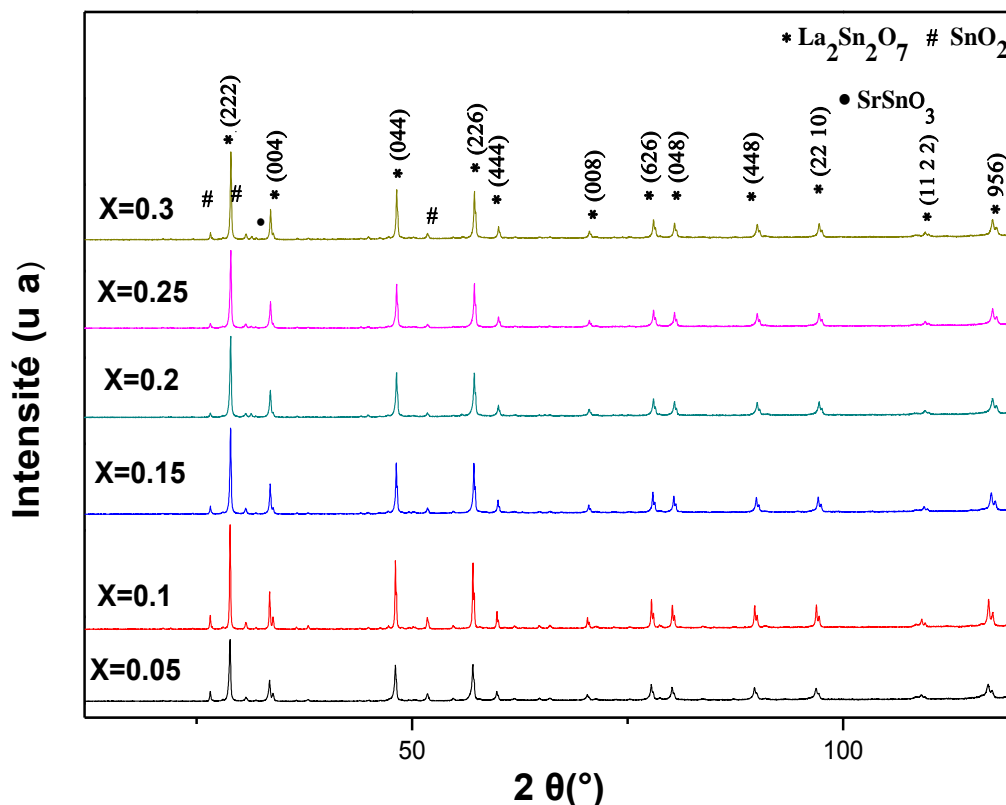


Figure 4.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de différents échantillons préparés  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$  avec différents taux de dopage  $x$ .

#### 4.1.1. Calcul des paramètres cristallins

Les paramètres de maille cristalline ont été déterminés en utilisant la méthode de Le Bail pour le raffinement de structure cristalline, en utilisant le logiciel Rietica pour l'analyse des données de diffraction. Cette méthode consiste à la décomposition complète des spectres de diffraction pour déterminer les paramètres de maille cristalline. Elle est particulièrement utile pour les échantillons de poudre, où la cristallinité est souvent limitée[5].

La figure 4.4 présente l'évolution du paramètre de maille 'a' des échantillons en fonction du taux de substitution  $x$ . Cette figure montre que dans les phases  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ , pour des taux de substitution  $x \leq 0,15$ , la substitution du cation  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 1.16 \text{ \AA}$ ) par  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r = 1.26 \text{ \AA}$ ) entraîne une diminution quasi linéaire des paramètres de maille de la structure cristalline. Cette diminution suggère que le strontium est bien intégré au site A, à la place du

$\text{La}^{3+}$ . Des résultats similaires ont également été rapportés pour des dopants à haut rayon ionique pour différents systèmes pyrochlore [4, 6-8].

Il est bien connu que la substitution du cation A dans la structure pyrochlore  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  par un cation ayant un rayon cationique plus grand entraîne une expansion de la maille cristalline. D'un autre côté, la substitution par un cation ayant un état de valence inférieur provoque un déséquilibre électronique dans le réseau pyrochlore. Ce déséquilibre peut être compensé soit par la génération des lacunes d'oxygène, soit par un changement du site cationique B vers un état d'oxydation plus élevé. L'état d'oxydation plus élevé a des rayons ioniques plus petits, ce qui conduit à une contraction du paramètre du réseau comme observé dans de nombreuses pérovskites dopées [9-11].

La substitution de  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 1.16 \text{ \AA}$ ) par un plus grand cation  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r = 1.26 \text{ \AA}$ ) possédant un état de valence inférieur a conduit à une compétition entre l'effet de taille et l'effet de charge. Cette compétition conduit à une diminution linéaire des paramètres du réseau cristallin jusqu'à ce que la limite de solubilité du strontium dans la structure soit atteinte, ce qui stabilise finalement les paramètres du réseau cristallin. Les résultats observés sont en bon accord avec plusieurs études antérieures sur les pyrochlores dopés, [2, 7, 12-14]

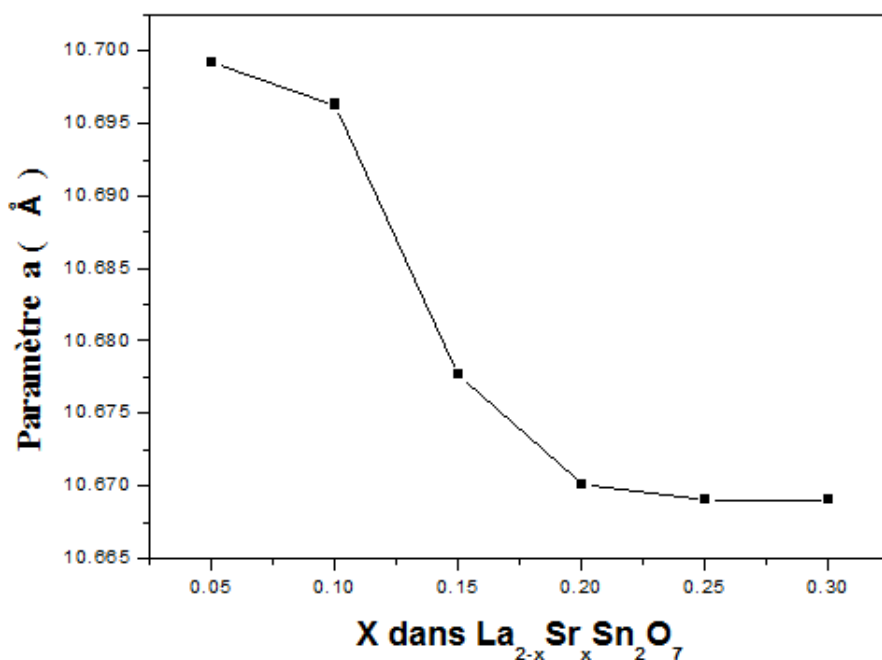
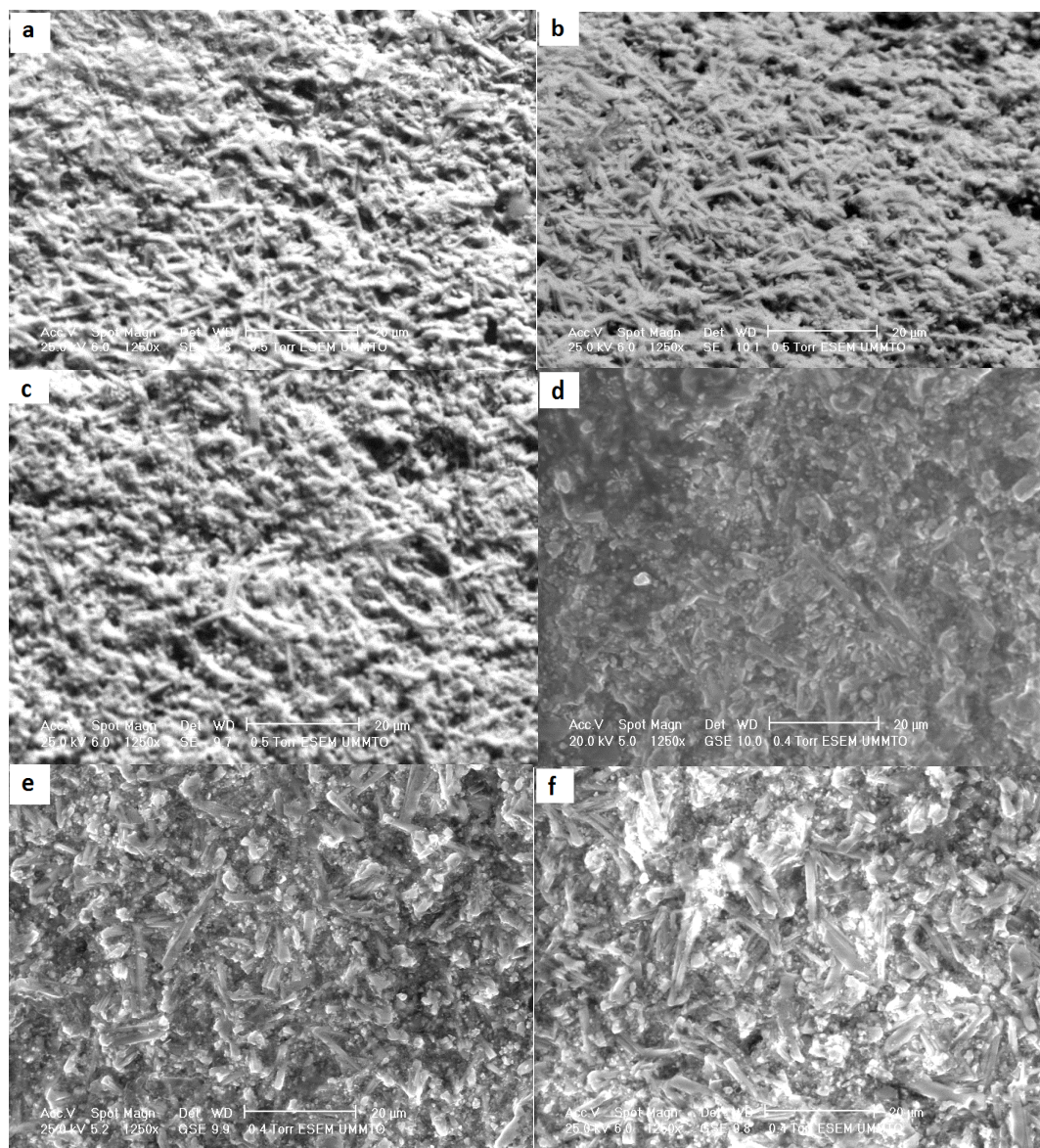


Figure 4.4 : Evolution des paramètres cristallins

### 3.3. Microscopie électronique à balayage

Les analyses MEB montrées dans la Figure 4.5 ont été réalisées afin d'étudier la microstructure, la porosité et la densité en fonction de la concentration en dopant (Sr). La porosité est directement associée à la conduction ionique. [15].



**Figure 4.5: Images MEB  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$  (a)  $x = 0.05$  (b)  $x = 0.1$  (c)  $x = 0.15$  (d)  $x = 0.2$  (e)  $x = 0.25$  et (f)  $x = 0.3$**

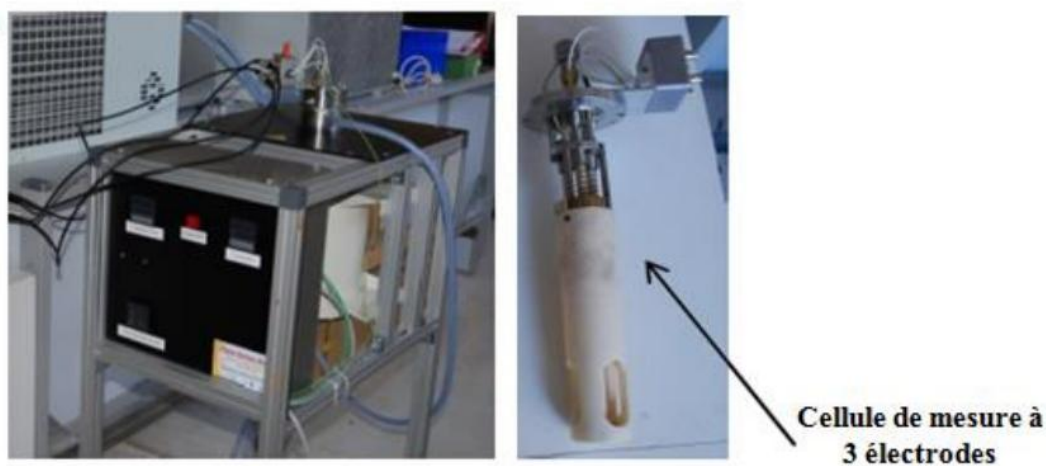


Nous avons observé une augmentation significative de la taille des grains avec l'augmentation de la concentration de dopage. En revanche, la porosité a diminué avec l'augmentation de la concentration de dopage en Sr, ce qui a conduit à une augmentation de la densité. D'après les microphotographies MEB, nous avons conclu que l'électrolyte préparé à partir de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  présentait une densité élevée, ce qui peut expliquer la conductivité ionique plus élevée observée, comme nous le détaillerons dans la section suivante.

### 3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

#### 3.4.1. Montage et procédure expérimentale

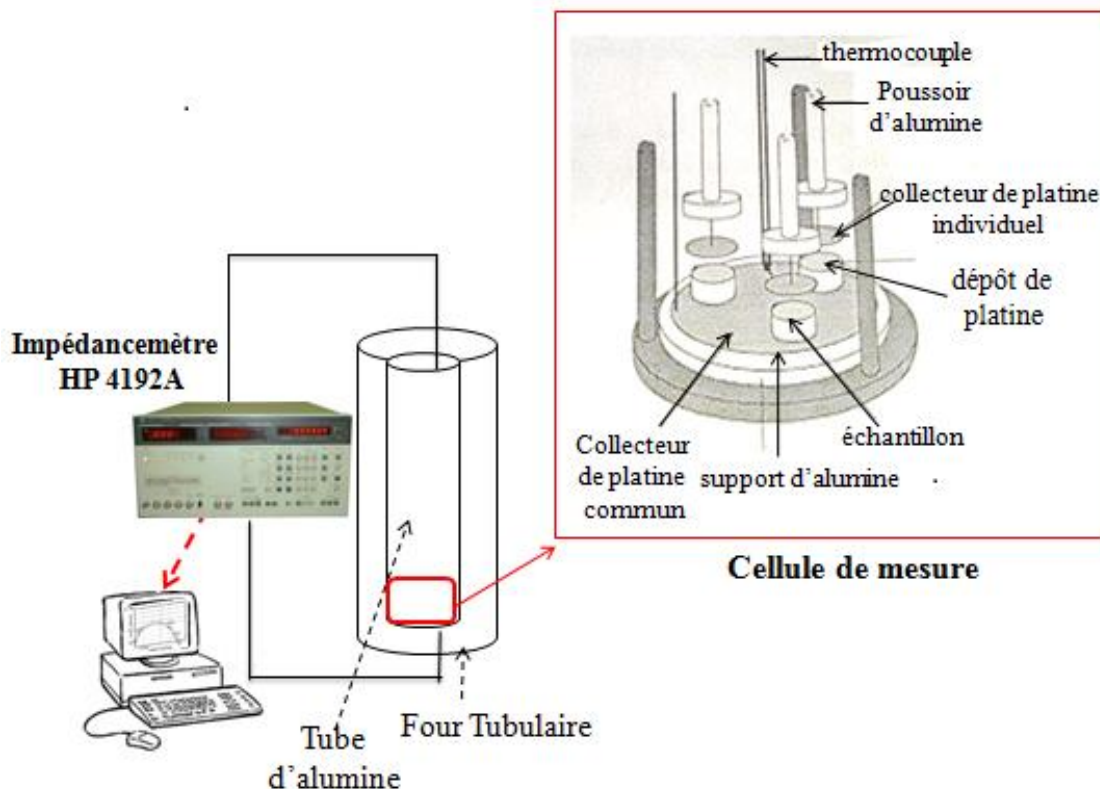
Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées sur des pastilles frittées de 8 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur. Les pastilles ont été préparées en pressant uniaxialement de la poudre fine obtenue par broyage, puis en les soumettant à un traitement thermique à 1500 °C pendant 2 heures. Pour permettre les mesures d'impédance, de la peinture de platine colloïdale (Pt) a été appliquée sur les deux côtés des pastilles, suivies d'un traitement thermique à 900 °C pendant 2 heures. Cette opération a été répétée deux fois afin d'obtenir une couche conductrice homogène, qui a ensuite été utilisée comme électrodes de blocage.



**Figure 4.6 : Four et Cellule de mesure à trois électrodes**

Nous avons utilisé un dispositif de mesure pour évaluer la conductivité des échantillons, qui était équipé d'un porte-échantillon triple. Cette configuration nous a permis

de réaliser des investigations électriques simultanées sur trois échantillons dans les mêmes conditions. Les figure 4.6 et 4.7 illustre ce dispositif de mesure.



**Figure 4.7: Représentation schématique du dispositif expérimental pour les mesures électriques par spectroscopie d'impédance complexe.**

Chaque pastille est positionnée entre deux électrodes en platine reliées à des câbles de mesure. Ces câbles sont connectés à un analyseur de réponse en fréquence (impédancemètre). Une grille de platine est pressée sur chaque électrode pour permettre le drainage du courant sur toute la surface de l'électrode et renforcer son caractère équipotentiel.

Le contact entre les échantillons et les électrodes est assuré par une pression mécanique qui peut être réglée grâce à un système vis-ressort solidaire de la partie supérieure du montage, transmise par l'intermédiaire d'un pousoir d'alumine. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à proximité des échantillons. Le corps de la cellule de mesure est en métal, ce qui nécessite une circulation d'eau en continu pour éviter l'échauffement excessif des parties sensibles (câblages, joints) par le four.

### 3.4.2. Allure des diagrammes d'impédance et Détermination de la conductivité

Les données d'impédance ont été enregistrées sur une plage de fréquences de 100 Hz-7 MHz en fonction de la température à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence (Hewlett Packard 4192A). Les spectres d'impédance ont été enregistrés sous air sec à des intervalles de 50 °C dans la plage de température de 550 -900 °C avec un temps de stabilisation de 60 min pour chaque point de mesure de température.

La vitesse de chauffage entre les paliers a été maintenue à 1 °C min<sup>-1</sup>. La vitesse pendant le cycle de chauffage a été maintenue à 50 °C min<sup>-1</sup> de 550 °C à 900 °C et à une pression partielle d'air de 1 atm, tandis que dans le cycle de refroidissement, la vitesse de refroidissement était de 20 °C min<sup>-1</sup>. Les spectres EIS ont été analysés à l'aide du logiciel Z-View (Scribner Associates INC, version 3.1c).

Les spectres d'impédance complexes électrochimiques des échantillons pour  $x = 0.05-0.3$  ont été enregistrés et analysés en tant qu'électrolyte pour les applications SOFC dans un environnement d'air sec. Les figures (figure 4.8, figure 4.9, figure 4.10 et figure 4.11) présentent les diagrammes d'impédance des échantillons enregistrés lors de la montée en température, à 600, 700, 800 et 900 °C. Nous remarquons que la forme globale de ces diagrammes change avec la température et le taux de substitution, ils sont également similaires à ceux de la plupart des systèmes d'électrolyte solide.

Les courbes d'impédance à basses températures montrent en générale la présence d'un ou deux demi-cercles incomplets et partiellement résolus qui sont attribués à la contributions du grain et du joint de grains. Cela peut être dû aux différents temps de relaxation pour le transfert d'ions oxygène à travers le grain, les joints de grains et les interfaces électrolyte-électrode..[16].

En outre, l'arc déprimé observé dans la courbe d'impédance indique la distribution du courant et des espèces électroactives en raison des propriétés capacitives non idéales de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Dans ce cas, les circuits équivalents  $(R-CPE)_{\text{grain}}$  et  $(R-CPE)_{\text{grain}}-(R-CPE)_{\text{joint de grain}}$  sont utilisés pour faire correspondre les impédances des données afin de calculer les résistances du grain et de joint de grain.

En augmentant la température de fonctionnement, la réponse de l'arc d'impédance se déplace vers une fréquence plus élevée, entraînant la disparition progressive du demi-cercle



correspondant à la réponse du grain et l'apparition d'un nouveau demi-cercle attribué à la réponse de l'interface électrolyte-électrode[16].

Cette observation est due à la diminution du temps de relaxation et à l'augmentation de la fréquence de relaxation des différents compartiments de l'électrolyte étudiés avec l'augmentation de la température[17] , un circuit équivalent  $R_{\text{grain}} (R\text{-CPE})_{\text{joint de grains}}\text{-}(R\text{-CPE})_{\text{electrode}}$  est utilisé pour adapter les données. La résistance des échantillons diminue avec l'augmentation de la température, ce qui est la manifestation des conducteurs ioniques à haute température.

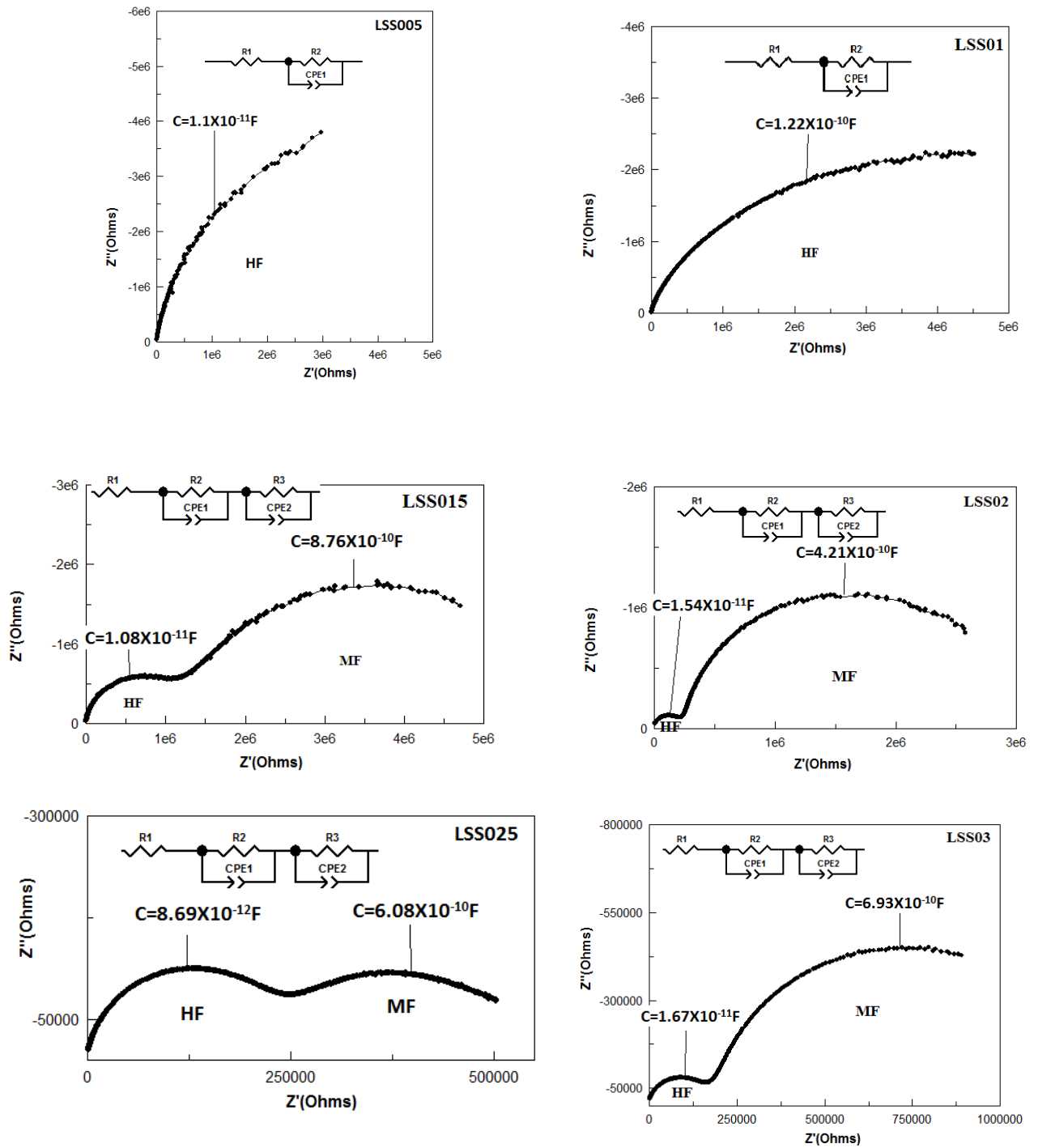


Figure 4.8 :Diagrammes de Nyquist pour une température de 600°C

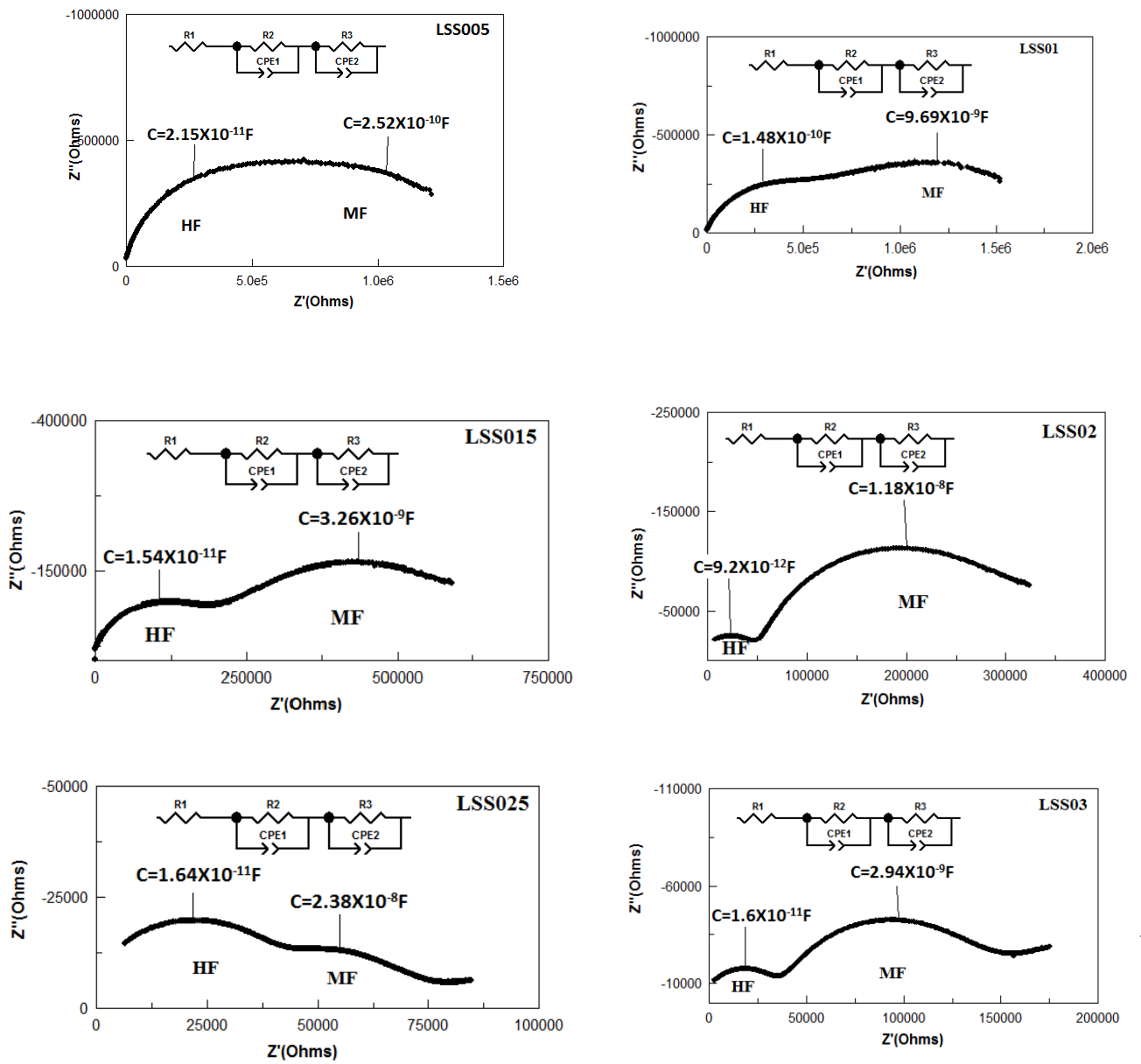


Figure 4.9: Diagrammes de Nyquist pour une température de 700°C

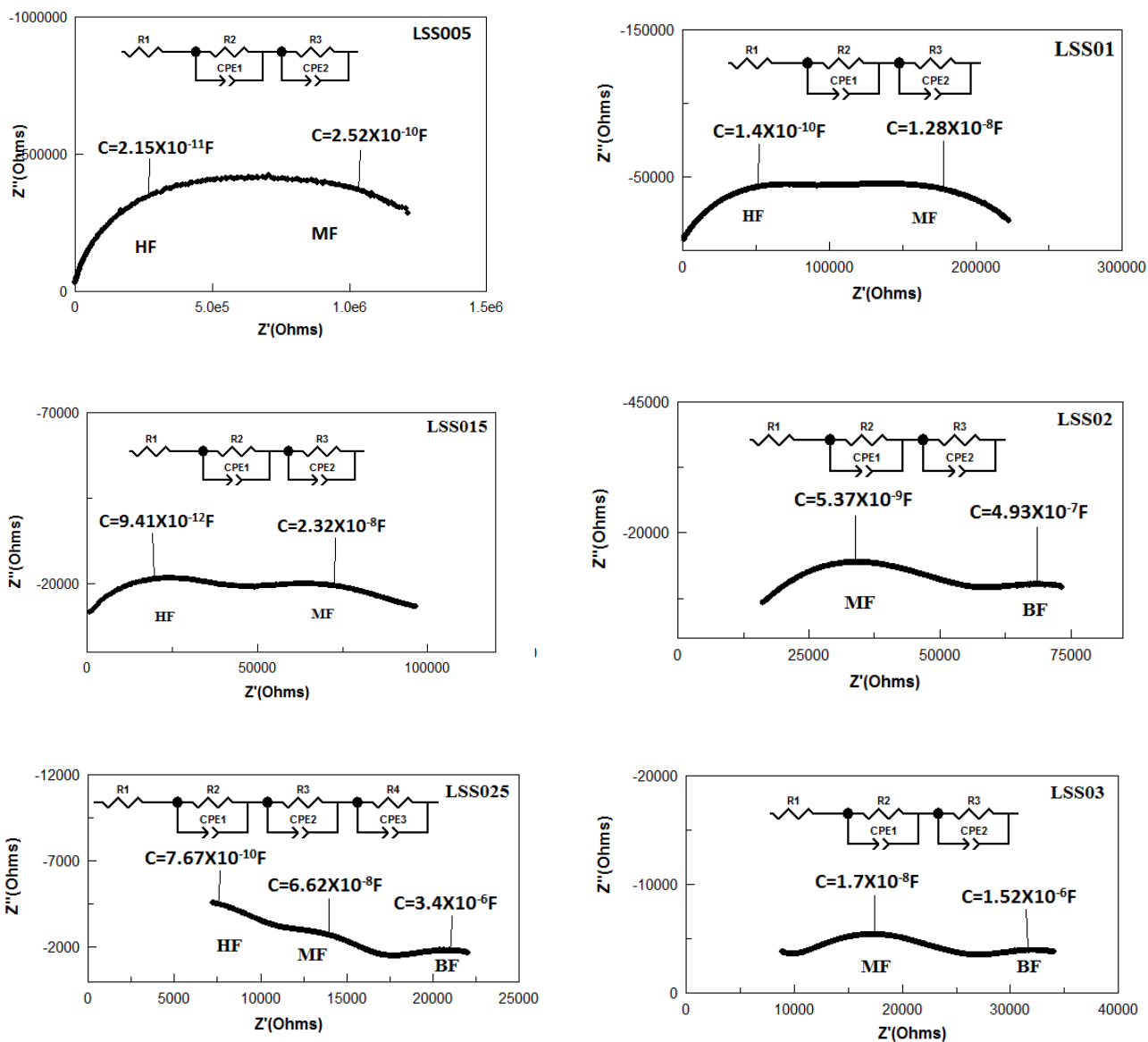


Figure 4.10 :Diagrammes de Nyquist pour une température de 800°C

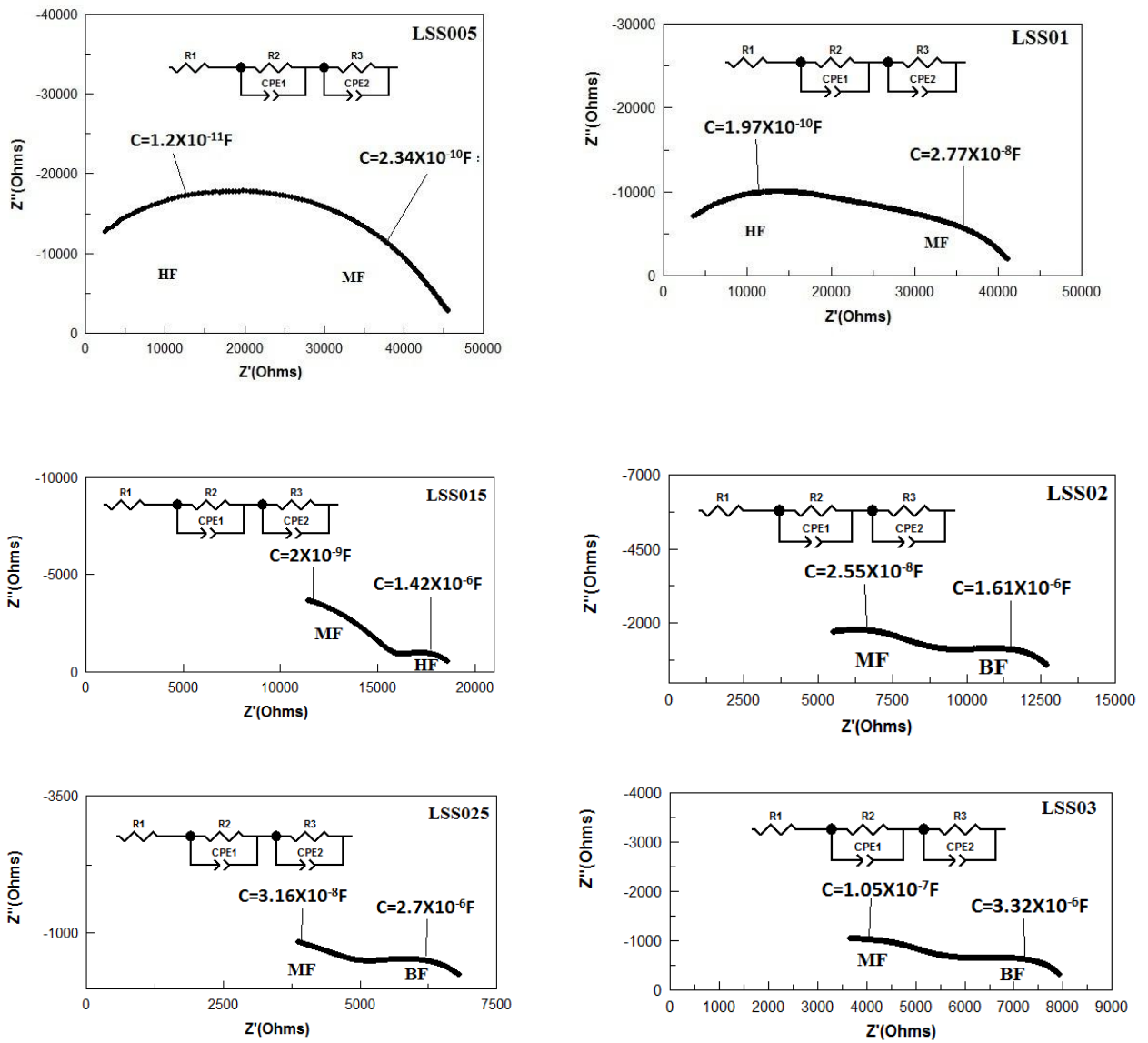


Figure 4.11 : Diagrammes de Nyquist pour une température de 900°C

La conductivité ionique ( $\sigma_{ac}$ ) a été calculée sur la base des valeurs de résistance observées à partir des tracés d'impédance complexe en utilisant l'équation [2].

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R_{ac}} \times \frac{l}{S}$$

Avec  $l$  l'épaisseur de l'échantillon et  $S$  son aire.

**Tableau 4.3 : Conductivités des échantillons préparés à différentes températures**

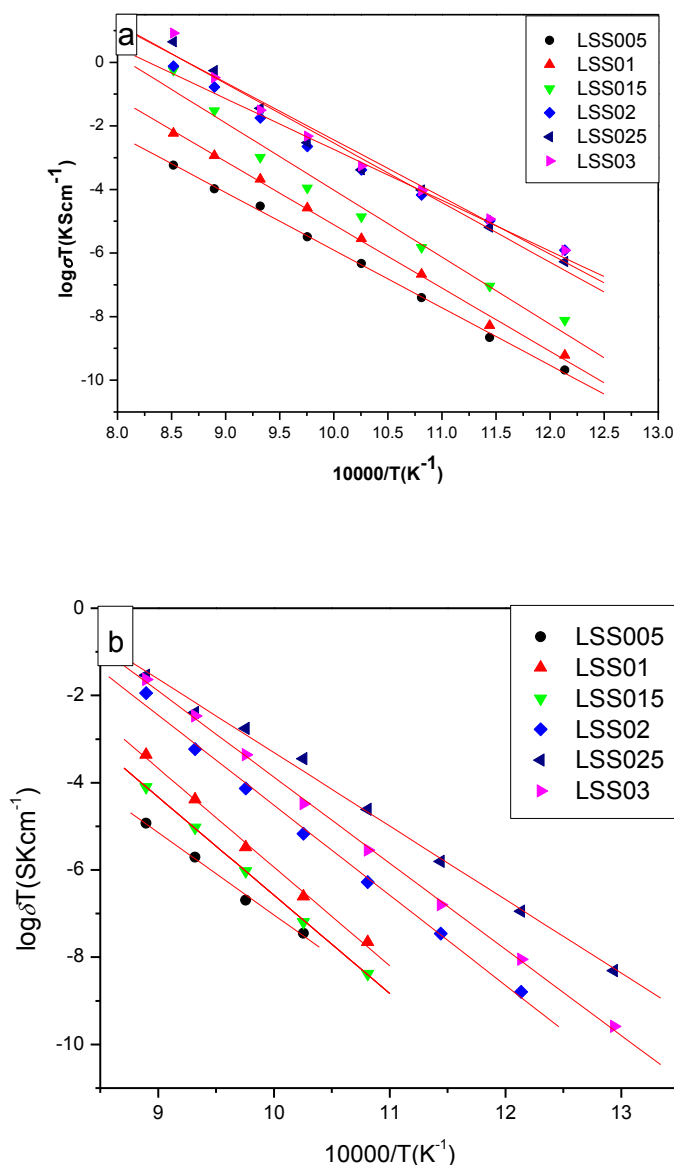
Echantillon	Conductivité $\sigma$ ( $\text{Scm}^{-1}$ )			$E_{\text{ag}}$ (eV) <b>Grain</b>	$E_{\text{ajg}}$ (eV) <b>Joint de grain</b>
	800 °C	850 °C	900 °C		
<b>LSS0.05</b>	$1.01 \times 10^{-5}$	$1.66 \times 10^{-5}$	$3.35 \times 10^{-5}$	1,56	2,06
<b>LSS0.1</b>	$2.36 \times 10^{-5}$	$4.74 \times 10^{-5}$	$9.11 \times 10^{-5}$	1,60	1,99
<b>LSS0.15</b>	$4.72 \times 10^{-5}$	$1.95 \times 10^{-4}$	$6.65 \times 10^{-4}$	1,70	2,26
<b>LSS0.2</b>	$1.63 \times 10^{-4}$	$4.01 \times 10^{-4}$	$7.58 \times 10^{-4}$	1,37	1,81
<b>LSS0.25</b>	$2.19 \times 10^{-4}$	$6.84 \times 10^{-4}$	$1.63 \times 10^{-3}$	1,54	1,69
<b>LSS0.3</b>	$2.07 \times 10^{-4}$	$5.51 \times 10^{-4}$	$2.13 \times 10^{-3}$	1,45	1,67

Les courbes d'Arrhenius décrivent la variation de la conductivité du grain en fonction de la concentration du dopant (Sr) dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  à différentes températures, il est clair que cette dernière augmente avec l'augmentation du taux de substitution du lanthane par le strontium, Cette augmentation peut être attribuée à la création des lacunes d'oxygène dans la matrice, ce qui facilite la mobilité de l'oxygène.

Dans les conducteurs ioniques, le transport de charge est donné par le saut des ions  $\text{O}^{2-}$  chargés vers les positions vacantes voisines dans la structure cristalline, un processus dont la probabilité de réussite est thermiquement activée.[18, 19].

En outre, les conducteurs ioniques rencontrent une barrière énergétique pour sauter de leur position et contribuer au transport de charges. C'est l'énergie d'activation du processus de conduction, elle est désignée par  $E_a$  [8].

Les énergies d'activation du grain et du joint de grain peuvent être calculées à partir des courbes d'Arrhenius. Ces courbes sont généralement des lignes droites dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation associée à la conduction. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4. 3.



**Figure 4.12: Courbes d'Arrhenius des différents matériaux étudiés(a :grain ,b :joints de grains)**

Le dopage par Sr augmente la conductivité de  $3.35 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  pour  $x=0.05$  à la valeur la plus élevée de  $2.133 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ,  $x=0.3$  pour une température fixe de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ces résultats sont nettement meilleurs que ceux trouvés pour  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  non dopé ( $2.24 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [9]. Les valeurs de conductivité sont également similaires aux différents résultats rapportés dans la littérature pour différents pyrochlores :  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  pour  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dopé au Ca [20],  $10^{-3}$  à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pour  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dopé au Sr [20],  $4.02 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  pour  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dopé au Ca. Dans la présente étude, l'énergie d'activation se trouve dans la gamme

de 1,37 eV - 1,7 eV comme le montre le tableau. ce qui est en bon accord avec les travaux précédents [8, 21, 22].

#### 4. Conclusion

La substitution de  $\text{La}^{3+}$  par  $\text{Sr}^{2+}$  dans  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  a démontré un effet remarquable sur le matériau d'électrolyte étudié concernant les propriétés structurales et électrochimiques. L'augmentation du taux de dopage induit une modification de la microstructure.

Cette effet se traduit par une diminution des paramètres du réseau des échantillons et une amélioration de conductivité ionique. L'augmentation de la maille est due à la création des lacunes d'oxygène dues aux substitutions d'espèces dopantes dans la matrice hôte de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$ , ce qui facilite le processus de migration des ions. Les valeurs 'Ea' diminuent lorsque le pourcentage de remplacement du strontium augmente.

La conductivité ionique la plus élevée pour le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  étudié pour  $x = 0,3$  a été trouvée à  $2,133 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  à 900 °C avec une énergie d'activation de 1,45 eV. Ainsi, d'après l'étude détaillée de la caractérisation et de l'analyse structurale, morphologique et électrochimique de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $x=0,05$  à 0,3), on peut conclure que le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  synthétisé avec  $x=0.3$  peut être l'un des candidats promoteurs comme matériaux d'électrolyte pour les piles SOFC.



## Références bibliographiques

- [1] Y. Zhao, N. Li, C. Xu, Y. Li, H. Zhu, P. Zhu, X. Wang, and W. Yang, "Abnormal pressure induced photoluminescence enhancement and phase decomposition in pyrochlore  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ," *Advanced Materials*, vol. 29, p. 1701513, 2017.
- [2] J. K. Gill, O. Pandey, and K. Singh, "Ionic conductivity, structural and thermal properties of pure and  $\text{Sr}^{2+}$  doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlores for SOFC," *Solid state sciences*, vol. 13, pp. 1960-1966, 2011.
- [3] M. Mori, G. M. Tompsett, N. M. Sammes, E. Suda, and Y. Takeda, "Compatibility of  $\text{Gd}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlores ( $1.72 \leq x \leq 2.0$ ) as electrolytes in high-temperature solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 158, pp. 79-90, 2003.
- [4] N. Orlovskaya, Y. Chen, N. Miller, H. Abernathy, D. Haynes, D. Tucker, and R. Gemmen, "Glycine–nitrate synthesis of Sr doped  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore powder," *Advances in Applied Ceramics*, vol. 110, pp. 54-57, 2011.
- [5] C. Howard, B. Hunter, and D. Swinkels, "Rietica IUCR," *Powder Diffr.*, vol. 22, p. 21, 1997.
- [6] J. Díaz-Guillén, A. Fuentes, M. Díaz-Guillén, J. Almanza, J. Santamaría, and C. León, "The effect of homovalent A-site substitutions on the ionic conductivity of pyrochlore-type  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ," *Journal of Power Sources*, vol. 186, pp. 349-352, 2009.
- [7] A. Krasnov, I. Shein, I. Piir, and Y. Ryabkov, "Bismuth titanate pyrochlores doped by alkaline earth elements: First-principles calculations and experimental study," *Solid State Ionics*, vol. 317, pp. 183-189, 2018.
- [8] M. Valdés-Ibarra, J. Díaz-Guillén, K. Padmasree, S. Montemayor, F. Rodríguez-Varela, and A. Fuentes, "Oxygen ion conducting pyrochlore oxides prepared by an ultrasound-assisted wet chemistry route: Ca-doped  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nanocrystals," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 12515-12524, 2019.
- [9] E. Abdel-Khalek and H. M. Mohamed, "Synthesis, structural and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  prepared by the co-precipitation method," *Hyperfine Interactions*, vol. 222, pp. 57-67, 2013.
- [10] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo, and M. Turco, "AMnO<sub>3</sub> (A= La, Nd, Sm) and  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 24, pp. 243-253, 2000.
- [11] P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, and P. Porta, "La, Ca and Fe oxide perovskites: preparation, characterization and catalytic properties for methane combustion," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 33, pp. 193-203, 2001.
- [12] J. K. Gill, O. Pandey, and K. Singh, "Ionic conductivity, structural and thermal properties of  $\text{Ca}^{2+}$  doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlores for SOFC," *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, pp. 3857-3864, 2012.

- [13] C. Kaliyaperumal, S. Jayabalan, A. Sankarakumar, and T. Paramasivam, "Structural and electrical characteristics of nanocrystalline  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pyrochlore," *Solid State Sciences*, vol. 105, p. 106245, 2020.
- [14] B. Matović, J. Maletaškić, K. Yoshida, and T. Yano, "Synthesis, characterization and sintering of fluorite and pyrochlore-type compounds:  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{PrSmZr}_2\text{O}_7$ ," *Materials Today: Proceedings*, vol. 16, pp. 156-162, 2019.
- [15] L. Froboese, J. F. van der Sichel, T. Loellhoffel, L. Helmers, and A. Kwade, "Effect of microstructure on the ionic conductivity of an all solid-state battery electrode," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 166, p. A318, 2019.
- [16] S. Shaikh and C. V. Rode, "Rational synthesis of 10GDC electrolyte through a microwave irradiation GNP facile route for SOFC applications," *RSC Advances*, vol. 10, pp. 3020-3028, 2020.
- [17] X. L. Xia, J. H. Ouyang, and Z. G. Liu, "Electrical properties of gadolinium–europium zirconate ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, pp. 1074-1080, 2010.
- [18] L. Traqueia, F. Marques, and V. Kharton, "Oxygen ion conduction in oxide materials: selected examples and basic mechanisms," *BOLETIN-SOCIEDAD ESPANOLA DE CERAMICA Y VIDRIO*, vol. 45, p. 115, 2006.
- [19] K. Moreno, G. Mendoza-Suárez, A. Fuentes, J. García-Barriocanal, C. León, and J. Santamaria, "Cooperative oxygen ion dynamics in  $\text{Gd}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_7$ ," *Physical review B*, vol. 71, p. 132301, 2005.
- [20] B. P. Barbero, J. A. Gamboa, and L. E. Cadus, "Synthesis and characterisation of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, pp. 21-30, 2006.
- [21] Y.-J. Jin, Z.-G. Liu, G. Cao, X.-Y. Zhen, J.-H. Ouyang, and J.-P. Shi, "Microstructure and electrical property of  $\text{GdSmZr}_2\text{O}_7$  doped by rare-earth Ce," *Ceramics International*, vol. 45, pp. 8707-8712, 2019.
- [22] F. Yang, Y. Wang, X. Zhao, and P. Xiao, "Enhanced ionic conductivity in pyrochlore and fluorite mixed phase yttrium-doped lanthanum zirconate," *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 290-297, 2015.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié la synthèse de deux séries de matériaux pour leur potentielle utilisation en tant qu'électrolytes pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

Tout d'abord, pour les matériaux de formule générale  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $x=0,1, 0,15, 0,2$ ) ( $M=Gd, Y$ ). La caractérisation par la diffraction des rayons X a montré que tous les échantillons synthétisés sont monophasiques et cristallisent dans le système cubique de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  avec une structure de type fluorine.

La double substitution de  $Ce^{4+}$  par  $Gd^{3+}$  et  $Y^{3+}$  dans  $CeO_2$  modifie considérablement les propriétés électrolytiques des matériaux étudiés. La substitution par le cation plus grand,  $Gd^{3+}$ , entraîne une expansion du réseau cristallin, tandis que le dopage avec le cation plus petit,  $Y^{3+}$ , provoque une contraction du réseau. Ce phénomène induit une variation non linéaire des paramètres cristallins, ce qui se traduit par une amélioration de la conductivité ionique

Au cours de notre étude, nous avons identifié que les composés  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  (où  $M$  est  $Gd$  et  $Y$  et  $x = 0.1, 0.15, 0.2$ ) présentent des conductivités ioniques élevées. En particulier, le composé avec une concentration de  $x=0.15$  a montré la conductivité ionique la plus élevée de  $4.2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à une température de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec une énergie d'activation de  $0.88 \text{ eV}$ .

Ainsi, à partir de l'étude de caractérisation détaillée et de l'analyse structurale, morphologique et électrochimique du  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $x=0,1, 0,15, 0,2$ ) ( $M=Gd, Y$ ), nous avons conclu que ces matériaux pourraient être l'un des candidats potentiels émergents comme matériau d'électrolyte hautement concentré pour les applications SOFC.

La substitution de  $La^{3+}$  par  $Sr^{2+}$  a eu un effet remarquable sur les propriétés structurales et électriques des matériaux.  $La_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-\delta}$  ( $x=0.05-0.3$ ) L'augmentation du taux de dopage a entraîné une modification de la microstructure, qui s'est traduite par une diminution des paramètres du réseau des échantillons et une amélioration de leur conductivité ionique.

La conductivité ionique la plus élevée a été trouvée pour  $x=0,3$ , avec une valeur de  $2,133 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  et une énergie d'activation de  $1,45 \text{ eV}$ . En comparaison avec

d'autres électrolytes tels que GDC, YDC et YZS, ces matériaux peuvent être considérés comme des candidats potentiels pour des applications en tant qu'électrolytes dans les piles à combustible à oxyde solide.

Finalement, les résultats intéressants obtenus par ce travail de recherche a permis de nous révéler que ces matériaux sont prometteurs en tant qu'électrolytes dans les piles à combustible à oxyde solide.

Les perspectives de nos futures recherches visent les points suivants :

1. Optimisation de la composition chimique : Il serait intéressant d'explorer davantage les variations de composition des matériaux étudiés, en modifiant les concentrations des éléments dopants.
2. Caractérisation avancée : Une caractérisation plus approfondie des matériaux pourrait être réalisée en utilisant des techniques avancées telles que la diffraction des neutrons, et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).
3. Évaluation des performances à long terme : Il serait essentiel d'étudier les performances des électrolytes sur une période de temps prolongée pour évaluer leur stabilité et leur durabilité.

# Résumé

## Résumé

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont une technologie intéressante en raison de leur performance et de leur caractère écologique, mais la température élevée nécessaire à leur fonctionnement reste un point à améliorer. La zircone yttriée (YSZ) est le matériau actuellement le plus utilisé en tant qu'électrolyte, mais il n'est performant qu'à une température d'environ 1000°C. Pour abaisser la température de fonctionnement à une température intermédiaire (600-800°C), on cherche un nouveau matériau performant, comme la cérine dopée et les pyrochlores. Ce travail vise à étudier les facteurs qui influencent la conductivité électrique des matériaux, afin d'optimiser leur utilisation en tant qu'électrolyte pour les piles SOFC. Deux séries de matériaux ont été préparées : la première avec la formule générale  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M = Gd, Y$ ), la deuxième avec la formule générale  $La_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-\delta}$  ( $x = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25$  et  $0,3$ ). Les matériaux ont été caractérisés en utilisant la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les analyses XRD ont montré que la première série de matériaux présentent des valeurs de conductivité ionique élevées, ce qui les rend prometteurs pour les électrolytes à température intermédiaire. Pour la deuxième série, le dopage du lanthane par le strontium a eu un effet bénéfique sur la conductivité ionique, ce qui rend le nouvel électrolyte  $La_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-\delta}$  prometteur pour les applications SOFC à température intermédiaire.

**Mot clés :** Electrolyte, pyrochlore, oxyde de cérium dopé, diffraction des rayons X, spectroscopie d'impédance, conductivité ionique, SOFC.

## Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are an interesting technology due to their performance and eco-friendliness, but the high temperature required for their operation remains an issue to improve. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is currently the most widely used material as an electrolyte, but it only performs well at a temperature of around 1000°C. To lower the operating temperature to an intermediate temperature (600-800°C), a new high-performing material, such as doped cerium or pyrochlores, is being sought. This work aims to study the factors that influence the electrical conductivity of materials, in order to optimize their use as electrolytes for SOFCs. Two series of materials were prepared: the first with the general formula  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M = Gd, Y$ ), and the second with the general formula  $La_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, \text{ and } 0.3$ ). The materials were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and electrochemical impedance spectroscopy. XRD analyses showed that the first series of materials have high ionic conductivity values, making them promising for intermediate temperature electrolytes. For the second series, doping lanthanum with strontium had a beneficial effect on ionic conductivity, making the new electrolyte  $La_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-\delta}$  promising for intermediate temperature SOFC applications.

**Keywords:** Electrolyte, Pyrochlore, doped ceria, X-ray diffraction, Impedance spectroscopy, Ionic Conductivity, SOFC



## الملخص:

تعتبر خلايا الوقود الأكسيد الصلب (SOFC) تقنية مثيرة للاهتمام بسبب أدائها وطابعها البيئي ، ولكن درجة الحرارة العالية اللازمة لتشغيلها تظل عامل وجب تحسينه . يُعد Yttria Zirconia (YSZ) حاليًا أكثر المواد استخدامًا على نطاق واسع كإلكتروليت ، ولكنه يؤدي أداءً جيدًا فقط عند درجة حرارة تبلغ حوالي 1000 درجة مئوية. لخفض درجة حرارة التشغيل إلى درجة حرارة متوسطة (600-800 درجة مئوية) ، يتم البحث عن مادة جديدة عالية الأداء ، مثل أكسيد السيريوم أو البيروكلور. يهدف هذا العمل إلى دراسة العوامل التي تؤثر على الناقلية الكهربائية والأيونية للمواد ، من أجل تحسين استخدامها كإلكتروليت لبطاريات SOFC. تم تحضير سلسلتين من المواد: الأولى بالصيغة العامة  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  (M = Gd Y) والثانية بالصيغة العامة  $La_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-\delta}$ . تم دراسة خصائص المواد باستخدام حيود الأشعة السينية والمسح المجهر الإلكتروني والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية. أظهرت تحليلات XRD أن المجموعة الأولى من المواد تظهر قيم عالية الناقلية الأيونية ، مما يجعلها واعدة بالنسبة للإلكتروليتات ذات درجة الحرارة المتوسطة. بالنسبة للسلسلة الثانية ، كان لتنشيط اللانثانم بالسترونتيوم تأثير مفيد على الناقلية الأيونية ، مما يجعل الإلكتروليت الجديد واعدًا لتطبيقات SOFC ذات درجة الحرارة المتوسطة.

**الكلمات المفتاحية** خلايا الوقود الأكسيد الصلب (SOFC) ، XRD ، الناقلية الأيونية، الكتروليت ، الأشعة السينية