

Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux d'anode pour application SOFC : les titanates de strontium substitués au lanthane.

C. Périllat-Merceroz ^{a,*}, G. Gauthier ^a et P. Roussel ^b

^a CEA-Grenoble, LITEN/DRT/DTH/LEV, 38054 Grenoble Cedex 9, France

^b UCCS-Lille, CNRS UMR 8181, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Résumé : cette étude porte sur l'élaboration de nouveaux matériaux pour anode de pile à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) fonctionnant directement sous méthane : les titanates de strontium substitués. Les titanates étudiés sont dérivés du composé à structure pérovskite SrTiO₃. Leur formulation courante est La_xSr_{1-x}TiO₃, mais certains auteurs leur préfèrent la forme La₄Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2}, qui rend mieux compte de certains aspects structuraux. Les composés $n=5$ (La₄SrTi₅O₁₇, noté LST415) et $n=12$ (La₂Sr₄Ti₆O₁₉, noté LST246) font l'objet de ce travail.

Le procédé de synthèse par voie sèche mis en oeuvre consiste en une étape de broyage, manuel ou mécanique de type centrifuge, des précurseurs utilisés (La₂O₃, SrCO₃ et TiO₂), suivi d'un ou plusieurs traitements thermiques (TT) sous air. Afin d'étudier la stabilité du matériau dans des conditions proches de celles de fonctionnement, des tests de réductibilité sous Ar/2%H₂ ont été réalisés.

La structure cubique du composé $n=12$ a été confirmée, mais certains doutes persistent en ce qui concerne le composé lamellaire $n=5$.

Mots-clé : SOFC, synthèse, pérovskite, anode, méthane, titanates.

1. Introduction

Une cellule de pile à combustible de type SOFC fonctionnant sous méthane, née de la préoccupation à produire de l'électricité tout en rejetant moins de gaz à effet de serre, est constituée d'éléments solides devant présenter un certain nombre de propriétés reliées à leur fonction dans la pile (anode, électrolyte ou cathode). En ce qui concerne l'anode, le matériau le plus répandu est actuellement un cermet Ni-YSZ. Il favorise cependant le craquage des hydrocarbures en température (~800°C). Le dépôt de carbone alors généré dégrade progressivement les performances de l'électrode. Le développement de nouveaux matériaux anodiques plus stables est donc nécessaire. Les titanates de strontium substitués au lanthane, à structure pérovskite dérivée de SrTiO₃, répondent à l'ensemble des prérequis figurant dans le cahier des charges. Ce sont notamment des conducteurs mixtes dans les conditions (T, pO₂) de fonctionnement d'une anode, qui restent, de plus, insensibles aux composés sulfurés présents dans le méthane (H₂S, etc.) [1].

Cette conductivité mixte est assurée par les Ti⁴⁺ et leur capacité à se réduire sous leur forme Ti³⁺ et est aussi accentuée par la présence de La³⁺, ce qui entraîne, en plus de la valence mixte, la création de lacunes d'O²⁻ imposée par la nécessité d'électroneutralité au sein de la structure : $La_{Sr}^{\bullet} + 2V_{O}^{\bullet\bullet} = Ti_{Ti}^{\cdot}$ selon la notation de Kröger-Vink [2,3].

Les titanates de strontium substitués au lanthane furent premièrement explicités sous la forme classique des pérovskites La_xSr_{1-x}TiO₃, avant d'être reprise par certains auteurs sous la formulation La₄Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2} [2,3], qui rend mieux compte de l'aspect lamellaire de leur structure pour $n < 12$. Ceci est dû à la concentration croissante d'oxygène surstoichiométrique, apparaissant aléatoirement puis, à partir de $n=12$, sous forme de plans de direction perpendiculaire à [001]_p dans la structure pérovskite à mesure que l'indice n diminue [4]. Les phases de faible indice ($n < 12$) s'apparenteraient de par leur géométrie aux structures voisines Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}, dites de Ruddlesden-Popper [5]. Les composés $n=12, 10, 8, 6, 5$ et 4 ont été étudiés plus en détails [6,7,8]. Les deux membres extrêmes de la série SrTiO₃ ($n \rightarrow \infty$) et La₂Ti₂O₇ ($n=4$) possédant des structures apparentées, et donc une différence d'enthalpie de formation faible, leur intercroissance fusionnelle est favorisée, ce qui expliquerait alors la croissance de solutions solides La₄Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2} [9].

Il faut cependant relever que les recuits nécessaires à l'obtention des composés via l'élaboration par voie solide « traditionnelle » (broyage manuel) sont extrêmement rudes (plusieurs cycles à 1400-1600°C/48h dans le cas de Canales Vásquez *et al.* [6]), et ne sont pas sans poser de problèmes en vue de l'étape de frittage des matériaux, devant être effectuée à température et/ou durée les plus basses possibles afin de limiter ensuite la taille des grains

(propriétés électrocatalytiques). La réduction de la taille des particules, c'est-à-dire l'augmentation de la surface de joints de grains, via une autre méthode de broyage s'inspirant de la mécanosynthèse, est donc intéressante [10], d'autant plus qu'il a été remarqué que la diffusion de l'oxygène aux joints de grains est plus rapide que la diffusion de ces mêmes éléments à l'intérieur des grains, d'où l'intérêt de conserver des particules de dimensions les plus faibles possibles [11,12].

Dans cette étude, une attention particulière a été portée sur les composés LST246 et LST415. Le premier, après avoir subi une étape de réduction, présente une conductivité de 40 S.cm^{-1} à 950°C sous $\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ sec et affiche une résistance de polarisation de $4,56 \Omega.\text{cm}^2$ à 900°C sous la même atmosphère [6]. Cette valeur, remarquablement basse par rapport à celle des travaux de O. Marina *et al.* ($52 \Omega.\text{cm}^2$), s'expliquerait par la différence d'état de réduction des matériaux testés [13]. Quant au second, malgré de mauvais résultats sous air [4], il laisse présager une bonne conductivité ionique sous atmosphère réductrice grâce à son importante sur-stoechiométrie en oxygène se traduisant par une forte densité de « défauts structuraux » au sein de la structure pérovskite [14], et donc à une création de lacunes facilitée lors de la réduction. Une fois ces composés obtenus, les objectifs futurs seront la substitution en site Sr ou Ti de nouveaux éléments qui viendront doper les performances électrocatalytiques et/ou électrochimiques initiales de ces matériaux.

2. Protocole expérimental

Les composés $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ ont été synthétisés par voie solide, via un broyage manuel ou mécanique (de type centrifuge via un broyeur de type *Retsch S100*), dans un outillage en agate, des précurseurs La_2O_3 (*Rhodia*, 99,99%), SrCO_3 (*Alfa Aesar*, 99,9%) et TiO_2 anatase (*Alfa Aesar*, 99,9%) pré-calcinés avant utilisation. Les mélanges de poudre, après avoir été pastillés, ont ensuite subis un ou plusieurs TT (avec broyage intermédiaire) sous air, sur un lit de poudre déposé sur un support en Pt, suivant différents cycles. La réduction a été effectuée durant 48h à 1000°C sous $\text{Ar}/2\%\text{H}_2$.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre en géométrie de Bragg-Brentano θ - 2θ , ont été enregistrés à température ambiante au moyen d'un diffractomètre *Bruker AXS D8 Advance*. L'acquisition a été effectuée en routine sur une gamme angulaire s'étendant de 10 à 50° en 2θ , pour un temps d'acquisition de 4s par pas de $0,05^\circ$ (fentes de 2mm). La radiation utilisée est celle du doublet $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_1 = 1,540593 \text{ \AA}$ et $\lambda_2 = 1,544414 \text{ \AA}$).

Les affinements structuraux ont été réalisés dans les conditions suivantes : de 5° à 120° , à 40s par pas de $0,02^\circ$ pour LST415 et à 10s par pas de $0,02^\circ$ pour LST246.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisés au moyen d'un microscope de marque *Philips* de type *XL30*, sur des échantillons non-métallisés.

3. Synthèse via le broyage manuel

3.1. LST246

Afin de se servir de LST246 comme base structurale dans laquelle viendront s'ajouter par la suite divers éléments en vue d'améliorer ses performances initiales, celui-ci a été synthétisé selon le protocole de Canales Vásquez *et al.* (3 cycles à 1400 - $1600^\circ\text{C}/48\text{h}$). Le diagramme de DRX permet son indexation par une phase cubique de GE *Pm-3m* (cf. Figure 1), et les paramètres déduits d'un affinement structural de type Rietveld au moyen du logiciel *Jana2000* [15] ($a=3,907(5)\text{ \AA}$ et $a=3,905(6)\text{ \AA}$ pour le composé non-réduit et réduit, respectivement) sont en bon accord avec ceux publiés par la même équipe [16].

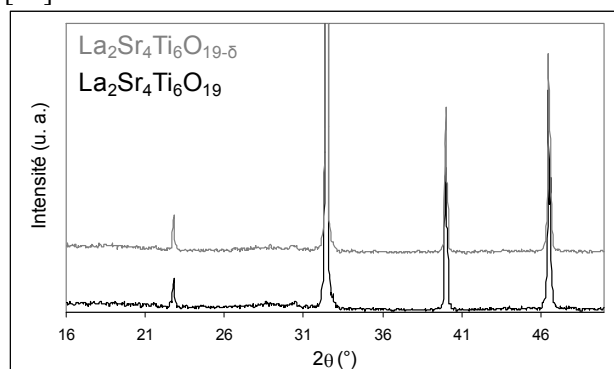


Figure 1 : diagramme de DRX sur poudre de LST246 (en bas) et LST246 réduit (en haut).

L'étape de réduction n'apporte pas de modification structurale importante ; seul un léger décalage des pics vers des angles plus importants, qui correspondrait à une légère contraction de la structure, est remarqué. Ce phénomène est vraisemblablement due à la formation de lacunes d'oxygène, bien que cette interprétation soit sujette à controverses : certains auteurs stipulent que la présence de lacunes d' O^{2-} impliqueraient une répulsion plus grande entre les différents cations de la maille [17]. De plus, la différence de rayon ionique entre Ti^{3+} et Ti^{4+} participerait aussi au gonflement de la maille ($r_{\text{Ti}^{3+}}^{Z=6} = 0,67 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ti}^{4+}}^{Z=6} = 0,605 \text{ \AA}$ selon Shannon et Prewitt).

Ce composé sera par la suite considéré comme

composé de référence.

3.2. LST415

La synthèse de LST415 est identique à celle du composé précédent. L'étude du diagramme de diffraction sur poudre au moyen du logiciel *Jana2000* permet un affinement compatible avec la structure lamellaire de symétrie orthorhombique $Sr_3Nb_5O_{17}$ et de GE *Pnmm* [18], dont les paramètres affinés sont $a=3,913(2)\text{\AA}$, $b=5,536(2)\text{\AA}$, $c=31,325(5)\text{\AA}$ (cf. Figure 2).

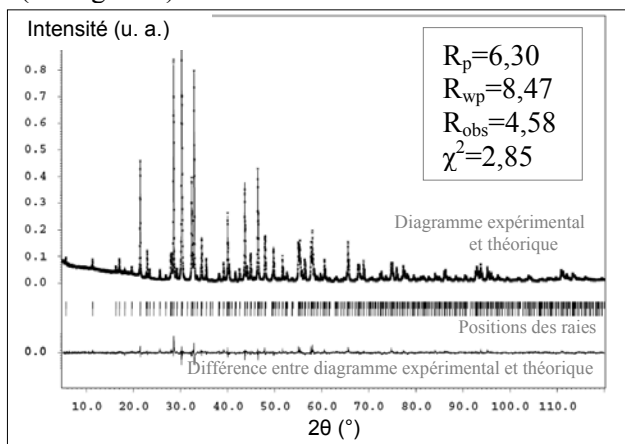


Figure 2 : affinement Rietveld du diagramme de DRX sur poudre de LST415.

À ce stade de la caractérisation, les informations dont nous disposons ne permettent cependant pas de vérifier la présence d'une éventuelle super-structure possédant un paramètre a double du fait de la distorsion des octaèdres d'oxygènes, comme semblent le révéler certaines études récentes [3].

NB : le comportement vis-à-vis de la réduction suit la même tendance que pour le composé $n=12$.

4. Synthèse via le broyage mécanique

L'objectif du broyage est d'activer mécanochimiquement les précurseurs afin d'obtenir des poudres les plus réactives possibles, le but affiché étant de diminuer les températures et les temps de TT nécessaires à la formation des composés tout en améliorant les performances électrochimiques.

4.1. Effet du broyage sur la microstructure

L'augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics d'un diagramme de DRX enregistré sur les précurseurs broyés à une vitesse de 500 trs.min^{-1} (cf. Figure 3) témoigne de l'effective augmentation de la réactivité des précurseurs, définie entre autres par la diminution de la taille moyenne des grains et/ou l'augmentation des micro-contraintes internes (loi de Williamson-Hall).

À noter la disparition de la phase TiO_2 anatase, suivie de l'apparition de la phase TiO_2 rutile, plus stable, sous l'effet énergétique du broyage.

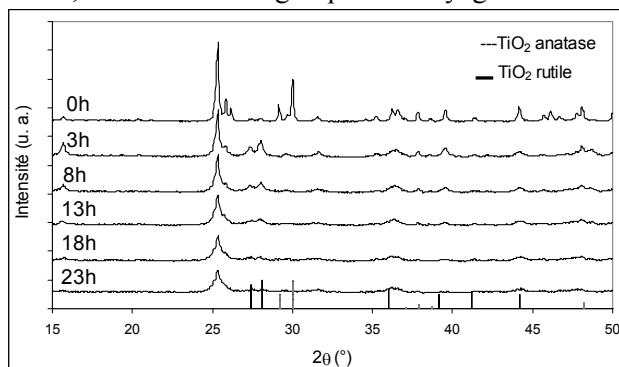


Figure 3 : diagramme de DRX sur poudre des précurseurs utilisés pour la synthèse de LST246 après différents temps de broyage mécanique à 500 trs.min^{-1} .

4.2. Effet du broyage sur l'obtention de la phase

L'efficacité du broyage mécanique est incontestable, un cycle à $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$ suffisant à la formation du composé $La_2Sr_4Ti_6O_{19}$ (cf. Figure 4).

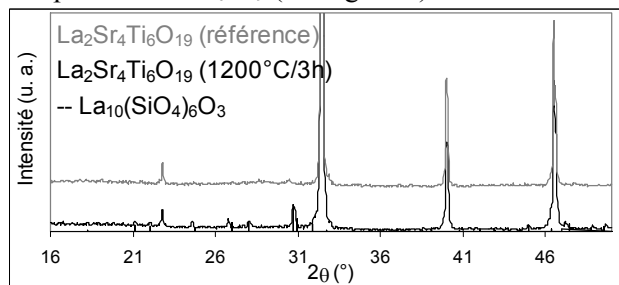


Figure 4 : diagramme de DRX de LST246 faisant intervenir le broyage manuel (en haut) et le broyage mécanique (en bas).

Cette amélioration n'est hélas pas sans inconvénient. Le TT révèle la présence d'impuretés silicatées provenant de l'érosion de l'outillage en agate, probablement au contact de TiO_2 . Il s'agit alors de trouver le meilleur compromis entre la réactivité et la pollution des précurseurs par la réduction des temps et/ou vitesses de broyage. Pour se faire, un broyage de 5h à 300 trs.min^{-1} est réalisé, suivi d'un TT à $1400^\circ\text{C}/48\text{h}$ (cf. Figure 5).

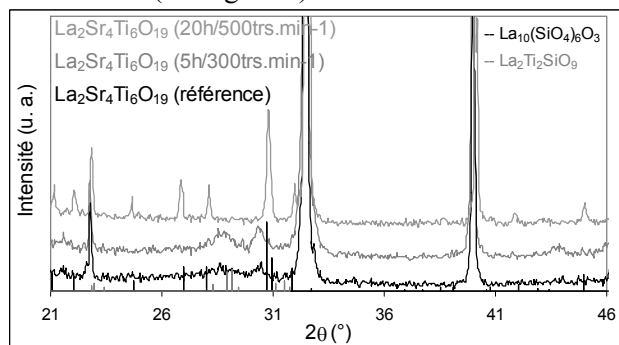


Figure 5 : diagramme de DRX de LST246 faisant

intervenir le broyage manuel (en bas), et le broyage mécanique pour un cycle de 5h/300trs.min⁻¹ (au milieu) et 20h/500trs.min⁻¹ (en bas) avec un TT à 1400°C/48h.

La pollution inhérente à ce second cycle de broyage, sans être inexistante, se révèle être beaucoup moins importante que précédemment, mais l'activation mécano-chimique est cependant plus faible, un cycle de 1400°C/48h au lieu de 1200°C/3h devant être effectué afin de former le composé.

4.3. Effet du broyage sur la granulométrie

L'effet de la température et du temps du TT sur la morphologie et la taille des grains confirment sans ambiguïté l'importance de ces paramètres lors de la synthèse d'un matériau. La taille moyenne du composé de référence est de quelques microns (cf. Figure 6(a)), tandis que les composés issus du broyage mécanique affichent des dimensions inférieures ou égales au micron (cf. Figure 6(b), (c) et (d)).

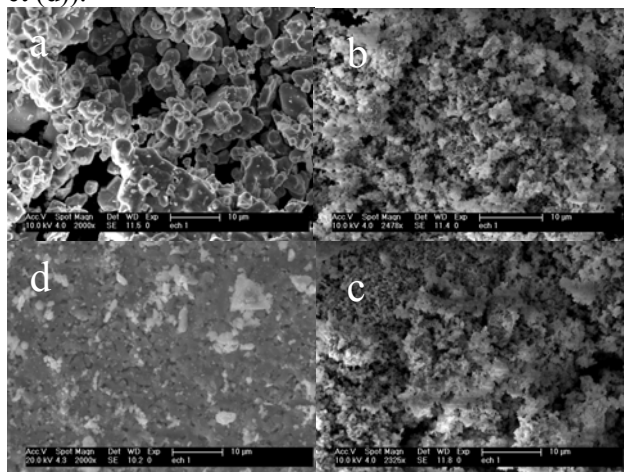


Figure 6 : clichés MEB de $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ obtenus après broyage manuel et 3x1400°C/48h (a) et après broyage mécanique et des TT de 1200°C/3h (b), 1200°C/24h (c) et 1400°C/24h (d).

À 1200°C, l'effet du temps du TT ne semble pas avoir d'effet appréciable sur la taille des grains : les clichés de LST246 renseignent sur de faibles tailles de particules (inférieures au micron) pour des TT de 1200°C/3h et 1200°C/24h (cf. Figure 6(b) et (c)). En revanche, la température joue un rôle beaucoup plus important dans le phénomène de croissance des grains. Leurs dimensions sont de l'ordre du micron pour un TT de 1400°C/24h (cf. Figure 6(d)) et un TT prolongé à cette même température entraîne une croissance ainsi qu'un début de frittage des grains élevés, ce qui est préjudiciable en terme de propriétés électrocatalytiques (cf. Figure 6(a)).

5. Conclusion

Ce travail a porté sur l'étude des composés $n=12$

(LST246) et $n=5$ (LST415) de la série $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$. Leur formation a pu être réalisée par broyage manuel ainsi que par broyage mécanique, technique plus énergétique que la première. L'activation mécano-chimique des poudres s'avère être une alternative intéressante au broyage manuel. En effet, elle permet de diminuer considérablement les températures et temps des TT nécessaires à la formation des composés. Mais dans les conditions adoptées, elle entraîne une pollution importante liée à la détérioration de ces composants par abrasion. Conformément à la bibliographie, il a été constaté la cubicité de la structure du composé $n=12$. Quant au composé $n=5$, des doutes persistent et nécessitent la mise en œuvre de techniques de caractérisation complémentaires à la DRX sur poudre (DRX sur monocristal, diffraction électronique à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET)). L'étape de réduction de ces matériaux n'altère pas leur structure. Elle a seulement une influence sur l'état d'oxydation de leurs éléments, ce qui entraîne, entre autres, la création de lacunes d'oxygène au sein des composés, utiles pour l'application envisagée.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le CEA-Grenoble et l'UCCS-Lille, ainsi que PANH via le projet CIEL.

- [1] Mukundan, R. *et al.*, Solid State Lett. 7, A4-A7 (2004).
- [2] Bowden, M. E. *et al.*, J.Sol. State Chem., 117, 88-96 (1995).
- [3] Canales Vásquez, J. *et al.*, Adv.Funct.Mater., 15, 1000-1008 (2005).
- [4] Ruiz Morales, J. C. *et al.*, Nature, 439, 568-571 (2006).
- [5] Ruddlesden, S. N. *et al.*, Acta Cryst., 11, 54-55 (1958).
- [6] Canales Vásquez, J. *et al.*, Solid State Ionics, 159, 159-165 (2003).
- [7] Canales Vásquez, J. *et al.*, J. Solid State Chem., 177, 2039-2043 (2004).
- [8] Schmalte, H.W. *et al.*, Acta Cryst. B, 49, 235-244 (1993).
- [9] Sunstrom IV, J.E. *et al.*, Chem.Mater., 4, 346 (1992).
- [10] Noguera, C. *et al.*, Ph. Mag. Let., 80, 173-180 (2000).
- [11] Philibert, J., Solid State Ionics, 117, 7-11 (1999).
- [12] Kharton, V. V. *et al.*, Sol State Ionics, 138, 135-148 (2000).
- [13] Marina, O. *et al.*, 5th SOFC Forum, 481-489 (2002).
- [14] Tuller, H. L., Solid State Ionics, 131, 143-157 (2000).
- [15] Petricek, V. *et al.*, logiciel Jana2000, Institute of Physic AVCR, Praha, République Tchèque (2000).
- [16] Canales Vásquez, J. *et al.*, J. Electrochem. Soc., 152, A1458-A1465 (2005).
- [17] Hashimoto, S. *et al.*, J. Electroceram., 16, 103 (2006).
- [18] Schmalte, H. W. *et al.*, Acta Cryst. C, 51, 1243-1246 (1995).