

**UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBELIARD**  
**Ecole Doctorale « Sciences Physiques Pour l'Ingénieur et**  
**Microtechniques »**

**Laboratoire IRTES**

**AVIS DE SOUTENANCE**

**Monsieur Yangzhou MA**

**Soutiendra**

**le Vendredi 25 mars 2016 à 10 h 00 – Amphithéâtre P228 – SEVENANS**

une thèse, en vue d'obtenir le DOCTORAT DELIVRE PAR L'UNIVERSITE  
 DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBELIARD  
 EN MATERIAUX

**"Développement et modélisation de nouveaux matériaux pour piles à  
 combustibles à électrolyte solide"**

Le Jury est composé de

<b>Madame Ghislaine BERTRAND</b> <b>Professeur des Universités</b> Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de Toulouse <p align="right"><b>Rapporteur</b></p>	<b>Monsieur Sofiane GUESSASMA</b> <b>Chargé de Recherche HDR</b> Institut National de la Recherche Agronomique de Nantes <p align="right"><b>Rapporteur</b></p>
<b>Monsieur Hanlin LIAO</b> <b>Professeur des Universités</b> Université de Technologie de Belfort- Montbéliard	<b>Monsieur Nouredine FENINECHE</b> <b>Maître de Conférences HDR</b> Université de Technologie de Belfort- Montbéliard
<b>Monsieur Omar EL KEDIM</b> <b>Maître de Conférences HDR</b> Université de Technologie de Belfort- Montbéliard	<b>Monsieur Salim Mourad CHERIF</b> <b>Professeur des Universités</b> Université Paris 13

***La soutenance est publique***

## Abstract:

The Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) defined by its ceramic and oxide electrolyte, is an electrochemical energy conversion device that produces electricity directly from the chemical reaction of fuel. Nowadays, apatite type rare earths silicates and germaniums attract many interests as the solid electrolyte due to the superior transport properties with high ionic conductivity and low activation energy. They can operate stably at intermediate temperature over a wide oxygen partial pressure range and maintain excellent performances, being considered as a candidate for IT-SOFC electrolytes. Among this series of conductors, the La-Si-O type has a higher conductivity and the performance would be modified by different doping elements.

The objective of this thesis is to study the effects of element substitution/doping and synthesis methods on the structural and conductivity properties of apatite type lanthanum silicates. In this study, we use a double approach: a simulation approach and an experimental approach to optimize the electrolyte materials purity and performance.

Using simulation approach, a first principle calculation based on DFT (Density Functional Theory) was carried out to investigate the effect on doping positions: Sr dopant at La position and Ge dopant at Si position. The calculation results give a connection to the ionic conductivity obtained by experiments.

With experimental approach, we present the synthesis and characterization of Sr-doped  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  (LSO) prepared through an optimized water-based sol-gel process. The results show that the ionic conductivity is thermally activated and values lies between  $4.5 \times 10^{-2}$  and  $1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  at 873 K as a function of the composition and powder preparation conditions.

**KEY WORDS:** apatite type lanthanum silicates; sol-gel; co-precipitation; DFT calculation; SOFC; electrolyte

## Résumé :

Les piles à combustibles à électrolyte solide de type SOFC permettent de transformer directement l'énergie de la réaction chimique de formation de l'eau à partir de l'hydrogène et de l'oxygène, en énergie électrique. De nos jours, les apatites de type silicates de terres rares présentent beaucoup d'intérêt comme électrolyte solide en raison de leurs propriétés de transport élevées avec une forte conductivité ionique et une faible énergie d'activation. Ils peuvent fonctionner de manière stable à une température intermédiaire sur une large plage de pression partielle d'oxygène en maintenant d'excellentes performances. Ils sont ainsi considérés comme de bons candidats pour les électrolytes de piles de type IT-SOFC. Parmi cette série de conducteurs, le type La-Si-O possède une conductivité plus élevée et leur performance serait modifiée par différents éléments dopants.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les effets des éléments de substitution / dopage ainsi que les méthodes de synthèse sur les propriétés structurales ainsi que sur la conductivité des apatites de type silicates de lanthane. Dans cette étude, nous utilisons une double approche: une approche de simulation et une approche expérimentale pour optimiser la pureté et les performances des matériaux d'électrolyte.

Dans l'approche de simulation, le calcul basé sur la DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) a été réalisée en vue d'étudier l'effet des positions de dopage: dopant Sr à La position de La et dopant Ge à la position de Si. Les résultats obtenus par le calcul concernant la conductivité ionique confirment ceux obtenus par l'expérience.

Avec l'approche expérimentale, nous présentons la synthèse et la caractérisation de  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  (LSO) dopé par Sr et élaboré par des procédés sol-gel. Les résultats montrent que la conductivité ionique est activé thermiquement et que les valeurs se situent entre  $4,5 \times 10^{-2}$  et  $1 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à 873 K et dépend des conditions d'élaboration et de la composition de la poudre.

**Mots Clés :** apatite de type silicates de lanthane, procédés sol-gel, co-précipitation, calcul DFT, pile SOFC, électrolyte.