

THESE DE DOCTORAT DE CHIMIE INORGANIQUE

LE MANS UNIVERSITE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : *Chimie Inorganique*

Par

Antoine PAUTONNIER

Diagramme de phases ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$

Exploration, réalisation d'architectures core-shell et caractérisations

Salle des Conseils (UFR Sciences) et visioconférence, le 10 mai 2021 à 10h30

Unité de recherche : Institut des Molécules et Matériaux du Mans – UMR CNRS 6283

Rapporteurs avant soutenance :

Christelle GOUTAUDIER Professeure, Université Claude Bernard Lyon 1
Fabien GIOVANNELLI Maître de conférences, Université de Tours

Composition du Jury :

Président :

Examineurs :	Christelle GOUTAUDIER Jenny JOUIN Fabien GIOVANNELLI Pierre-Eymeric JANOLIN François GOUTENOIRE	Professeure, Université Claude Bernard Lyon 1 Chargée de recherches CNRS, Université de Limoges Maître de conférences, Université de Tours Professeur, CentraleSupélec – Université Paris-Saclay Professeur, Le Mans Université
--------------	---	---

Dir. de thèse :	Philippe LACORRE	Directeur de recherches CNRS, Le Mans Université
Co-dir. de thèse :	Sandrine COSTE	Maître de conférences, Le Mans Université
Co-enc. de thèse :	Maud BARRE	Maître de conférences, Le Mans Université

Titre : Diagramme de phase ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$: exploration, réalisation d'architectures core-shell et caractérisations

Mots clés : Diagramme de phases ternaire ; Scheelites ; Core-shell ; Silicates de lanthane et molybdène ; Synthèse polyol ; Caractérisation structurale et microstructurale

Résumé : Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et la solution solide oxyapatite $\text{La}_{(28/3)+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+(3x/2)}$ sont des candidats intéressants pour servir d'électrolyte dans les piles à combustible de type SOFC. Néanmoins, tous deux présentent des inconvénients limitant leur possible utilisation. Le but de cette thèse était d'explorer deux solutions à ces problèmes.

La première consiste en une association des deux matériaux sous la forme d'un composite de type core-shell avec $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme matériau de cœur et l'oxyapatite comme coquille protectrice contre la réduction. Cet objectif est délicat en raison de domaines thermiques de stabilité et de frittage différents pour les deux matériaux. Si la réalisation de la microstructure couvrante recherchée n'a pas été couronnée de succès, il a tout de même été possible de stabiliser ensemble, à la même température, les deux matériaux quasiment purs.

Le deuxième axe de recherche porte sur l'exploration du diagramme de phases ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ contenant les deux composés, dans l'espoir d'y trouver un nouveau conducteur anionique plus satisfaisant. Cette étude a permis de mettre en évidence des zones dans lesquelles se trouvent de nouvelles phases inconnues jusque là.

Celles-ci n'ont néanmoins pas pu être totalement isolées pures et identifiées, notamment du fait de difficultés inhérentes aux stabilités thermiques et réactivités très différentes des oxydes élémentaires. Les travaux ont toutefois permis de délimiter les zones d'intérêt et de proposer des pistes de ciblage compositionnel et d'optimisation des procédés d'obtention des nouvelles phases.

Le diagramme ternaire contenant trois composés de type scheelite, $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$, $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, la dernière partie de ce travail porte sur la prospection de la portion correspondante du diagramme. Elle a mis en évidence l'existence d'autres scheelites molybdo-silicatées de symétries quadratique et monoclinique (fergusonites). Une solution solide fergusonite déficitaire en lanthane a été isolée sur l'axe $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et sa conductivité ionique mesurée. Une nouvelle phase de symétrie orthorhombique a été identifiée, surstructure parfaitement ordonnée de taille considérable (volume de l'ordre de $27\,500\text{ \AA}^3$) d'une scheelite quadratique déficitaire en lanthane. Sa formulation exacte est $\text{La}_{54}\square_{26}\text{Mo}_{79}\text{SiO}_{320}$.

Title : Ternary phase diagram $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$: exploration, realization of core-shell architectures and characterizations

Keywords: Ternary phase diagram ; Scheelite ; Core-shell ; Lanthanum and molybdenum silicates ; Polyol synthesis ; Structural and microstructural characterization

Abstract: The compound $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and the oxyapatite solid solution $\text{La}_{(28/3)+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+(3x/2)}$ are interesting candidates for use as electrolyte in SOFC fuel cells. Nevertheless, both present drawbacks limiting their possible use. The aim of this thesis was to explore two possible workarounds to these problems.

The first one consists in a combination of both materials in the form of a core-shell composite with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ as core material and oxyapatite as protective shell against reduction. This goal is challenging due to different thermal stability and sintering conditions for the two materials. Although the realization of the desired covering microstructure was unsuccessful, it was still possible to stabilize the two almost pure materials together, at the same temperature. Nevertheless, these phases could not be totally isolated and identified, notably because of difficulties inherent to the very different thermal stabilities and reactivities of the elementary oxides.

However, the work has enabled us to delimit the areas of interest and to propose ways of targeting compositions and optimizing the processes for obtaining the new phases.

The ternary diagram containing three scheelite-type compounds, $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$, $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ and $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, the last part of this work concerns the prospection of the corresponding portion of the diagram. It revealed the existence of other molybdo-silicate scheelites with quadratic and monoclinic symmetries (fergusonites). A lanthanum-deficient fergusonite solid solution was isolated on the $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ axis, and its ionic conductivity measured. A new phase of orthorhombic symmetry has been identified, as a perfectly ordered superstructure of considerable size (volume of the order of $27\,500\text{ \AA}^3$) of a lanthanum-deficient tetragonal scheelite. Its exact formulation is $\text{La}_{54}\square_{26}\text{Mo}_{79}\text{SiO}_{320}$.