N° d'ordre : 3728

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par : Julian DAILLY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell)

Soutenue le 16 décembre 2008

Après avis de :

M. **J. ROZIERE**, Professeur — Rapporteur
M. **F. BLEIN**, Ingénieur CEA — Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. **C. DELMAS**, Directeur de Recherches — Président
M. **M. MARRONY**, Ingénieur EDF-EIfER — Examinateur
M. **J.-C. GRENIER**, Directeur de Recherches — Directeur de thèse
M. **F. MAUVY**, Professeur — Co-directeur de thèse

Membres invités :

M. **L. ANTOINE**, Ingénieur ADEME

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu EDF – EIfER et l'ADEME pour leur investissement dans des projets de recherches innovants tels que celui des piles à combustibles, ainsi que leurs représentants respectifs concernant ces travaux, Monsieur Loïc Antoine, Ingénieur ADEME et Monsieur Mathieu Marrony, Ingénieur EIfER.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Claude Delmas, Directeur de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux où j'ai réalisé ces trois années de recherche. Je remercie également Monsieur Claude Delmas pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté aux travaux réalisés.

Je remercie Monsieur Jacques Roziere, Professeur et Directeur du laboratoire Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie AIME et Monsieur Frank Blein, Ingénieur du CEA Le Ripault, pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Messieurs Fabrice Mauvy, Professeur, et Jean-claude Grenier, Directeur de Recherches : ce fût un honneur et un immense plaisir d'avoir partager ces trois années avec vous.

Ce travail est en partie le fruit de collaboration : il me parait important de remercier l'équipe dirigée par le professeur Roziere au laboratoire AIME Montpellier, ainsi que tous les membres qui ont participé au projet ANR2005 TECTONIC.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont partagé mon bureau, le laboratoire, des moments de bonne humeur dans les couloirs : Laetitia, Julien, Sabine, Sébastien F., Sébastien B., Florent, Maxime, Mireille, Hamdi, Romain, Cécile, Alexis, Xian, Anne L., Emilie, Arnaud …

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres du groupe 1 (Energie : hydrogène, piles à combustible, thermoélectriques).

L'ensemble de ces travaux n'auraient pu aboutir sans l'accompagnement et la participation active du personnel ITA de l'ICMCB. Je désire remercier très sincèrement Rodolphe Decourt, Eric Lebraud, Stan Pechev, Michel Lahaye, Stéphane Toulin, Carole Malburet, Sandrine DeSouza, Bernard Clavel, Jacques Domingie et toute l'équipe Infrastructure, Bertrand Guillaume, Bernard Lestienne, …

Je voudrais pour finir remercier mes proches, dont la présence et la confiance pendant ces années ont toujours été une source de motivation : mes parents, Audrey, Anne, mes grands-parents, Denis, Fabien, mes Ami(e)s, mademoiselle Do : merci d'avoir toujours été là pour me soutenir et m'encourager.

Sommaire

Introduction 1

Chapitre I : La pile à combustible, une réalité énergétique 5

I. Contexte énergétique actuel 5

1. **Les problèmes** 6
   - i. *Les énergies fossiles* 6
   - ii. *Qu'est-ce que l'effet de serre ?* 7
2. **Le mix énergétique de demain** 7
   - i. *Les sources d'énergie alternatives aux énergies fossiles* 8
   - ii. *La filière énergétique hydrogène / pile à combustible* 9

II. La pile à combustible 12

1. **Configuration d'une pile à combustible** 12
2. **Les différents types de pile** 15

Chapitre II : Pile à combustible PCFC 21

I. Principe d'une PCFC 21

II. Conduction protonique 23

1. **Mécanisme de conduction protonique** 24
2. **Mécanisme de Grotthus** 25
3. **Insertion du proton dans une matrice oxyde** 26

III. Matériaux de PCFC 27

1. **Matériaux d'électrolyte** 27
   - i. *Oxydes céramiques à structure perovskite $AMO_{3-\delta}$* 27
   - ii. *Autres oxydes céramiques* 29
   - iii. *Sels oxyacides* 30
2. **Matériaux d'anode** 30

i. Métaux et alliages 30
ii. Composites céramique / métal 32
iii. Oxydes conducteurs mixtes 34
3. Matériaux de cathode **35**
i. Conducteurs électroniques simples 36
ii. Conducteurs mixtes O^{2-} / e^- 37
iii. Conducteurs mixtes H^+ / e^- 41
4. Tests de monocellules PCFC **43**
IV. Déroulement de l'étude **45**
1. Choix des matériaux **45**
2. Méthodologie de l'étude **46**

Chapitre III : Préparation et mise en forme des matériaux **57**

I. Matériaux de cathode **57**
1. Méthode de préparation des matériaux de cathode : voie citrate-nitrate **57**
2. Caractérisations structurales des matériaux de cathode **59**
3. Analyses thermogravimétriques des matériaux de cathode **61**
II. Matériau d'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ **67**
1. Caractérisations structurale et texturale de l'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ **67**
i. Diffraction des rayons X 67
ii. Granulométrie laser 69
2. Analyses thermogravimétriques de l'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ **70**
3. Mise en forme de l'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ **71**
III. Etude de la réactivité chimique des matériaux de cathode vis-à-vis de l'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ **72**
IV. Protocole de mise en forme des demi-cellules **75**
1. Attrition des poudres **75**
2. Mise en forme des demi-cellules **78**
3. Cycle thermique **79**

Chapitre IV : Caractérisations électriques et électrochimiques des matériaux de cathode ($I_{dc} = 0$) et analyses microstructurales 83

I. Mesures électriques sur céramiques denses 83

1. Méthode des quatre points alignés et protocole de mesure 84

2. Résultats expérimentaux 86

II. Mesures électrochimiques à courant nul d'électrodes poreuses 89

1. Le montage en deux électrodes symétriques 90

2. Analyse des diagrammes d'impédance 90

3. Caractérisation de l'électrolyte utilisé $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. 97

4. Caractérisation des électrodes 99

III. Microstructure des demi-cellules 104

1. Porosité 105

2. Interface électrode / électrolyte 107

3. Epaisseur des couches cathodiques 110

Chapitre V : Caractérisations électrochimiques sous polarisation sur les matériaux sélectionnés et analyses microstructurales 117

I. Le montage en trois électrodes 117

1. Préparation des échantillons et cellule de mesure 117

2. Protocole de mesure 122

3. Calcul de la surtension cathodique 122

II. Résultats expérimentaux 123

1. Influence de la surtension cathodique sur les mesures d'impédance complexe 124

i. Evolution des diagrammes d'impédance complexe sous polarisation 124

ii. Evolution des fréquences de relaxation en fonction de la surtension 126

iii. Evolution des effets capacitifs en fonction de la surtension 129

iv. Evolution des résistances en fonction de la surtension 132

2. Courbes de polarisation des électrodes 136

3. Observation de la microstructures des demi-cellules après mesures sous polarisation 139

III. Etudes de vieillissement de matériaux d'électrode sous courant 144

Chapitre VI : Tests de monocellules 151

I. Elaboration de la monocellule 151

1. Préparation de la demi-cellule anode/électrolyte 151

i. Anode : cermet Ni/$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ 151

ii. Assemblage de la demi-cellule 152

2. Caractérisation de la demi-cellule anode/électrolyte 153

3. Dépôt de la cathode 154

II. Description du banc de test de piles à combustible 155

III. Résultats expérimentaux 159

1. Caractéristiques I-E et I-P des monocellules 159

2. Spectroscopie d'impédance complexe sur monocellule 164

3. Influence de la quantité d'hydrogène à l'anode 165

4. Etude du vieillissement des monocellules 167

5. Etude des monocellules par microscopie électronique à balayage 173

Conclusion 187

Annexes 191

Introduction

Depuis plusieurs années, la demande énergétique mondiale est en pleine croissance. Cette forte consommation entraîne un appauvrissement des principales sources d'énergie (hydrocarbures) et une augmentation des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. On peut donc raisonnablement penser que le XXI^{ème} siècle sera un siècle de transition énergétique entre la situation actuelle où les hydrocarbures (notamment le pétrole) tiennent une place prépondérante dans la consommation totale et un futur proche où la part des sources d'énergie propres dans le panel énergique augmentera. Parmi les solutions envisagées, l'utilisation de l'hydrogène est l'une des voies les plus prometteuses. En effet, le couple hydrogène / pile à combustible est en théorie une filière écologiquement viable et possédant un haut rendement.

Dans ce contexte, la technologie pile à combustible (PAC) tient une place de choix. Les recherches concernant les PACs se sont jusqu'à présent concentrées sur deux axes :

- les basses températures ($25 < T < 180°C$) dominées par les piles à électrolyte polymère protonique PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell). La faible température de fonctionnement de ce type de piles permet de viser des applications de type mobile (téléphone ou ordinateur). Une des principales limitations provient de la nécessité d'alimenter le système en carburant hydrogène extrêmement pur et de la difficulté d'utiliser la chaleur pour augmenter le rendement.

- les hautes températures ($700 < T < 1000°C$), domaine de prédilection des piles à combustible à membrane oxyde SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Leur atout majeur est la possibilité de produire à la fois de l'électricité et de la chaleur. Le rendement total de ces systèmes peut alors atteindre 85% en co-génération. Cependant, dans cette gamme de température, le vieillissement des matériaux et la réactivité chimique des éléments sont deux problèmes majeurs qui freinent le développement de cette technologie.

Depuis les années 2000, les piles à combustible céramiques à conduction protonique PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell) suscitent un intérêt croissant : il s'agit d'un système qui combine les avantages des PEMFC et des SOFC. En effet, le fonctionnement de la PCFC est

basé sur la conduction protonique d'un électrolyte céramique dans le domaine de température 400 – 600°C. Dans cette gamme de température, la co-génération (électricité + chaleur) permet d'obtenir un rendement total élevé. De plus, le vieillissement des matériaux est moins rapide que dans le cas des SOFC du fait d'une température de fonctionnement moins élevée.

Cependant, l'un des verrous technologiques de la PCFC concerne la surtension engendrée par la réduction de l'oxygène à la cathode : cette surtension limite fortement les performances totales de la pile. C'est la raison pour laquelle le groupe Energie 1 de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), fort de son expérience sur les oxydes conducteurs mixtes (*i.e.* conducteur électronique et ionique de l'oxygène), a ainsi décidé de se focaliser sur ce problème afin de proposer de nouveaux matériaux de cathode pour PCFC. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet TECTONIC (ANR PAN-H), seul projet national finançant des recherches sur les piles PCFC.

A ce jour, peu de travaux effectués sur les matériaux de cathode de pile à combustible PCFC sont rapportés dans la littérature : les différents axes de recherche seront récapitulés dans le *Chapitre II*. Dans ce contexte, il semblait judicieux d'étudier plusieurs composés de structures et de compositions différentes. La moitié est constituée de matériaux de structure perovskite (*i.e.* sous-stœchiométriques en oxygène) : $LaNiO_{3-\delta}$, $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Les autres composés font partie de la famille de structure $A_2MO_{4\pm\delta}$ (i.e. sur et/ou sous-stœchiométrique en oxygène) : $La_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$, $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $LaSrNiO_{4\pm\delta}$ et $NdSrNiO_{4\pm\delta}$. Toutes ces compositions ont été préparées et caractérisées en termes de propriétés structurales et physico-chimiques (*Chapitre III*).

L'électrolyte utilisé pour les mesures électrochimiques a été choisi parmi les meilleurs conducteurs protoniques actuels. Il s'agit du cérate de baryum substitué à l'yttrium $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. La fin du *Chapitre III* est consacrée aux expériences de réactivité chimique entre l'électrolyte et les matériaux de cathode sous air humidifié et à la mise en forme des demi-cellules symétriques.

Les propriétés de transport des matériaux de cathode ont été mesurées à l'aide de la méthode dite des « quatre points alignés » permettant la détermination de la conductivité électrique totale (*Chapitre IV*). La conductivité électrique est un paramètre important pour une

électrode de pile à combustible : une bonne conductivité sous air humidifié, de l'ordre de 100 $S.cm^{-1}$, est indispensable.

Des mesures de résistances de polarisation des électrodes (Area Specific Resistance ASR) ont été réalisées sur des demi-piles cathode poreuse / électrolyte dense par spectroscopie d'impédance complexe sous air humidifié. L'objectif de ces mesures est de déterminer quels sont les composés qui présentent des bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réaction d'électrode, ce qui se traduit par une faible ASR (objectif = ASR < ≈ 0,5 $\Omega.cm^2$). La microstructure des demi-cellules utilisées ont ensuite été observées par microscopie électronique à balayage, afin de contrôler les divers paramètres microstructuraux des électrodes : porosité et épaisseur des dépôts. Toutes ces mesures et observations complètent le *Chapitre IV*.

Le *Chapitre V* présente l'ensemble des mesures effectuées sous polarisation : les mesures de surtension cathodique en fonction du courant ainsi que les études de vieillissement de demi-cellules symétriques sous polarisation. L'influence de la surtension cathodique sur les paramètres électriques des matériaux (fréquences de relaxation, effets capacitifs et résistances) a été évaluée par spectroscopie d'impédance complexe. Une discussion de ces paramètres ainsi qu'une comparaison des densités de courant mesurées lors de la polarisation des échantillons font l'objet du *Chapitre V*. Enfin, les caractérisations microstructurales des demi-cellules polarisées seront analysées.

Le dernier chapitre de ce manuscrit présente les protocoles d'élaboration de mono-cellules PCFC, ainsi que leurs caractérisations électriques, électrochimiques et texturales. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire des Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME, Université de Montpellier).

Les demi-cellules anode / électrolyte ont été réalisées au laboratoire AIME. Les matériaux de cathode ont ensuite été déposés à l'ICMCB et les caractérisations électriques et électrochimiques ont été réalisées au sein de la plate-forme AQUIPAC (AQUitaine Pile A Combustible). Les performances obtenues (densités de courant et de puissance) sont présentées et analysées dans le *Chapitre VI*.

Chapitre I : La pile à combustible, une réalité énergétique

Parmi les préoccupations majeures du XXI^{ème} siècle, figure en bonne place le problème de l'énergie, d'une part au niveau de la maîtrise de l'offre et de la demande, d'autre part au niveau de la sécurité des conditions d'approvisionnement. Ces préoccupations sont d'autant plus importantes qu'il faut faire face à trois défis majeurs :

- le premier est lié aux changements climatiques engendrés par le rejet dans l'atmosphère de gaz à effet de serre dont les conséquences peuvent être dramatiques à long terme.

- le deuxième défi concerne l'épuisement de certaines ressources, en particulier du pétrole dont le maximum de production est prévu dans la première moitié du XXI^{ème} siècle **[1, 2]**. L'augmentation de son coût est inéluctable et s'accompagnera de tensions géopolitiques majeures, liées à des réserves énergétiques géographiquement disséminées.

- le troisième défi relève de la préservation de la santé humaine et de l'accroissement du confort. En effet, l'acceptation par notre société de nouveaux modes de vie impliquant des économies d'énergie passera par des changements de comportement importants.

I. Contexte énergétique actuel

Actuellement, l'humanité consomme 10 milliards de tonnes équivalent pétrole (TeP) par an, dont 80 % environ sont issus de combustibles fossiles non renouvelables (pétrole, charbon, gaz) (*cf. Fig. 1*). Ceci représente une moyenne de 1.5 TeP par personne et par an, mais il y a bien entendu de très larges disparités : les Etats-Unis sont les plus grands consommateurs, loin devant avec 10 TeP par personne par an. Un européen en consomme 4.5 (un français = 3.8), un chinois 1.5, et un africain ne consomme que 0.5 TeP par an. En 2050, on estime que la consommation mondiale pourrait être d'environ 20 à 30 milliards de TeP par an, soit 2 à 3 fois plus qu'aujourd'hui **[3]**. Cet accroissement est en partie dû au développement des pays émergents tels que la Chine ou l'Inde.

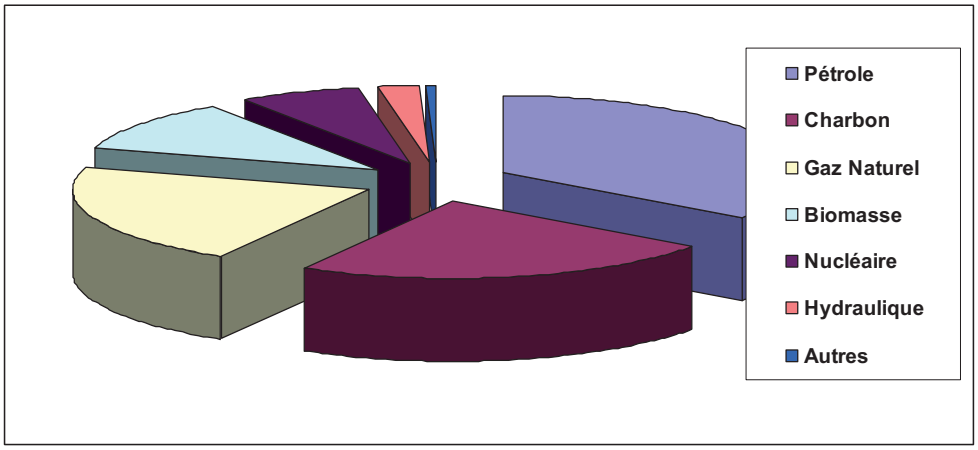


Fig. 1 : Répartition de la consommation d'énergie primaire dans le monde (2002) [4]

1. Les problèmes

i. Les énergies fossiles

Les énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) ont des qualités exceptionnelles : facilité d'extraction et d'exploitation, transport très facile pour le pétrole et le gaz, stockage très aisé, bas prix. Elles ont cependant de gros défauts : ces ressources sont non renouvelables et leur utilisation engendre l'émission de divers polluants. Les sources d'énergies fossiles représentent 80 % de la consommation d'énergie mondiale et constituent des énergies vitales et primordiales. Leur épuisement posera donc des problèmes qu'il faut absolument anticiper.

Sous réserve des doutes que l'on peut entretenir sur la disponibilité de certaines des réserves pétrolières annoncées, le bilan des quantités d'énergies fossiles primaires disponibles pourrait être assez rassurant, puisque ces réserves atteindraient plus d'un siècle pour le pétrole et le gaz naturel et plus de deux siècles pour le charbon **[5]**. Cependant, il est à noter que si la disponibilité théorique de ces réserves dépasse le siècle au rythme actuel de consommation, l'échéance de leur raréfaction pourrait être beaucoup plus proche si la consommation mondiale continuait d'augmenter. Cette relative abondance ne doit pas faire oublier les très profondes inégalités dans la répartition de ces ressources. En effet, au milieu du siècle prochain, les derniers gisements importants de pétrole conventionnel seront concentrés au Moyen Orient, ceux du gaz en Russie et au Moyen Orient. On peut imaginer sans peine les tensions internationales que cela sera susceptible de provoquer.

ii. Qu'est-ce que l'effet de serre ?

Le globe terrestre restitue une partie de l'énergie qu'il reçoit du soleil, principalement sous forme de rayons infra-rouges. Comme les vitres d'une serre - d'où le nom donné à ce mécanisme - des gaz présents dans l'atmosphère tels que la vapeur d'eau ou le gaz carbonique (*cf. Fig. 2*) piègent une partie de ces rayons qui tendent à la réchauffer : ce sont les gaz à effets de serre (GES) **[6]**.

Fig. 2 : Les gaz à effet de serre

La proportion de GES due à l'activité humaine, dite d'origine anthropique, s'accroît depuis le début de l'ère industrielle (1750) **[7]**. L'augmentation de la teneur de ces gaz dans l'atmosphère terrestre entraîne une plus grande rétention du rayonnement réémis, provoquant une élévation de la température : c'est le phénomène d'accroissement de l'effet de serre.

➢ *Conclusions*

Un scénario « Business as usual » (« on ne change rien, on continue comme ça ») est dangereux pour les générations futures. Les émissions de CO_2 doubleraient d'ici 2050 et la planète connaîtrait une élévation de température supérieure à 2°C. Cela aurait des conséquences non-négligeables pour l'environnement, l'économie et les sociétés humaines **[5-8]**. A ce titre, le protocole de Kyoto traduit l'engagement des pays les plus « riches » (Japon, Europe,...) à diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Néanmoins, le développement de modes de production d'énergie ne produisant pas de gaz à effets de serre est tout de même nécessaire pour répondre à la croissance de la demande au plan mondial.

2. Le mix énergétique de demain ?

Pour anticiper l'inévitable décroissance de l'utilisation des combustibles fossiles, il s'agit de produire mieux en consommant moins d'énergie et aussi de produire autrement **[9]**.

i. Les sources d'énergie alternatives aux énergies fossiles

Face aux problèmes que pose l'utilisation des énergies fossiles, les énergies renouvelables et l'énergie nucléaire font l'objet de nombreuses études techniques visant à améliorer leurs performances.

- *Les énergies renouvelables*

Une énergie est dite « renouvelable » lorsqu'elle dérive d'un processus naturel régénéré continuellement. Les énergies renouvelables sont issues de phénomènes provoqués principalement par le Soleil (énergie solaire, éolienne, hydraulique mais aussi biomasse), la Lune (énergie marémotrice) et la Terre (géothermie). Elles présentent l'avantage d'être abondantes et présentes dans la plupart des zones habitées. De plus, elles sont potentiellement illimitées par rapport à nos besoins : le rayonnement solaire annuel représente 5000 fois la consommation mondiale d'énergie, l'énergie du vent 300 fois, les courants et marées 80 fois et l'énergie issue de la biomasse 15 fois **[5]**. Cependant, la rentabilité économique de plusieurs de ces modes de production d'électricité est encore incertaine (photovoltaïque, biomasse). Seules les énergies hydraulique et éolienne ont franchi aujourd'hui le cap de la production industrielle d'électricité. Enfin, l'offre d'énergie renouvelable est contrainte quantitativement, tant pour des raisons d'occupation des sols (éolien, photovoltaïque) que de technologie (productions intermittentes liées au vent et au soleil) et ne peut assurer à coup sûr une réponse adaptée à la demande d'électricité.

- *L'énergie nucléaire : fission et fusion*

La fission nucléaire est l'éclatement sous l'impact d'un neutron d'un noyau lourd (uranium 235 ou plutonium 239 par exemple) en deux noyaux plus légers. Elle dégage une quantité d'énergie considérable : 1 gramme d'uranium 235 libère autant d'énergie que la combustion de plusieurs tonnes de charbon **[10]**. Actuellement, les centrales électronucléaires fournissent 6 % de la production mondiale d'énergie **[11]**. Son principal atout est qu'elle ne produit pas, ou très peu, de GES. Ses partisans louent aussi son régime d'alimentation en continu et son prix de revient du kilowattheure (kWh) particulièrement faible et attractif par rapport aux autres énergies. La filière nucléaire constitue une technologie de production mature après plus de cinquante ans d'existence.

La fusion nucléaire intervient lorsque deux noyaux atomiques (par exemple le deutérium et le tritium) s'interpénètrent. Pour se faire, il faut franchir la répulsion due à leurs

charges électriques toutes deux positives (barrière coulombienne), ce qui nécessite une température très élevée. Avantage : elle libère une quantité d'énergie bien plus grande que la fission et ne produit pas de déchets radioactifs ayant une durée de vie de milliers d'années. De plus, le deutérium est quasiment inépuisable (il est présent dans l'eau) et le tritium est facile à produire. Le projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) actuellement en cours de développement exploitera les technologies de la fusion de l'atome (avec de l'eau de mer comme combustible !), mais son exploitation ne pourra vraisemblablement pas voir le jour avant 2050. La chambre de confinement magnétique appelée Tokamak ne produira que des déchets radioactifs à très courte vie et ne risquera pas de provoquer d'accidents de type fuite d'éléments radioactifs **[12-14]**.

- *Conclusion sur les sources d'énergies alternatives*

La raréfaction et l'augmentation du prix des énergies fossiles entraînent désormais l'intensification des recherches sur les sources d'énergie disponibles et viables pour l'environnement : valorisation des énergies fossiles, séquestration du CO_2 dans des réservoirs géologiques, réacteurs nucléaires de génération IV, amélioration des capacités de stockage des batteries, etc. Cependant, l'augmentation de la population et l'évolution technologique amplifient les besoins énergétiques. En considérant une diminution de la part des énergies fossiles dans la consommation mondiale d'énergie, le complément à l'offre existante ne pourra être fourni que par les énergies nucléaires et les énergies renouvelables. Cette vision du futur énergétique s'appuie donc sur la nécessité de progrès technologiques considérables : cette incertitude a alors ouvert une brèche pour le développement de nouveaux vecteurs énergétiques tel que l'hydrogène.

ii. La filière énergétique hydrogène / pile à combustible

Les multiples propriétés de l'hydrogène sont connues depuis des décennies. Il a été abondamment utilisé jusqu'à la fin de la dernière guerre mondiale. Il a été peu à peu remplacé par le gaz naturel moins cher et mieux adapté aux usages domestiques et industriels. L'image généralement négative de ce combustible (dangerosité, inflammabilité, bombe à hydrogène), les risques d'explosion en cours de manipulation et les accidents qui lui sont attribués (Zeppelin Hindenburg, navette Challenger) ont marqué la mémoire collective. Utilisé pour la propulsion des navettes spatiales, une exploitation plus large de l'hydrogène nécessitera une meilleure acceptabilité de l'opinion publique.

➢ *Le vecteur hydrogène*

Le dihydrogène possède la structure atomique la plus simple des éléments chimiques ; il est le plus léger des gaz et l'élément le plus abondant de l'univers. Il n'existe cependant pas à l'état naturel et est combiné à d'autres atomes. L'hydrogène, comme l'électricité, n'est pas une source d'énergie mais un vecteur énergétique produit à partir d'une source d'énergie primaire. Il permet simplement de transporter une certaine quantité d'énergie d'un lieu de production à un lieu d'utilisation **[15]**.

La *figure 3* montre la quantité d'énergie présente par tonne de combustible pour divers combustibles: l'hydrogène est le plus calorifique et surpasse largement tous les combustibles utilisés (en terme d'énergie massique) **[5, 15]**.

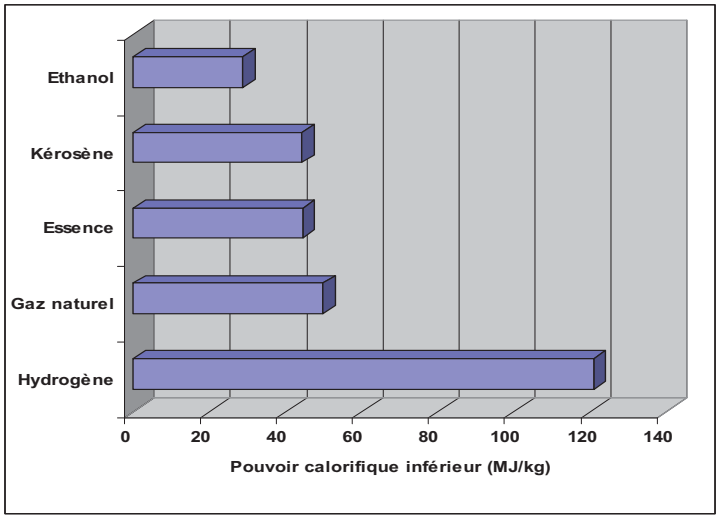


Fig. 3 : Energie dégagée par tonne de combustible [16]

On notera cependant que l'énergie nécessaire à la production de l'hydrogène n'est pas prise en compte ici. En effet, le dihydrogène n'est pas présent à l'état naturel : aujourd'hui, près de 90% de l'hydrogène consommé provient d'énergies non renouvelables, il n'est donc pas encore possible de parler d'énergie « propre ». On estime cependant qu'à compter de 2035-2040, le déploiement des réacteurs nucléaires de génération IV permettra de produire de l'hydrogène par électrolyse à haute température (≈ 1000°C), donc sans émission de gaz à effet de serre **[5, 17]**.

La distribution et le stockage de l'hydrogène demeurent encore des obstacles importants, notamment pour les applications dans le domaine du transport. Actuellement, seulement une centaine d'installations de distribution d'hydrogène existe dans le monde ; elles

sont essentiellement localisées en Europe du Nord, aux Etats-Unis, au Japon, en Islande (*cf. Fig. 4*) **[18-19]**. L'expansion de cette filière nécessite le développement de ces réseaux de distribution, mais elle est encore éloignée d'un stade de maturité industrielle.

Fig. 4 : Station-service à hydrogène ; Belgique [20]

En raison de sa densité énergétique volumique faible, l'hydrogène est conditionné dans des réservoirs soit de grandes tailles, soit sous haute pression. Deux voies sont aujourd'hui utilisées, le stockage sous forme comprimée ou sous forme liquéfiée. Le défi majeur consiste à fournir suffisamment de capacité de stockage pour les applications automotrices permettant une marge d'autonomie compatible avec un volume de stockage acceptable.

- *Le couple hydrogène/pile à combustible*

Actuellement, l'hydrogène est principalement utilisé dans les industries chimiques (préparation de l'ammoniac, du chlorure d'hydrogène ou encore du méthanol) et pétrochimiques pour le raffinage des hydrocarbures **[21-22]**. Il peut aussi être utilisé par combustion directe : les avancées technologiques ont en effet permis d'obtenir des moteurs à combustion interne à hydrogène ayant des rendements équivalents aux moteurs diesels (exemple de la BMW série 7 Hydrogen ou de la Mazda RX-8 hybride (essence et hydrogène), sans différence notable sur le volume et la puissance du moteur (260 ch) avec une autonomie de l'ordre de 700 kilomètres **[24-25]**. Cependant, comme toute combustion, celle de l'hydrogène entraîne le rejet d'oxydes d'azote (NOx) dans l'atmosphère.

Du point de vue environnemental, la pile à combustible est la façon optimale d'utiliser l'hydrogène : ce dispositif permet la combinaison électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air pour produire de l'électricité. Ce processus n'engendre pas de particules, de CO, de NOx ou encore de CO_2. De nombreux programmes de recherche (programme PACo,

PAN-H, Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform) sont consacrés à l'hydrogène et aux piles à combustible et différentes sociétés industrielles s'y intéressent activement (*cf. Annexe 1*). L'*annexe 2* illustre différentes utilisations associées au couple hydrogène / pile à combustible. Le développement de l'hydrogène est donc fortement lié à celui de la pile à combustible.

II. La pile à combustible

Le principe de pile à combustible a été proposé pour la première fois en 1839 par Sir William Grove qui dans son article publié à Philosophical Magazine **[26]** montrait une cellule hydrogène-oxygène composée d'électrodes de platine poreux et d'acide sulfurique comme électrolyte. La fin du XIX^{ème} siècle sera marquée par la mise en évidence de la conduction ionique dans les solides (*Warburg*, *Haber*) et les travaux de *Nernst* qui démontre que la force électromotrice d'un système électrochimique dépend de la concentration des espèces. *Joffe* introduit en 1923 la notion de défauts ponctuels, lacunes et interstitiels dans les cristaux ioniques **[27]**. A partir de 1937, *Baur et Preiss* entreprennent des recherches sur les piles à combustible hautes températures mettant en œuvre un électrolyte solide sur la base des travaux de Nernst. Puis, en 1953, *F.T. Bacon* réalise un prototype de pile à combustible à électrolyte liquide alcalin (Alkaline Fuel Cell, AFC) qui servira de modèle pour les piles à combustible utilisées dans les missions spatiales Apollo **[28]**. H.K. Ihrig réalise quelques années plus tard le premier véhicule (tracteur) mettant en œuvre une pile à combustible. Les recherches sur les piles à combustible connaissent une certaine effervescence dans les années 60 avec les missions spatiales Gemini et Apollo, qui retombera progressivement du fait de la compétition avec d'autres moyens moins onéreux de conversion énergétique.

Depuis une quinzaine d'années, la recherche de nouveaux modes de production d'énergie a induit le développement de nombreux programmes de recherche sur l'hydrogène et les piles à combustible (*cf. Annexes 1 et 2*).

1. Configuration d'une pile à combustible

Une pile à combustible permet de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique par combinaison électrochimique du combustible avec un oxydant. Les piles sont

composées d'empilement de cellules élémentaires appelé "stack" : la puissance d'une pile dépend donc du nombre de cellules élémentaires. Chaque cellule élémentaire comporte une cathode alimentée en comburant (oxygène, air) et une anode alimentée en combustible (hydrogène, méthane), et d'un électrolyte qui peut être solide, liquide ou membranaire. Le tout est relié par l'intermédiaire d'interconnecteurs ou plaques bipolaires permettant à la fois le transport du courant électrique, d'amener et de distribuer les gaz (*cf. Fig. 5*).

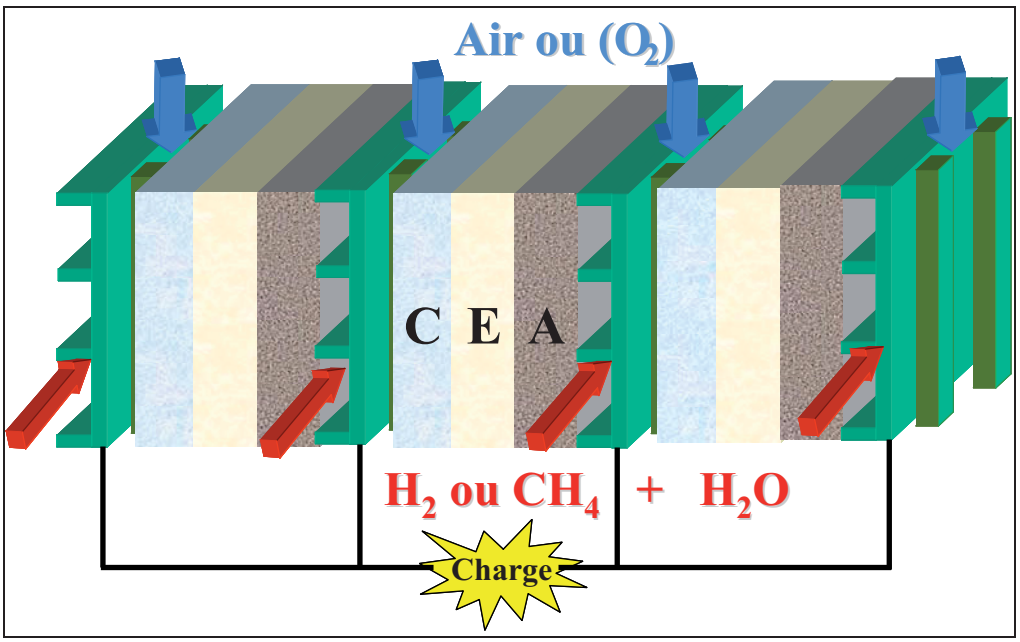


Fig. 5 : Représentation d'un stack

La pile à combustible est le siège de deux ½ réactions d'oxydo-réduction (variant selon le type de pile) dont la réaction bilan est la suivante :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O(l) \qquad \text{Réaction (1)}$$

Le rendement thermodynamique d'une pile à combustible (PAC) (ou facteur de conversion) est défini par le rapport entre la quantité d'énergie récupérable sous forme de travail électrique (ΔG) et la quantité totale d'énergie théoriquement disponible par le système (soit ΔH) : Rendement d'une PAC = $\mathbf{1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}}$ où TΔS représente la chaleur isotherme réversible échangée avec le milieu extérieur et ΔS la variation isotherme d'entropie.

La génération d'électricité se faisant sans combustion thermique, le rendement maximal d'une pile à combustible n'est pas limité par la loi de Carnot contrairement aux machines thermiques (Rendement de Carnot = $\frac{T - T_0}{T}$).

Néanmoins, le rendement de la réaction (1) n'est pas de 100% car une partie de l'enthalpie libre de la réaction est libérée sous forme de chaleur. Pour les piles fonctionnant à températures intermédiaires et hautes (PCFC et SOFC), une partie de cette chaleur peut être récupérée (cogénération électricité + chaleur). Le rendement de conversion en énergie électrique seule varie selon le type de pile de 50 à 80% avec la cogénération.

La force électromotrice de la cellule E est donnée par la relation de Nernst **[29]** :

$$E = \frac{1}{4F}\left[\mu_{O_2}(a) - \mu_{O_2}(c)\right] = \frac{RT}{4F}\ln\frac{P_c}{P_a}$$

μ_{O_2} (a) : potentiel chimique de l'oxygène à l'anode

μ_{O_2} (c) : potentiel chimique de l'oxygène à la cathode

P_c : pression partielle d'oxygène dans le compartiment cathodique

P_a : pression partielle d'oxygène dans le compartiment anodique

La force électromotrice de la pile (E) est directement liée au rapport des pressions partielles d'oxygène entre les compartiments anodiques et cathodiques (pile de concentration). Lorsque la pile est en fonctionnement, cette différence de pression partielle d'oxygène est à l'origine du courant électrique. C'est l'alimentation continue en gaz des deux compartiments qui maintient cette différence de pression partielle, et donc le courant électrique.

En condition de fonctionnement, la force électromotrice aux bornes de la pile est donnée par la relation : $E = E_{I=0} - RI + \eta_c(I) - \eta_a(I)$

R : résistance interne de la pile avec $R = R_{électrolyte} + R_{cathode} + R_{anode} + R_{interconnecteur}$

I : Intensité du courant ; η_c et η_a : surtensions cathodique et anodique

Si aucun courant ne circule à travers la pile : $\eta_c = \eta_a = 0$. La force électromotrice de la pile devient alors : $E = E_{I=0}$. Ce potentiel est appelé OCV (Open Circuit Voltage).

La courbe intensité-potentiel (I-E) permet de caractériser l'évolution de la tension de la cellule en fonction du régime de courant demandé (*cf. Fig. 6*). Dès qu'un courant non nul est débité par la pile, une chute de potentiel est observée. Cette perte de tension est due aux phénomènes de polarisation au niveau des électrodes ainsi qu'à la chute ohmique à travers l'électrolyte. Selon la valeur de l'intensité, il est possible de distinguer trois domaines.

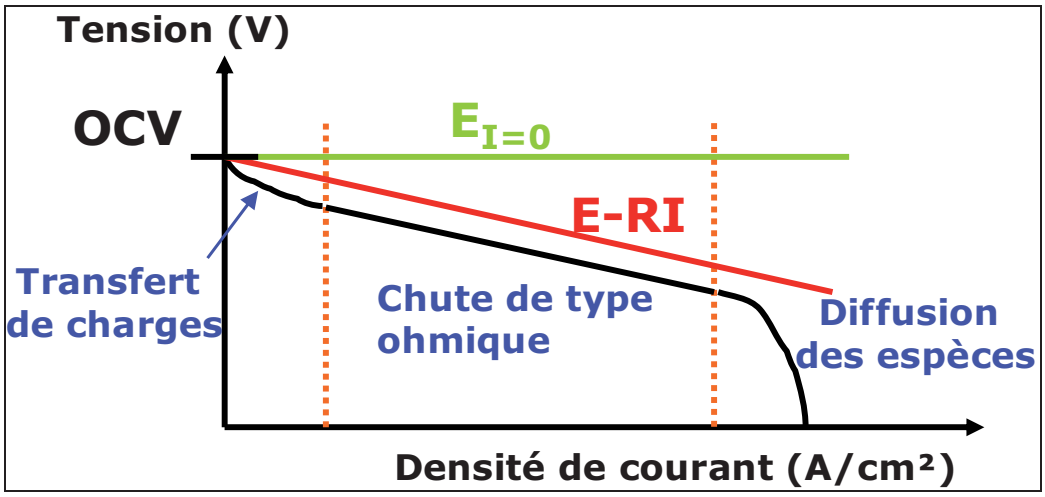


Fig. 6 : Caractéristique E=f(I) d'une pile à combustible

Le premier domaine se situe aux faibles densités de courant ; la cinétique est contrôlée par les transferts de charges aux électrodes, générant des surtensions.

Les densités de courant moyennes sont caractérisées par un régime linéaire, gouverné par la chute ohmique des différentes résistances du circuit (principalement la résistance de l'électrolyte RI).

Enfin, pour de fortes densités de courant, la cinétique des réactions est contrôlée par le transport de matière par diffusion provoquant à nouveau des surtensions aux électrodes.

L'enthalpie libre de la réaction 1 est de -198 kJ/mole de H_2 à 623°C. La tension maximale $E^0_{max} = \frac{-\Delta G^0}{n \times F}$ est alors égale à $E^0_{max} = \frac{198 \times 10^3}{2 \times 96500} = 1{,}02V$ à 623°C **[30]**.

2. Les différents types de pile

Il existe plusieurs types de piles à combustible pouvant être distinguées par la nature chimique de l'électrolyte, le type d'ions qui participent au transfert d'électricité dans la

pile, la température de fonctionnement, et leurs domaines d'application. Le *tableau 1* résume les caractéristiques de chaque type de pile à combustible.

Type de pile	**Température de travail**	**Electrolyte / Espèce en mouvement**	**Combustible**	**Applications**
Alkaline Fuel Cell **AFC**	≈ 80°C	KOH OH^-	H_2	Spatial, transport
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell **PEMFC**	≈ 50 – 80°C	Nafion H^+	H_2 pur	Portable, Transport, Stationnaire
Direct Methanol / Ethanol Fuel Cell **DMFC / DEFC**	≈ 40 - 60 °C	Nafion H^+	Méthanol / Ethanol	Portable
Phosphoric Acid Fuel Cell **PAFC**	≈ 200 – 220°C	H_3PO_4 H^+	H_2	Stationnaire
Protonic Ceramic Fuel Cell **PCFC**	***400 – 600°C***	***Céramique oxyde solide*** ***H^+***	***H_2***	***A développer***
Molten Carbonate Fuel Cell **MCFC**	600 – 700°C	Sels Fondus CO_3^{2-}	H_2	Stationnaire
Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell **IT - SOFC**	600 – 800°C	Céramique oxyde solide O^{2-}	H_2, CH_4	Stationnaire, APU* et CHP**
Solid Oxide Fuel Cell **SOFC**	800 – 1000°C	Céramique oxyde solide O^{2-}	H_2, CH_4	Stationnaire, APU* et CHP**

APU* : Auxiliary Power Unit ; CHP** : Combined Heat and Power

Tableau 1 : Caractéristiques des divers types de piles à combustible [28, 31]

Actuellement, les recherches sont essentiellement orientées sur les piles "basse température" PEMFC et les piles "haute température" SOFC. La température de fonctionnement de ces systèmes est un paramètre crucial. Si la pile fonctionne à température

élevée, la conductivité ionique des matériaux augmente et les phénomènes pénalisants de surtensions sont minimisés. Cependant, le vieillissement des matériaux est accéléré, le cyclage thermique est alors pénalisant et la durée de vie de la pile est réduite. Ces contraintes entraînent l'utilisation de matériaux céramiques coûteux. Si la pile fonctionne à basse température, l'utilisation d'un système de chauffage de la pile n'est pas nécessaire. Cependant, le combustible hydrogène doit être extrêmement pur (teneur en CO < 10 ppm) pour éviter l'empoisonnement des électrodes (par formation de carbone) qui sont des matériaux coûteux (platine par exemple) et conserver une bonne conductivité électronique (≈100 S/cm) à basse température. De plus, la gestion de l'eau est un problème délicat : il faut contrôler la quantité d'eau à l'intérieur de la pile pour ne pas assécher ni noyer la membrane. Enfin, la cogénération (production d'électricité et chaleur) est limitée aux basses températures.

Pour les SOFC, des études sont menées pour abaisser la température de fonctionnement en deçà de 700°C (SOFC de deuxième génération : nouveaux matériaux, électrolytes en couche mince) (*cf. Fig. 7*). Cependant, un abaissement de la température entraîne une diminution des vitesses des réactions électrochimiques, entraînant une diminution des performances.

Pour les PEMFC, de nouvelles membranes sont expérimentées pour travailler jusqu'à des températures voisines de 180°C permettant un gain de performance (accroissement de la cinétique des réactions d'électrodes, meilleure tolérance au CO) et une meilleure utilisation de la chaleur dégagée. Cependant, cette voie de recherche est difficile en raison de la tenue limitée des polymères en température.

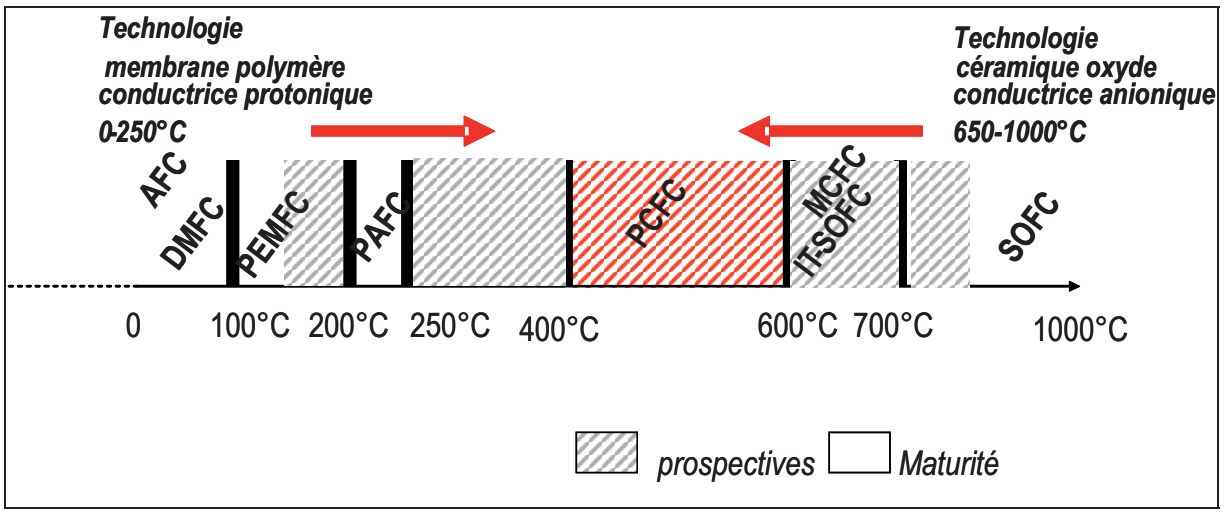


Fig. 7 : Panorama des recherches sur les types de Pile à Combustible selon les gammes de température

Un consensus est ainsi apparu pour le développement de nouveaux systèmes capables de fonctionner à des températures intermédiaires de l'ordre de 400-600 °C : la technologie PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell). Ces températures rendent possible la cogénération (contrairement aux PEMFC) et permettent alors d'espérer un vieillissement moins rapide des matériaux (contrairement aux SOFC) : des matériaux d'interconnexion standards (alliages, ..) et moins coûteux peuvent être utilisés. A ce niveau de température, la cogénération de chaleur produite devient intéressante pour des applications stationnaires (en particulier résidentiel) et une grande pureté de l'hydrogène n'est plus nécessaire. Il est à noter que les piles à combustible SOFC de troisième génération (combinaison de matériaux céramiques et d'aciers inoxydables notamment développées par *Ceres Power*) sont de sérieuses concurrentes dans la gamme de température (500 – 600°C) **[32]**.

Les piles à combustibles PCFC utilisent une technologie intermédiaire entre les PEMFC et les SOFC. En effet, la PCFC se caractérise par une membrane conductrice de protons (comme les PEMFC) en matériau céramique (comme les SOFC). Le fonctionnement d'une PCFC sera similaire à celui d'une PEMFC (l'espèce qui traverse la membrane est le proton, *i.e.* différent de celui d'une SOFC), mais la mise en forme des matériaux est proche de celle d'une SOFC (matériaux céramiques travaillant à T° > 400°C, *i.e.* différent de celui d'une PEMFC).

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail. Concernant une technologie relativement jeune, la majorité des travaux concernant les PCFC portent sur des électrolytes conducteurs protoniques ou des tests en cellule complète. Très peu de publications concernent l'étude des compartiments anodiques et cathodiques. Cependant, au même titre que pour les piles SOFC, la surtension cathodique reste un problème très important. Fort de son expérience sur les électrodes de SOFC, le groupe Piles à Combustible de l'Institut de Chimie et de Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) a décidé de se focaliser sur les nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible PCFC, initiant ce travail de thèse sur la « synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC ». Cette étude, cofinancée par l'Agence pour la Défense de l'Environnement et pour la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et par l'Institut Européen de Recherche sur l'Energie (EDF – EIfER) fait aussi partie du projet TECTONIC (TEChnologie pile à combustible à base de matériaux conducteurs proTONIques Céramiques dans la gamme de température 400 – 600°C). Ce projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustible (PAN-H), a débuté le 01/12/2005 et est coordonné par M. Marrony (EDF – EIfER).

Références bibliographiques

[1] http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2005/oil_gas.pdf

[2] http://www.ifp.fr ; http://www.peakoil.net

[3] http://www.academie-sciences.fr/publications/rapports/pdf/rapport_energie_07_07.pdf

[4] http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/keyworld2004.pdf

[5] http://www.senat.fr/rap/r05-426/r05-426.html

[6] http://www.arevaresources.ca/nuclear_energy/datafr/generalite/indexeffet.htm

[7] http://www.ademe.fr

[8] http://www.bourgogne.drire.gouv.fr/publications/Journal/DRIRE9internet.pdf

[9] http://www.reseaupaco.org/fichiers_pdf_et_word/1999-2002/schwart.pdf

[10] http://www.edf.com/html/panorama

[11] http://www2.cnrs.fr/presse/journal/2806.htm

[12] http://www.iter.org

[13] http://www-fusion-magnetique.cea.fr

[14] http://www.industrie.gouv.fr/energie/nucleair/iter-sommaire.htm

[15] http://www.cea.fr/jeunes/themes/les_nouvelles_energies/l_hydrogene

[16] J.-C. Guibert, Carburants et moteurs, Publication de l'Institut Français du Pétrole, ISBN 2.7108.0706.8

[17] http://www.industrie.gouv.fr/energie/nucleair/epr_2_10.htm

[18] http://www.cea.fr/jeunes/themes/les_nouvelles_energies/l_hydrogene/distribution_et_stockage_de_l_hydrogene

[19] http://www.axane.fr

[20] http://www.be.total.com/content/communique_total_belgium_hydrogene_030608_fr.pdf

[21] http://www.ifp.fr/espace-decouverte-mieux-comprendre-les-enjeux-energetiques/les-cles-pour-comprendre/les-sources-d-energie/l-hydrogene

[22] http://www.francetech.org/energie/prospect/pdf/h2-freund.pdf

[23] http://www.total.com/static/fr/medias/topic1492/Hydrogene_2007.pdf

[24] http://www.bmwusa.com/Standard/Content/Uniquely/FutureTechnologies/Hydrogen.aspx

[25] http://automobiles.honda.com/fcx-clarity

[26] W.R. Grove, Philos S3 (14) 86 (1839) 127

[27] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, *Electrochimie des solides* (1994), ISBN 2.7061.0585.1

[28] M. Boudellal, ADEME, *La Pile à Combustible*, (2007) ISBN 978-2-10-050112-0

[29] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Piles à combustible, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique, D3 340-1

[30] M. Prigent, *Les piles à combustible* (1997), ISBN 2.7108.0792.0

[31] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), EG&G Technical Services, Inc. (2004)

[32] P. Bance, N.P. Brandon, B. Girvan, P. Holbeche, S. O'Dea, B.C.H. Steele, Journal of Power Sources 131 (2004) 86-90

Chapitre II : Pile à combustible PCFC

Les différents types de piles à combustible ont été présentés dans le *Chapitre I*. Ces piles peuvent entre autre être classées selon la température de fonctionnement ou la nature chimique de l'électrolyte. Parmi les systèmes à membrane céramique, deux technologies existent : la pile SOFC possède une membrane anionique alors que dans le cas de la PCFC, l'électrolyte est un conducteur protonique. Le principe de fonctionnement de ces deux systèmes est donc différent.

I. Principe d'une PCFC

Une cellule élémentaire PCFC est constituée d'un électrolyte séparant une anode et une cathode. Les compartiments anodiques et cathodiques sont alimentés respectivement en combustible (hydrogène) et en comburant (oxygène) (*cf. Fig. 1*). Le combustible peut être humidifié afin de tamponner le milieu, ce qui permet d'augmenter la pression partielle d'oxygène et de rendre les conditions moins réductrices pour le matériau d'électrolyte.

L'hydrogène gazeux est oxydé à l'anode, libérant des protons et des électrons. Les électrons rejoignent la cathode via un circuit extérieur, générant un courant électrique. Les protons traversent l'électrolyte jusqu'à la cathode. La réunion des électrons, des protons et de l'oxygène (provenant du gaz du compartiment cathodique) entraîne la formation d'eau à la cathode. La conduction par protons implique donc que l'eau est formée à la cathode alors que pour une pile SOFC, la vapeur d'eau est produite à l'anode.

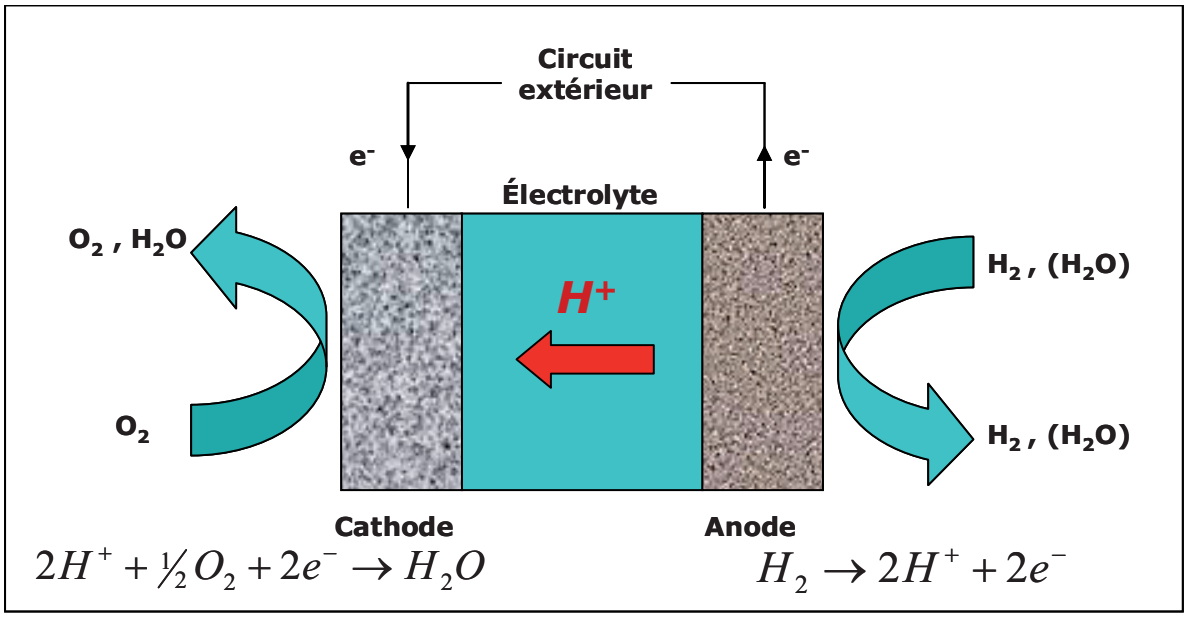


Fig. 1 : Pile à combustible PCFC

Le développement de ce type de pile repose sur l'utilisation de céramiques ayant des propriétés particulières sous air humidifié dans la gamme de température 400-600°C. Un cahier des charges a été établi dans le cadre de cette étude; il est résumé dans le *tableau 1*. Il suppose un fonctionnement de la pile autour de 500 mA/cm², à 0.7 V et peut se décliner comme suit (*cf. Tableau 1*).

Une bonne stabilité sous atmosphère humidifiée des matériaux de cœur de piles est requise : une hydrolyse peut en effet conduire à la formation de phases indésirables et de ce fait à la dégradation de la cellule.

Une conductivité protonique élevée ($\sigma_{H^+} \approx 10^{-2}$ S.cm^{-1}) est nécessaire pour le matériau d'électrolyte, mais pas indispensable pour les matériaux d'électrodes. Les différents types de conducteurs utilisés dans les matériaux d'électrodes seront cités et analysés dans la partie bibliographique de ce chapitre.

L'un des rôles des électrodes est de permettre le déplacement des électrons : une conductivité électrique totale élevée ($\sigma_{e^-} \approx 100$ S.cm^{-1}) dans ces matériaux est donc requise.

La résistance spécifique de surface ASR (Area Specific Resistance) caractérise la résistance de polarisation d'une électrode, résistance normalisée par rapport à la surface de l'électrode. Elle permet d'évaluer les performances électrochimiques des électrodes : plus l'ASR d'un matériau est faible, plus les surtensions aux électrodes sont faibles, et plus la cinétique des diverses réactions électrochimiques est rapide. Une résistance surfacique

largement inférieure à 1 Ω.cm² est visée. De plus, ces matériaux doivent présenter une bonne activité catalytique pour les réactions d'électrode suivantes : oxydation de l'hydrogène à l'anode et réduction de l'oxygène à la cathode *(cf. Fig. 1)*.

Sous air humidifié Entre 400 et 600°C	**Anode**	**Electrolyte**	**Cathode**
Stabilité chimique	Oui	Oui	Oui
Conductivité protonique σ_p	Préférable mais pas indispensable	$\geq 10^{-2}$ S.cm^{-1}	Préférable mais pas indispensable
Conductivité électronique σ_e	$\approx$ 100 S.cm^{-1}	$\approx$ Ø	$\approx$ 100 S.cm^{-1}
Résistance Spécifique de Surface (ASR)	< 0,15 Ω.cm²	< 0.15 Ω.cm²	< 0,3 Ω.cm²
Activité catalytique	Oui	Ø	Oui

Tableau 1 : Cahier des charges estimé pour une application de la pile PCFC

Enfin, les matériaux de cœur de pile doivent avoir un coefficient d'expansion thermique compatible entre eux afin d'éviter les contraintes mécaniques pouvant être générées lors de la mise en forme des cellules.

II. Conduction Protonique

La présence de défauts protoniques dans un oxyde a été observée pour la première fois dans les années 50 (dans ZnO) **[1]**. Très peu d'études furent menées sur la conduction protonique dans les années 60 et 70. Au début des années 80, *Iwahara & al.* ont présenté des perovskites conductrices protoniques à haute température ($SrCeO_3$ dopé à l'indium notamment), ouvrant la voie ainsi à de nombreuses applications telles que les piles à combustible **[2-5]**, les électrolyseurs, les capteurs à hydrogène **[6, 7]**, les pompes à hydrogène **[8]**, etc….

1. Mécanisme de conduction protonique

De nombreuses recherches ont été menées sur les mécanismes de conduction protonique, sur la position du proton, etc. Du fait du faible rayon ionique du proton, les ions H^+ ne peuvent être isolés dans le solide aux conditions d'équilibre **[9, 10]**. En raison de leur fort pouvoir polarisant, ils créent des liaisons covalentes avec un ou deux ions de leur environnement, par exemple, des liaisons hydrogène. Trois mécanismes pertinents de conduction ont été proposés **[9]**. Le premier considère que le proton est lié à un ion mobile, par exemple un ion oxygène, pour former un groupe hydroxyle OH^- mobile. Le second suppose que l'ion H^+ est attaché à une molécule mobile, par exemple l'eau ou l'ammoniac, pour former un ion hydronium H_3O^+ ou un ion ammonium NH_4^+. Dans ces deux cas, le proton se déplace alors à travers le réseau « sur un véhicule » : ces deux mécanismes sont généralement observés en solution aqueuse ou dans d'autres liquides et sels. Le troisième mécanisme considère que le site accepteur du proton est un ion immobile du réseau. Dans ce cas, la conduction ne peut se faire que par le saut du proton lui-même du site accepteur vers un site adjacent. Ce mécanisme, appelé mécanisme de Grotthuss (ou du proton libre) **[11-14]**, est le plus probable pour la conduction protonique dans les oxydes à haute température ($T > 300°C$).

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour observer le déplacement du proton dans les oxydes (diffraction de neutrons **[15]**, échange isotopique et SIMS **[16**, **17]**, dilatométrie **[18]**, spectroscopie vibrationnelle **[19]**, spectroscopie infrarouge **[20]**, pile de concentration [**21]**, pouvoir thermoélectrique **[22]**, effets de l'isotope sur la conductivité **[23]**, étude de thermogravimétrie et de conductivité **[24, 25]**, QNS **[26, 27]**, etc.). Ces travaux s'accordent à dire que l'espèce conductrice est l'ion H^+. Ce dernier est alors toujours rattaché au nuage électronique d'un oxygène du réseau, formant des ions hydroxyles OH^- [**16**, **17**, **21**, **28-33**]. Le proton évoluerait alors d'ions oxygène en ions oxygène. Cette théorie est appuyée par des simulations de dynamique quantique moléculaire **[26, 34-36**]. Quelques auteurs persistent (à tort) à considérer les ions hydroxyles OH^- comme étant l'espèce conductrice **[37-39]**.

2. Mécanisme de Grotthus

Le proton se déplace d'ion oxygène en ion oxygène par formation d'un ion hydroxyle (*cf. Fig. 2, Etape 1*) **[40]**. Il s'ensuit un simple saut de proton sur un site oxygène adjacent accepteur. Ce saut s'effectue en deux temps :

- une diffusion rotationnelle du proton : étape rapide car la barrière d'activation est faible (Ea < 0,1 eV) **[26, 34, 35, 41-46]**. Les vibrations O-H facilitent la réorientation des ions hydroxyles sur ce site (*cf. Fig. 2, Etape 2*) en vue du saut suivant.

- le saut du proton vers le plus proche voisin du site accepteur (*cf. Fig. 2, étape 3*) **[9, 40, 47]** : ce processus est considéré comme l'étape limitante de la conduction protonique **[9, 13, 20, 34, 43, 48-52]**.

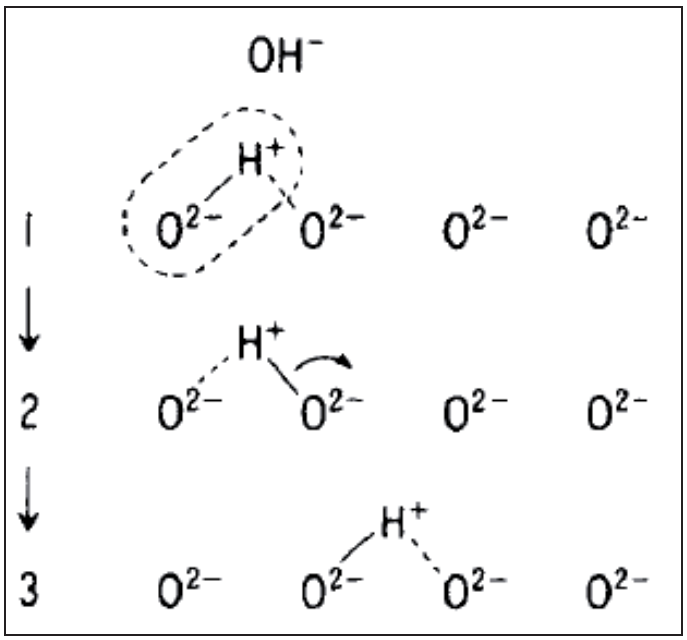


Fig. 2 : Illustration de la migration du proton dans un oxyde type perovskite [40]

3. Insertion du proton dans une matrice oxyde

Les espèces protoniques peuvent être formées par absorption dissociative de la vapeur d'eau; ceci requiert la présence de lacunes d'oxygène (*cf. réaction (1)*). L'eau s'insère dans un site vacant du réseau cristallin, conduisant avec un oxygène du réseau à la formation de deux entités hydroxyles capables de libérer deux protons pouvant sauter d'un atome d'oxygène à un autre.

La réaction d'échange de surface s'écrit :

$$H_2O(g) + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^X \leftrightarrow 2OH_O^{\bullet} \qquad (1) \text{ exothermique}$$

C'est la concentration et la mobilité de ces protons qui détermine la conductivité protonique de la céramique **[14, 32, 53]**.

La structure de la matrice est un élément essentiel dans ce mécanisme. En effet, la possibilité de présenter des lacunes d'oxygène dans le réseau permet l'insertion d'hydroxyle et donc de protons. Dans le cas d'une perovskite classique $AMO_{3-\delta}$, l'insertion de l'eau dans le réseau se fait suivant la *réaction (2)*.

$$AMO_{3-\delta} + xH_2O \rightarrow AMO_{3-\delta-x}.(OH)_{2x} \qquad (2)$$

Les lacunes d'oxygène peuvent être formées intrinsèquement en faisant varier le taux des principaux constituants d'un matériau ou extrinsèquement pour compenser la présence d'un élément dopant (cation de plus faible valence).

De façon générale, tous les oxydes sous-stœchiométriques en oxygène sont donc susceptibles d'être conducteurs protoniques à température intermédiaire sous atmosphère humidifiée. Selon le matériau étudié, les lacunes d'oxygène peuvent être ordonnées ou non. En fonction de la structure de la matrice accepteuse, les protons peuvent ainsi s'insérer de manière ordonnée ou désordonnée. Lorsque les protons sont insérés dans la structure, ces oxydes peuvent présenter une conduction ionique (O^{2-}), une conduction protonique (H^+) voire une conductivité mixte ionique et protonique (O^{2-} / H^+). La conductivité anionique est généralement dominante à hautes températures (T > 700°C) tandis que c'est la conductivité protonique qui domine aux températures intermédiaires (400 < T < 700°C). L'énergie d'activation de cette dernière est plus faible du fait de la taille des ions H^+ par rapport à celle des ions O^{2-}. Par ailleurs, la concentration en protons est fonction de la température et diminue au-dessus d'une certaine valeur (environ 700°C) en raison de la déshydratation des matériaux **[54]**.

III. Matériaux de PCFC

Dans ce paragraphe seront recensés les principaux matériaux répertoriés dans la littérature, constituant les éléments de cœur de pile d'une PCFC. Les matériaux sont classés selon leur nature (électrolyte, anode ou cathode), leur structure (perovskite, phases de Ruddlesden-Popper, etc.) et leurs propriétés de conduction (électronique, ionique ou protonique).

1. Matériaux d'électrolyte

De nombreux matériaux ont été envisagés dans le domaine des électrolytes conducteurs protoniques : ce paragraphe se limitera aux principaux axes de recherche.

i. Oxydes céramiques à structure pervoskite $AMO_{3-\delta}$

Les composés de type AMO_3 (A = Ba, Sr ; M = Ce, Zr) sont les matériaux les plus étudiés à l'heure actuelle dans le domaine des électrolytes de PCFC **[55-79]**. En général, les cérates sont de meilleurs conducteurs protoniques ($\sigma = 10^{-3}$ à 10^{-2} $S.cm^{-1}$ à 600°C) et ont une résistance mécanique supérieure aux zirconates qui eux présentent une stabilité chimique plus grande et sont notamment moins sensibles à la carbonatation.

La substitution du cation métallique M par un cation trivalent (Y, Gd, In, Sc, etc.) dans ces composés permet d'exalter les propriétés de diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin du matériau **[12, 80, 81-84]**. Ainsi, le composé $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCY10) présente l'une des plus fortes conductivités protoniques connues à 700°C parmi les oxydes de structure perovskite (*cf. Fig. 3*) **[85, 86]**. C'est pour cette raison qu'il a été sélectionné comme électrolyte de référence dans le cadre du projet TECTONIC (ANR PAN-H) ainsi que dans ce travail.

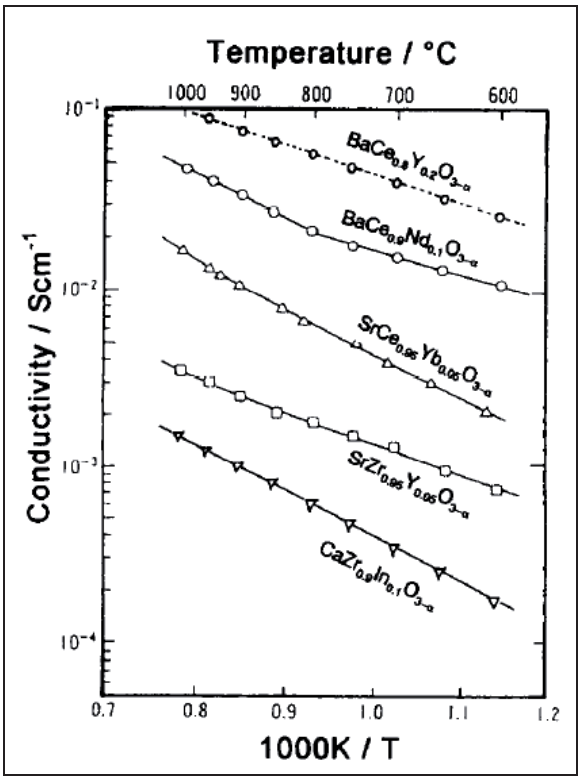


Fig. 3 : Conductivité protonique de quelques perovskites sous hydrogène [40]

D'autres perovskites de formulation $AMO_{3-\delta}$ (A = La, Ba ; M = Pr, Sc, Er, etc.) ont été étudiées : une conductivité de 0,1 $S.cm^{-1}$ à 500°C a été mesurée pour $BaPrO_3$ substitué au Gd. Cependant, ce composé est instable sous hydrogène **[87]**. Par ailleurs, les systèmes de type $(La_{1-x}Sr_x)MO_{3-\delta}$ (M = Sc, In, Lu, Er, Y) **[88-95]** présentent une conduction protonique inférieure à 10^{-3} $S.cm^{-1}$ à 600°C sous hydrogène humidifié, insuffisante par apport aux exigences du cahier des charges.

Des perovskites de formulation plus complexe, de type $A_2B'B''O_6$ et $A_3B'B''O_9$ ont aussi été envisagées. Dans ces structures, les lacunes d'oxygène sont créées en modifiant le rapport B'/B'' **[96]**. Le composé le plus étudié de cette famille est $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$ (BCN18) **[18, 97-99]**. Néanmoins, avec une conductivité de 10^{-3} $S.cm^{-1}$ à 600°C sous air humide, il ne semble pas être le meilleur candidat en tant qu'électrolyte conducteur protonique à haute température **[100, 101]**.

ii. Autres oxydes céramiques

Outre les perovskites, la conductivité d'oxydes de structure pyrochlore ou de bronzes de tungstène a également été examinée. De même, les orthophosphates et les structures type K_2NiF_4 connaissent un vif engouement dans le domaine des céramiques techniques et un nombre de groupes scientifiques se sont intéressés à l'optimisation de leurs propriétés de conductivité protonique **[102-105]**.

- *Phases de Ruddlesden Popper*

Shimura et al. se sont intéressés aux solutions solides à base de Sr_2TiO_4 **[106]**. Des conductivités de l'ordre de 10^{-3} S.cm^{-1} à 600°C sous air ont été obtenues sur le composé substitué $Sr_2Ti_{0,93}In_{0,07}O_{4-\delta}$. *Lee et al.* et *Li et al.* ont étudié d'autres composés ($La_{1-x}Ba_{1+x}GaO_{4-\delta}$) qui semblent présenter une conduction protonique en présence d'eau (3.10^{-4} S.cm^{-1} à 630°C sous H_2/Ar (5%/95%) / H_2O)) **[102-105]**.

- *Ortho-phosphates, ortho-niobates et ortho-tantalates*

Ces matériaux formulés ABO_4 (avec A = Y, La, Pr, Nd, Sm et B = Nb, Ta) connaissent actuellement un certain engouement dans le domaine des électrolytes de PCFC bien que leur conductivité protonique ne dépasse pas 10^{-3} S.cm^{-1} à 600°C en conditions humides. Leur intérêt réside dans leur grande stabilité thermique et chimique **[14, 107-113]**.

- *Les oxydes de structure Pyrochlores*

Les structures pyrochlores des systèmes $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Er) ont également été envisagées : la conductivité protonique des matériaux $Ln_2Zr_{1,8}Y_{0,2}O_{7-\delta}$ atteindrait 10^{-3} S.cm^{-1} à 800°C **[114]**.

- *Autres matériaux*

Yamashita et al. ont envisagé d'autres matériaux tels que les oxyhydroxyapatites de type $[Ca_{10-x}Y_x](PO_4)_6[(OH)_{2-x-2y}O_{x+y}\square_y]$. Ces composés sont cependant instables chimiquement aux températures requises (400-600°C) **[115]**. D'autres structures ont aussi été étudiées mais sans réel succès : $(Pb_3(PO_4)_2$ **[116]** ou encore la famille des hydrogénophosphates de tantale de type $H_{1-x}Ta_{1-x}Mo_x(PO_4)_2$*$nH_2O$ **[117]**.

Shimura et al. ont montré l'existence d'une conductivité protonique dans le borate de lanthane $LaBO_3$ et dans le bronze de tungstène $La_{5,8}WO_{11,7}$. Les valeurs de conductivités de ces matériaux sont néanmoins bien en deçà des valeurs mesurées sur le cérate de baryum, respectivement 2.10^{-6} S.cm^{-1} et 2.10^{-3} S.cm^{-1} à 600°C sous air humide **[118]**.

iii. Sels oxyacides

L'utilisation de composites (sel - oxyde) a été proposée par *Zhu et al*. La composante « sel » favoriserait le transport des espèces ioniques mobiles à l'intérieur d'un réseau rigide fourni par l'oxyde ; ce dernier permet ainsi au système de rester à l'état solide. Ces systèmes sont moins corrosifs comparativement à une phase de sel fondu pure (Piles à Carbonates fondus MCFC). Les premiers matériaux composites réalisés étaient constitués d'alumine mélangée à des sulfates, des phosphates et/ou des nitrates **[119-125]**. Le système Li_2SO_4-Al_2O_3 est le plus fréquemment rapporté dans la littérature **[119, 120, 126, 127]** et révèle une conductivité de 0,1 S.cm^{-1} à 600°C. Malheureusement, aucun de ces résultats n'a été à ce jour confirmé.

2. Matériaux d'anode

Le matériau d'anode d'une pile PCFC doit avoir une conductivité électronique élevée ($\sigma_{e^-} \approx 100$ S.cm^{-1}) et une bonne activité catalytique pour la *réaction d'électrode (3)*.

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (3)$$

Trois catégories de matériaux sont recensés en tant qu'anode de PCFC : les métaux et les alliages, les composites céramique / métal et les conducteurs mixtes à base d'oxydes **[106, 128]**. Cependant, à l'heure actuelle, la littérature ne référence que peu d'études électrochimiques d'anode de PCFC.

i. Métaux et alliages

Des métaux précieux tels que le platine ou le palladium ont été initialement utilisés **[5, 82, 129]**. Pour pallier à leur prix élevé, ils ont été remplacés par des métaux de transition tels

que le nickel ou le cobalt, ce dernier restant tout de même onéreux. Ces métaux sont parfois associés à un autre métal pour empêcher la croissance ou l'agglomération des grains lors du frittage, pouvant entraîner une diminution de la surface spécifique et de l'activité catalytique de l'électrode **[106, 128, 130]**. Certains auteurs proposent d'utiliser des alliages tels que Ni-Cr ou Ni-Al (comme dans les piles à combustible à carbonates fondus MCFC Molten Carbonate Fuel Cells) **[130]**. D'autres alliages ont été proposés comme anode de PCFC : *Yamaguchi et al.* ont mesuré une densité de courant de 20 mA/cm² à 0,5 V (640°C) sur une cellule anode-$Pd_{0.6}Ag_{0.4}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ / cathode-Ag **[131]**. Les performances obtenues restent assez modestes.

De manière générale, ces matériaux sont conducteurs électroniques. La réaction d'électrode ne peut alors se produire qu'aux zones dites de points triples (TPB : Triple Phase Boundary) (*cf. Fig. 4*), à savoir les zones de contact entre le gaz (arrivée du H_2), le métal (transport des électrons) et l'électrolyte (diffusion des H^+). Cette configuration restreint la zone de réaction à une faible partie du volume total de l'électrode **[128]**.

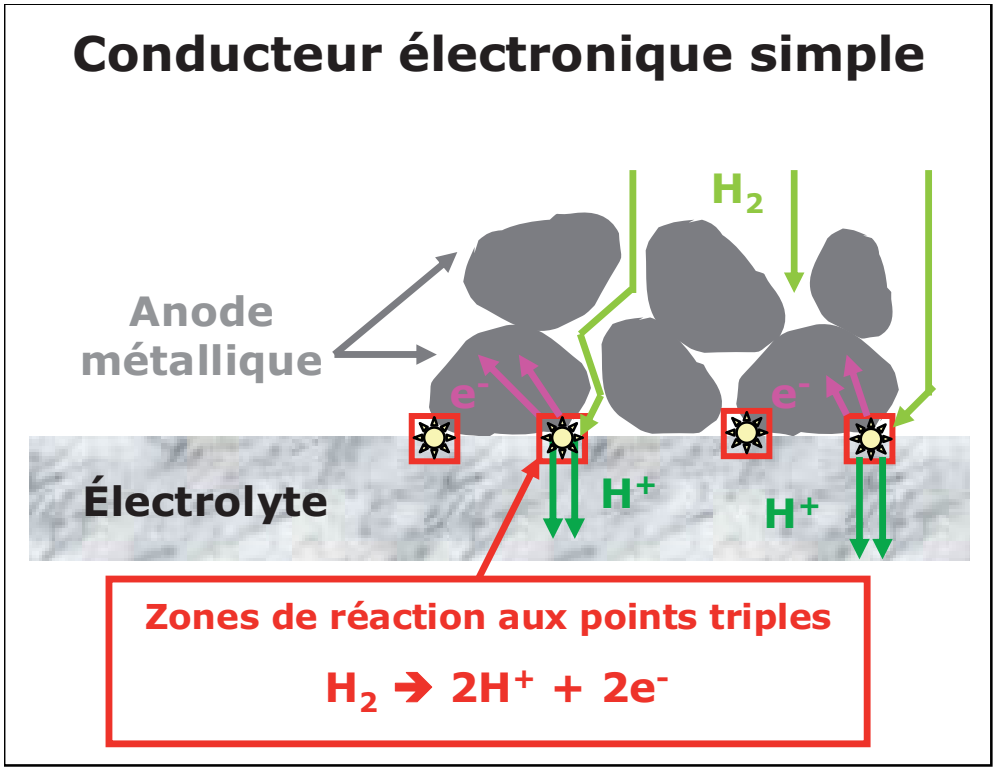


Fig. 4 : Anode, conducteur électronique simple

ii. *Composites céramique / métal*

Pour augmenter les performances de l'anode, on peut associer la conductivité électronique du métal à la conductivité ionique ou protonique d'une céramique.

La zircone yttriée YSZ est un matériau très bon conducteur de l'ion O^{2-} et fait office d'électrolyte et d'anode (composite Ni-YSZ) de référence pour les matériaux de SOFC. Le cermet Ni-YSZ a été étudié par *Tao & al.* **[128]** en tant qu'anode pour pile PCFC. Cependant, un cermet présentant une conductivité mixte O^{2-} / e^- n'améliore pas les performances de l'anode. Les propriétés de conduction ionique de ce matériau ne sont pas utiles pour une anode de PCFC et la réaction d'électrode se produit toujours aux zones de points triples, comme dans le cas des conducteurs électroniques simples (*cf. Fig. 5*).

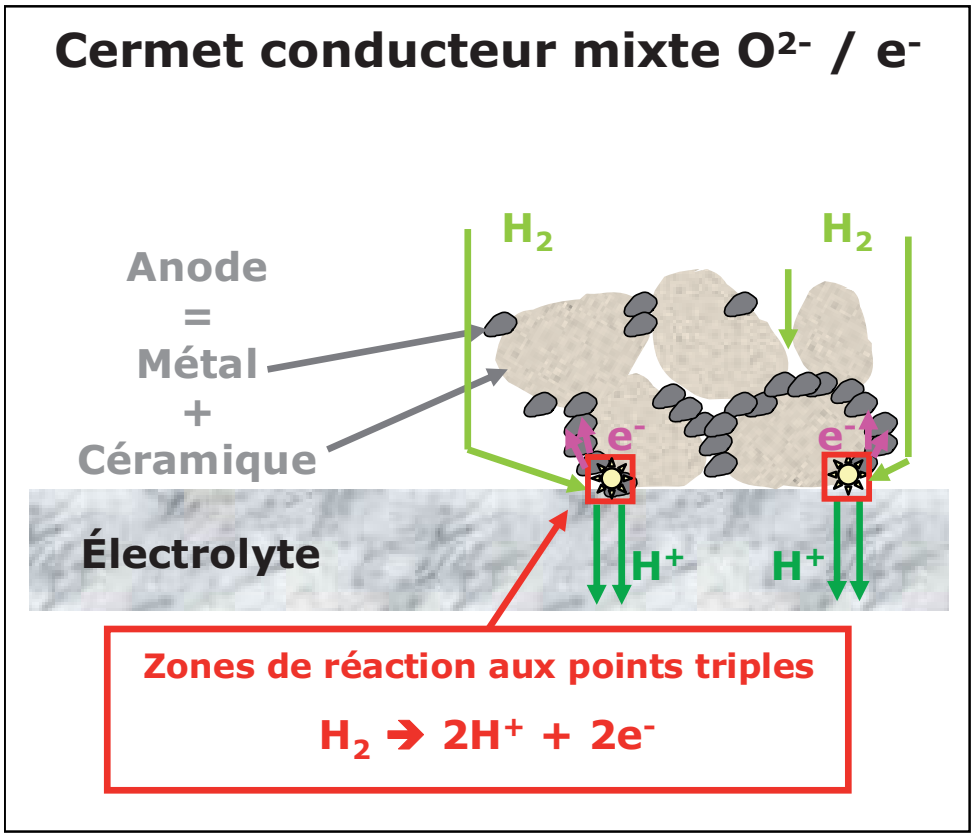


Fig. 5 : Anode, cermet conducteur mixte O^{2-} / e^-

Si l'électrode est composée d'un cermet conducteur mixte H^+ / e^-, la réaction peut se produire dans l'ensemble du volume du cermet. En effet, il n'est plus nécessaire de se trouver

au contact de l'électrolyte : l'hydrogène est directement oxydé à l'anode et les espèces H^+ peuvent transiter à travers l'anode pour rejoindre l'électrolyte (*cf. Fig. 6*). Cependant, la réaction ne peut se produite qu'en présence de l'hydrogène gazeux, de la céramique conductrice protonique et du métal conducteur électronique, autrement dit aux points triples.

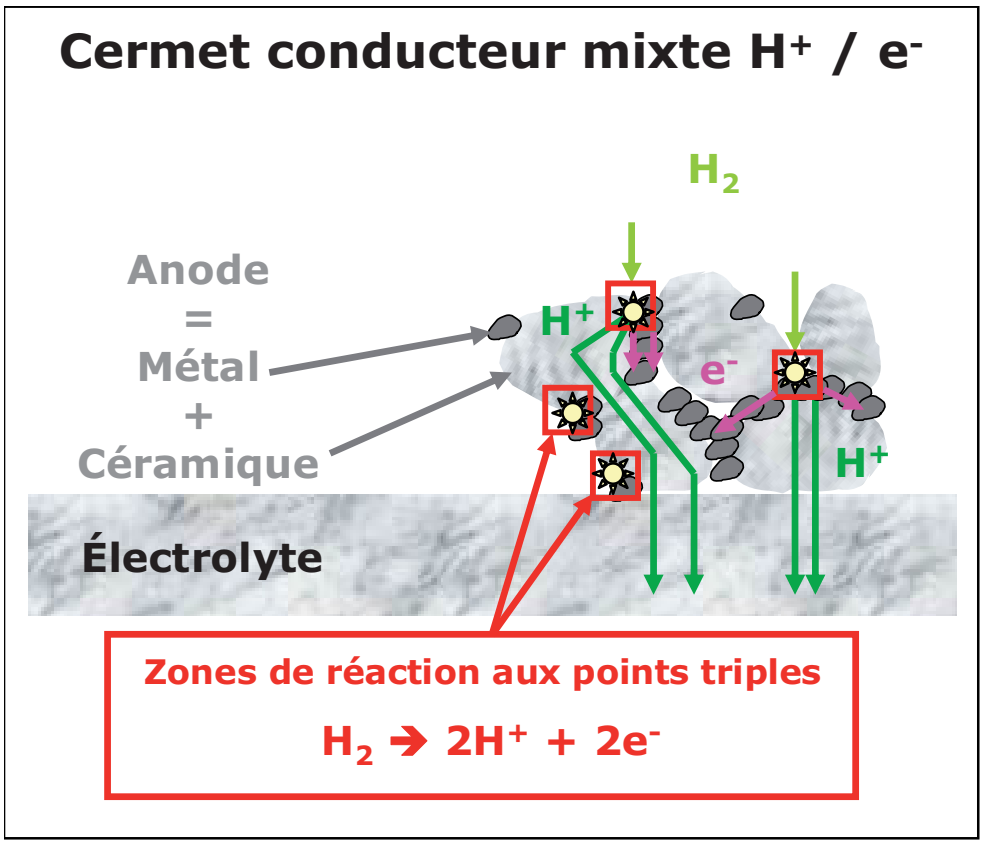


Fig. 6 : Anode, cermet conducteur mixte H^+ / e^-

Mather et al. ont étudié des cermets contenant une phase céramique conductrice protonique : les cermets Ni-$SrZr_xY_{1-x}O_{3-\delta}$, Ni-$CaZr_xY_{1-x}O_{3-\delta}$ et Ni-$SrZr_xCe_yY_{1-x-y}O_{3-\delta}$ ont été co-frittés sur un électrolyte conducteur anionique (zircone yttriée YSZ). Les deux dernières compositions réagissent avec l'électrolyte pour former une interphase dont la résistance ohmique est non négligeable. Le matériau Ni-$SrZr_{0,95}Y_{0,05}O_{2,975}$ est stable sous hydrogène humidifié **[132-134]**. Sur le principe d'un cermet conducteur protonique, *Zhang & al.* ont montré que des cermets à base de cérate de baryum Ni-$BaY_xCe_{1-x}O_{3-\delta}$ ont une conductivité électrique de 350 $S.cm^{-1}$ à 500°C **[135, 136]**. *Colomer & al.* ont mesuré des conductivités totales de 3.10^{-4} $S.cm^{-1}$ à 600°C sous H_2 sur le cermet NiO-La(Sr)$PO_{4-\delta}$ **[137]**.

iii. Oxydes conducteurs mixtes

Les oxydes conducteurs mixtes sont une dernière possibilité de matériaux d'anode de PCFC. L'hydrogène est directement oxydé au contact de l'anode : cette dernière assure alors le transport des protons et des électrons. Cette double propriété permet d'étendre la zone de réaction à l'ensemble du volume de l'anode poreuse mais aussi à l'interface externe gaz / anode (*cf. Fig. 7*), ce qui pourrait favoriser la cinétique de la réaction d'électrode.

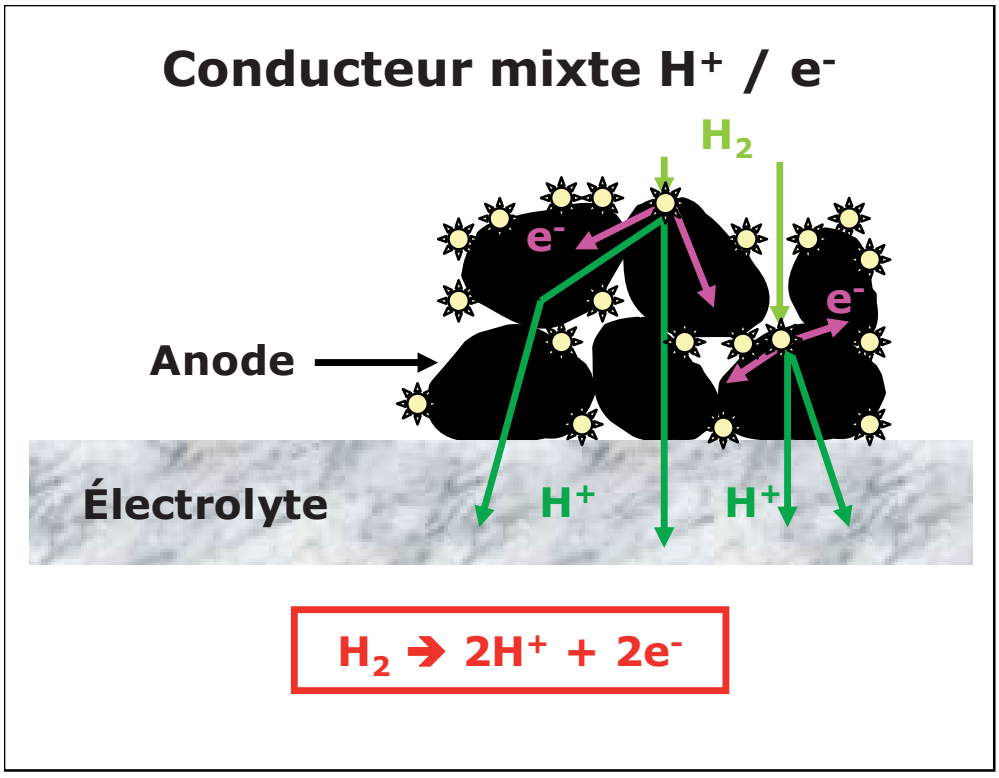


Fig. 7 : Anode, conducteur mixte H^+ / e^-

Shimura et al. ont montré que l'oxyde Sr_2TiO_4 (structure de type K_2NiF_4) devient conducteur mixte (protonique et électronique) dans l'hydrogène grâce à la substitution du titane par l'indium **[106]**. Cependant, la conductivité maximale obtenue sur la composition $Sr_2Ti_{0,93}In_{0,07}O_{4-\delta}$, est inférieure à 10^{-4} $S.cm^{-1}$ à 600°C. En revanche, une résistance spécifique de surface de 2,97 $\Omega.cm^2$ à 900°C a été mesurée sous hydrogène humidifié sur la perovskite $La_2Sr_4Ti_6O_{19-\delta}$ **[138]**. Les conducteurs mixtes sont une voie intéressante dans la recherche de

matériaux d'anode pour PCFC. Malheureusement, leur utilisation est rare et peu de travaux sont rapportés dans la littérature.

Notons enfin qu'aucun oxyde à conduction mixte O^{2-} / e^- n'est mentionné à l'heure actuelle dans la littérature comme anode PCFC.

3. Matériaux de cathode

Ce travail de thèse est consacré aux matériaux de cathode pour pile PCFC. Une conductivité électronique relativement élevée ($\sigma_{e^-} \approx 100$ S.cm^{-1}) et une résistance spécifique de surface la plus faible possible (ASR $\approx 0{,}5$ Ω.cm^2), sous air humidifié, constituent deux de nos objectifs. Le matériau de cathode doit évidemment présenter une bonne activité catalytique pour la *réaction d'électrode (4)*.

$$2H^+ + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad (4)$$

Sur la base des réflexions présentées ci-dessus pour les matériaux d'anode, il est également possible de classer les matériaux de cathode selon leurs propriétés de transport :

- Les conducteurs électroniques simples
- Les conducteurs mixtes O^{2-} / e^-
- Les conducteurs mixtes H^+ / e^-

Dans cette partie seront présentés les différents types de matériaux recensés dans la littérature comme matériaux de cathode pour PCFC, auxquels seront ajoutés des nouveaux composés, non étudiés pour ce type d'application mais susceptibles d'être de bons candidats.

Cependant, les données concernant les conductivités électroniques ou les résistances spécifiques de surface (ASR) des quelques matériaux de cathode déjà utilisés ne sont pas toujours disponibles. En effet, la plupart des travaux concernaient des tests de monocellules. La composition des ces cellules n'étant jamais identique, il est difficile d'établir des comparaisons entre les divers matériaux.

i. Conducteurs électroniques simples

Dans ce type de conducteurs, la réaction d'électrode ne peut théoriquement se produire qu'aux zones de points triples, lieu de conjonction des électrons (métal), des protons (électrolyte) et de l'oxygène gazeux (*cf. Fig. 8*). C'est à cet endroit qu'est localisée la formation de la vapeur d'eau et donc à partir de là que devra s'opérer son évacuation. Une microstructure adaptée s'avère donc nécessaire. Les matériaux conducteurs électroniques simples sont essentiellement des métaux et des composites métal – oxyde.

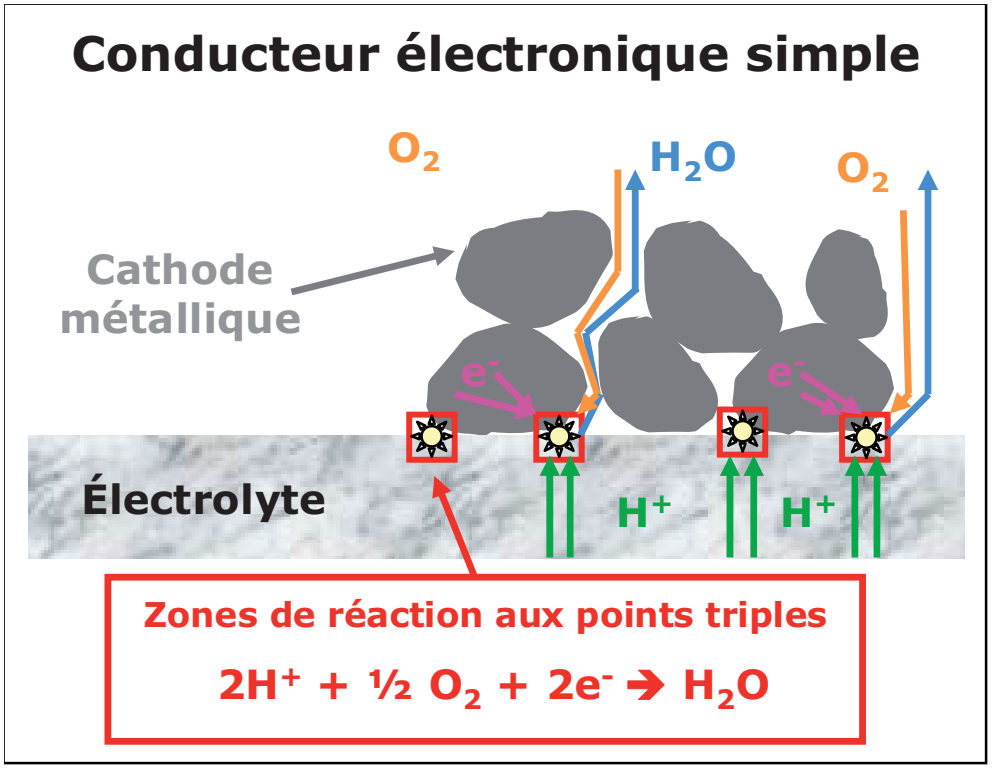


Fig. 8 : Cathode, conducteur électronique simple

Les métaux sont les matériaux d'électrodes mis en œuvre initialement car bons conducteurs électroniques. De manière générale, des métaux précieux ont été utilisés, tels que le platine ou le palladium, mais leur utilisation est limitée par leur coût **[139-141]**. L'argent **[128]** est parfois choisi en raison de sa bonne activité catalytique.

De l'oxyde d'étain peut être ajouté pour former le composite Ag-SnO_2 **[128]** (cet ajout permet d'éviter le frittage ou l'agglomération des particules d'argent). Une alternative est

d'utiliser des éléments de transition, cobalt ou nickel par exemple, sous forme métal mais aussi sous forme d'oxydes M_xO_y (M = Ni, Co, Fe, Ce, Bi, Ti, Mn, Pb; x = 1-3, y = 1-5) tel que l'oxyde de cobalt Co_2O_3 **[142]** ou l'oxyde d'argent **[143]**. La plupart du temps, ces matériaux sont utilisés lorsque les études se focalisent sur l'électrolyte : les métaux et alliages permettent d'obtenir simplement une électrode et d'élaborer plus facilement une monocellule.

ii. Conducteurs mixtes O^{2-} / e^-

Dans ce cas, il faut prendre en compte l'intervention des ions O^{2-} dans le mécanisme réactionnel. La réaction de réduction de l'oxygène en ions oxyde O^{2-} se produit sur toute la surface de la cathode selon la réaction :

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \qquad (6)$$

Cependant, la formation de la vapeur d'eau selon la réaction

$$2H^+ + O^{2-} \rightarrow H_2O \qquad (7)$$

reste localisée aux zones de points triples. La réaction directe avec l'oxygène est aussi possible. L'évacuation de l'eau reste donc un problème et nécessite une microstructure de l'électrode adaptée (*cf. Fig. 9*).

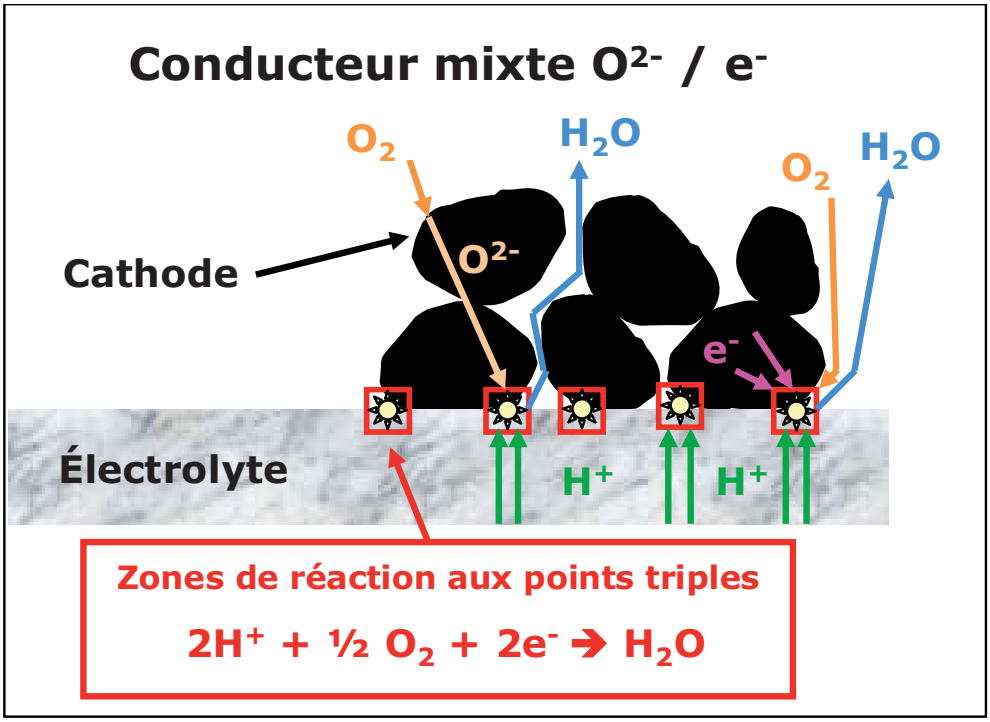


Fig. 9 : Cathode, conducteur mixte O^{2-} / e^-

➢ *Perovskites*

De composition idéale AMO_3, les perovskites sont constituées d'octaèdres MO_6 liés par les sommets dans les trois directions de l'espace (*cf. Fig. 10*). L'élément A, qui est un cation de taille élevée, est en coordinence cuboctaédrique (12 atomes d'oxygène voisins) et se situe au centre de ce réseau d'octaèdres.

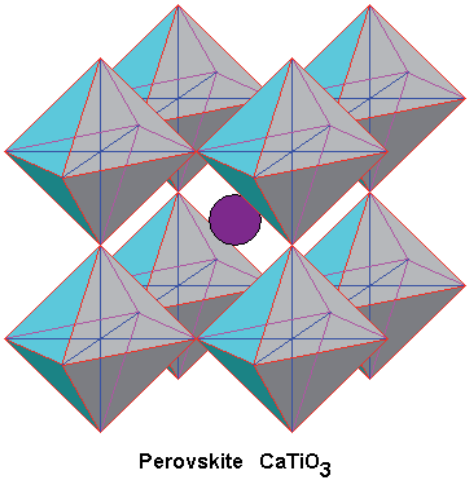


Fig. 10 : Structure cristalline de la perovskite AMO_3

Cette structure peut accepter aussi bien des lacunes anioniques que cationiques. Le site A peut être partiellement déficitaire comme par exemple dans les bronzes de tungstène (Na_xWO_3) **[144]**. Les lacunes sur le site M sont au contraire plus rares : elles existent notamment dans le composé $LaMnO_3$, que l'on formule abusivement $LaMnO_{3+\delta}$ mais qui s'écrit plus justement $La_{1-y}Mn_{1-y}O_3$ **[145]**.

Concernant les lacunes d'oxygène, le taux δ peut varier dans une très large gamme de valeurs allant jusqu'à δ = 1 (AMO_2, par exemple dans YBa_2CuO_6 **[146]**). Pour des valeurs de δ inférieures à 0.15, on considère que les lacunes sont statistiquement réparties et donc non ordonnées. La présence de lacunes d'oxygène en faible quantité peut conférer une conductivité ionique aux composés, et ceci grâce à la migration de l'oxygène au sein du réseau lacunaire. Dans certains composés, la valence mixte induite sur le métal M permet également de générer une conductivité électronique. Cette conductivité mixte (ionique et électronique) fait de ces matériaux des candidats potentiels pour l'application de cathode pour PCFC.

Un matériau beaucoup étudié dans la littérature SOFC pour ses propriétés de conduction mixte est le manganite de lanthane substitué au strontium ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$). Par analogie, il a aussi été envisagé comme cathode de cellules PCFC **[101, 128, 141, 142]**. Mauvais conducteur ionique, sa conductivité électronique est en revanche correcte, de l'ordre de 130 $S.cm^{-1}$ à 700°C **[147, 148]**. *Yamaura et al.* ont mesuré la surtension cathodique des perovskites formulées $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$ (M = Mn, Co, Fe) : pour une surtension de 100 mV/ Pt (air), une densité de courant de 3 mA/cm^2 à 700°C a été obtenue avec le ferrite de lanthane **[149]**.

Les cobaltites possèdent généralement des conductivités électroniques élevées ($\sigma_{e^-} \approx$ 1000 S.cm^{-1} à 600°C) **[150-153]**. Une partie du cobalt a été substituée par d'autres cations tels que le fer **[154-157]**, le nickel **[154]**, le cuivre **[158]** ou encore le gallium **[159]**. On observe que plus la concentration en substituant est grande, plus la conductivité électronique diminue. Le taux de substitution doit donc être optimisé selon le cation de manière à conserver une conductivité totale apparente acceptable (σ_{tot} > 100 S.cm^{-1}). Deux compositions à base de Fe-Co ($La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$) et Fe-Ni ($La_{0,6}Sr_{0,4}Ni_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$) possèdent des conductivités totales élevées (respectivement σ_{tot} = 200 et 300 S.cm^{-1} à 900°C sous air) **[160]**. A l'heure actuelle, une seule publication mentionne l'utilisation de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ en tant que matériau de cathode de PCFC : une densité de courant de 150 mA/cm² a été obtenue à 730°C sur la monocellule Ni-α-Al_2O_3 / $LiNaSO_4$-Al_2O_3 / $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ **[142]**.

En 2004, *Shao et al.* publient des résultats obtenus sur une pile SOFC dont le matériau de cathode est $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ **[161]**. Une ASR de 0,7 Ω.cm² est rapportée à 600°C. Cette composition fera ensuite l'objet d'un grand nombre d'études dans le cadre des SOFC **[162-170]**. En 2006, *Ranran et al.* présentent les résultats d'une étude de pile PCFC dont le matériau de cathode est un composite ($BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$ - $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$). Une puissance supérieure à 0,3 W/cm² pour une densité de courant de 0,7 A/cm² à 600°C est obtenue **[70]**. Des résultats similaires sont ensuite rapportés par *Lin et al.* **[171]**. Cette composition peu utilisée dans le cadre des PCFC présentant des performances encourageantes, sera aussi étudiée dans le cadre de ce travail.

D'autres perovskites à base de baryum ont été proposées comme cathode de PCFC. *Lin et al.* ont mentionné une résistance de polarisation des électrodes de 1,7 Ω.cm² à 550°C sur la cellule PCFC suivante : NiO – $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ / $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ **[172]**. Plus récemment, une ASR totale de 2 Ω.cm² à 600°C a été mesurée sur la cellule Ni-$BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,16}Zn_{0,04}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,16}Zn_{0,04}O_{3-\delta}$ / $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Zn_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ **[173, 174]**.

- *Oxydes $A_2MO_{4+\delta}$*

Ces oxydes appartiennent à la famille des phases de type Ruddlesden-Popper, formulées plus généralement $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$, A étant un cation de grande taille et M un métal de transition. Les oxydes $A_2MO_{4+\delta}$ sont considérés comme le terme n = 1 de la famille. Leur

structure est formée de plans d'octaèdres de perovskite AMO_3 (décalés les uns par rapport aux autres d'un vecteur ½, ½, ½) séparés par des feuillets AO (*cf. Fig. 11*). Cette structure en couche admet un écart à la stoechiométrie en oxygène, et permet notamment d'incorporer un excès d'oxygène. Ce phénomène est dû à la différence de taille des cations A et M qui induit des distorsions plus ou moins importantes au sein du cristal. Cette distorsion, en partie compensée par une insertion naturelle d'oxygène interstitiel **[9, 175, 176]**, a pour conséquence de générer une valence mixte du métal. La présence de deux degrés d'oxydation confère au matériau des propriétés de conduction électronique.

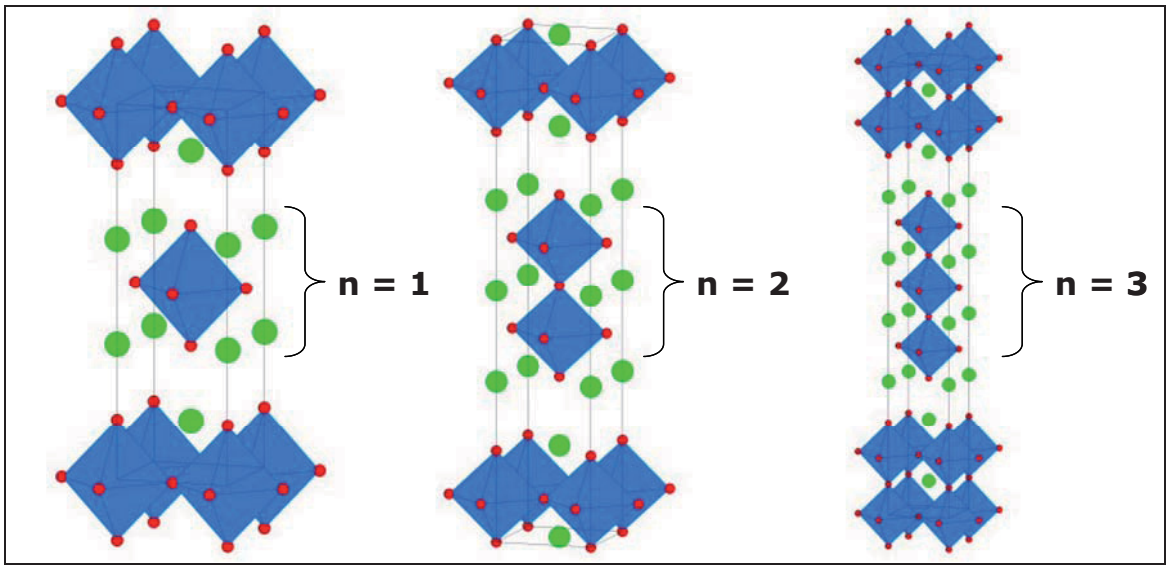


Fig. 11 : Représentation des structures des trois premiers termes de la série des phases de Ruddlesden-Popper $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$

Les travaux antérieurs menés sur ces composés, notamment au sein de l'ICMCB **[177, 178]**, ont permis de mettre en évidence l'intérêt de ses matériaux pour l'application matériaux de cathode pour SOFC. Cependant, rares sont les études effectuées avec ces composés dans le domaine des PCFC. Seuls *Tolchard et al.* rapportent des essais de compatibilité chimique entre des électrolytes conducteurs protoniques ($SrCeO_3$ et $BaZrO_3$) et les phases $La_2NiO_{4+\delta}$ et $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ **[57, 179]**. Des compositions connues pour leurs bonnes propriétés électronique et électrochimique ($La_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$, $Pr_2NiO_{4-\delta,}$) seront étudiées dans ce travail.

iii. Conducteurs mixtes H^+ / e^-

L'utilisation d'un conducteur mixte protons / électrons permet d'effectuer la réaction d'électrode sur l'ensemble de l'interface gaz / cathode (*cf. Fig. 12*). Les protons traversent la membrane pour arriver jusque dans la cathode où circulent aussi les électrons : l'eau est alors formée à l'interface gaz / cathode, ce qui a priori favoriserait son évacuation.

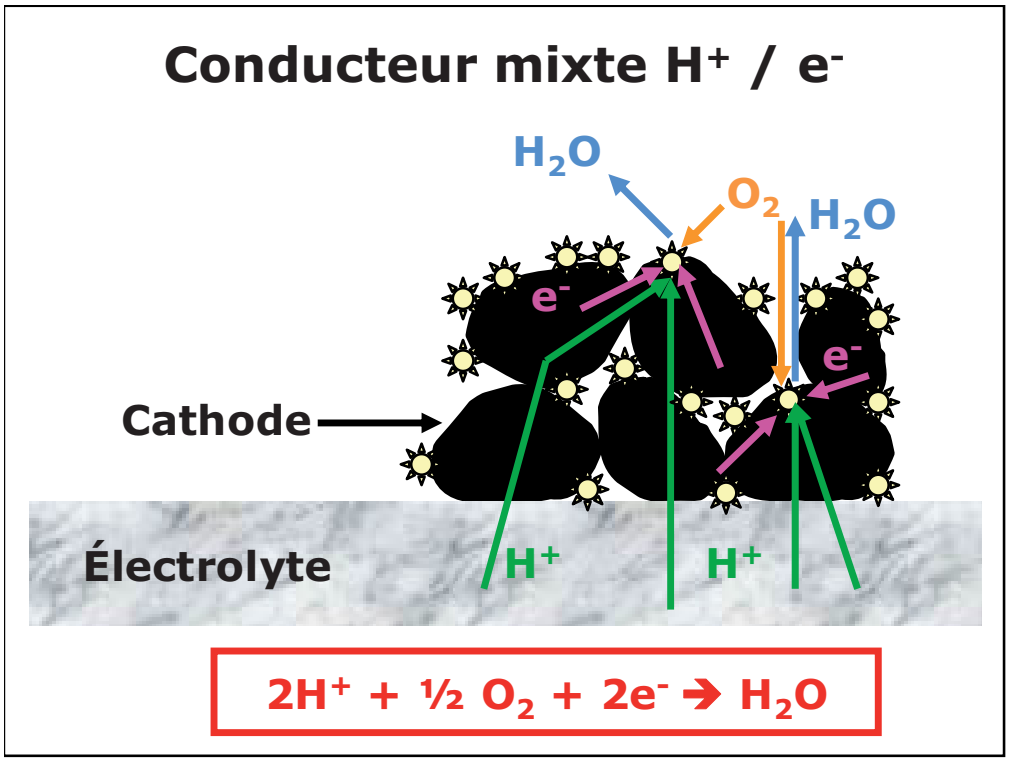


Fig. 12 : Cathode, conducteur mixte H^+ / e^-

- *Structures lamellaires AMO_2*

La famille de composés AMO_2 (A= Li ou Na ; M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) est actuellement très étudiée en tant qu'électrodes positives pour batteries ion-lithium. Ils possèdent également des conductivités électronique et ionique élevées, ce qui en font des candidats potentiels pour des matériaux de cathode pour PCFC. En effet, leur structure (*cf. Fig. 13*) est une alternance de feuillets de type MO_2, les cations A étant situés dans l'espace interfeuillet. **[180]**. Ce caractère lamellaire confère à ces composés la capacité d'insérer des cations alcalins (Li^+, Na^+, K^+) mais aussi des protons **[128]**. Leur affinité avec l'eau en font alors des matériaux intéressants pour l'application visée.

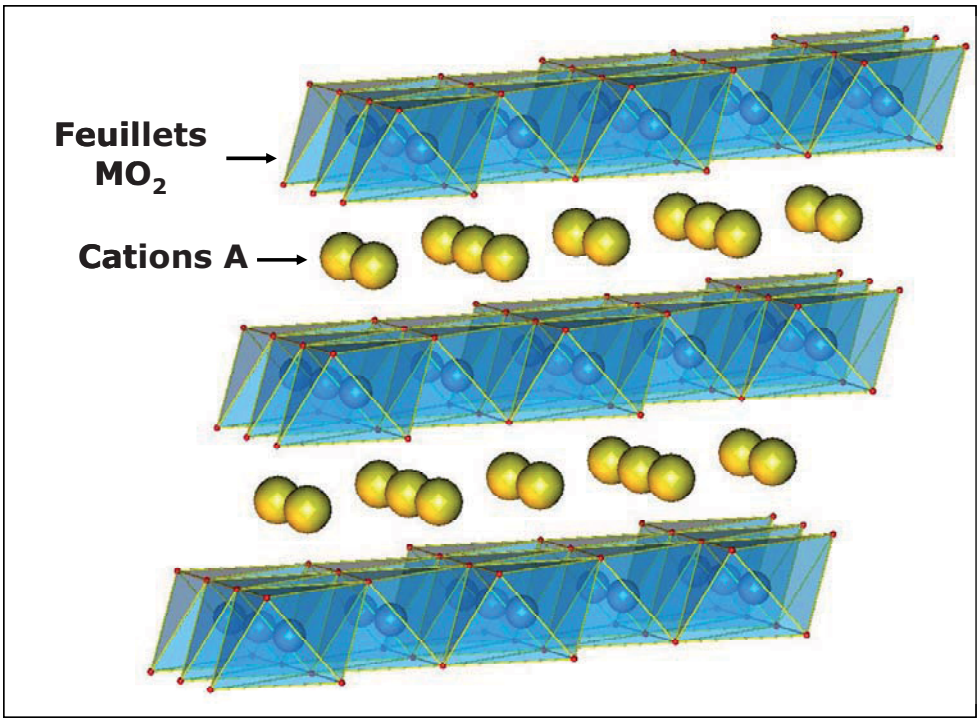


Fig. 13 : Structure cristalline de type AMO_2

Sur la base des propriétés de conduction mixte H^+ / e^-, *Tao et al*. ont montré que des cellules complètes (avec Ni-Al_2O_3 en tant qu'anode et $LiNaSO_4$-Al_2O_3 en tant qu'électrolyte) se révèlent plus performantes avec $LiNiO_2$ comme cathode plutôt qu'avec $LiCoO_2$ ou $LiMn_2O_4$, la meilleure densité de courant mesurée étant de 25 mA/cm² à 0,6V à 600°C **[128]**. Les auteurs rapportent cependant que les performances à long terme restent insuffisantes, de l'ordre de quelques heures seulement. Des résultats similaires ont été obtenus par *Zhu et al.* **[142]**. Par ailleurs, *Molenda et al.* ont étudié les systèmes de type $NaMO_2$ et observé des conductivités totales de l'ordre de l00 $S.cm^{-1}$ à environ 400°C sous air sec pour $Na_{0.7}CoO_2$ **[181]**.

Ces composés ont cependant une stabilité thermique limitée à 900°C (décomposition partielle ou totale au-delà de cette température), ce point pouvant être pénalisant pour l'étape d'accrochage sur l'électrolyte.

- *Composite*

Afin d'améliorer l'interface électrolyte / cathode et les propriétés de conduction mixte, plusieurs groupes ont utilisé des composites matériau d'électrolyte (conducteur protonique) / matériau de cathode. En 2006, une puissance de 355 mW/cm² à 700°C a été enregistrée par *Ma et al.* sur une cellule PCFC dont le matériau de cathode était un gradient de composition entre un cobaltite de lanthane et un cérate de baryum substitué au gadolinium ($La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ – $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{2,9}$) **[182]**. La même année, *Peng et al.* rapportaient des densités de puissance similaires avec un composite $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ - $BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$ **[70]**. Deux ans plus tard, *Whu et al.* réutiliseront le cérate de baryum substitué au samarium avec cette fois-ci le conducteur mixte $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$, obtenant une résistance spécifique de surface de la cellule de 0,67 Ω.cm² à 600°C **[183]**. Bien que peu explorée à l'heure actuelle, l'utilisation de composites, constitués d'un matériau d'électrolyte conducteur protonique et d'un matériau de cathode, semble être une voie de recherche intéressante.

- *Autres matériaux*

Koyama et al. ont montré la bonne stabilité chimique du composé $La_{0,6}Ba_{0,4}CoO_{3-\delta}$ (classé conducteur mixte H^+ / e^- par les auteurs) avec l'électrolyte $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_3$. Des valeurs intéressantes de densité de courant ont été mesurées sur un montage en demi-cellule : une densité de courant de 500 mA/cm² a été obtenue pour une surtension de 100 mV/Pt **[184]**.

Quelques perovskites à base de baryum et de praséodyme formulées $Ba_{0,5}Pr_{0,5}CoO_3$ ou $BaCe_{0,4}Pr_{0,4}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ ont été étudiées **[185, 186]**. Une résistance spécifique de surface de 0,47 Ω.cm² a été mesurée à 800°C sous air pour le matériau $Ba(Pr_{0,8}Gd_{0,2})O_{2,9}$ **[187]**.

4. Tests de monocellules PCFC

Iwahara et al. ont été les premiers instigateurs des études sur les conducteurs protoniques d'une part (1980), mais aussi sur l'élaboration de monocellules PCFC (1988) **[2, 3, 82]**. Entre 1988 et 2000, ces monocellules sont principalement constituées d'un électrolyte conducteur protonique (cérate de baryum ou de strontium) et d'électrodes métalliques (platine ou argent). Moins d'une dizaine de publications sont alors répertoriées dans la littérature **[4, 5, 82, 129, 142, 188-190]**. Depuis 2000 et jusqu'à aujourd'hui, le nombre de groupes étudiant les piles protoniques ne cesse de croître et les monocellules sont de plus en plus nombreuses

et variées (*cf. Annexe 3*). Quelques exemples ont été sélectionnés et sont rassemblés dans le *tableau 2* **[70, 86, 171, 191]**.

Les performances les plus faibles (P < 100 mW/cm² à 600°C) sont généralement obtenues sur des cellules composées d'électrodes métalliques. Les autres résultats se situent entre 100 et 400 mW/cm² à 600°C. Néanmoins, *Huang et al.* ont obtenu une densité de puissance supérieure à 1 W/cm² à 600°C sur une mono-cellule NiO (50 vol%) – électrolyte / $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ – 25wt% (53 mol% Li_2CO_3 : 47 mol% Na_2CO_3) / NiO lithié (50 vol%). Les auteurs attribuent ce résultat à la très bonne conductivité protonique de l'électrolyte (supérieure à 0,1 S/cm) et la compatibilité chimique des électrodes **[171, 192]**. Une liste non exhaustive de tests de mono-cellules PCFC issus de l'état de l'art est disponible à l'*annexe 3*.

Réf. année	Anode Mise en forme épaisseur gaz	Electrolyte Mise en forme Epaisseur	Cathode Mise en forme épaisseur gaz	OCV (V)	Densité de courant à 0,6 V (mA/cm²) à 600°C	Performance maximale T = 600°C sinon précisée	
						Densité de puissance (mW/cm²)	Densité de courant (mA/cm²)
[70] 2006	Ni / $BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$ Pressage à chaud H_2 / 3% H_2O	$BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$ Pressage à chaud 50-75 µm	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$ Peinture 35 µm air	1	250	140	300
[86] 2003	Ni Horizontal magnetron sputtering system 1 µm H_2	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ support pressage	Pt Peinture air	1,1	25	-	-
[171] 2008	NiO 60 wt % / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ Support Pressage à chaud 600 µm H_2 / 3% H_2O	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ Pressage à chaud 50 µm	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ Spray-deposited 20 µm air	1	650	400	775
[191] 2007	NiO / electrolyte (50 – 50 vol%) Co-pressage H_2	$(Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9})$ / (Li_2CO_3 / Na_2CO_3 53 - 47 mol %) 25 – 75 wt% Co-pressage 300 µm	NiO lithié / electrolyte (50 – 50 vol%) Co-pressage air	1	1600	1100	2200

Tableau 2 : Exemples de monocellules PCFC issus de la littérature [198-201]

IV. Déroulement de l'étude

Une sélection de dix matériaux de cathode de PCFC a été établie par rapport à l'état de l'art des travaux sur les piles protoniques, l'objectif étant de faire le choix *in fine* d'une ou deux compositions. A ce titre, tous les composés ont été étudiés suivant la même méthodologie afin de pouvoir comparer les résultats entre eux.

1. Choix des matériaux

Compte tenu de l'analyse précédente, les conducteurs électroniques simples semblent trop pénalisants pour la réduction de l'oxygène à la cathode. Les matériaux conducteurs mixtes H^+ / e^- semblent être les plus favorables du point de vue électrocatalytique. A ce jour, la littérature ne fait que très peu état de ce type de composés pour l'application de cathode de PCFC. La majorité des matériaux étudiés sont des métaux conducteurs électroniques ou des oxydes conducteurs mixtes O^{2-} / e^-. Il est à noter qu'il reste difficile de clairement établir la présence d'une conduction protonique dans les matériaux de cathode : il est donc possible qu'un matériau reconnu pour être un bon conducteur O^{2-} / e^- puisse aussi présenter des propriétés de conduction protonique. Notre recherche s'est alors axée sur des oxydes comportant des lacunes d'oxygène ou des sites vacants, contenant des ions basiques tels que des métaux alcalino-terreux (Ba, Sr) et/ou des terres rares (Y, La, Ce, Pr, Nd) susceptibles de fixer des ions H^+ dans la structure.

Plusieurs compositions ont retenu notre attention en fonction des données répertoriées dans la littérature et des travaux antérieurs réalisés à l'ICMCB. (*cf. Tableau 2*).

Les perovskites sous-stoechiométriques en oxygène de compositions $LaNiO_{3-\delta}$, $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Ni_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, matériaux utilisés comme cathode de SOFC, nous ont paru intéressantes pour être étudiées comme cathode de pile PCFC.

De même, des matériaux de la famille Ruddlesden-Popper tels que $La_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$ ont des propriétés électrochimiques de diffusion de l'oxygène importantes et une bonne conductivité électronique. Leur réseau comporte des sites vacants. Ces matériaux se sont révélés performants sur un électrolyte conducteur anionique mais n'ont

pas fait l'objet de recherches approfondies sur un électrolyte conducteur protonique. C'est dans cette optique que nous nous proposons de les étudier. D'autres composés $LaSrNiO_{4\pm\delta}$ et $NdSrNiO_{4\pm\delta}$ seront aussi examinés.

Composés
$LaNiO_{3-\delta}$
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$
$La_2NiO_{4+\delta}$
$Nd_2NiO_{4+\delta}$
$Pr_2NiO_{4+\delta}$
$LaSrNiO_{4+\delta}$
$NdSrNiO_{4+\delta}$

Tableau 3 : Récapitulatif des compositions choisies

2. Méthodologie de l'étude

Après synthèse des composés, des caractérisations structurales, texturales et électrochimiques ont été réalisées sur tous les matériaux dans des conditions similaires afin de pouvoir comparer leurs propriétés.

La voie de synthèse utilisée dans ce travail est la voie humide citrate-nitrate suivant le protocole d'élaboration qui sera décrit dans le *Chapitre III*. Des diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à température ambiante sur toutes les compositions à l'aide d'un diffractomètre Philips® PW 3040 Xpert, avec un pas de 0,02° (entre 5 et 80°) et un temps d'acquisition de 60 secondes. La méthode profile matching a été appliquée sur ces diffractogrammes afin de vérifier la structure, la cristallinité et les paramètres de maille des matériaux synthétisés.

Les variations de masse des composés sous air sec et sous air humidifié en fonction de la température ont été réalisées sur une thermobalance ThermalAnalysis Instruments Q50 afin de suivre la stœchiométrie en oxygène et une éventuelle prise en eau des matériaux en fonction de la température et de l'atmosphère.

D'après le cahier des charges établi au début de ce chapitre, une conductivité électrique totale de l'ordre de 100 $S.cm^{-1}$ est requise pour les matériaux de cathode. Des pastilles denses de matériau de cathode ont été élaborées pour mesurer la conductivité électronique de chaque composé par la méthode dite « des quatre points alignés ».

Le choix d'un électrolyte conducteur protonique s'est avéré nécessaire afin d'étudier les propriétés électrochimiques des matériaux de cathode sous air humidifié. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet TECTONIC au sein duquel le matériau d'électrolyte de référence pour les piles à combustible protonique est le cérate de baryum substitué à l'yttrium $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. En collaboration avec la Sté Marion Technologie, une poudre commerciale a été fabriquée : les caractéristiques structurales et texturales se sont avérées excellentes.

La compatibilité chimique entre les matériaux de cathode et l'électrolyte est nécessaire : des mélanges de poudre de matériaux de cathode et d'électrolyte ont été placés dans des conditions proches du fonctionnement d'une pile PCFC (650°C sous air humidifié) afin d'observer une éventuelle décomposition des phases ou une réactivité chimique entre les matériaux. Les matériaux ne répondant pas à ce critère n'ont pas été retenus.

Un protocole de préparation de pastilles denses d'électrolyte a été mis en place en collaboration avec Alain Largeteau (Ingénieur de Recherche, Groupe des Hautes Pressions, ICMCB). Une encre de matériau de cathode a ensuite été élaborée, puis déposée sur les deux faces de ces pastilles, formant des demi-cellules symétriques pour les mesures électrochimiques.

Une faible valeur d'ASR, résistance spécifique de surface, favorise la cinétique de la réaction d'électrode et influe directement sur les performances électrochimiques d'une monocellule. Les mesures électrochimiques à courant nul ont été effectuées par un analyseur de réponse en fréquence Autolab PGStat 30. Le logiciel ZView2 (Scribner Associate) a permis de déconvoluer les diagrammes obtenus, accédant ainsi aux résistances spécifiques de surface des matériaux ASR (*Chapitre IV*). Les matériaux dont les résistances de surface spécifiques étaient les plus faibles ont été conservés pour effectuer les mesures électrochimiques sous courant. La polarisation des échantillons permet de mesurer les densités de courant et de calculer la surtension cathodique des composés. A surtension cathodique égale, il est possible de comparer les densités de courant obtenues sur chaque matériau et ainsi d'estimer le plus performant (*Chapitre V*). Des analyses par microscopie électronique à balayage ont été systématiquement effectuées après les mesures à courant nul et sous polarisation : l'observation de la microstructure des matériaux révèle les éventuels

problèmes de mise en forme et facilite l'optimisation des méthodes de dépôt et des cycles de recuit.

A la suite des caractérisations structurales, texturales et électrochimiques, une sélection de matériaux a été réalisée : les composés conservés ont été utilisés pour l'élaboration et la caractérisation électrochimique de monocellules PCFC. Cette étude a été menée en collaboration avec le Laboratoire des Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME, Montpellier) : les demi-cellules anode ($NiO\text{-}BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$) / électrolyte ($BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$) ont été élaborées à l'AIME ; le dépôt des matériaux de cathode et les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'ICMCB. Les caractérisations électrochimiques (I-E et I-P, vieillissement, influence des gaz) et les observations par microscopie électronique à balayage post-tests sont présentées et discutées dans le *Chapitre VI*.

Références bibliographiques

[1] D.G. Thomas, J.J. Lander, J. Chem. Phys. 25 (1956) 1136-1142 ; Mollwo E., Zeitschrift Für Physik 138 (1954) 478-488

[2] H. Iwahara, H. Uchida, M. Maeda, Journal of Power Sources 7 (1982) 283

[3] H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka, SSI 9 – 10 (1983) 1021

[4] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, H. Ushida, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1687

[5] N. Bonanos, B. Ellis, M.N. Mahmood, SSI 44 (1991) 305

[6] N. Kurita, K. Otsuka, N. Fukatsu, T. Ohnishi, SSI 79 (1995) 358

[7] I. Kosaki, H.U. Anderson, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 4171

[8] H. Iwahara, SSI 77 (1995) 289

[9] R.B. King, Encyclopedia of Inorganic Chemistry Second Edition IV (2005) 2104-2122

[10] T. Norby, Y. Larring, Current opinion in Solid State & Materials Science 2 (1997) 593-599

[11] N. Agmon, Chem. Phys. Let., 244 (1995) 456-462

[12] K.D. Kreuer, Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 333

[13] K.D. Kreuer, A. Fuchs, J. Maier, SSI 77 (1995) 157-162

[14] T. Norby, SSI 125 (1999) 1-11

[15] T. Ito, T. Nagasaki, K. Iwasaki, M. Yoshino, T. Matsui, N. Igawa, Y. Ishii, SSI 177 (2006) 2353-2356

[16] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, Y. Xiong, T. Kato, H. Yokokawa, T. Kawada, Applied Surface Science 203-204 (2003) 634-638

[17] De Souza RA, Kilner JA, Steele BCH, SSI 77 (1995) 180-184

[18] T. Schober, J. Friedrich, D. Triefenbach, F. Tietz, SSI 100 (1997) 173-181

[19] F. Fillaux, SSI 125 (1999) 69-79

[20] T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, H. Iwahara, SSI 58 (1992) 85-88

[21] D.P. Sutija, T. Norby, P. Björnbom, SSI 77 (1995) 167-174

[22] E. Ahlgren, SSI 97 1-4 (1997) 489-495

[23] T. Scherban, AS. Nowick, SSI 35 (1989) 189-194

[24] K.D. Kreuer, E. Schönherr, J. Maier, SSI 70-71 (1995) 278-284

[25] U. Reichel, R.R. Arons, W. Schilling, Phase Transitions 58 (1996) 185-195

[26] M. Pionke, T. Mono, W. Schweika, T. Springer, H. Schober, SSI 97 (1997) 497-504

[27] T. Matzke, U. Stimming, Ch. Karmonik, M. Soetramo, R. Hempelmann, F. Güthoff, SSI 86-88 (1996) 621-628

[28] W. K. Lee, A.S. Nowick, L.A. Boatner, SSI 18-19 (1986) 989

[29] T. Norby, P. Kofstad, SSI 20 (1986) 169

[30] J.M. Pope, G. Simkovich, Mat. Res. Bull. 9 (1974) 1111

[31] H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka, SSI 8-9 (1983) 1021

[32] T. Schober, W.G. Coors, SSI 176 (2005) 357-362

[33] W. Münch, K.D. Kreuer, G. Seifert, J. Maier, SSI 136-137 (2000) 183-189

[34] W. Münch, G. Seifert, K.D. Kreuer, J. Maier, SSI 86-88 (1996) 647

[35] F. Shimojo, K. Hoshino, H. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn 66 (1997) 8

[36] F. Shimojo, K. Hoshino, SSI 145 (2001) 421

[37] R.C.T. Slade, N. Singh, J. Mater. Chem. 1 (1991) 311

[38] R.L. Cook, A.F. Sammells, SSI 45 (1991) 311

[39] M. Cherry, M.S. Islam, J.D. Gale, C.R.A. Catlow, SSI 77 (1995) 207-209

[40] H. Iwahara, SSI 86-88 (1996) 9-15

[41] T. He, K.D. Kreuer, J. Maier, SSI 95 (1997) 301

[42] W. Münch, K.D. Kreuer, S. Adams, G. Seifert, J. Maier, Phase Transit. 68 (1999) 567

[43] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Chem. Rev. 104 (2004) 4637-4678

[44] W. Münch, G. Seifert, K.D. Kreuer, J. Maier, SSI 97 (1997) 39

[45] R. Hempelmann, M. Soetramo, O. Hartmann, R. Wäppling, SSI 107 (1998) 269

[46] K.D. Kreuer, W. Münch, U. Traub, J. Maier, Ber Besunges Phys. Chem. 102 (1998) 552

[47] Intermediate Temperature Solide Oxyde Fuel Cell with Proton Conducting Ceramic Electrolytes, Litrature Review, May 2005

[48] K. D. Kreuer, SSI 97 (1997) 1

[49] N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Hosoya, N. Niimura, Shin S., Phys. Rev. B 54 (1996) 15795

[50] K.D. Kreuer, SSI 136-137 (2000) 149

[51] K.D. Kreuer, Chem. Mat. 8 (1996) 610-641

[52] K.D. Kreuer, SSI 125 (1999) 285

[53] T. Norby, SSI 77 (1995) 240-243

[54] N. Bonanos, SSI 53-56 (1992) 967-974

[55] B. Lin, M. Hu, J. Ma, Y. Jiang, S. Tao, G. Meng, Journal of Power Sources 183 (2008) 479-484

[56] Z. Zhong, SSI 178 3-4 (2007) 213-220

[57] J.R. Tolchard, T. Grande, SSI 178 (2007) 593-599

[58] S. Tao, J.T.S. Irvine, Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 3493-3503

[59] S. Tao, J.T.S. Irvine, Adv. Mater. 18 (2006) 1581-1584

[60] S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu, Journal of Materials Science 36 (2001) 1149-1160

[61] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, SSI 61 (1993) 65-69

[62] R.C.T. Slade, S.D. Flint, N. Singh, SSI 82 (1995) 135-141

[63] F.M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J. Cooymans, J.J. Luyten, Scripta Materialia 50 (2004) 655-659

[64] B.R. Sneha, V. Thangadurai, Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 2661-2669

[65] W. Suksamai, I.S. Metcalfe, SSI 178 (2007) 627-634

[66] Y. Akimune, K. Matsuo, H. Higashiyama, K. Honda, M. Yamanaka, M. Uchiyama, M. Hatano, SSI 178 (2007) 575-579

[67] F. Giannici, A. Longo, F. Deganello, A. Balerna, A.S. Arico, A. Martonana, SSI 178 (2007) 587-591

[68] M. Asamoto, H. Shirai, H. Yamaura, H. Yahiro, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 4229-4232

[69] N. Zakowsky, S. Williamson, J.T.S. Irvine, SSI 176 (2005) 3019-3026

[70] P. Ranran, W. Yan, Y. Lizhai, M. Zongqiang, SSI 177 (2006) 389-393

[71] D. Browning, M. Weston, J.B. Lakeman, P. Jones, M. Cherry, J.T.S. Irvine, D.J.D. Corcoran, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 5 (2002) 25-30

[72] W.G. Coors, D.W. Readey, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2637-40

[73] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, SSI 138 (2000) 91-98

[74] G. Chiodelli, L. Malavasi, C. Tealdi, S. Barison, M. Battagliarin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalo, R. Gerbasi, Journal of Alloys and Compounds (2008) In press

[75] J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, SSI 100 (1997) 45-52

[76] U. Reichel, R.R. Arons, W. Schilling, SSI 86-88 (1996) 639-645

[77] R.V. Kumar, Journal of Alloys and Compounds 408-412 (2006) 463-467

[78] A.R. Potter, R.T. Baker, SSI 177 19-25 (2006) 1917-1924

[79] H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, SSI 168 (2004) 299-310

[80] G.C. Mather, F.M. Figueiredo, J.R. Jurado, J.R. Frade, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2601

[81] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, SSI 3-4 (1981) 359

[82] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 529

[83] A. Kruth, C. Glenn, J.R. Jurado, J.T.S. Irvine, SSI 176 (7-8) (2005) 703-712

[84] T. Schober, H.G. Bohn, SSI 127 (2000) 351-360

[85] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, SSI 120 (1999) 51-60

[86] W. Grover Coors, Journal of Power Sources 118 (2003) 150

[87] T. Fukui, S. Ohara, S. Kawatsu, J. Power Sources 71 (1998) 164

[88] H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura, H. Iwahara, J. Electroceram. 2 (1998) 119

[89] D. Lybye, N. Bonanos, SSI 125 (1999) 339

[90] Y. Larring, T. Norby, SSI 70-71 (1994) 305

[91] T. Takahashi, H. Iwahara, Rev. Chim. Miner. 17 (1980) 243

[92] E. Ruiz-Trejo, J.A. Kilner, SSI 97 (1997) 529

[93] K. Nomura, S. Tanase, SSI 98 (1997) 229

[94] K. Nomura, T. Takeuchi, S. Tanase, H. Kageyama, K. Tanimoto, Y. Miyazaki, SSI 154-155 (2002) 647-652

[95] K. Nomura, T. Takeuchi, S-I. Kamo, H. Kageyama, Y. Miyazaki, SSI 175 (2004) 553-555

[96] K.C. Liang, Y. Du, A.S. Nowick, SSI 69 (1994) 117

[97] A.S. Nowick, D. Yang, SSI 77 (1995) 137

[98] F. Krug, T. Schober, SSI 92 (1996) 297

[99] T. Shimoyama, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, N. Igawa, Y. Ishii, SSI 179 (2008) 231-235

[100] S. Valkenberg, H.G. Bohn, W. Schilling, SSI 97 (1997) 511

[101] G. Fehringer, S. Janes, M. Wildersohn, R. Clasen, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 705-715

[102] K.H. Lee, J.H. Kim, H.L. Kim, S. Kim, H.L. Lee, Japanese Journal Of Applied Physics, Part 1 : Regular Papers, Short notes & Review Papers 44 (1A), 254 (2005)

[103] K.H. Lee, J.H. Kim, H.L. Kim, S. Kim, H.L. Lee, Journal of the Korean Ceramic Society, 41-8 (2004) 623

[104] S. Li, F. Schönberger, P.R. Slater, Chem. Comm. (2003) 2694)

[105] F. Schönberger, E. Kendrick, M.S. Islam, P.R. Slater, SSI 176 (2005) 2951-2953

[106] T. Shimura, K. Suzuki, H. Iwahara, Solid State Ionics, 104 (1997) 79

[107] S. Gallini, M. Hänse, T. Norby, M.T. Colomer, J. Jurado, SSI 162-163 (2003) 167-173

[108] T. Norby, N. Christiansen, SSI 77 (1995) 240-243

[109] K. Amezawa, H. Maekawa, Y. Tomii, N. Yamamoto, SSI 145 (2001) 233-240

[110] K. Amezawa, Y. Tomii, N. Yamamoto, SSI 162-163 (2003) 175-180

[111] R. Haugsrud, T. Norby, SSI 177 (2006) 1129-1135

[112] R. Haugsrud, T. Norby, Nat. Mater. 5 (2006) 193

[113] R. Haugsrud, B. Ballesteros, M. Lira-Cantu, T. Norby, J; Electrochem. Soc. 153-8 (2006) J87-J90

[114] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara, SSI 86-88 (1996) 685-689

[115] K. Yamashita, H. Owada, T. Umegaki, T. Kanazawa, K. Katayama, SSI 40-41 (1990) 918-921

[116] A.I. Baranov, V.M. Duda, D.J. Jones, J. Rozière, V.V. Sinitsyn, R.C.T. Slade, SSI 145 (2001) 241-247

[117] V.A. Tarnopolsky, V.G. Ponomareva, A.B. Yaroslavtsev, Poster, International Conference SSPC12 Uppsala - Sweden (2004)

[118] T. Shimura, S. Fujimoto, H. Iwahara, SSI 143 (2001) 117

[119] B. Heed, B. Zhu, B.E. Mellander, A. Lunden, SSI 46 (1991) 121

[120] B. Zhu, B.E. Mellander, J. Power Sources 52 (1994) 289

[121] B. Zhu, B.E. Mellander, SSI 70-71 (1994) 285

[122] B. Zhu, Ionis 2 (1996) 386

[123] B. Zhu, Ionis 4 (1998) 435

[124] B. Zhu, G.Y. Meng, B.E. Mellander, J. Power Sources 79 (1999) 30

[125] B. Zhu, B.E. Mellander, SSI 97 (1997) 535

[126] B. Zhu, B.E. Mellander, Ferroelectrics 167 (1995) 1

[127] B. Nettelblad, B. Zhu, B.E. Mellander, Phys Rev B 55 (1997) 6232

[128] S.W. Tao, Q.Y. Wu, D.K. Peng and G.Y. Meng, Journal of Applied Electrochemistry 30 (2000) 153-157

[129] H. Iwahara, H. Uchida, K. Morimoto, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 462-465

[130] J.R. Selman and Y.P. Lin, Electrochim. Acta 38 (1993) 2063

[131] S. Yamaguchi, S. Yamamoto, T. Shishido, M. Omori, A. Okubo, J. Power Sources, 129 (2004) 4

[132] G.C. Mather, F.M. Figueiredo, J.R. Jurado, J.R. Frade, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2601

[133] G.C. Mather, F.M. Figueiredo, J.R. Jurado, J.R. Frade, Solid State Ionics, 162-163 (2003) 115

[134] J. Le, L.N. van Rij, J. Schoonman, J. Electrochem. Soc., 147 (200) 4345

[135] Gong Zhang, Stephen E. Dorris, Uthamalingam Balachandran, Meilin Liu, SSI 159 (2003) 121-134

[136] S.-J. Song , J.-H. Moon, T.H. Lee, S.E. Dorris, U. Balachandran, SSI (2008) In Press

[137] M.T. Colomer, S. Gallini, J.R. Jurado, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 4237-4240

[138] J. Canales-Vasquez, S.W. Tao, J.T.S. Irvine, SSI 159 (2003) 159-165

[139] N. Maffei, L. Pelletier, A. McFarlan, J. Power Sources, 136 (2004) 24-29

[140] H. Taherparvar, J.A. Kilner, R.T. Baker, M. Sahibzada, SSI 162-163 (2003) 297-303

[141] G.L. Wei, J. Melnik, J.L. Luo, A.R. Sanger, K.T. Chuang, Journal of Electroanalytical Chemistry 575 (2005) 183-193

[142] B. Zhu, I. Albinsson, B.E. Mellander, G. Meng, Solid State Ionics, 125 (1999) 439

[143] B. Zhu, X. Liu, T. Schober, Electrochem. Commun., 6 (2004) 378

[144] D.J.M. Bevan et P. Hagenmuller, Comprehensive Inorganic Chemistry, Non-stoichiometric compounds : tungstene bronzes, vanadium bronzes and related compounds, Pergamon Press (1975)

[145] J.A.M. Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, J. Sol. State Chem. 110 (1994)106

[146] A.W. Hewat, J.J. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio, E.A. Hewat, Solid State Commun. 64 – 3 (1987) 301-307

[147] De Souza, R.A. and Kilner, J.A., Solid State Ionics 106 (1998) 175

[148] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, *Solid State Ionics*, 22 (1987) 241-246

[149] H. Yamaura, T. Ikuta, H. Yahiro, G. Okada, SSI 176 (2005) 269 – 274

[150] H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi and O. Yamamoto, Solid State Ionics, 100 (3-4) (1997) 283-288

[151] R.H.E. Van Doorn, I.C. Fullarton, R.A. De Souza, J.A. Kilner, H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, SSI 96 (1997) 1

[152] K. Kikuchi, M. Kawase, Journal of Solid State Chemistry 121 (1996) 423-429

[153] L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, SSI 76 (1995) 273-283

[154] R. Chiba, F. Yoshimura and Y. Sakurai, Solid State ionics, 124 (3-4) (1999) 281-288

[155] N. Dasgupta, R. Krishnamoorthy and K.T. Jacob, Materials Science and Engineering B, 90 (3) (2002) 278-286

[156] C.R. Dyck, R.C. Peterson, Z.B. Yu and V.D. Krstic, Solid State Ionics, 176 (1-2) (2005) 103-108

[157] N. Maffei, A.K. Kuriakose, J. Power Sources, 75 (1) (1998) 162-166

[158] K. Yasumoto, Y. Inagaki, M. Shiono and M. Dokiya, Solid State Ionics, 148 (3-4) (2002) 545-549

[159] S. Wang, R. Zheng, A. Suzuki and T. Hashimoto, Solid State Ionics, 174 (1-4) (2004) 157-162

[160] L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi and Y. Takeda, Solid State Ionics, 158 (1-2) (2003) 55-65

[161] Z. Shao, S.M. Halle, Nature 43 (2004) 170-173

[162] Z. Duan, M. Yang, A. Yan, Z. Hou, Y. Dong, Y. Chong, M. Cheng, W. Yang, Journal of Power Sources 160 (2006) 57-64

[163] Y. Wang, S. Wang, Z. Wang, T. Wen, Z. Wen, Journal of Alloys and Compounds 428 (2007) 286-289

[164] J. Pena-Martinez, D. Marrero-Lopez, J.C. Ruiz-Morales, B.E. Buergler, P. Nunez, L.J. Gauckler, SSI 177 (2006) 2143-2147

[165] Q.L. Liu, K.A. Khor, S.H. Chan, Journal of Power Sources 161 (2006) 123-128

[166] J. Pena-Martinez, D. Marrero-Lopez, J.C. Ruiz-Morales, B.E. Buergler, P. Nunez, L.J. Gauckler, Journal of Power sources 159 (2006) 914-921

[167] B. Wei, Z. Lü, X. Huang, S. Li, G. Ai, Z. Liu, W. Su, Materials Letters 60 (2006) 3642-3646

[168] N. Ai, Z. Lü, K. Chen, X. Huang, B. Wei, Y. Zhang, S. Li, X. Xin, X. Sha, W. Su, Journal of Power Sources 159 (2006) 637-640

[169] F.S. Baumann, J. Fleig, H.U. Habermeier, J. Maier, SSI 177 (2006) 3187-3191

[170] S. Lee, Y. Lim, E.A. Lee, H.J. Hwang, J.W. Moon, Journal of Power Sources 157 (2006) 848-854

[171] Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu and J. Ahn, Journal of Power Sources 180 (2008) 15 – 22

[172] B. Lin, S. Zhang, L. Zhang, L. Bi, H. Ding, X. Liu, J. Gao, G. Meng, J. Power Sources 177 (2008) 330

[173] H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro, Adv. Mater. 17 (2005) 1785

[174] B. Lin, M. Hu, J. Ma, Y. Jiang, S. Tao, G. Meng, Journal of Power Sources 183 (2008) 479-484

[175] E. Boehm, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2002)

[176] C. Lalanne, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2005)

[177] F. Mauvy, C. Lalanne, S. Fourcade, J.M. Bassat, J.C. Grenier, Journal of the European Ceramic Society 27 13-15 (2007) 3731-3734

[178] F. Mauvy, C. Lalanne, J.M. Bassat, J.C. Grenier, H. Zhao, P. Dordor, Ph. Stevens, Journal of the European Ceramic Society 25 12 (2005) 2669-2672

[179] J.R. Tolchard, T. Grande, Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 2808-2815

[180] E. Chappel, Magnétisme de quelques composés bidimensionnels de la famille AMO_2, université Joseph Fourier (Grenoble)

[181] J. Molenda, Solid State Ionics, 21 (1986) 263-272

[182] Q. Ma, R. Peng, Y. Lin, J. Gao, G. Meng, Journal of Power Sources 161 (2006) 95-98

[183] T. Wu, R. Peng and C. Xia, SSI 179 (2008) 1505-1508

[184] M. Koyama, C.J. Wen, K. Yamadab, J. Electrochem. Soc. 147-1 (2000) 87-91

[185] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Sano, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1503

[186] C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama, Adv. Mater. 18 (2006) 95

[187] R. Mukundan, P.K. Davies, W.L. Worrell, Journal of the Electrochemical Society 148-1 (2001) A82-A86

[188] N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niikura, T. Gamo, SSI 53-56 (1992) 998-1003

[189] T. Hibino, K. Ushiki, T. Sato, Y. Kuwahara, SSI 81 1-2 (1995) 1-3

[190] Y. Du, A.S. Nowick, SSI 91 (1996) 85-91

[191] J. Huang, Z. Mao, Z. Liu, C. Wang, Electrochemistry Communications 9 (2007) 2601-2605

[192] J. Huang, Z. Mao, Z. Liu, C. Wang, Journal of Power Sources 175 (2008) 238-243

Chapitre III : Préparation et mise en forme des matériaux

Ce chapitre relate les travaux concernant la préparation des poudres des matériaux de cathode étudiés et leurs caractérisations physico-chimiques. La mise en forme de ces matériaux sur l'électrolyte choisi est aussi détaillée.

I. Matériaux de cathode

1. Méthode de préparation des matériaux de cathode : voie citrate-nitrate

De nombreuses méthodes de préparation sont susceptibles d'être utilisées pour préparer les matériaux désirés. Nous avons choisi la voie « citrate – nitrate » car elle permet en principe l'obtention facile de composés homogènes et ne nécessite généralement pas de nombreux recuits et broyages intermédiaires.

Les précurseurs (*cf. Tableau 1*) préalablement desséchés sont tout d'abord dissous en milieu acide nitrique (HNO_3, 5M) (*cf. Fig. 1*). Après dissolution des cations, l'acide citrique est ajouté suivant le rapport : 1,1 mole d'acide citrique pour 1 mole de cations présents en solution. Le mélange est ensuite porté à ébullition. Après évaporation, l'auto-combustion spontanée des précipités permet d'obtenir des précurseurs sous forme de cristallites de petite taille qui leur confère une bonne réactivité chimique **[1]**. On obtient alors une « meringue » qui est broyée et calcinée dans un creuset de platine pour éliminer les nitrates résiduels. Une dernière calcination dans un four à haute température permet généralement d'obtenir le composé désiré. Pour certaines phases, il est nécessaire d'effectuer des traitements thermiques supplémentaires entrecoupés de broyages dans un mortier en agate. Le *tableau 1* rassemble l'ensemble des phases synthétisées et leur traitement thermique.

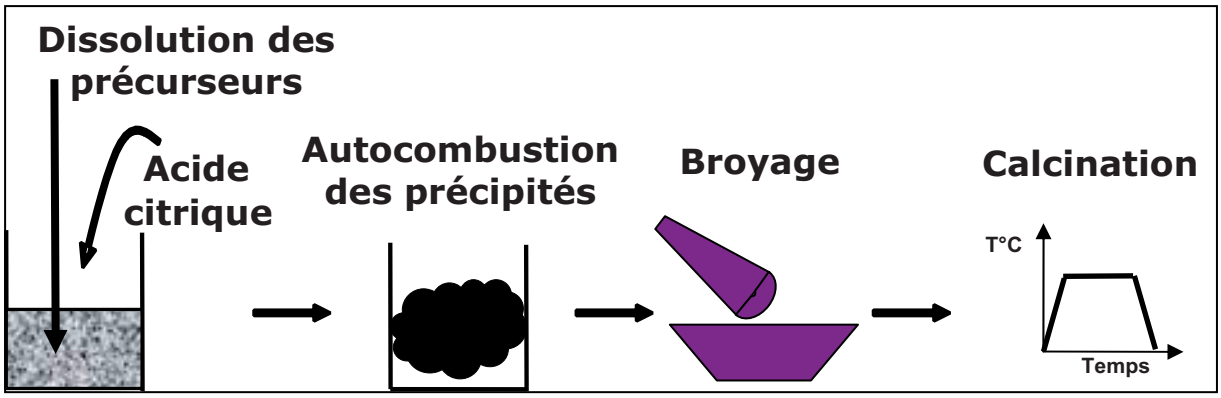


Fig. 1: Schéma de principe de la préparation des matériaux de cathode par voie citrate-Nitrate

Composés	***Précurseurs***	***Température de calcination***	***Temps*** (B = broyage)
$LaNiO_{3-\delta}$	La_2O_3 (Aldrich, 99.9%) Ni (Merck, 99.5%)	900°C	40 heures sous O_2
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$	La_2O_3 (Aldrich, 99.9%) $SrCO_3$ (Rectapur, 99%) Mn (Aldrich, 99%)	1200°C	10 h
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	La_2O_3 (Aldrich, 99.9%) $SrCO_3$ (Rectapur, 99%) Fe (Merck, 99%) Co (Alfa Aesar, 99.8%)	1200°C	48 h, B, 12 h, B, 12 h
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	La_2O_3 (Aldrich, 99.9%) $SrCO_3$ (Rectapur, 99%) Fe (Merck, 99%) Ni (Merck, 99.5%)	1200°C	48 h, B, 12 h, B, 12 h
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	BaCO3 (Codex, 98%) $SrCO_3$ (Rectapur, 99%) Co (Alfa Aesar, 99.8%) Fe (Merck, 99%)	1000°C	6 h, B, 6 h, B, 6 h
$La_2NiO_{4+\delta}$	La_2O_3 (Aldrich, 99.9%) Ni (Merck, 99.5%)	1000°C	24 h
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	Nd_2O_3 (Strem Chemicals, 99.99%) Ni (Merck, 99.5%)	1000°C	24 h
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	Pr_6O_{11} (Aldrich, 99.9%) Ni (Merck, 99.5%)	1100°C	10h, B, 10h
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	La_2O_3 (Aldrich, 99.9%) $SrCO_3$ (Rectapur, 99%) Ni (Merck, 99.5%)	1200°C	10 h
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	Nd_2O_3 (Strem Chemicals, 99.99%) $SrCO_3$ (Rectapur, 99%) Ni (Merck, 99.5%)	1200°C	10h, B, 10h

Tableau 1 : Traitements thermiques des composés synthétisés

2. Caractérisations structurales des matériaux de cathode

Afin de déterminer la structure et la cristallinité des composés préparés, des diffractogrammes de rayons X sont réalisés. Lorsque tous les pics présents dans le diffractogramme expérimental peuvent être identifiés à l'aide de références inventoriées dans les tables JCPDS, les phases sont considérées comme pures. Les *figures 2 et 3* présentent des diffractogrammes typiques pour les compositions $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$.

La méthode par Profile Matching (programme Fullprof) a été appliquée sur les diffractogrammes enregistrés à 300 K, permettant de vérifier si les composés sont bien monophasés (donc purs) et de déterminer les valeurs des paramètres de maille. Les résultats sont reportés dans le *tableau 2* et sont en accord avec la littérature. A température ambiante, la phase $LaNiO_{3-\delta}$ a une structure perovskite présentant une distorsion rhomboédrique. Pour $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ et $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$, l'augmentation du paramètre de maille suit comme attendu l'évolution du rayon ionique moyen de l'ion 3d présent dans la structure ($r_{Ni(II/III)} > r_{Co(III/IV)}$).

Pour les nickelates $Ln_2NiO_{4+\delta}$, plus le rayon ionique de la terre rare diminue ($r_{La^{3+}} > r_{Pr^{3+}} > r_{Nd^{3+}}$), plus la distorsion orthorhombique est importante. Le groupe d'espace initialement Fmmm pour $La_2NiO_{4+\delta}$ devient alors Bmab pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$. Les composés $NdSrNiO_{4\pm\delta}$ et $LaSrNiO_{4\pm\delta}$ sont tous deux de symétrie quadratique. Le lanthane a un rayon ionique supérieur au néodyme, il est donc normal de trouver des paramètres a et c supérieurs pour $LaSrNiO_{4+\delta}$.

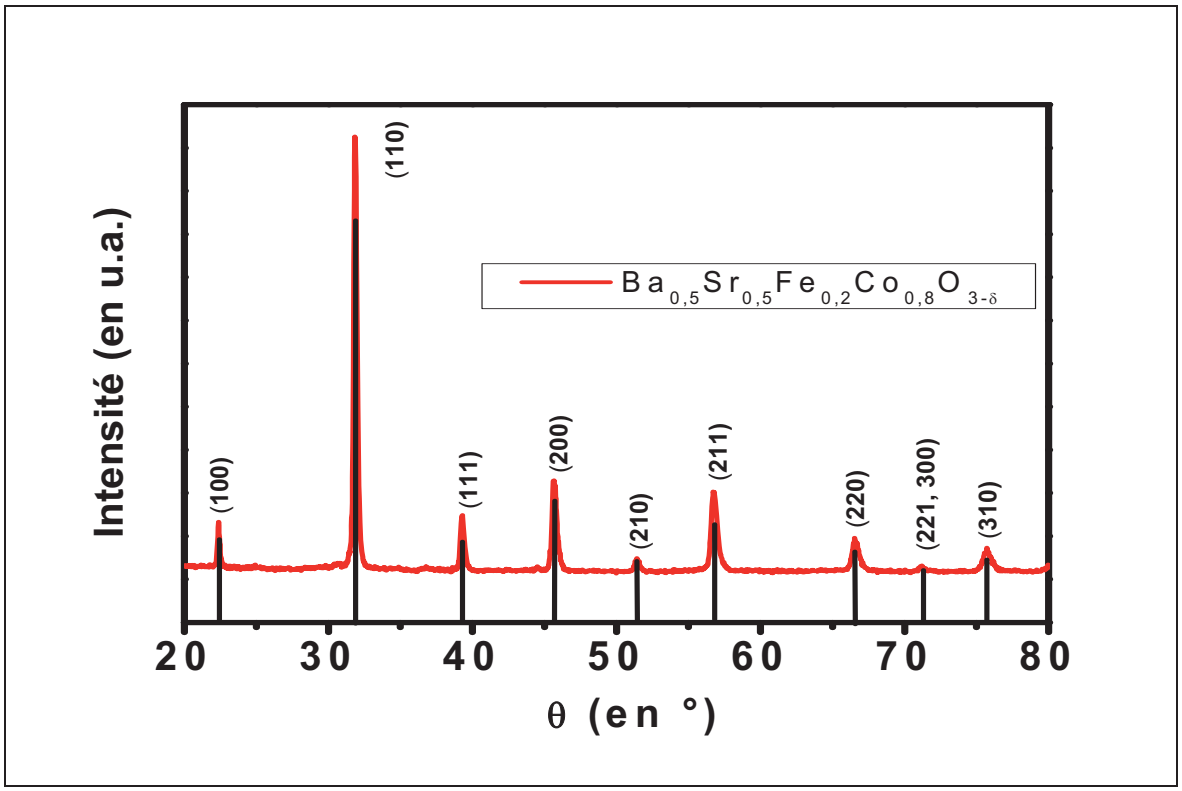


Fig. 2 : Diffractogramme X du composé $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$

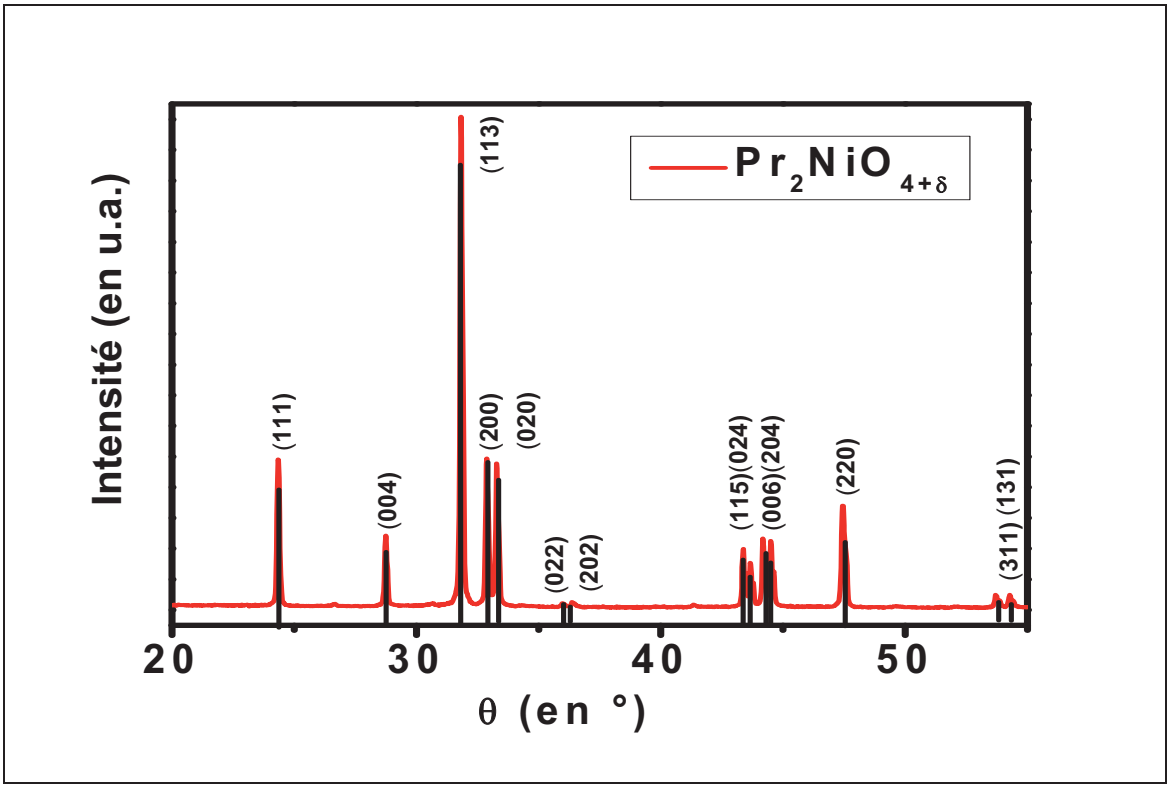


Fig. 3 : Diffractogramme X du composé $Pr_2NiO_{4+\delta}$

Composés	***Paramètres de maille à 300 K***	***Groupe d'espace***	***Référence***
$LaNiO_{3-\delta}$	a = 5,457(4) Å c = 6,569(4) Å	R-3m	[2,3]
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-d}$	a = 5,522(0) Å c = 13,508(9) Å	R-3c	[4]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	a = 5,484(4) Å	Pm-3m	[5,6]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	a = 5,484(9) Å	Pm-3m	[6]
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	a = 3,985(1) Å	Pm-3m	[7]
$La_2NiO_{4+\delta}$	a = 5,456(2) Å b = 5,462(3) Å c = 12,691(2) Å	Fmmm	[8]
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	a = 5,374(4) Å b = 5,458(5) Å c = 12,376(0) Å	Bmab	[8]
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	a = 5,392(2) Å b = 5,454(0) Å c = 12,446(2) Å	Bmab	[8,9]
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	a = 3,824(7) Å c = 12,464(8) Å	I4/mmm	[10]
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	a = 3,795(4) Å c = 12,301(5) Å	I4/mmm	[11]

Tableau 2 : Structures et paramétres de mailles à 300 K des composés synthétisés

3. Analyses thermogravimétriques des matériaux de cathode

Effectuées sous airs sec ou humidifié à 3 %, les analyses thermogravimétriques permettent d'évaluer un éventuel changement de composition du matériau, voire un changement du taux d'hydratation.

La mesure du taux d'hydratation est délicate car les modifications de masse due à l'hydratation des composés est généralement faible. Un grand soin a donc été porté sur la procédure de traitement thermique afin d'obtenir des mesures fiables.

Le composé est d'abord porté à haute température sous air sec. Des montées et descentes en température sont effectuées entre 700°C et la température ambiante. Cette première partie permet de déterminer la masse du composé anhydre, point de départ pour l'étude sous air humidifié (P_{H_2O} = 0,032 atm). Le même cycle thermique est appliqué sous air humide pour observer une éventuelle variation de la masse (*cf. Fig. 4*).

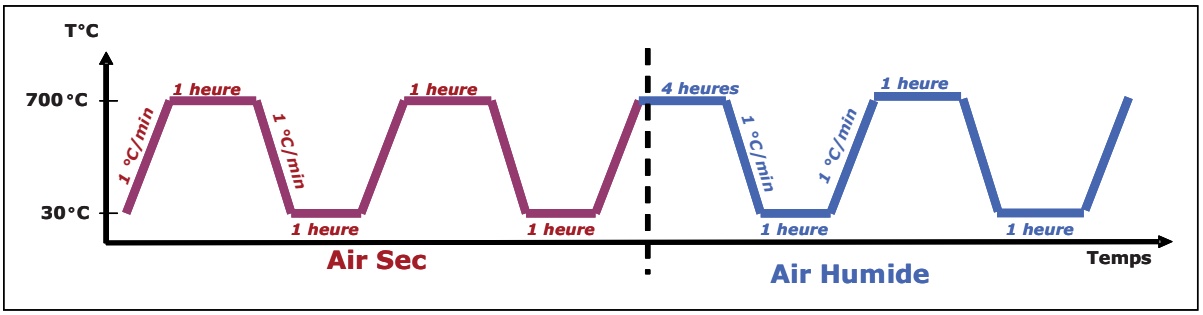


Fig. 4 : Protocole des mesures d'Analyse Thermogravimétrique

i. Air sec

Les *figures 5 et 6* présentent les variations thermiques de la stœchiométrie en oxygène sous air sec des composés. Quel que soit le matériau, on observe une perte en oxygène réversible avec la température. La stoechiométrie en oxygène des phases $AMO_{3-\delta}$ diminue légèrement jusqu'à environ 350°C; puis, la perte en oxygène s'accentue avec la température. Il en est de même pour les phases de type K_2NiF_4. Un phénomène d'hystérésis est observé pour plusieurs matériaux : il est particulièrement important dans le cas de $La_2NiO_{4+\delta}$. Pour les phases $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$, un décrochement de la courbe $\delta = f(T)$ est visible à respectivement 450°C et 550°C. Ces « accidents thermiques » correspondent à une transition structurale accompagnant la perte en oxygène **[8, 12]**.

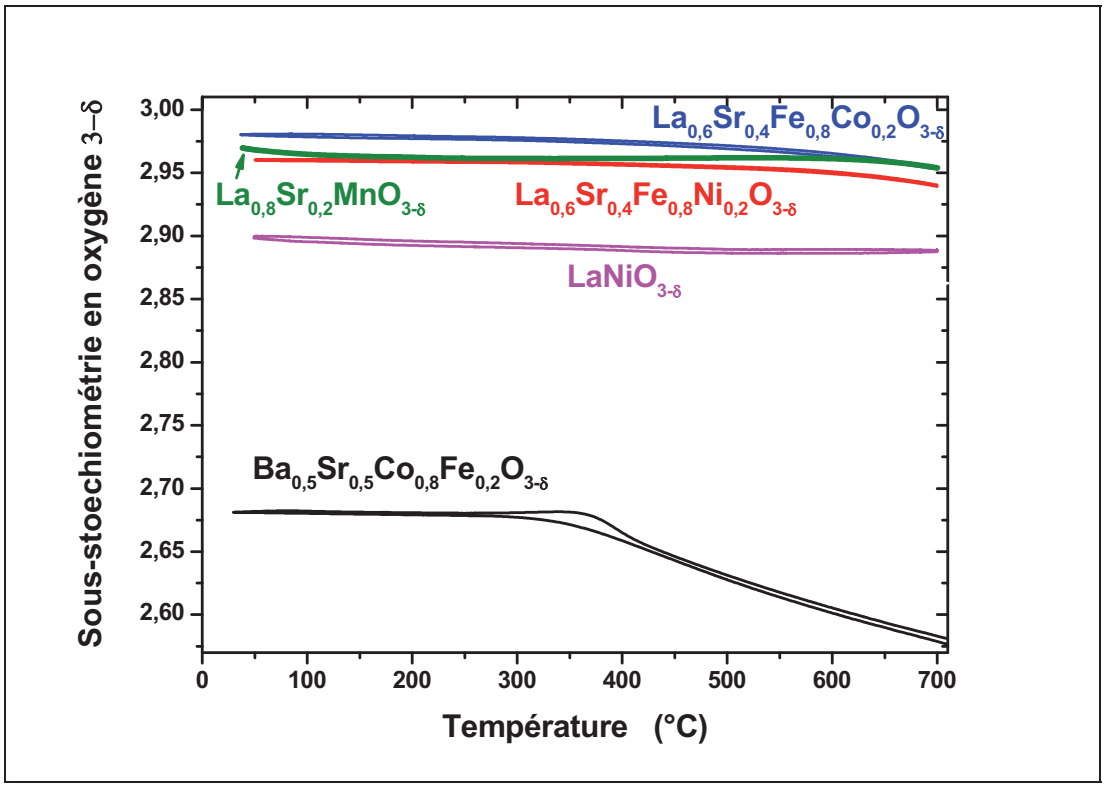


Fig. 5 : Evolution thermique du taux de sous-stœchiométrie δ dans les perovskites sous air sec

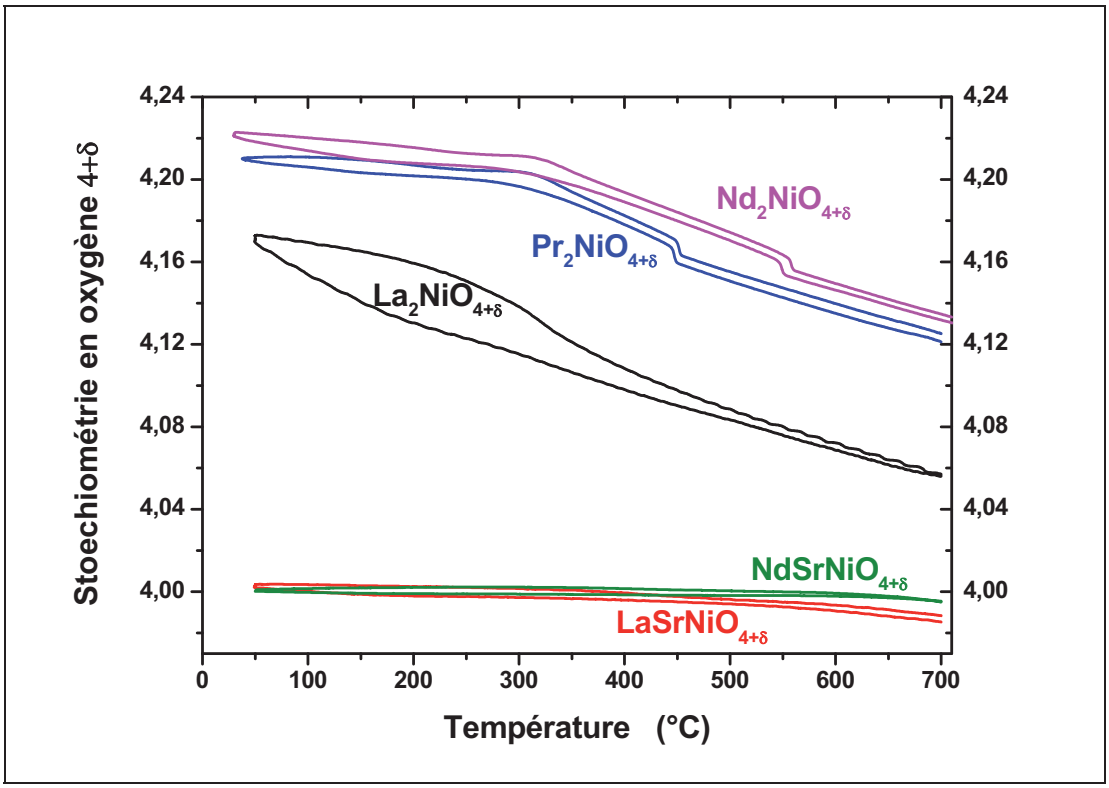


Fig. 6 : Evolution thermique du taux de sur-stœchiométrie δ dans les phases de Ruddlesden-Popper sous air sec

Le *tableau 3* regroupe les valeurs des sur/sous-stœchiométrie δ de chaque composition à température ambiante et à 600°C. La composition $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ a la plus forte sous-stœchiométrie tandis que $Nd_2NiO_{4+\delta}$ présente la plus forte sur-stœchiométrie. La stœchiométrie en oxygène à température ambiante a été obtenue par dosage iodométrique et/ou analyse thermogravimétrique sous atmosphère réductrice. Les valeurs expérimentales mesurées sont en bon accord avec des données antérieures de la littérature (*cf. Tableau 3*).

Composés	***δ à T° ambiante Expérimentale***	***δ à 600°C Expérimental***	***δ à T°ambiante Littérature***	***Référence***
$LaNiO_{3-\delta}$	0,10	0,13	0,10	[6]
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$	0.03	0.03	0,02	[13]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	0,02	0,03	0,02	[14]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	0,04	0,05	0,04	[6]
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	0,32	0,40	0,31	[15]
$La_2NiO_{4+\delta}$	0,17	0,07	0,16	[8,16]
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	0,22	0,15	0,22	[8]
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	0,21	0,13	0,21	[8,17]
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	≈ 0	-0,02	≈ 0	[18]
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	≈ 0	-0,02	≈ 0	[19]

Tableau 3 : Valeurs de δ des compositions étudiées

ii. Air humide

Rappelons que l'insertion d'eau se réalise suivant la réaction suivante :

$$AMO_{3-\delta} + xH_2O \rightarrow AMO_{3-\delta-x}.(OH)_{2x}$$

La quantité d'eau insérée x par mole d'oxyde peut être calculée de la manière suivante :

$$x = \frac{(m_h - m_s)}{M_{H_2O}} \times \frac{1}{n_{oxyde}} \text{ (Température constante)}$$

Avec m_h : masse sous air humidifié ; m_s : masse sous air sec ; n_{oxyde} : nombre de moles d'oxyde.

La *figure 7* représente l'évolution thermique de x pour le composés $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$; la valeur de δ est aussi reportée. La quantité d'eau insérée entre 25 et 600°C est très faible, de l'ordre de 10^{-4} mol d'eau par mol d'oxyde. Par comparaison, le composé $La_2NiO_{4+\delta}$ en fixe une quantité plus importante (*cf. Fig. 8*), de 3.10^{-2} à 2.10^{-3} mole d'eau par mole de nickelate entre 25 et 600 °C, soit un à deux ordres de grandeur au-dessus. Les valeurs de x de tous les matériaux étudiés sont rassemblées dans le *tableau 4* à 25 et 600 °C. La quantité d'eau insérée par mole d'oxyde est plus faible dans le cas des perovskites. En ce qui concerne la composition $LaNiO_{3-\delta}$, le cyclage sous air humidifié n'est pas reproductible. Il n'a donc pas été possible d'observer une éventuelle prise en eau.

Rappelons que la conductivité protonique est fonction de la concentration en protons, mais aussi de leur mobilité. Le fait que les nickelates semblent incorporer une plus grande quantité d'eau que les perovskites entre 25 et 600°C ne signifie pas qu'ils sont de meilleurs conducteurs protoniques dans cette gamme de température.

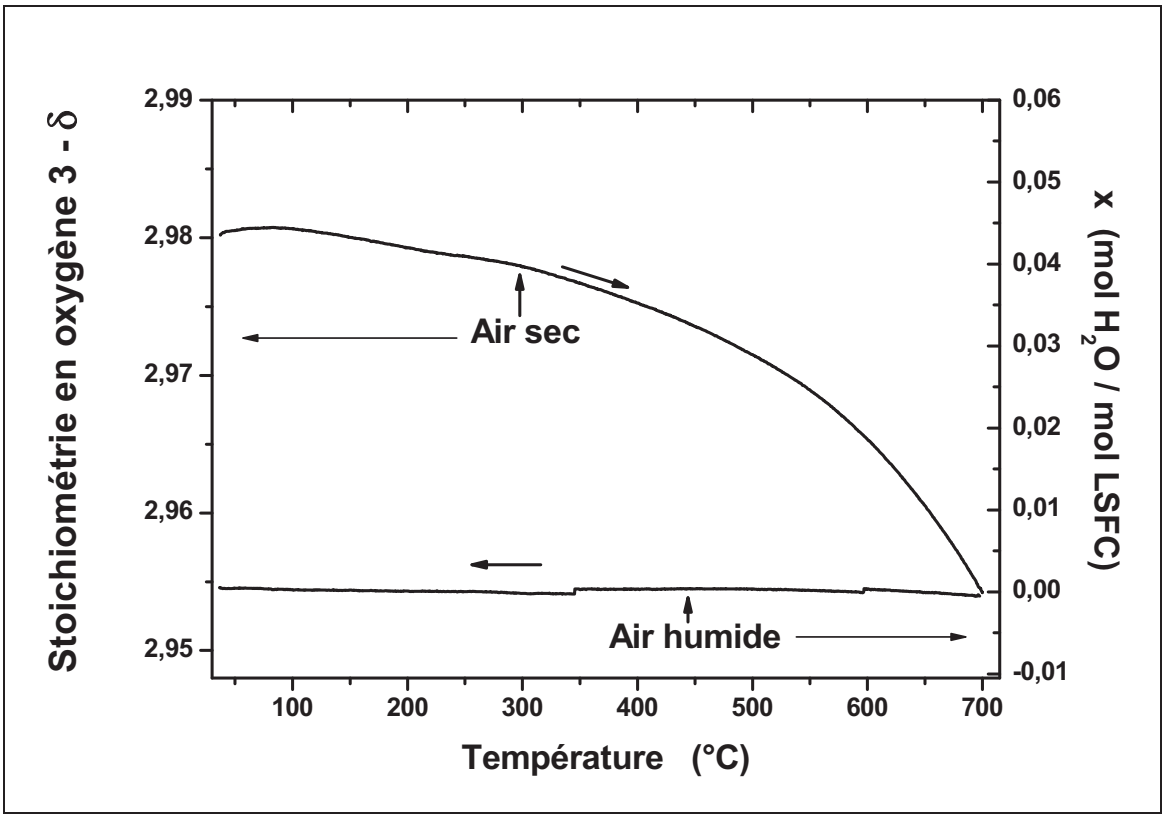


Fig. 7 : Résultats déduits de l'ATG du composé $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ sous air sec et air humide (3 %)

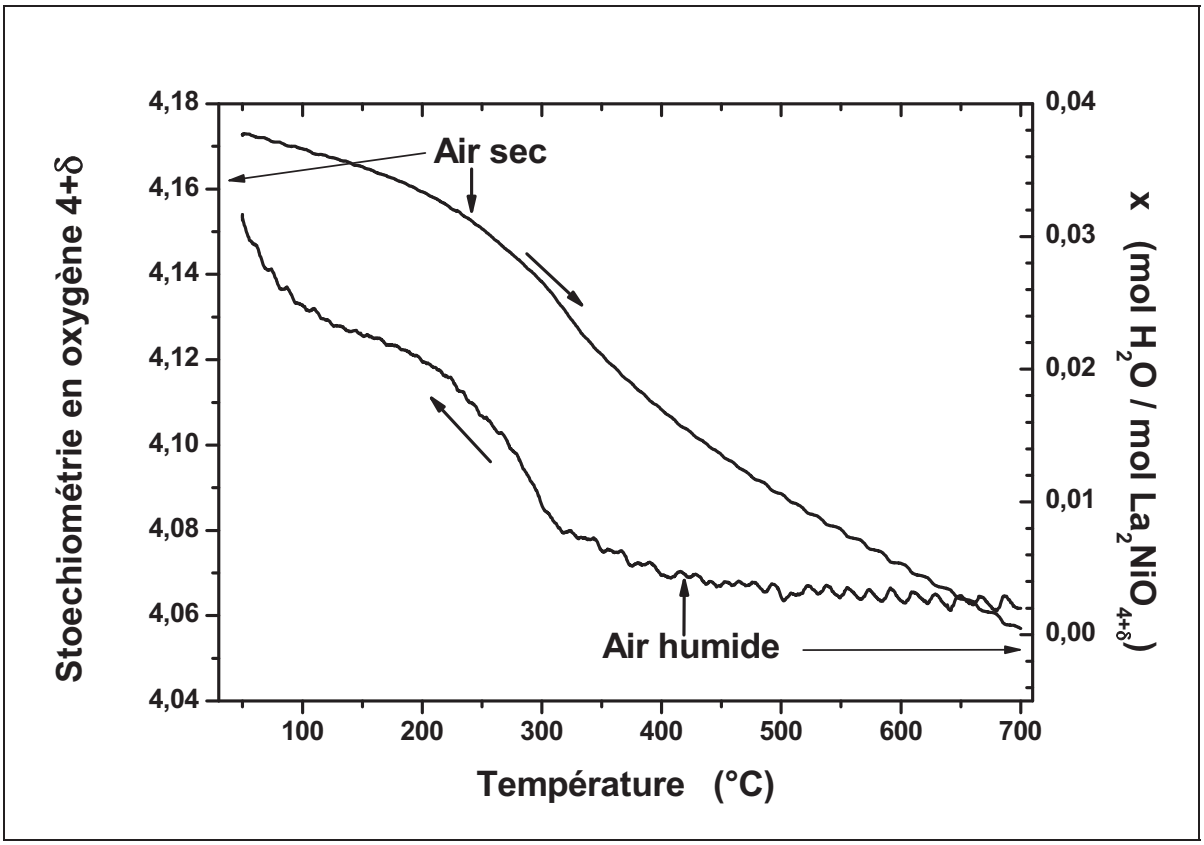


Fig. 8 : Résultats déduits de l'ATG du composé $La_2NiO_{4+\delta}$ sous air sec et air humide (3 %)

Composés	***x à T° ambiante***	***x à 600°C***
$LaNiO_{3-\delta}$	-	-
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$	5.10^{-3}	≈ 0
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	≈ 0	≈ 0
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	1.10^{-3}	≈ 0
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	5.10^{-3}	≈ 0
$La_2NiO_{4+\delta}$	3.10^{-2}	2.10^{-3}
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	7.10^{-3}	≈ 0
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	10^{-2}	2.10^{-3}
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	7.10^{-3}	≈ 0
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	3.10^{-3}	≈ 0

Tableau 4 : Nombres de mole d'eau fixé par nombre de mole de matériau
Résultats déduits des ATG

Les analyses thermogravimétriques des matériaux ont été réalisées sous air sec puis sous air humide. Les stœchiométries en oxygène des matériaux, obtenues sous air sec, sont

similaires aux résultats issus de la littérature (*cf. Tableau 3*). Sous air humidifié, une légère prise en eau est observée. Cette dernière est plus importante pour les nickelates $Ln_2NiO_{4+\delta}$ que pour les perovskites.

Il faut cependant rester prudent sur ces observations : les variations de masse mesurées correspondant à une prise en eau des oxydes sont inférieures à 0,1%. Le domaine d'erreur de la balance thermogravimétrique étant de l'ordre de 0,05%, l'incertitude est vraisemblablement assez grande.

II. Matériau d'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

1. Caractérisations structurale et texturale de l'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

i. Diffraction des rayons X

L'électrolyte choisi dans le cadre du projet TECTONIC (ANR PAN-H) est le cérate de baryum substitué à l'yttrium ($BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ ou BCY10). Les caractérisations électrochimiques (*cf. Chapitre IV et V*) ont été réalisées sur des ½ cellules cathode / électrolyte / cathode et ont nécessité la fabrication de céramiques denses. A cet effet, en collaboration avec la société Marion Technologie©, un kilogramme d'une poudre commerciale a été préparé.

La diffraction des rayons X montre que ce produit est pur et bien cristallisé (*cf. Fig. 9*). Les pics ont été indexés à l'aide de la fiche JCPDS n° 81-1386 relative à la phase $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$. Les résultats de l'affinement des paramètres cristallins sont conformes à ceux donnés dans la littérature (*cf. tableau 5*).

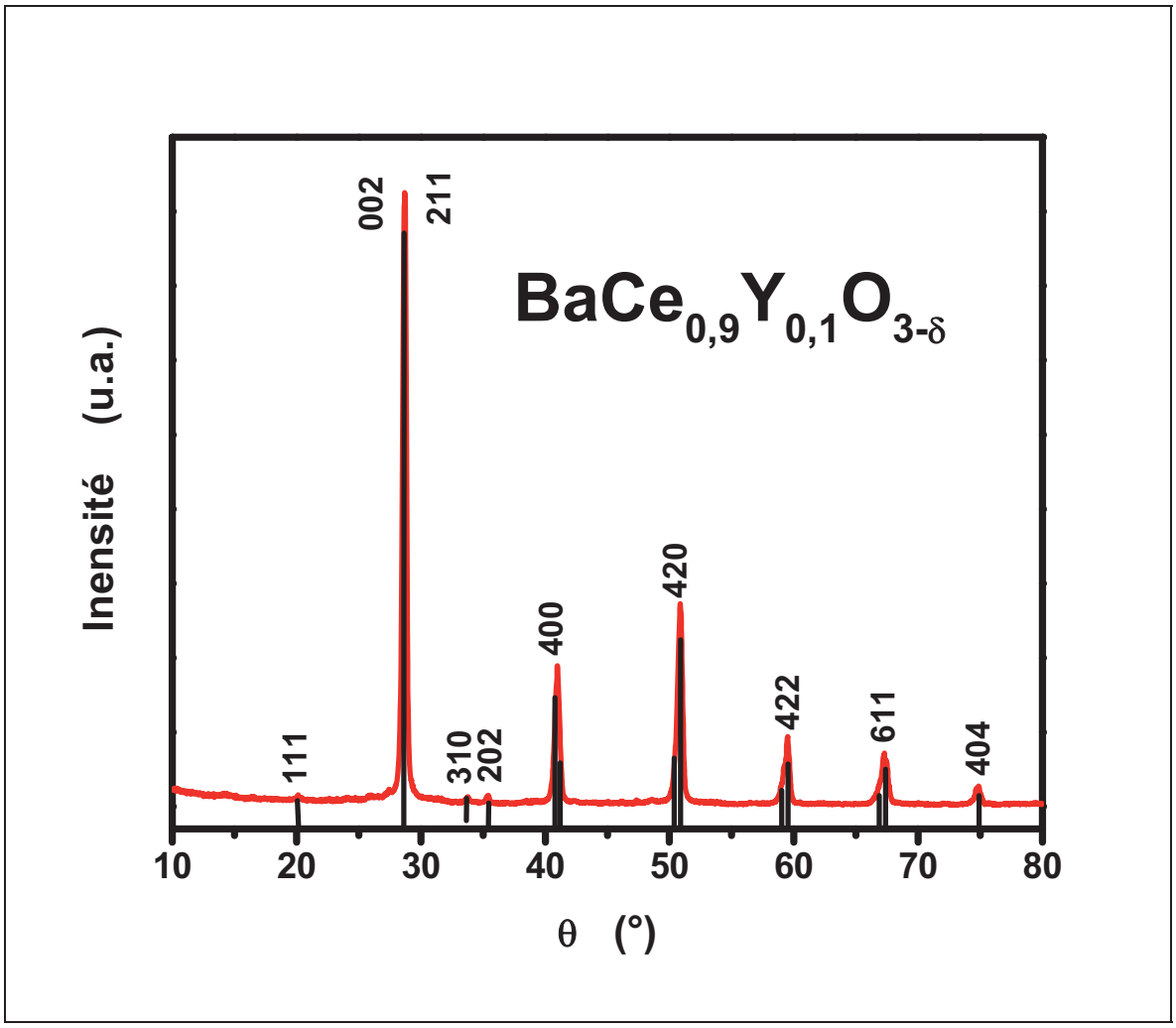


Fig. 9 : Diffractogramme du composé $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

Composé	*Groupe d'espace*	*Paramètres cristallins*		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ (ICMCB)	Pmcn	8,775(3)	6,223(4)	6,219(0)
JCPDS n° 81-1386	Pmcn	8,770(5)	6,239(3)	6,223(3)

Tableau 5 : Groupe d'espace et paramètres de maile de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$

ii. Granulométrie laser

La distribution granulométrique et la morphologie de la poudre sont des paramètres influant sur la mise en forme et sur les mesures électrochimiques. La préparation des échantillons pour les mesures de granulométrie laser consiste à broyer un mélange de quelques milligrammes de poudre et d'éthanol dans un mortier en agate; cette solution est ensuite soumise aux ultrasons durant 15 min. La *figure 10* présente la distribution de tailles de particules de la poudre d'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ mesurées à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Instruments®. Il apparaît clairement deux pics sur la représentation en volume : le premier centré sur 0,2 µm et le deuxième sur 0,6 µm. Le diamètre moyen en volume des particules est de $D_V(0,5)$ = 0,3 µm. Cette poudre (Marion Technologie©) offre donc une taille des particules adéquate pour la préparation de pastilles denses.

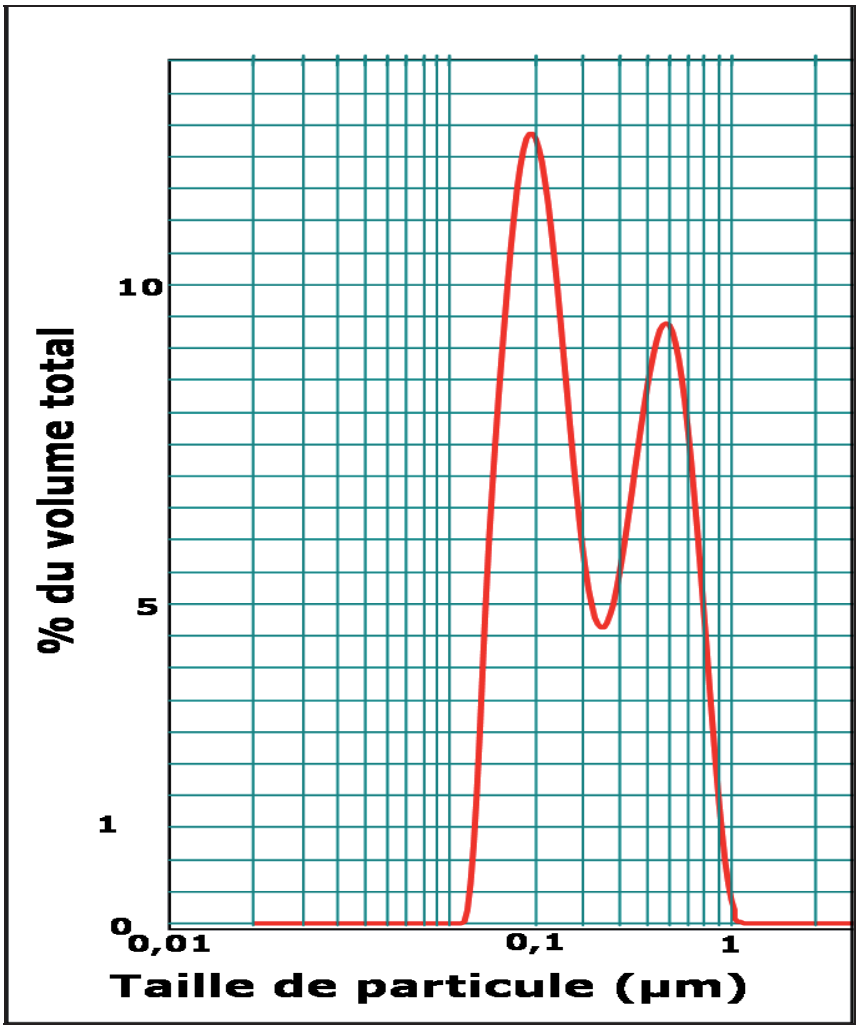


Fig. 10 : Distribution de tailles de particules du composé $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$

2. Analyses thermogravimétriques de l'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

Les variations thermiques de la masse du composé $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ sous airs sec et humide sont représentées à la *figure 11*. Le matériau fixe de l'eau jusqu'à environ 800 °C, température à partir de laquelle les courbes sous air sec et humide se confondent : le matériau est anhydre au-delà de cette température.

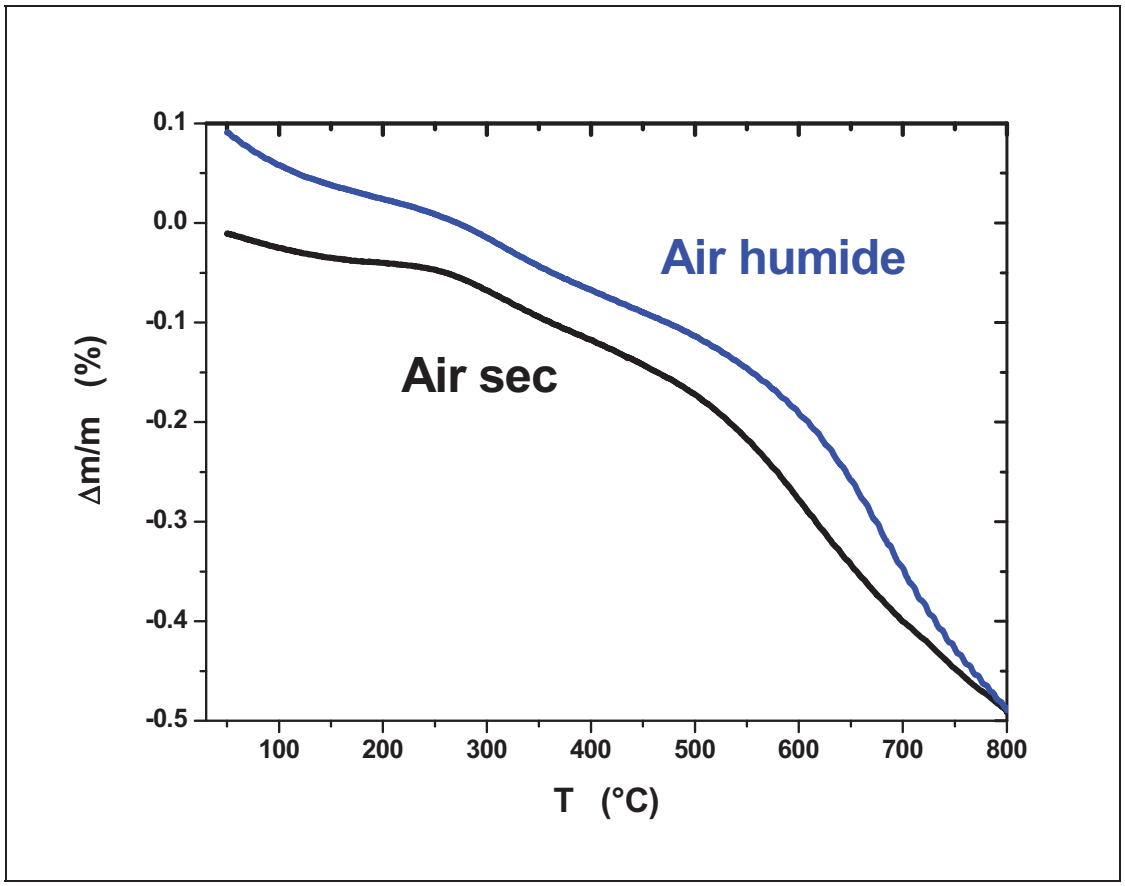


Figure 11 : ATG du $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$; variations thermiques de la masse sous airs sec et humide

Le tracé de la variation thermique du nombre de moles d'eau insérée (x) rapporté à une mole de cérate de baryum est représenté à la *figure 12*. Dans le domaine de température 400 – 600°C, la quantité d'eau insérée varie entre 10 et 20 mmol d'eau / mol de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. Dans cet intervalle de température, le taux d'hydratation de l'oxyde, quantité d'eau insérée par mol de perovskite, est de l'ordre de 1% ; ces résultats sont en accord avec les mesures effectuées sur ce matériau par *Coors et al.* par dilatométrie **[20]**.

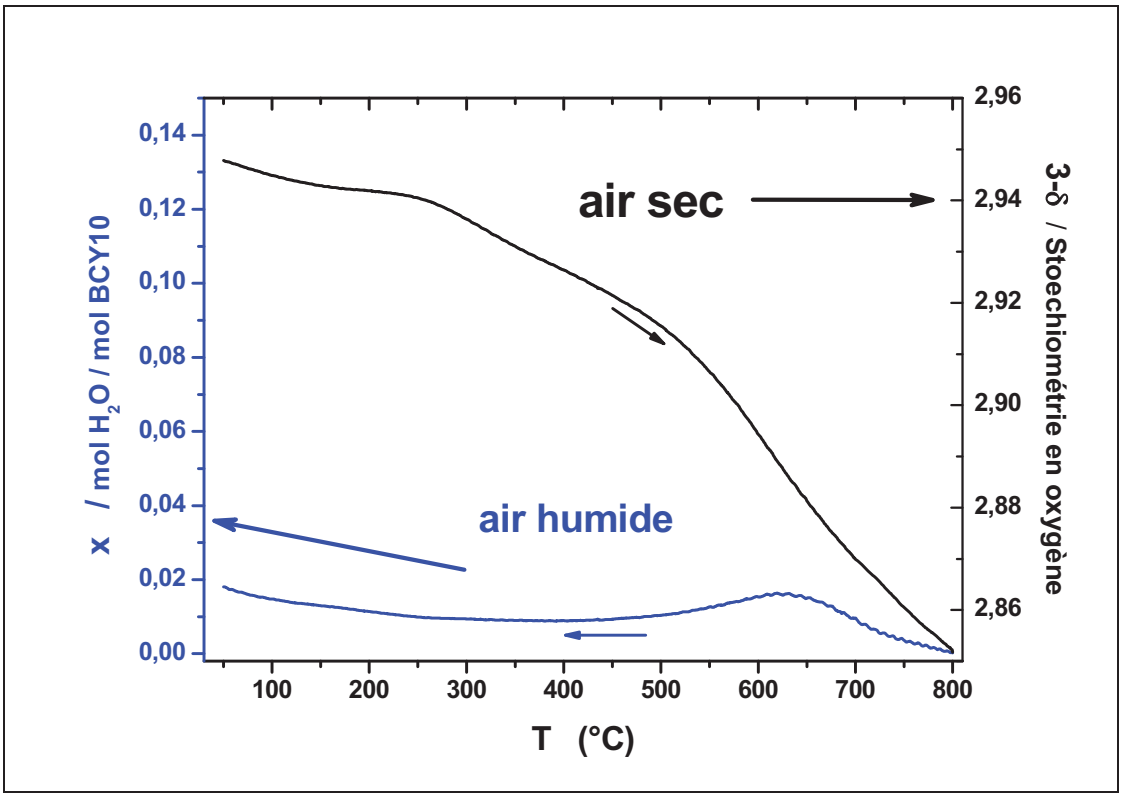


Fig. 12 : Résultats déduits de l'ATG de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$; variations thermiques de $x_{(H_2O)}$ et 3-δ

3. Mise en forme de l'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

Des céramiques denses d'électrolyte (de densité supérieure à 95 % de la densité théorique), exemptes de porosité ouverte, sont nécessaires pour les études électrochimiques. Pour cela, la poudre de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ est pressée dans un premier temps uniaxialement à 30 MPa pendant une minute afin de former une pastille de 20 mm de diamètre. Cette pastille est ensuite pressée isostatiquement (300 MPa pendant cinq minutes), puis portée à 1400 °C pendant 10 heures (montée en T°C = 3°C/min, descente = 5°C/min). Des céramiques de compacité moyenne égale à 95% ont été obtenues.

III. Etude de la réactivité chimique des matériaux de cathode vis-à-vis de l'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

L'électrolyte de référence utilisé pour les mesures électrochimiques est $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, choisi dans le cadre du projet TECTONIC. Afin de vérifier la compatibilité entre matériaux de cathode et cet électrolyte au cours du temps (le matériau de cathode ne devant pas réagir avec l'électrolyte), des mélanges de poudres de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (poudre commerciale) et des matériaux de cathode (50 : 50 massique) compactés sont placés sous air humide à 650 °C pendant plusieurs semaines (*cf. Fig. 13*).

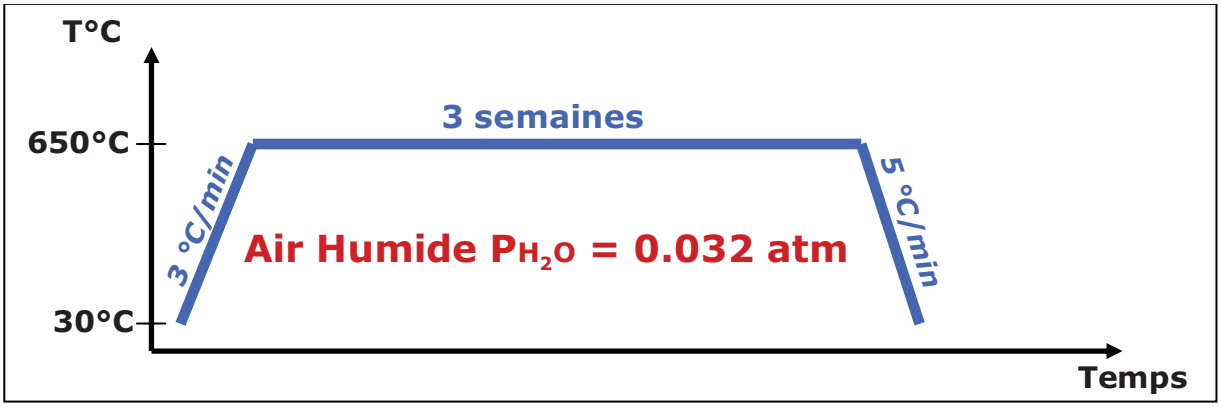


Fig. 13 : Cycle thermique des tests de réactivité

Les mélanges sont analysés par diffraction X avant et après ce traitement; lorsque l'on retrouve le même diffractogramme avant et après le traitement thermique, on peut en conclure que la réactivité entre matériaux est négligeable (un exemple est donné à la *Figure 14*).

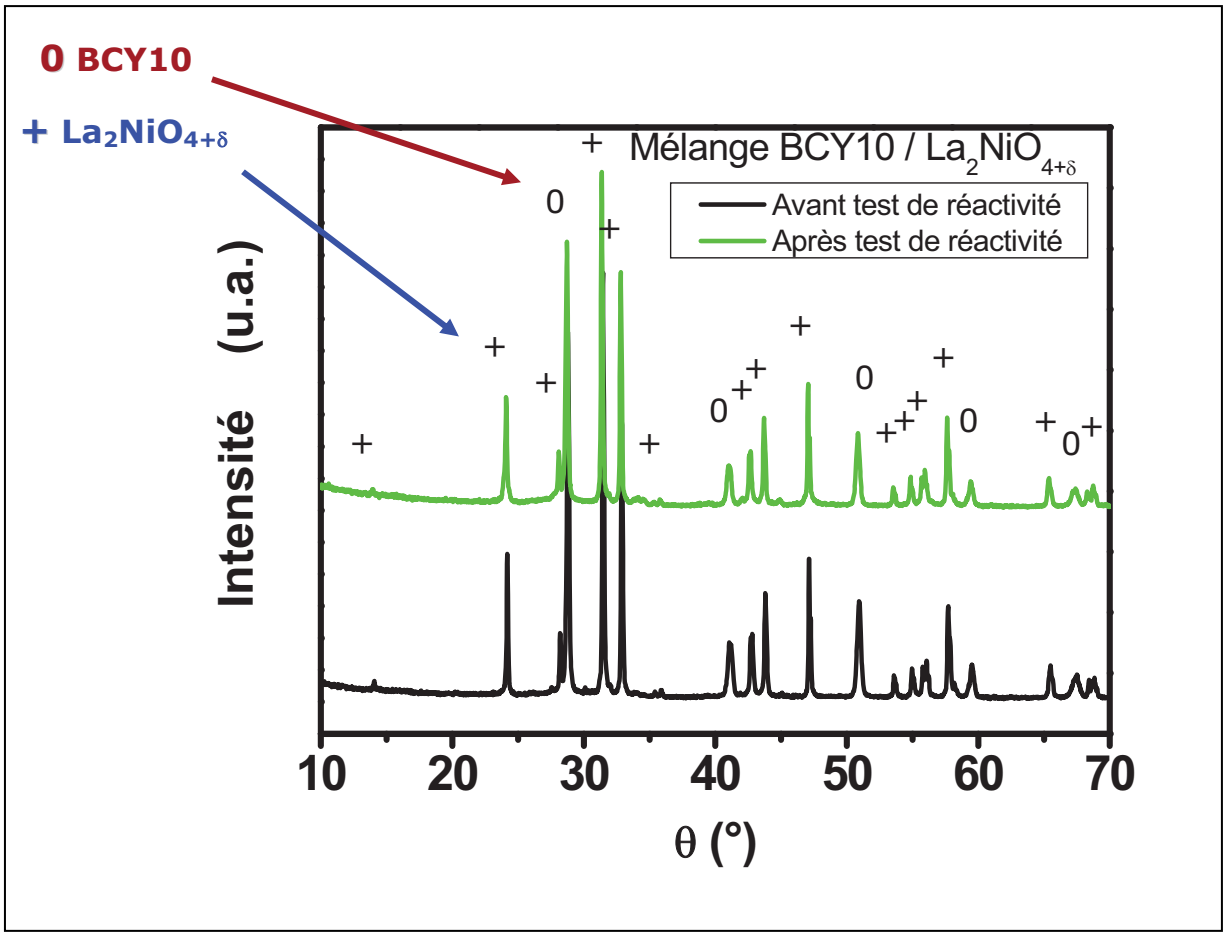


Figure 14 : Diffractogrammes X avant / après recuit à 650 °C entre $La_2NiO_{4+\delta}$ et BCY10

En revanche, lorsqu'une réactivité entre l'électrolyte et le matériau de cathode (*cf. figure 15*) intervient, il est alors possible d'identifier des phases nouvelles. Tel est le cas de $LaNiO_{3-\delta}$ qui, respectivement après une et trois semaines de recuit, révèle la présence d'oxydes de baryum BaO et de cérium CeO_2.

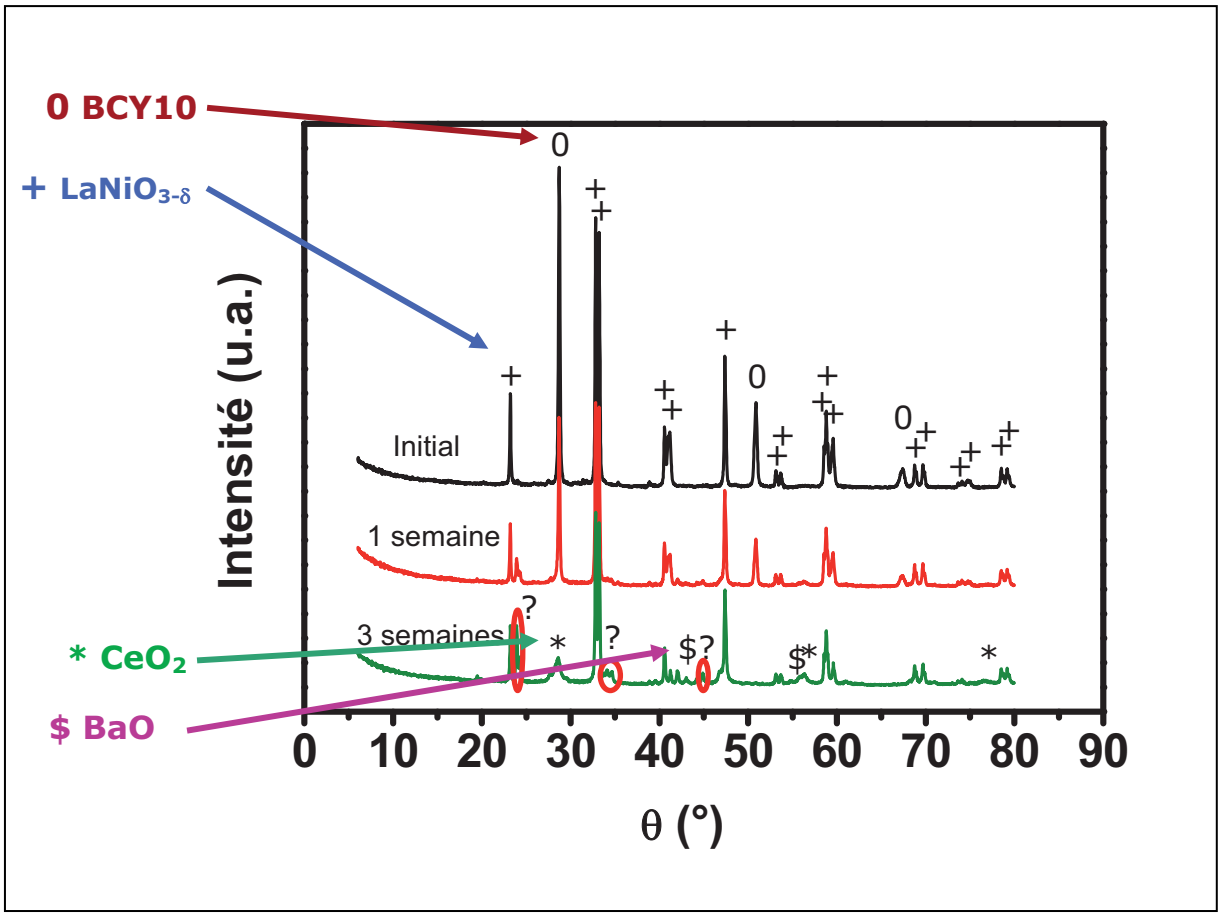


Figure 15 : Diffractogrammes X avant / après réactivité entre $LaNiO_{3-\delta}$ et BCY10

Le *tableau 6* récapitule les résultats obtenus pour tous les composés étudiés. La plupart des phases envisagées dans ce travail ne présentent pas de réactivité significative vis-à-vis de l'électrolyte, à l'exception de $LaNiO_{3-\delta}$: ce composé sera donc exclu de la suite de cette étude.

Composés	***Basse température***
$LaNiO_3$	Formation de CeO_2 et BaO
$La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3-\delta}$	ø
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-x}$	ø
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-x}$	ø
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-x}$	ø
$La_2NiO_{4+\delta}$	ø
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	ø
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	ø
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	ø
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	ø

Tableau 6 : Récapitulatif des études de réactivités

IV. Protocole de mise en forme des demi-cellules

Un protocole de préparation des poudres et de mise en forme des électrodes a été mis en place afin de réaliser des mesures reproductibles et comparables entre elles. Ce protocole porte essentiellement sur la taille des particules, la méthode de dépôt et le traitement thermique pour l'accrochage des électrodes sur l'électrolyte.

1. Attrition des poudres

Plus la taille des particules est élevée, plus la surface active du matériau est réduite. Cependant, le frittage des grains est accentué lorsque la taille des particules est très faible (de l'ordre du nanomètre). Un compromis est donc nécessaire pour limiter le frittage des grains tout en conservant une surface active importante. Des études antérieures ont montré que des matériaux dont la taille des particules étaient de l'ordre du micromètre, présentaient des propriétés électrochimiques améliorées **[20]**.

Après synthèse des composés, les étapes de recuit entraînent immanquablement un accroissement de la taille des grains (tailles de plusieurs dizaines de micromètres). Une étape d'attrition s'est donc avérée nécessaire afin d'abaisser la taille des particules des poudres à des valeurs microniques.

Le broyeur par attrition (Netzsch PE 0.75) est composé d'un bol de broyage et d'un arbre de broyage, tous deux en polyéthylène. La vitesse de rotation de l'arbre peut varier de 233 à 2100 tours.min^{-1}. La poudre à broyer est préalablement dispersée dans de l'éthanol en présence de billes de zircone. Un système de refroidissement équipe le bol afin de limiter les échauffements dus au broyage. Dans notre cas, nous avons choisi un traitement de deux heures à 700 tours par minute.

Les valeurs de tailles des particules, mesurées par granulomètre laser, sont en bon accord avec les tailles de particules estimées à partir des micrographies des poudres. Un exemple de cliché MEB (poudre de $Pr_2NiO_{4+\delta}$) est donné à la *figure 16*. Le broyage par attrition entraîne une inhomogénéité des tailles de particules, allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'au micron. Les distributions de taille des particules en volume (en rouge sur la figure) et en nombre (en vert sur la figure) de cette poudre ($Pr_2NiO_{4+\delta}$) sont représentées à la *figure 17*. La distribution en nombre indique clairement que la majorité des particules ont une taille comprise entre 100 et 300 nm. On peut cependant déceler la présence d'agrégats sur

la courbe en volume, avec un pic centré sur 0,6 µm. Ces informations semblent cohérentes avec le cliché MEB sur lequel on observe une majorité de petites particules agrégées sur de plus grosses particules.

Les tailles de particules obtenues par les deux méthodes sont recensées dans le *tableau 7*. Les valeurs concordent entre les deux méthodes de mesures : toutes les compositions comportent des tailles de particules submicroniques, suffisantes pour envisager une mise en forme correcte des matériaux d'électrode.

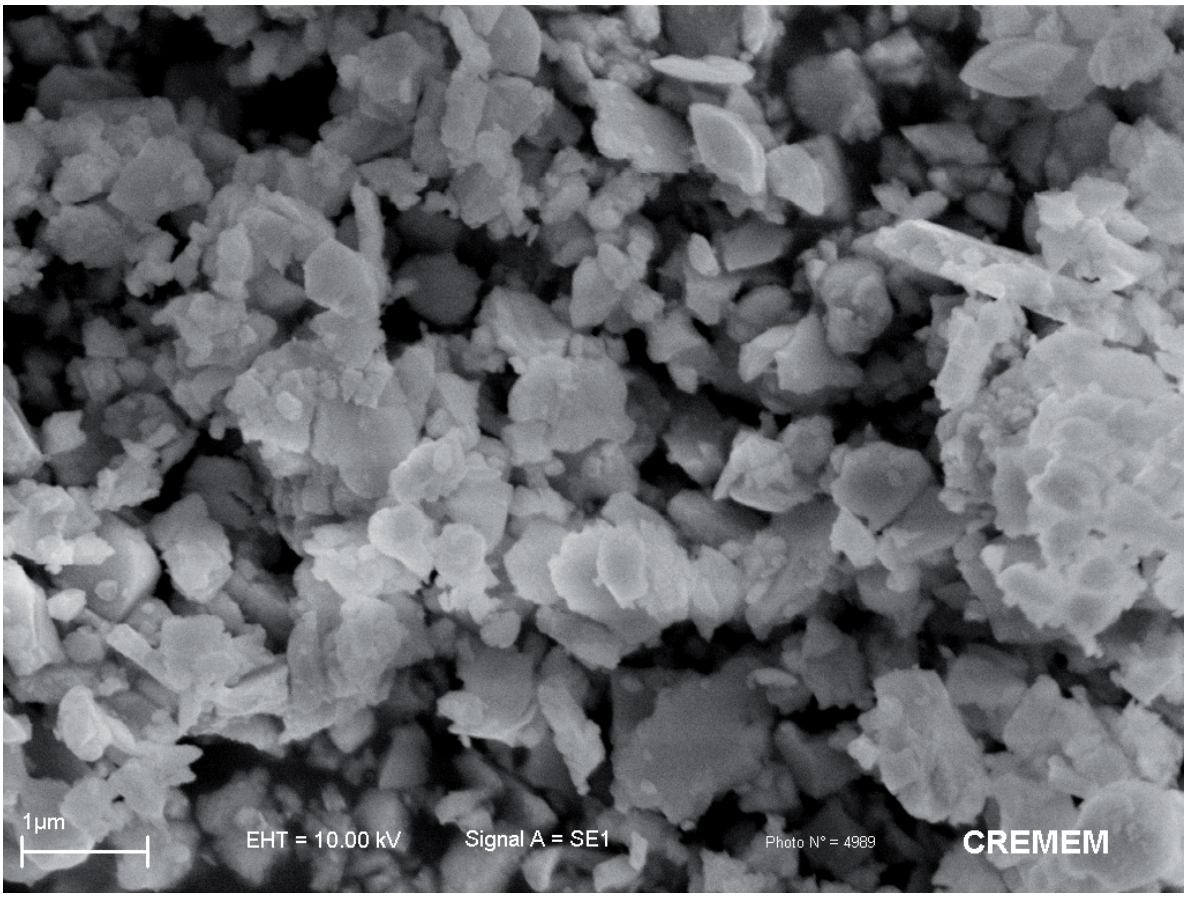


Fig. 16 : Cliché de la poudre $Pr_2NiO_{4+\delta}$ obtenu par microscopie électronique à balayage

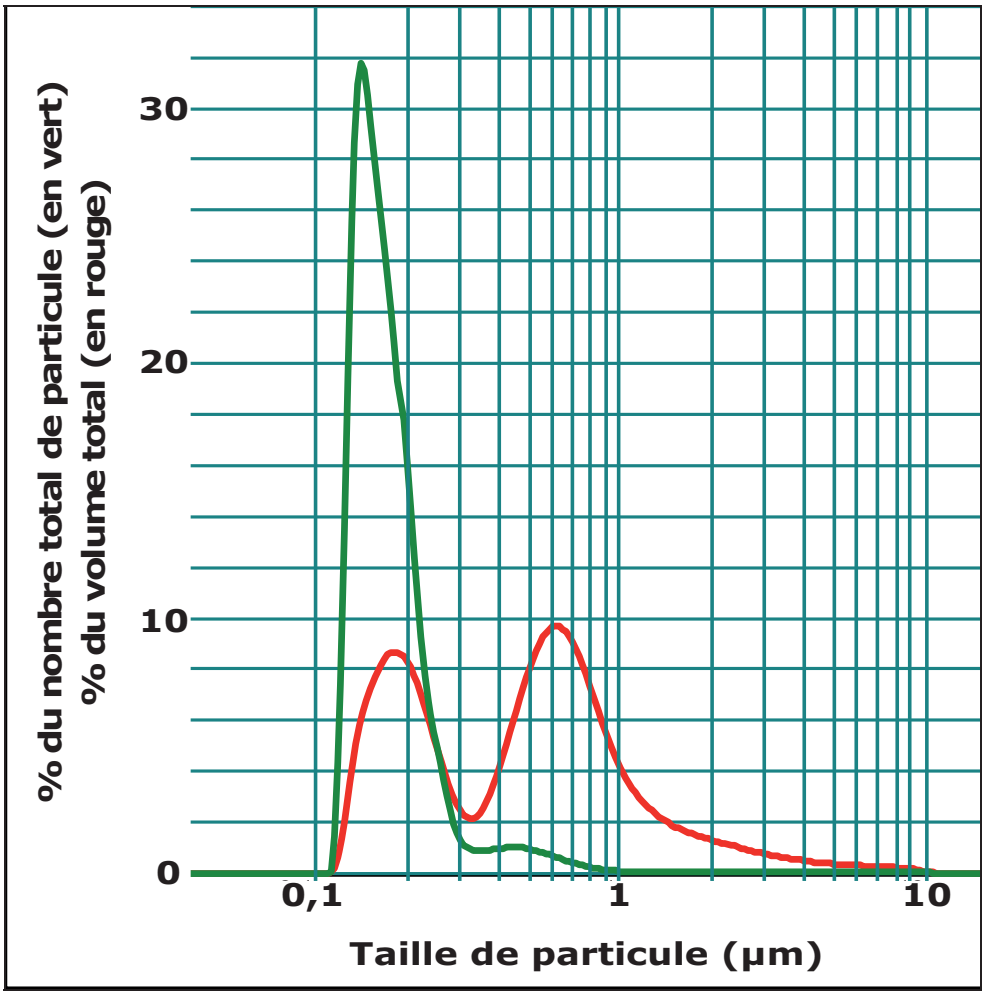


Fig. 17 : Exemple de distribution en tailles de particules pour le composé $Pr_2NiO_{4+\delta}$
En rouge : distribution en volume ; en vert : distribution en nombre

Composition	*Taille de particule $D_V(0,5)$ µm Par granulométrie laser*	*Estimation moyenne à partir des clichés MEB (µm)*
$La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3-\delta}$	0,5	-
$La_2NiO_{4+\delta}$	0,7	-
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	0,6	-
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	0,8	0,7
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	0,2	0,3
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	0,5	-
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	0,7	0,6
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	0,5	0,5
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	0,9	-

Tableau 7 : Taille de particules des poudres après attrition

2. Mise en forme des demi-cellules

Les ½ cellules sont constituées d'une pastille d'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ ($\phi \approx 16$ mm, e ≈ 1 mm, compacité ≈ 95%) sur laquelle est déposé par sérigraphie de manière symétrique, le matériau de cathode à étudier (*cf. Fig. 18*). Selon la méthode de mesure utilisée (deux ou trois électrodes, *cf. chapitre IV et V*), la moitié ou la totalité de la surface est couverte du matériau de cathode.

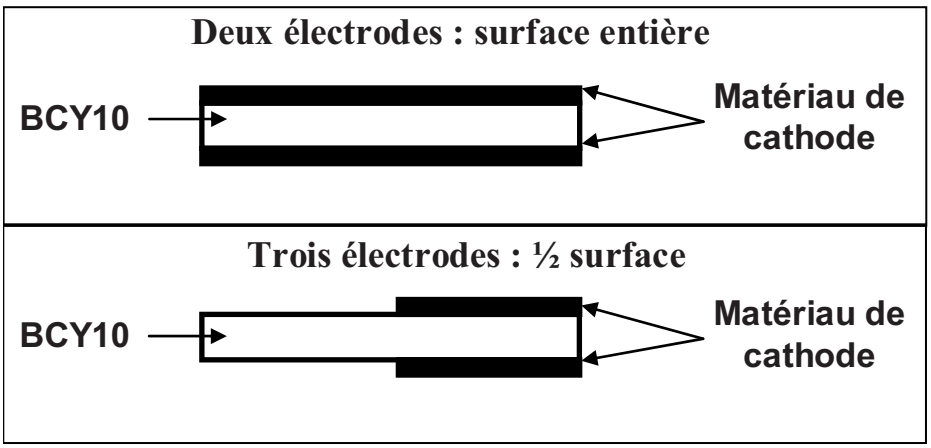


Fig. 18 : Demi-cellule symétrique

L'encre de sérigraphie (ou pâte) doit posséder des propriétés de thixotropie : la viscosité doit diminuer proportionnellement à la contrainte mécanique (exemple : la pression lors du passage de la raclette). En effet, la pâte doit être suffisamment liquide pour traverser les mailles mais suffisamment visqueuse pour conserver la forme de la fenêtre du masque et ne pas s'étaler. La composition et le mode de préparation de l'encre sont très importants pour obtenir de telles propriétés. La composition repose sur un mélange précis de la poudre du matériau de granulométrie adaptée (73 %), d'un liant organique (16 %), d'un dispersant (1 %) et d'un solvant (10 %)[*] . Les proportions sont issues d'une optimisation rigoureuse. La poudre du matériau d'électrode est broyée puis tamisée afin d'obtenir une répartition homogène des tailles de grain. Le liant organique est mélangé dans un mortier en agate avec celle-ci jusqu'à l'obtention d'une suspension épaisse. Le solvant est ajouté pour ajuster la viscosité de la pâte ainsi obtenue. La mise au point des encres a été réalisée selon un protocole mis au point à l'ICMCB.

(*) le nom des produits et des marques sont confidentielles.

L'épaisseur des couches est de l'ordre de quelques micromètres après frittage. Cette épaisseur est fonction du taux de charge de l'encre, de la taille de grains des matériaux constituant l'encre de sérigraphie, du nombre de dépôt et du maillage du tamis.

3. Cycle thermique

Un traitement thermique à haute température est nécessaire pour l'accrochage de la couche cathodique sur l'électrolyte (*cf. Fig. 19*). Il est particulièrement important car il doit permettre d'obtenir une interface électrode / électrolyte de qualité tout en évitant une trop grande réactivité entre les matériaux. Le choix de ce cycle est donc un compromis entre une température suffisamment élevée pour permettre une bonne adhérence du dépôt sur le substrat et une durée courte à haute température pour éviter les problèmes de dégradation à l'interface par réaction chimique (formation d'une nouvelle phase).

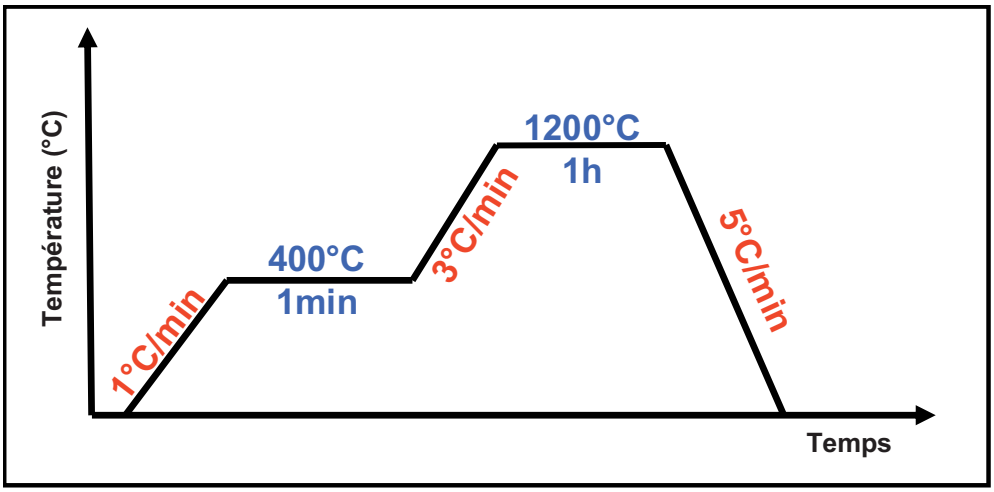


Fig. 19 : Cycle thermique d'accrochage des matériaux de cathode sur l'électrolyte BCY10

Le cycle débute par une première montée en température à 400°C : elle se fait lentement pour permettre l'évacuation des solvants organiques contenus dans l'encre du matériau de cathode. La vitesse de montée en température augmente ensuite afin d'atteindre rapidement la température d'accrochage. Le palier à température élevée est très court mais suffisant pour conférer à la couche une bonne adhérence mécanique.

Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire la méthode utilisée pour préparer les poudres des matériaux sélectionnés, leurs caractérisations structurales et texturales et la méthode de dépôt employée.

Toutes les compositions synthétisées ont été obtenues pures et monophasées. Les analyses thermogravimétriques des matériaux ont révélé une bonne stabilité sous air humidifié dans l'intervalle de température 400-600°C. Afin de vérifier la compatibilité entre matériaux de cathode et d'électrolyte (un bon matériau de cathode ne devant pas réagir significativement avec l'électrolyte), des expériences de vieillissement sous air humide à 650 °C ont été réalisées. Le mélange $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ / $LaNiO_{3-\delta}$ est le seul à avoir réagi, menant à la formation d'oxydes de cérium et de baryum. Ce composé a donc été exclu de nos études postérieures.

Les oxydes préparés par voie citrate-nitrate ont été mis sous forme de couches poreuses par sérigraphie sur des pastilles d'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, pour former des demi-cellules électrochimiques symétriques. Un protocole élaboré de mise en forme a été mis en place en vue de réaliser des mesures comparables d'un matériau à un autre. Ces demi-cellules ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique; les résultats sont présentés dans les *Chapitres IV et V*.

Références bibliographiques

[1] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, powder technology, 7 (1973) 21-38

[2] M.T. Escote, F.M. Pontes, E.R. Leite, J.A. Varela, R.F. Jardim, E. Longo, Thin Solid Films 445 (2003) 54-58

[3] L.J. van der Pauw, Philips Res. Rep. 13 (1958) 1

[4] E. Konysheva, J.T.S. Irvine, A. Besmehn, SSI 179 (2008) 1432-1435

[5] A. Mineshige, J. Izutsu, M. Nakamura, K. Nigaki, J. Abe, M. Kobune, S. Fujii, T. Yazawa, SSI 176 (2005) 1145-1149

[6] J.N. Audinot, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (1999)

[7] P. Zeng, Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, S. Liu, Journal of Membrane Science 291 (2007) 148-156

[8] E. Boehm, J.M. Bassat, J.M. Dordor, F. Mauvy, J.C. Grenier, P. Stevens, SSI 176 (2005) 2717-2725

[9] A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, Y.V. Pivak, E.N. Naumovich, J.R. Frade, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 4269-4272

[10] J.E. Milburn, M.A. Green, D.A. Neumann, M.J. Rosseinsky, Journal of Solid State Chemistry 145 (1999) 401-420

[11] H. Chaker, T. Roisnel, M. Potel, R.B. Hassen, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 4067-4072

[12] C. Allançon, J. Rodriguez-Carjaval, M.T. Fernandez-Diaz, P. Odier, J.M. Bassat, J.P. Loup, J.L. Martinez, Z. Phys. B 100 (1996) 85

[13] C. Lalanne, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2005)

[14] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carneim, L.R. Pederson, W.J. Weber, J. Electrochem. Soc. 143 – 9 (1996) 2722-2729

[15] P. Zeng, Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, S. Liu, Journal of Membrane Science 291 (2007) 148-156

[16] J.A. Kilner, C.K.M. Shaw, SSI 154-155 (2002) 523-527

[17] P. Odier, Ch. Allançon, J.M. Bassat, Journal of Solid State Chemistry 153 (2000) 381

[18] V.V. Vashook, N.E. Trofimenko, H. Ullman, L.V. Makhnach, SSI 131 (2000) 329-336

[19] H. Chaker, T. Roisnel, M. Potel, R.B. Hassen, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 4067-4072

[20] W.G. Coors, SSI 178 (2007) 481-485

Chapitre IV : Caractérisations électriques et électrochimiques des matériaux de cathode ($I_{dc} = 0$) et analyses microstructurales

Dans ce chapitre seront exposées les mesures électriques et électrochimiques à courant nul réalisées sur les différents matériaux de cathode retenus. Leurs propriétés électriques et électrochimiques sous air sec sont, pour la plupart, recensées dans la littérature pour l'étude de matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC. Dans ce travail, les mesures de conductivité électrique totale et de résistances spécifiques de surface se feront sous air humidifié à 3% (*i.e.* dans les conditions de fonctionnement d'une cathode de pile à combustible PCFC). Les montages expérimentaux et les méthodes de mesures utilisés seront détaillés et les résultats seront présentés et analysés.

I. Mesures électriques sur céramiques denses

Dans le cas de matériaux conducteurs mixtes (ioniques et électroniques), la détermination des contributions spécifiques électronique (σ_{e^-}) et ionique (ici protonique σ_{H^+} ou oxyde $\sigma_{O^{2-}}$) est souvent problématique, notamment lorsqu'une des deux grandeurs est prépondérante. Dans ce cas, la contribution minoritaire est difficilement mesurable.

Les matériaux étudiés ici sont majoritairement conducteurs électroniques **[1]**. Les valeurs de la conductivité ainsi déterminées correspondent donc en première approximation à la conductivité électronique des matériaux (*cf. Tableau 1*). Des valeurs de l'ordre de 100 $S.cm^{-1}$ seront considérées comme répondant au cahier des charges pour une cathode de pile à combustible PCFC (*cf. Chapitre II*).

1. Méthode des quatre points alignés et protocole de mesure

Les mesures de conductivité électrique nécessitent que l'échantillon soit au préalable mis sous forme d'une céramique dense. Les matériaux ont alors été pressés sous forme de pastille de 8 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur. Le choix du cycle thermique de frittage est important car la transformation d'une pastille crue en une céramique dense et compacte est parfois difficile à obtenir. Un cycle thermique typique est exposé à la *figure 1*. Les températures de frittage sont récapitulées dans le *tableau 1*. La conductivité électrique du composé $NdSrNiO_{4\pm\delta}$ n'a pu être étudiée, la tenue mécanique des céramiques obtenues étant insuffisante, même avec une température de frittage de 1500°C.

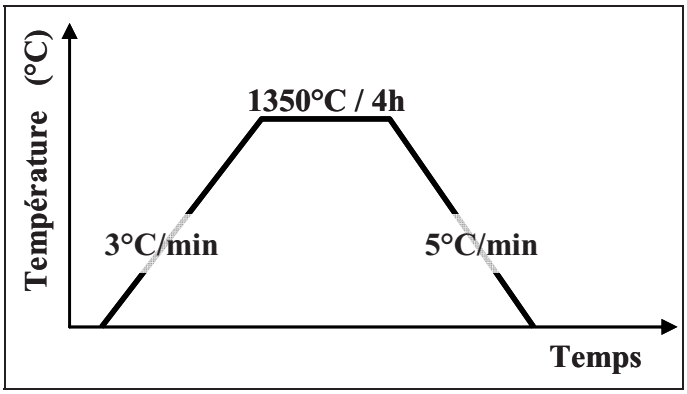


Fig. 1 : Exemple de profil de frittage pour l'obtention de céramiques denses

Composés	Cycle de frittage
$La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3-\delta}$	1350°C / 4h
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	1350°C / 4 h
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	1350°C / 4 h
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	1200°C / 12h
$La_2NiO_{4+\delta}$	1350°C / 4 h
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	1350°C / 4 h
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	1350°C / 4h
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	1350°C / 4h
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	-

Tableau 1 : Cycle de frittage des matériaux

Les mesures de conductivité électrique totale à hautes températures ont été réalisées par la méthode dite « des quatre points alignés » **[2]**. Dans ce montage, quatre contacts équidistants (en platine dans notre cas) sont alignés sur une face de l'échantillon (*cf. Fig. 2*).

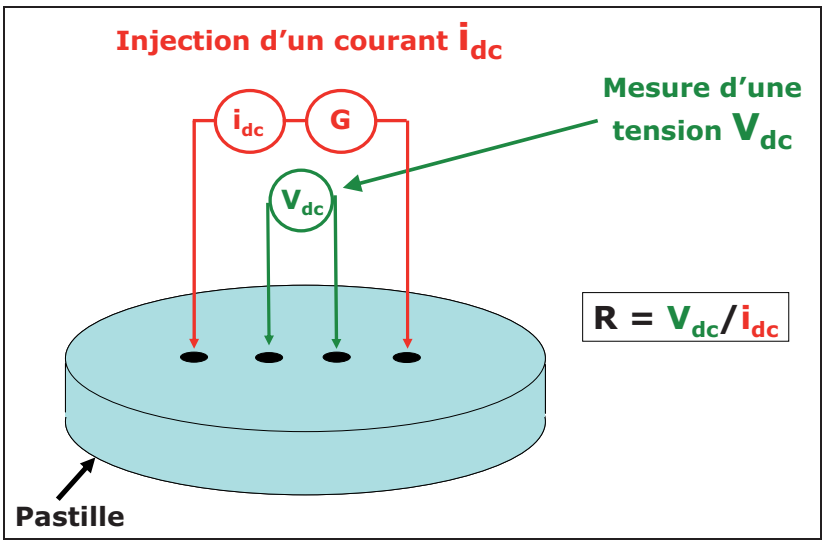


Fig. 2 : Schéma d'une cellule de mesure de conductivité électrique totale

Le protocole de mesure est le suivant : après mise en place des contacts de platine, la première partie du cycle consiste à recuire les contacts sous air sec à 900°C (*cf. Fig. 3, partie ①*). Ce traitement thermique permet d'évaporer les composants de la laque de platine et assure ainsi un bon transfert électronique. L'échantillon est ensuite ramené à 600°C pour le début des mesures électriques. Deux allers – retours entre 600°C et 30°C sont effectués, l'un sous air sec (*partie ②*) et l'autre sous air humide (*partie ③*).

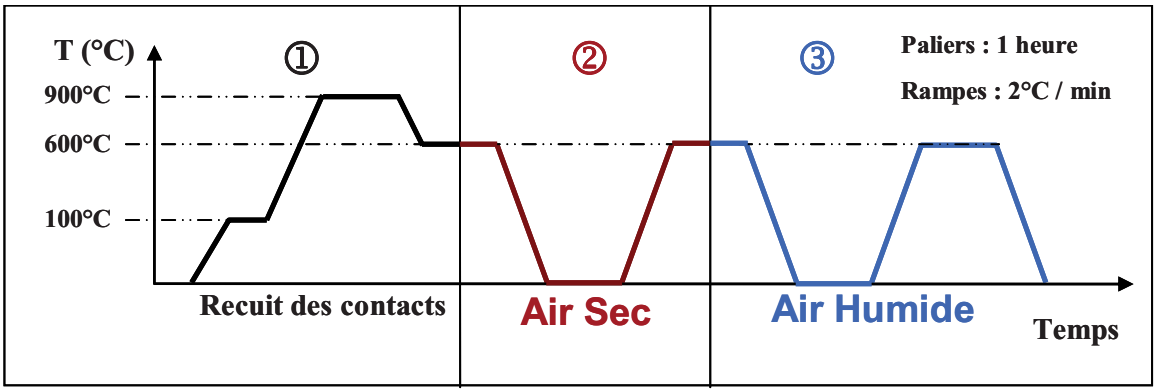


Fig. 3 : Cycle de température des mesures de conductivité électrique totale

2. Résultats expérimentaux

Un exemple de courbe de conductivité électrique en fonction de la température mesurée sur $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ est montré à la *figure 4*, sous airs sec et humide. Les deux courbes se superposent de manière remarquable : le passage de l'atmosphère sèche à l'atmosphère humide (3%) ne modifie pas les propriétés de conduction électrique du matériau. Cette observation est en accord avec la *réaction 1* proposée dans le cas de l'hydratation d'une perovskite qui suppose que le degré d'oxydation du métal ne change pas, ou en d'autres termes que le remplissage des bandes 3d du métal qui gouverne essentiellement la conductivité électronique largement majoritaire, demeure constant.

$$AMO_{3-\delta} + \frac{x}{2} H_2O \rightarrow AMO_{3-\delta-x/2}(OH)_x \qquad \textit{Réaction 1}$$

Les mêmes observations ont été faites sur toutes les compositions : $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3-\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$, $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$, et $LaSrNiO_{4\pm\delta}$. On peut donc conclure que l'humidification de l'air – *i.e.* l'hydratation du matériau - ne modifie pas les propriétés de conductivité électronique de ces composés.

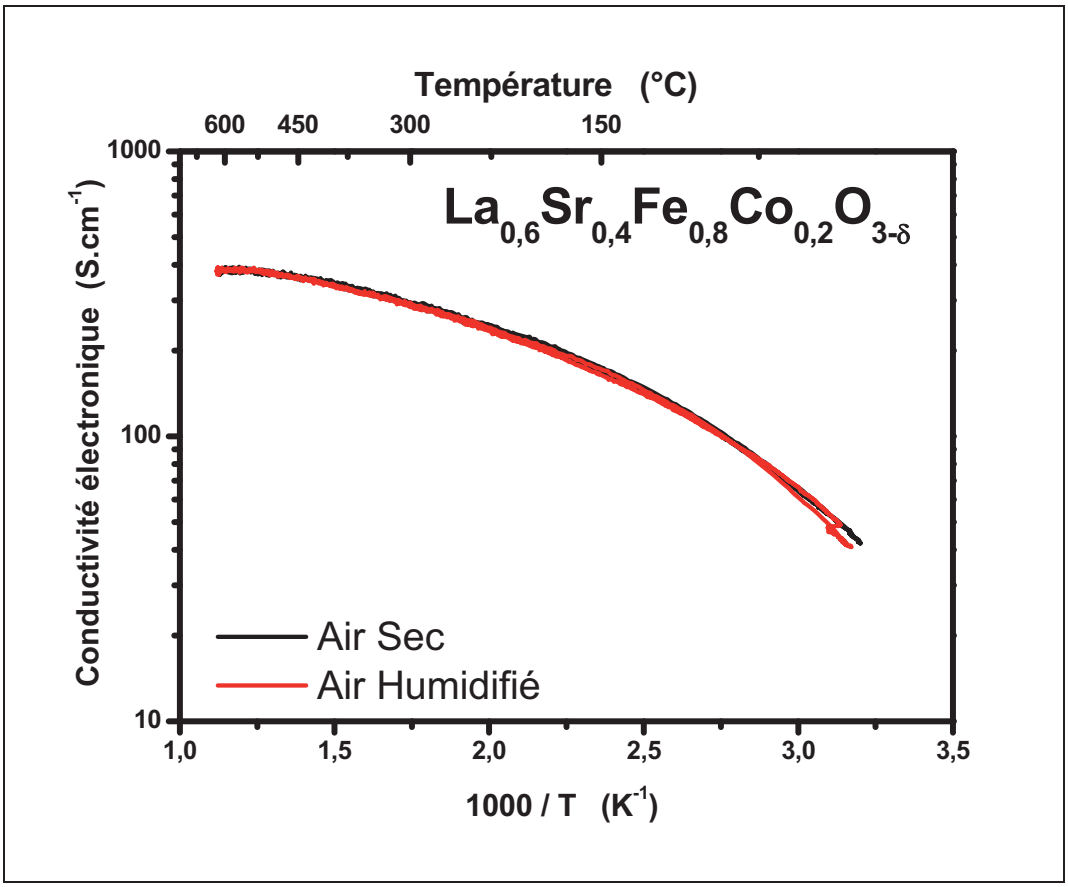


Fig. 4 : Variation thermique de la conductivité électrique totale sous airs sec et humide du composé $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$

Par la suite, seules les conductivités électroniques des matériaux sous air humidifié sont rapportées (*cf. Fig. 5*). Pour le composé $LaSrNiO_{4\pm\delta}$, la conductivité diminue lorsque la température augmente, ce qui signifie que ce matériau présente un comportement de type métallique. Les autres composés ont quant à eux un comportement de type semi-conducteur : leur conductivité augmente avec la température, passe par un maximum vers 400°C ($La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$, $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$) ou 600°C ($La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ et $LaSr_{0,9}Mn_{0,1}O_{3-\delta}$) puis décroît. Ce phénomène résulte de l'évolution du nombre de porteurs de charges avec la température : la teneur en oxygène au sein de l'oxyde décroît au-delà de 400 ou 600°C, engendrant une diminution du nombre de porteurs et donc une baisse de la conductivité électronique

Pour chaque composé, les montées et les descentes en température sont représentées à la *figure 5*. Il est à noter que ces deux courbes se superposent fidèlement : la variation thermique de la conductivité électronique du matériau semble donc réversible sous air sec et

sous air humide, ce qui est le signe d'une bonne stabilité de ces phases sous les deux atmosphères. La conductivité électronique étant liée à la stœchiométrie en oxygène, les mesures électriques confirment les analyses ATG (*cf. Chapitre III*).

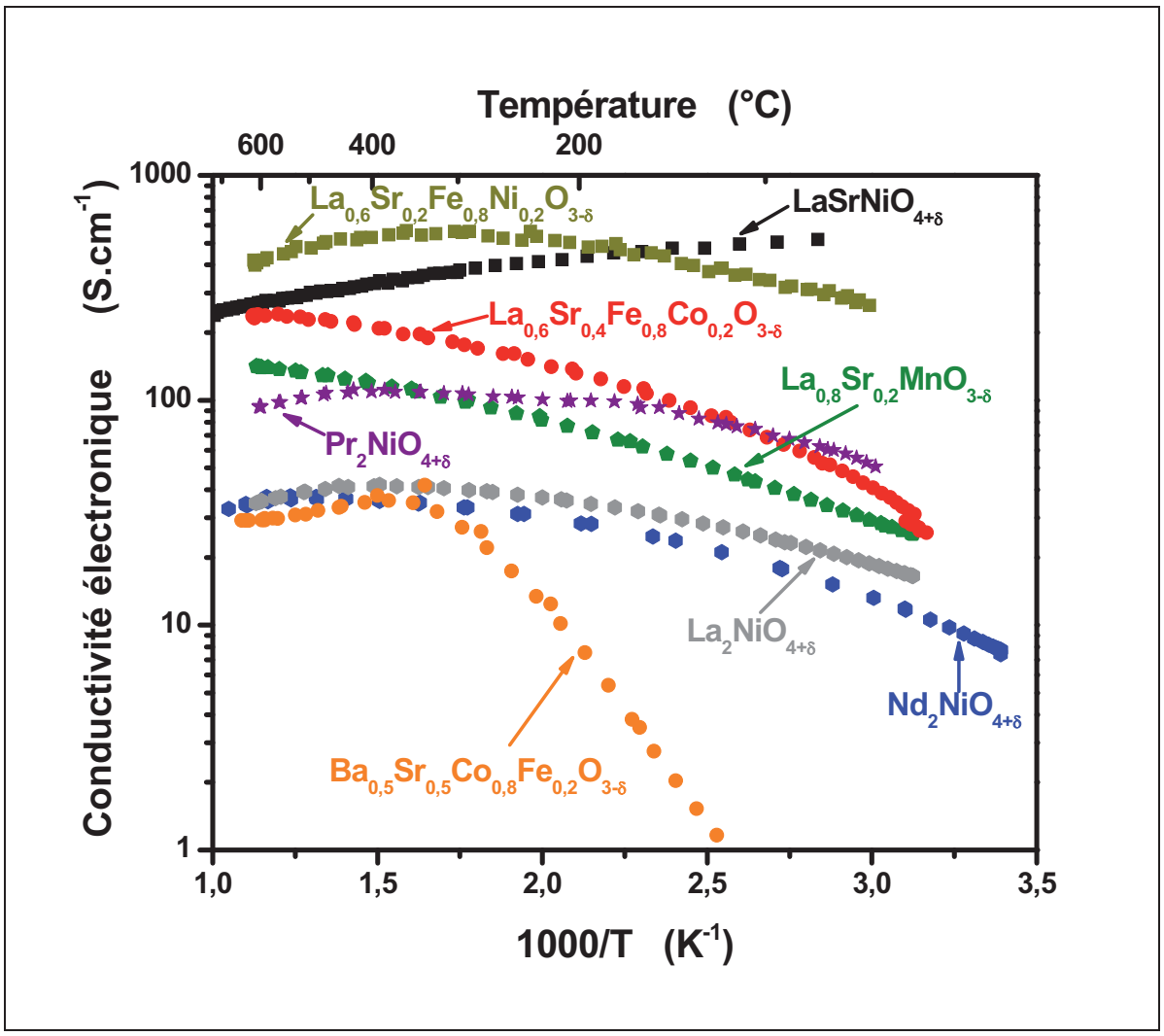


Fig. 5 : Variations thermiques des conductivités électriques totales des composés sous air humide

Les valeurs des conductivités obtenues dans ce travail ont été comparées aux valeurs recensées dans la littérature pour des conditions de mesures similaires (*cf. tableau 2*) : elles sont en très bon accord.

Composition	σ_e (600°C, air) Expérimentale	σ_e (600°C, air) Littérature	Référence
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$	150 $S.cm^{-1}$	150 $S.cm^{-1}$	**[3]**
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	250 $S.cm^{-1}$	200 $S.cm^{-1}$	**[4-6]**
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	450 $S.cm^{-1}$	500 - 600 $S.cm^{-1}$	**[4-5]**
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	30 $S.cm^{-1}$	30 $S.cm^{-1}$	**[7]**
$La_2NiO_{4+\delta}$	40 $S.cm^{-1}$	55 $S.cm^{-1}$	**[8]**
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	40 $S.cm^{-1}$	40 $S.cm^{-1}$	**[1]**
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	100 $S.cm^{-1}$	100 $S.cm^{-1}$	**[8]**
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	150 $S.cm^{-1}$	120 $S.cm^{-1}$	**[9]**
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	-	24 $S.cm^{-1}$ à 30°C	**[10]**

Tableau 2 : Comparaison des valeurs expérimentales et bibliographiques de conductivité électronique

Rappelons que la conductivité électrique requise par le cahier des charges des cathodes de PCFC est de l'ordre de 100 $S.cm^{-1}$ à 600°C. La majorité des matériaux étudiés remplissent ce critère. Les compositions $La_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ont une conductivité électrique d'environ 40 $S.cm^{-1}$ à 600°C, un peu faible face aux objectifs fixés. Cependant, ces valeurs ne sont pas assez faibles pour écarter définitivement ces composés. En effet, ce léger handicap peut éventuellement être compensé par une activité électrocatalytique élevée et l'ajout d'une couche plus conductrice.

II. Mesures électrochimiques à courant nul (I_{dc} = 0) d'électrodes poreuses

Le but de cette étude est de caractériser les propriétés électrochimiques sous air humidifié des matériaux utilisés comme électrode à air. Pour cela, les matériaux de cathode sont mis sous forme de couches poreuses au contact d'un électrolyte dense. Des mesures électrochimiques sont réalisées par spectroscopie d'impédance complexe sur des demi-piles symétriques cathode poreuse / électrolyte dense $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. En effet, cette technique permet le plus souvent de séparer les contributions des électrodes de celles de l'électrolyte et

ainsi de caractériser la résistance de polarisation des électrodes pour de très faibles perturbations électriques.

1. Le montage en deux électrodes symétriques

Dans la configuration en deux électrodes symétriques, la caractérisation des échantillons est réalisée dans des conditions proches du courant nul (pas de polarisation continue $i_{dc} \approx 0$). La cellule de mesure est schématisée à la *figure 6.* La demi-cellule élaborée est pressée entre deux collecteurs constitués par deux grilles de platine.

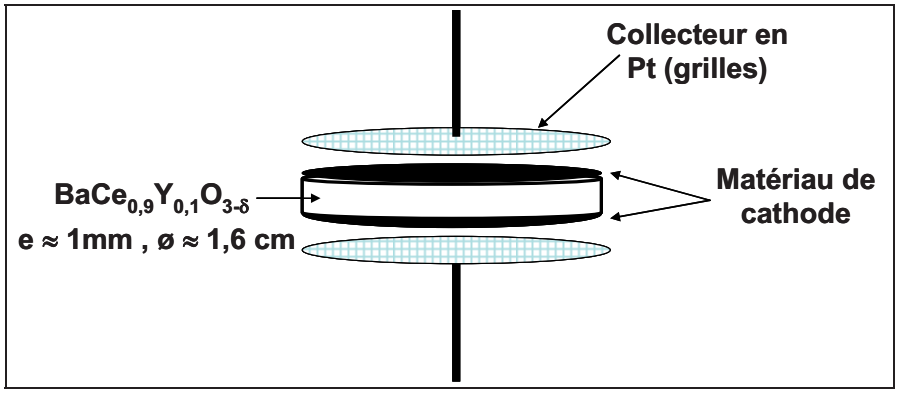


Fig. 6 : Schéma du montage d'une cellule en deux électrodes

Pour toutes les expériences, l'atmosphère était de l'air humidifié à 3% ($P_{H_2O} = 0{,}032 atm$). Les mesures ont été réalisées après des temps de stabilisation suffisamment longs pour considérer l'échantillon dans des conditions thermodynamiques stationnaires (température, pression partielle d'oxygène, pression partielle de vapeur d'eau).

2. Analyse des diagrammes d'impédance

La spectroscopie d'impédance complexe, couramment utilisée en électrochimie des liquides, a été appliquée pour la première fois aux électrolytes solides par *Bauerle* **[11].** En effet, l'utilisation d'un signal alternatif permet le plus souvent de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes en faisant varier la fréquence du signal appliqué. La méthode est expliquée en détail en *annexe 4*.

Un exemple de diagramme d'impédance typique dans le plan de Nyquist est donné à la *figure 7a*. Trois contributions peuvent être distinguées (*cf. Annexe 4*) : elles sont représentées par des demi-cercles (*cf. Fig. 7b*).

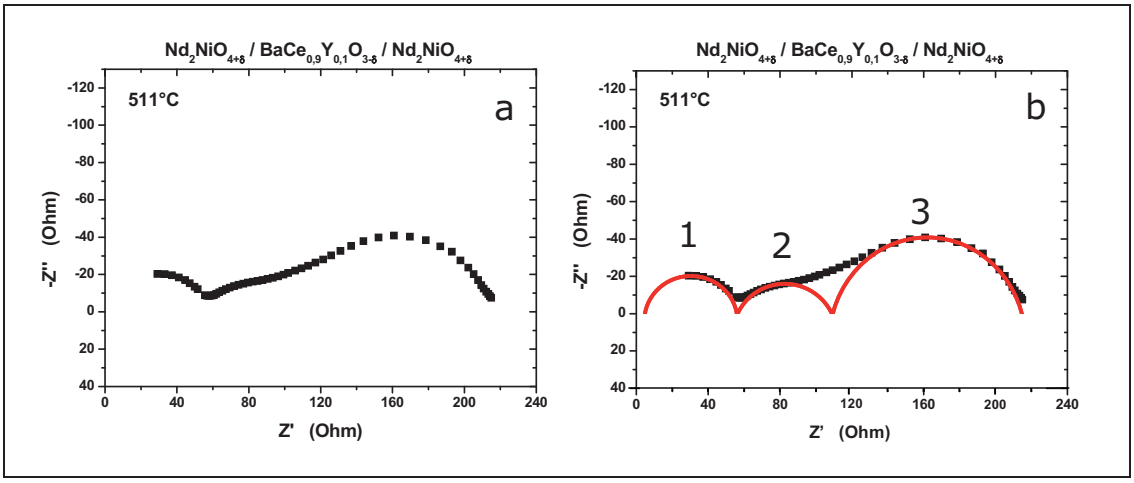


Fig. 7 : Exemple de diagramme d'impédance obtenu à 511°C avec le matériau de cathode $Nd_2NiO_{4+\delta}$
a : diagramme brut ; b : représentation des trois contributions (demi-cercles)

Tous les diagrammes ont été déconvolués à l'aide du programme ZView2 (Scribner Associate). Pour pouvoir modéliser la réponse enregistrée, il convient d'utiliser un circuit équivalent dont les éléments peuvent simuler le diagramme d'impédance mesuré. Chaque contribution peut alors être modélisée par l'association en parallèle d'une résistance et d'un effet capacitif.

Cependant, on observe que les demi-cercles des diagrammes enregistrés ne sont pas parfaitement centrés. Plusieurs origines peuvent être la cause de ce phénomène de décentrage, comme la rugosité de la surface de l'électrode **[12]** ou encore une variation d'épaisseur ou de composition de l'électrode **[13, 14]**.

Pour améliorer l'affinement, l'élément capacitif pur est remplacé dans le circuit électrique équivalent par un élément à phase constante, ou CPE (Constant Phase Element). Du point de vue mathématique, l'impédance d'un CPE est donnée par la relation suivante : $1/Z_{CPE} = Q^0(j\omega)^n$ avec Q^0 la valeur numérique de l'admittance pour ω = 1 rad/s (en $S.s^n$) (appelé CPE-T dans le logiciel ZView) et n le paramètre de décentrage (appelé CPE-P dans le logiciel ZView). On voit ainsi que l'angle de phase du CPE est indépendant de la fréquence, ce qui lui

confère son nom. Si n = 1, on retrouve une capacité pure. Dans ce travail, tous les diagrammes ont été modélisés à l'aide d'association de résistance R et d'éléments à phase constante CPE (*cf. Fig. 8*).

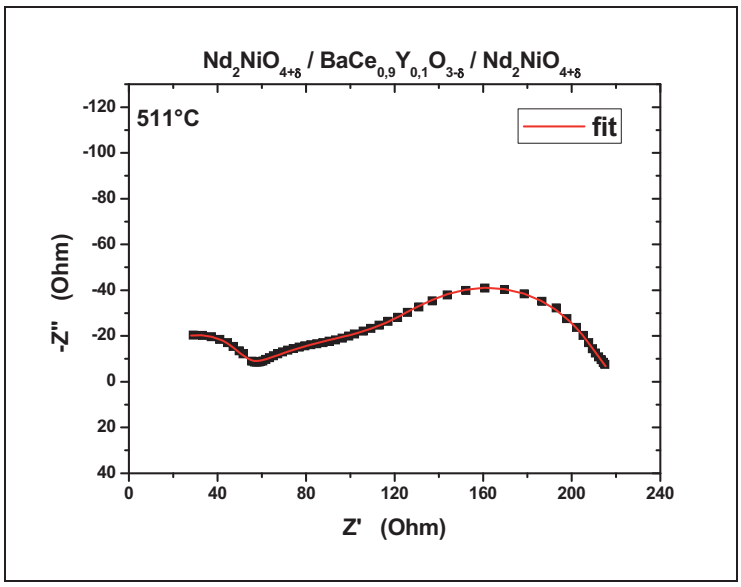


Fig. 8 : Modélisation du diagramme d'impédance à l'aide de circuits équivalents R/CPE

Le circuit électrique équivalent correspondant au diagramme d'impédance présenté ainsi que les valeurs des paramètres d'identification sont rapportés à la *figure 9*. Pour chaque contribution, on obtient une valeur de résistance, de CPE-T et de CPE-P.

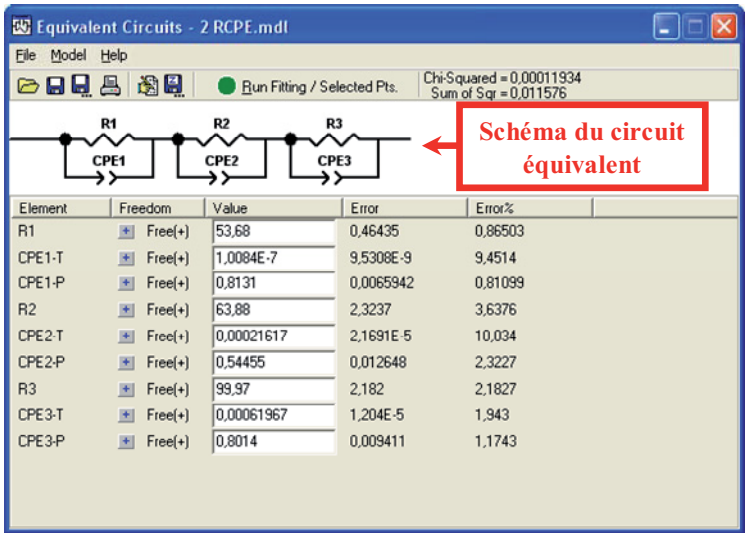


Fig. 9 : Résultats numériques de la modélisation à partir de circuits équivalents d'un spectre d'impédance

Les valeurs des capacités équivalentes sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$C_{éq} = (CPE - T)^{\left(\frac{1}{CPE-P}\right)} \times R^{\left(\frac{1}{CPE-P}-1\right)}.$$

Les fréquences de relaxation des trois contributions observées sur la *figure 7* correspondent aux fréquences au sommet de chaque contribution et sont calculées de la manière suivante : $f_{relaxation} = \frac{1}{2\pi RC_{éq}}$. Sur chaque diagramme d'impédance, les contributions sont appelées contributions aux hautes, moyennes ou basses fréquences (HF, MF, BF) suivant la valeur de leur fréquence au sommet (*cf. Fig. 10*).

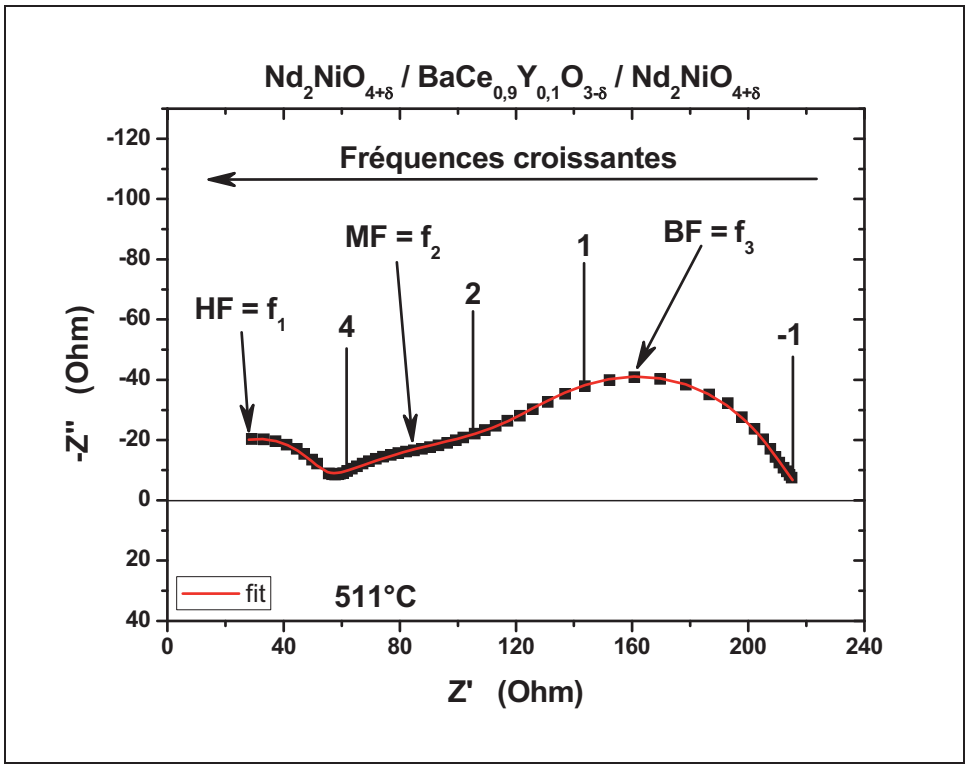


Fig. 10 : Identification des contributions aux hautes, moyennes et basses fréquences ; les nombres correspondent au logarithme décimal de la fréquence

L'interprétation de ces contributions repose sur la connaissance des systèmes. En effet, pour attribuer les différentes contributions aux diagrammes d'impédance, il est nécessaire de faire varier différents paramètres physico-chimiques :

- Composition de l'échantillon (nature et concentration de l'oxyde substitué)
- Nature et texture du matériau d'électrode

- Microstructure du matériau étudié (taille des grains, mono ou polycristal)
- Facteur géométrique de l'échantillon
- Pression partielle de l'oxygène ou de l'eau
- Densité de courant, amplitude du signal appliqué

Des travaux antérieurs sur les SOFC utilisant ces « outils » ont ainsi permis d'identifier et d'attribuer ces contributions aux différents phénomènes opérant dans l'électrode et aux interfaces gaz / électrode et électrolyte / électrode **[15-21]**. Sur la base de ces travaux ainsi que des données de la littérature sur le cérate de baryum, nous avons pu identifier ces contributions **[22-25]**.

L'évolution thermique de la fréquence de relaxation, indépendante des caractéristiques géométriques de l'échantillon, peut constituer une « signature d'identification » des différentes contributions observées **[15]**. L'évolution des fréquences de relaxation en fonction de l'inverse de la température est représentée à la *figure 11* pour le composé $Nd_2NiO_{4+\delta}$. Les diverses fréquences de relaxation sont activées thermiquement et évoluent selon une loi d'Arrhenius : l'augmentation de la fréquence de relaxation d'une contribution traduit une augmentation de la cinétique du phénomène associé à cette contribution.

En revanche, les effets capacitifs sont constants avec la température *(cf. Fig. 12)*. La capacité équivalente est liée à la constante diélectrique du matériau ε_r ($C_{éq} = \varepsilon_r \varepsilon^0 \frac{S}{l}$). Cette constante est directement rattachée à la force des liaisons atomiques, c'est-à-dire à la structure cristallographique du composé et à la nature des ions mis en jeu. La capacité équivalente évoluant peu avec la température, la constante diélectrique est donc elle aussi quasi constante avec la température. Les comportements des fréquences de relaxation et des effets capacitifs sont similaires pour tous les matériaux étudiés dans ce travail, signifiant qu'il n'y a pas de modifications physico-chimiques importantes des matériaux et des interfaces dans le domaine de température exploré.

La capacité (C1) (de l'ordre de 10^{-8} Farad) associée à la contribution HF (Hautes Fréquences) correspond aux propriétés des joints de grain de l'électrolyte de cérate de baryum, comme c'est le cas dans la zircone yttriée YSZ (électrolyte de référence dans le cadre des SOFC) **[15]**.

Les deux autres contributions MF (Moyennes Fréquences) et BF (Basses Fréquences) correspondent respectivement au transfert ionique à l'interface $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ / cathode et

aux phénomènes électrochimiques à l'interface matériau de cathode / dioxygène gazeux (adsorption, dissociation, réaction d'électrode, …). Ces deux contributions sont mieux déconvoluées à plus haute température (T > 500°C).

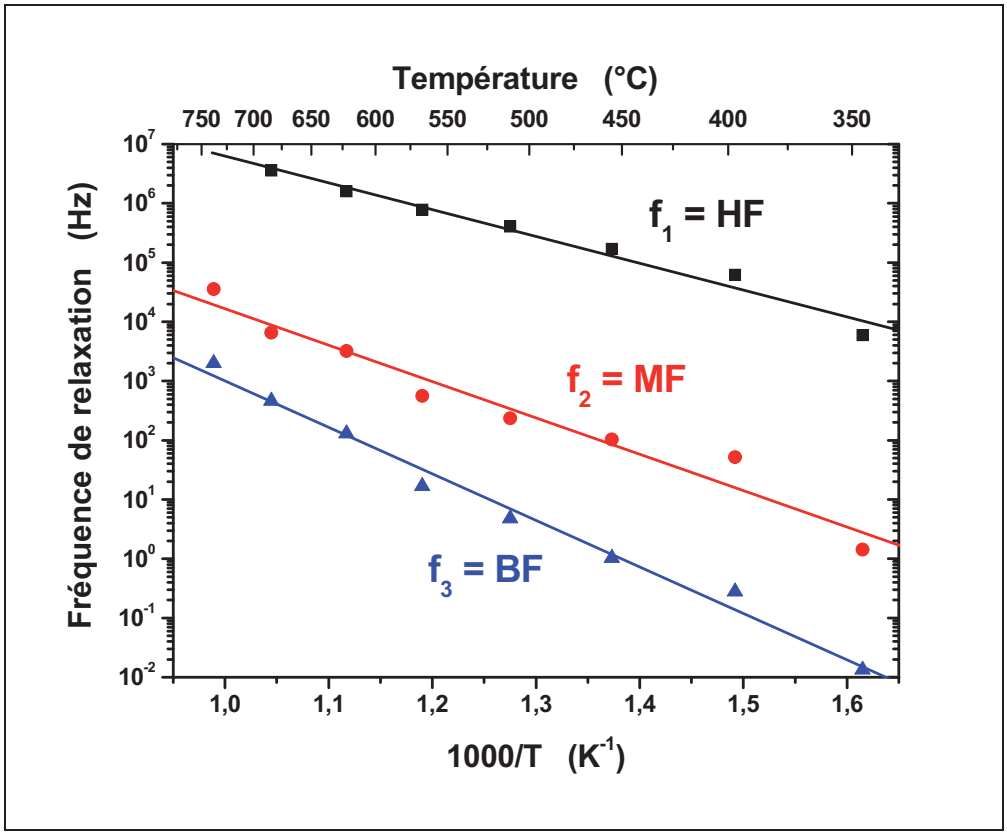


Fig. 11 : Variation thermique des fréquences de relaxation des diverses contributions pour une demi-cellule $Nd_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

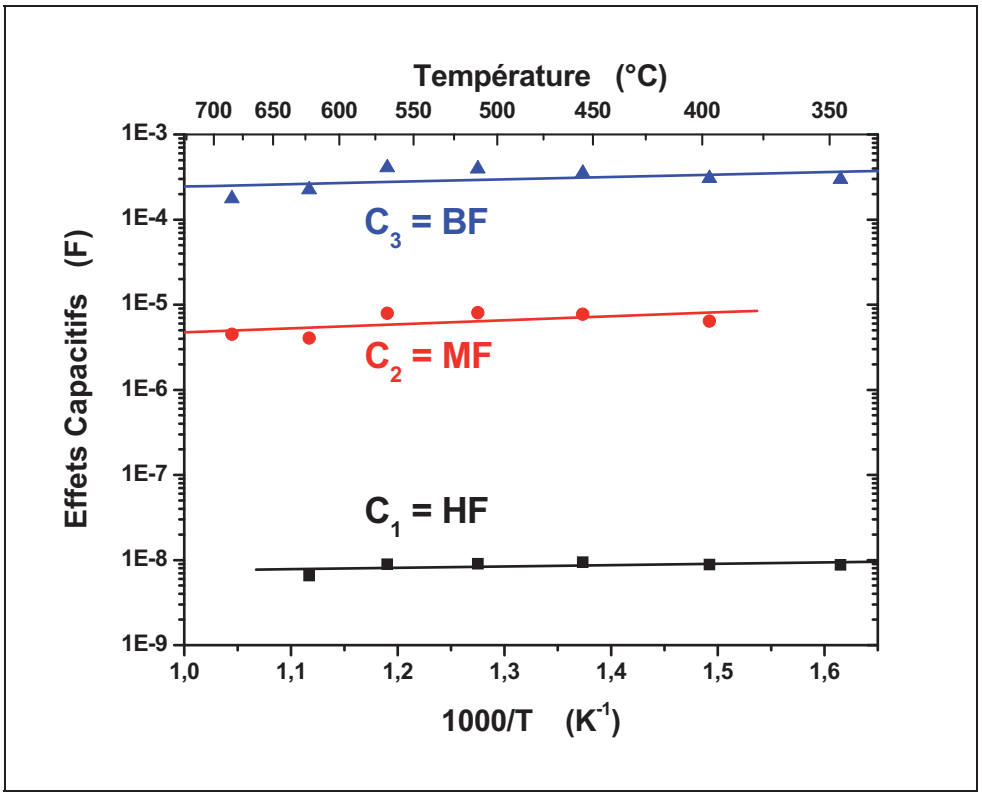


Fig. 12 : Variation thermique des effets capacitifs pour une demi-cellule $Nd_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ / $Nd_2NiO_{4+\delta}$

La résistance de polarisation correspond à la somme des résistances des contributions attribuées à l'électrode (aux moyennes et basses fréquences) : elle correspond à la somme de l'impédance de la contribution d'interface (MF) et de l'impédance de la contribution de la réaction d'électrode (BF). Elle est calculée à l'aide de la relation suivante : $R_P = R_{MF} + R_{BF} = R_{tot} - R_S$ (*cf. Fig. 13*).

Avec R_{MF} : résistance de la contribution aux moyennes fréquences

R_{BF} : résistance de la contribution aux basses fréquences

R_S : résistance de la contribution aux hautes fréquences

La résistance de polarisation des électrodes sera utilisée par la suite pour caractériser la résistance spécifique de surface ASR (Area Specific Resistance) : $ASR = \frac{R_P \times S}{2}$ avec S, la surface de l'échantillon.

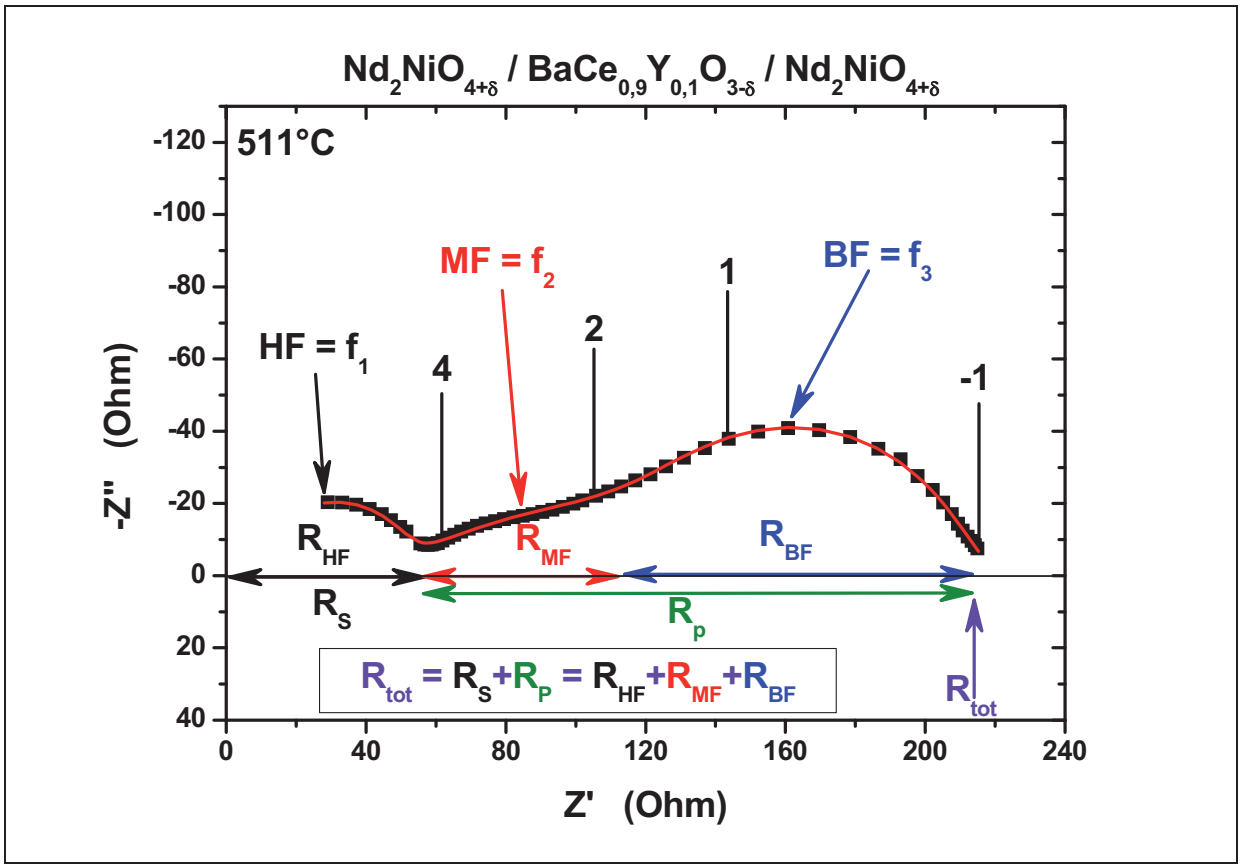


Fig. 13 : Représentation des différentes résistances accessibles sur le diagramme d'impédance

A partir de ces affinements, chacun des éléments de la cellule peut être étudié.

3. Caractérisation de l'électrolyte utilisé $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

L'électrolyte utilisé pour ces travaux, également choisi dans le cadre du projet TECTONIC (ANR PAN-H), est le cérate de baryum substitué à l'yttrium $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (ou BCY10) dont les caractérisations physico-chimiques et le protocole de mise en forme ont été détaillés dans le *Chapitre III*.

L'épaisseur moyenne des pastilles préparées au laboratoire est relativement élevée, de l'ordre de 1 mm. Cette épaisseur importante confère aux céramiques des propriétés mécaniques utilisées notamment pour la mise en place des échantillons dans le dispositif de mesure (objet facilement manipulable, résistant à la pression des grilles de collectage). Cette épaisseur élevée n'est cependant pas pénalisante pour les études électrochimiques des

électrodes dans la mesure où la correction de chute ohmique due à l'électrolyte est systématiquement réalisée.

L'analyse des diagrammes d'impédance permet de déterminer la résistance série R_S de l'électrolyte, mesurée à haute fréquence. La conductivité de l'électrolyte est alors déterminée via la relation $\sigma = \frac{1}{R_S} \times \frac{e}{S}$ où σ représente la conductivité ($S.cm^{-1}$), R_S la résistance de l'électrolyte (Ω), e l'épaisseur de l'échantillon (cm) et S la surface de l'échantillon (cm^2). L'évolution thermique de la conductivité est tracée dans un plan d'Arrhenius : $\log \sigma = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ (*cf. Fig. 14*). A 600°C par exemple, la conductivité mesurée sous air humidifié à 3% est de l'ordre de 10^{-2} $S.cm^{-1}$. Les valeurs obtenues sont comparables aux mesures sous air humidifié rapportées dans la littérature **[25, 26].** On notera que les valeurs de conductivité de l'électrolyte sont généralement inférieures sous air humide comparées à celles mesurées sous atmosphère hydrogénée. Ceci est vraisemblablement corrélé à l'apparition de quelques porteurs électroniques par réduction du Ce^{IV} en Ce^{III} sous hydrogène entraînant une augmentation de la conductivité totale.

En revanche, à 600°C, la conductivité de l'électrolyte $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ est supérieure d'une demi-décade à celle du niobiate de lanthane $La_{0,99}Ca_{0,01}NbO_4$, autre matériau conducteur protonique très étudié à l'heure actuelle **[27]**.

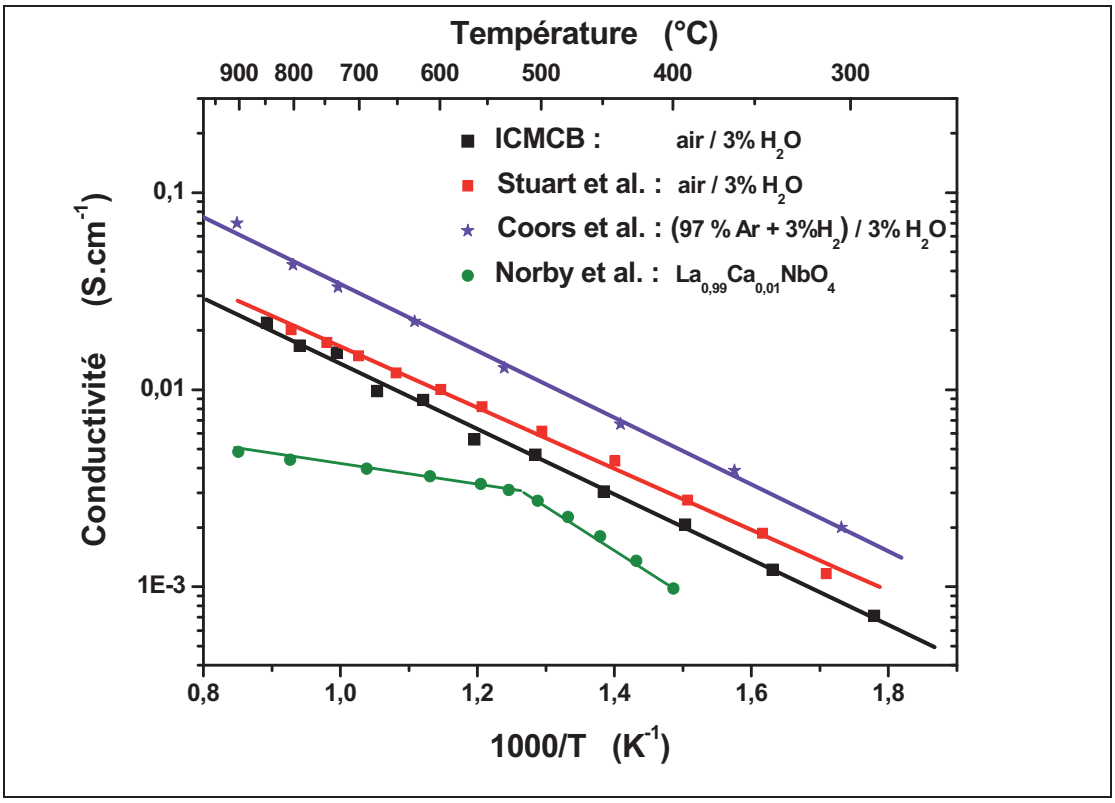


Fig. 14 : Evolution thermique de la conductivité des électrolytes $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$et $La_{0,99}Ca_{0,01}NbO_4$ [25-27]

4. Caractérisation des électrodes

Le critère final pour qualifier une électrode est la résistance de surface spécifique ASR. Pour la mesurer, il faut d'abord identifier les contributions obtenues sur les diagrammes d'impédance complexe afin de séparer les contributions de l'électrolyte et de l'électrode. La *figure 15* représente des exemples de diagrammes d'impédance obtenus à 550°C. Les diagrammes d'impédance des demi-cellules $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ et $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ ont des allures similaires, de même pour les couples $NdSrNiO_{4\pm\delta}$ / $LaSrNiO_{4\pm\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$ / $Nd_2NiO_{4+\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$ / $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Ces diagrammes ont été déconvolués selon la méthode décrite précédemment.

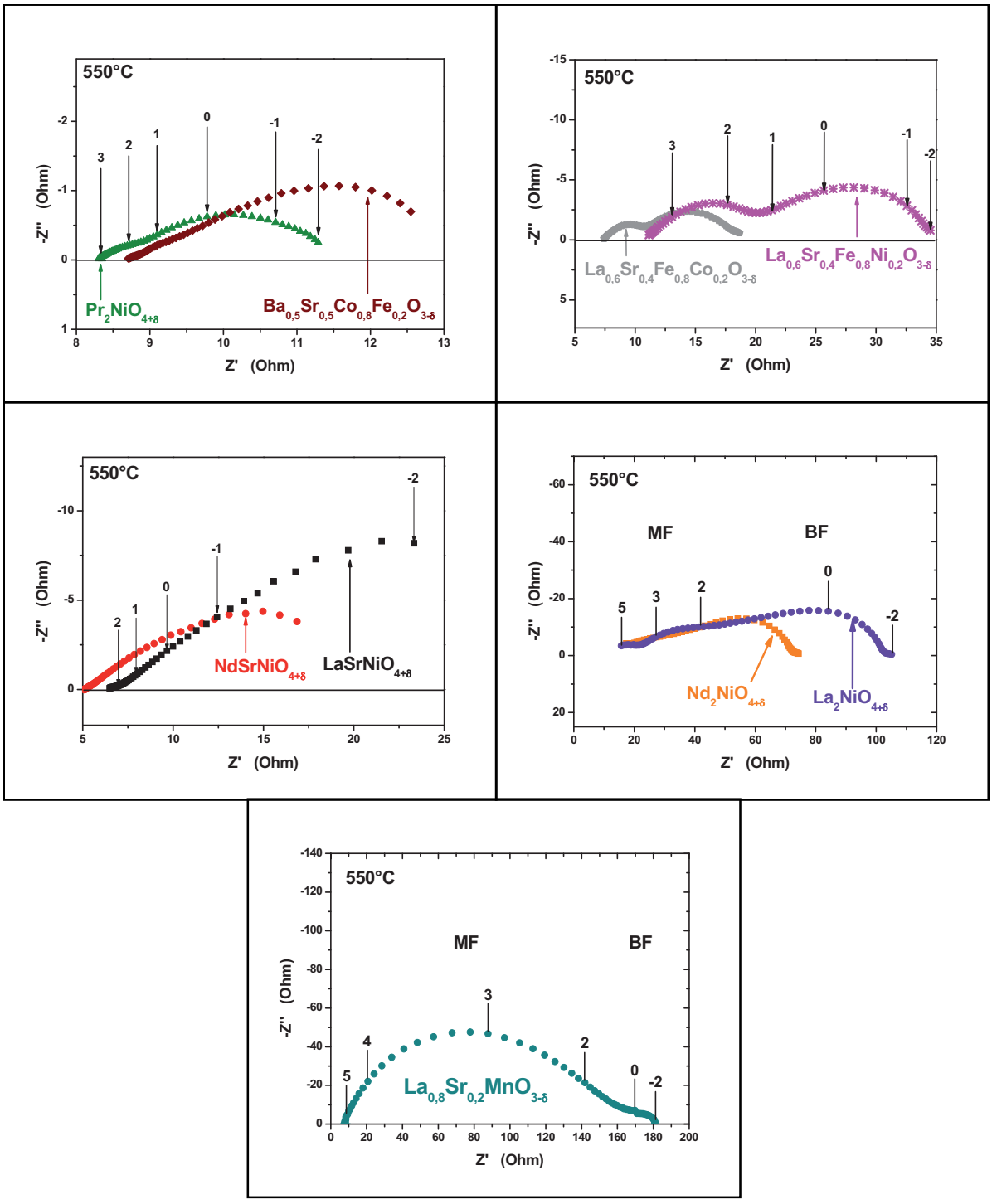


Fig. 15 : Diagrammes d'impédance des demi-cellules à 550°C

Le *tableau 3* résume les fréquences de relaxation et les effets capacitifs mesurés pour chaque composition à partir des diagrammes d'impédance complexe. Les valeurs obtenues sont relativement dispersées mais sont comparables à celles observées dans le cas des électrodes à air pour SOFC **[1]**.

Certains matériaux ayant des structures similaires ont des valeurs de fréquences de relaxation et d'effet capacitif relativement proches ($NdSrNiO_{4\pm\delta}$ / $LaSrNiO_{4\pm\delta}$ et $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ / $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, par exemple) : les allures des diagrammes d'impédance complexe de ces couples sont analogues deux à deux (*cf. Fig. 15*).

Fréquences de relaxation et effets capacitifs des matériaux à 600°C	**f_2 (Hz)**	**C_2 (F)**	**f_3 (Hz)**	**C_3 (F)**
$La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3-\delta}$	630	4.10^{-7}	0,1	0,01
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	220	2.10^{-4}	1	0,01
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	286	6.10^{-5}	0,6	0,01
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	1389	9.10^{-4}	20	0,01
$La_2NiO_{4+\delta}$	1000	10^{-5}	10	8.10^{-4}
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	1807	8.10^{-6}	20	2.10^{-4}
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	100	10^{-2}	0.1	0,1
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	630	10^{-4}	0,01	0,6
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	372	4.10^{-4}	0,02	0,4

Tableau 3 : Fréquences de relaxation et effets capacitifs à 600°C de tous les matériaux étudiés

Toutefois, il semble délicat de conclure de manière certaine sur l'influence de la composition sur les paramètres fréquence de relaxation et effet capacitif. En effet, contrairement aux composés $NdSrNiO_{4\pm\delta}$ et $LaSrNiO_{4\pm\delta}$, les matériaux $La_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$, de compositions similaires, ont des valeurs de fréquences de relaxation et d'effets capacitifs assez différentes. Les propriétés liées à la microstructure particulièrement complexe des électrodes (propriétés d'interface, porosité, taille des grains, …) peuvent en partie « masquer » l'effet de la structure des composés ou de la nature des cations. Des études fondamentales sur des demi-cellules modèles, c'est-à-dire dense et de géométrie contrôlée (épaisseur des couches, surface active) pourraient permettre de mieux comprendre l'influence de la structure et de la nature des cations sur les propriétés d'électrode.

La *figure 16 et 17* représente les variations thermiques des ASRs des matériaux de structure $AMO_{3-\delta}$ et $A_2MO_{4\pm\delta}$ préparés selon le protocole défini dans le chapitre précédent et calculées à l'aide de la relation : $ASR = \frac{R_P \times S}{2}$, avec S la surface du dépôt de cathode (= surface de la pastille d'électrolyte) et R_P la résistance de polarisation associée aux contributions MF et BF. Le *tableau 4* rapporte les énergies d'activation ainsi que les valeurs d'ASR des différents composés à 600°C.

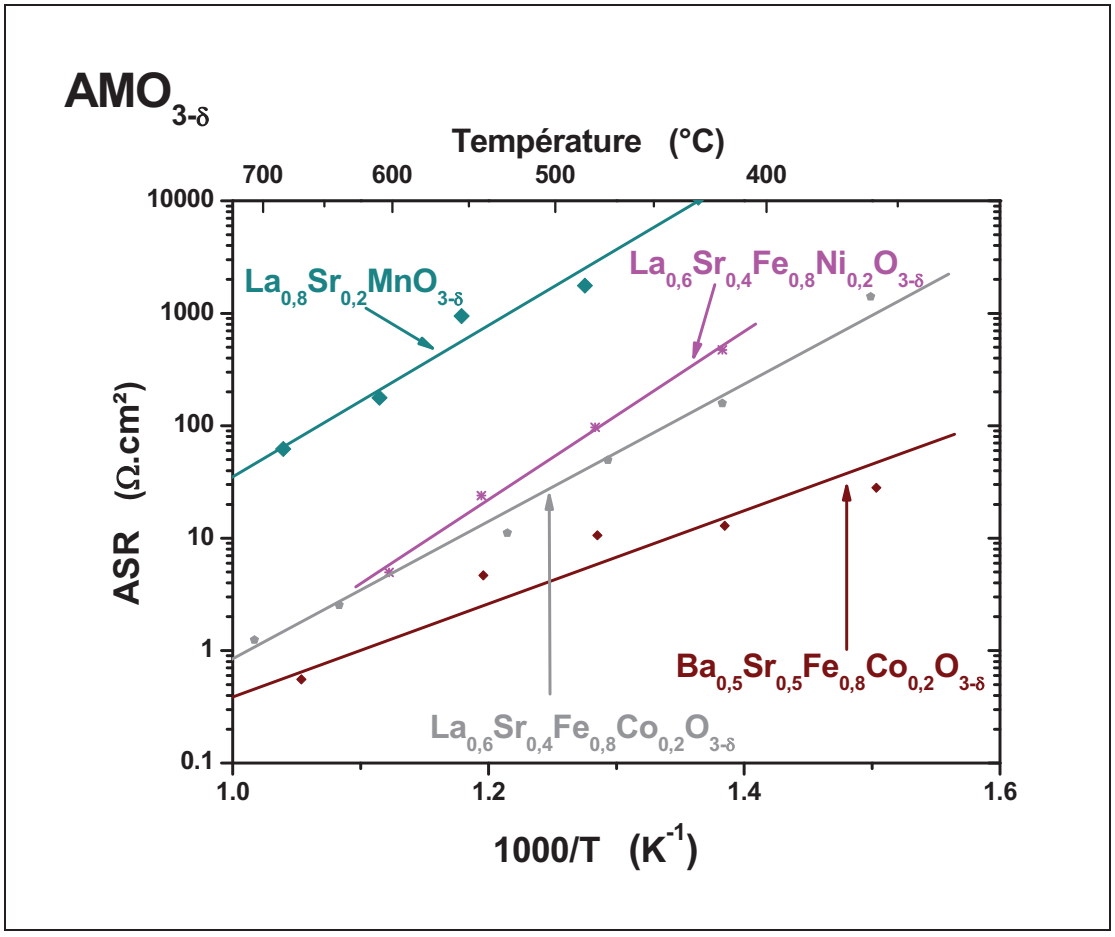


Fig. 16 : Variation thermique des ASRs des composés $AMO_{3-\delta}$

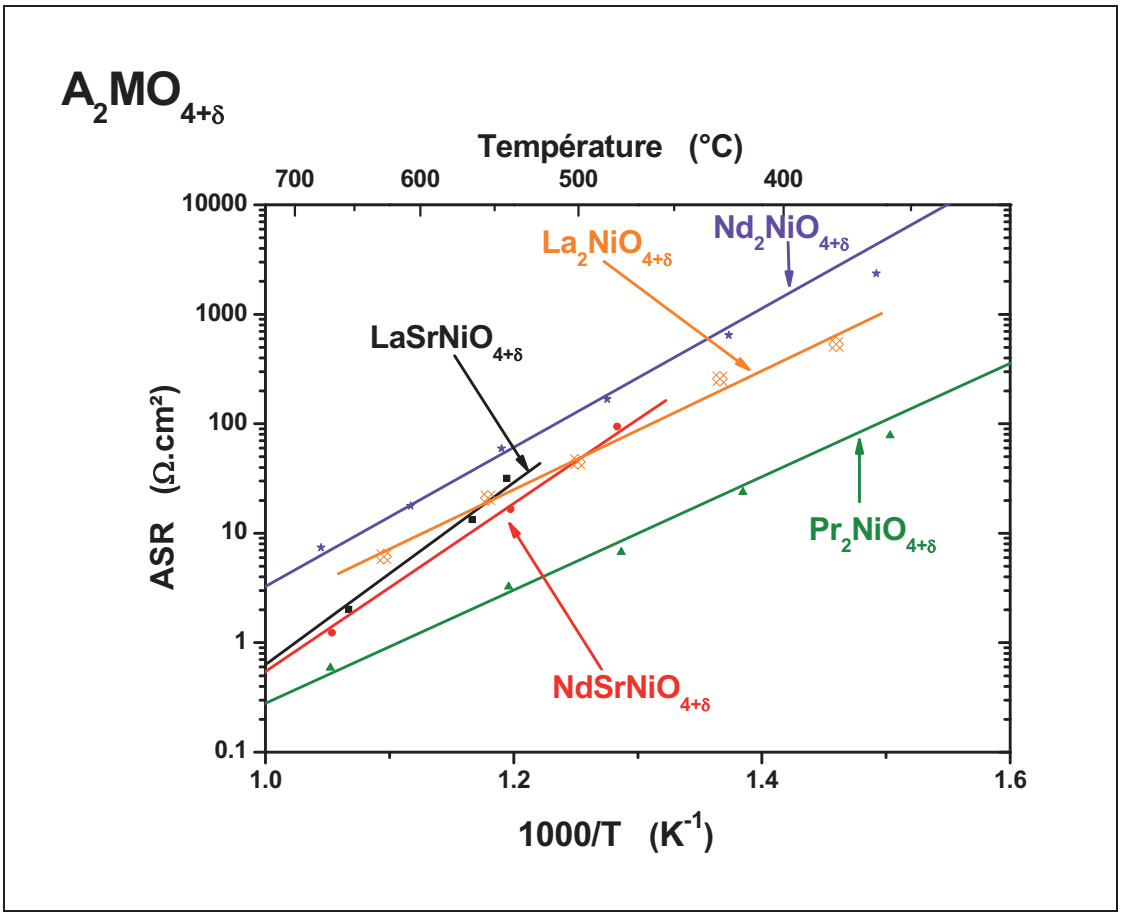


Fig. 17 : Variation thermique des ASRs des composés $A_2MO_{4\pm\delta}$

Au vu de ces mesures, l'oxyde de manganèse $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$ présente l'ASR la plus élevée à 600°C sous air humidifié (ASR ≈ 330 Ω.cm²). Les compositions $Nd_2NiO_{4+\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$, $LaSrNiO_{4\pm\delta}$ et $NdSrNiO_{4\pm\delta}$ ont une résistance spécifique de surface comprise entre 6,0 et 30,0 Ω.cm². Les ASRs les plus faibles ont été mesurées pour $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (ASR ≈ 1,5 Ω.cm² à 600°C). Les énergies d'activation de ces deux compositions sont plus faibles (0,8 et 1,0 eV) que celles des autres échantillons (1,1 à 1,6 eV), ce qui signifie que ces deux composés sont d'autant plus intéressants aux basses températures.

Les valeurs obtenues restent cependant élevées face à l'objectif fixé de 0,5 Ω.cm² à 600°C. Il faut rappeler qu'un protocole commun de préparation des poudres et de mise en forme des demi-cellules a été mis en place pour effectuer des mesures comparables entre elles (*cf. Chapitre III*). Cependant, ce protocole peut être optimisé pour chaque composition. Par

exemple, au vue d'articles récents, la température optimale de recuit du matériau $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ semble être comprise entre 900 et 1000°C, soit 200°C de moins que la température utilisé dans notre protocole de mise en forme **[28]**. Une adaptation de ce protocole à chaque composition permettra d'améliorer les performances électrochimiques.

Composition	ASR à 600°C ($\Omega.cm^2$)	Energie d'activation (eV)
$La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3-\delta}$	330,0	1,3
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	25,0	1,2
$La_2NiO_{4+\delta}$	12,6	1,1
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	10,1	1,6
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	8,6	1,4
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	7,0	1,5
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	6,5	1,2
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	1,6	1,0
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	1,6	0,8

Tableau 4 : ASR et énergies d'activation des matériaux de cathode

III. Microstructure des demi-cellules

Suite aux études électrochimiques et mesures d'ASR, chaque demi-cellule a été examinée par microscopie à balayage. La préparation des échantillons pour ces observations est une étape délicate dont le résultat peut entraîner des erreurs d'interprétation des clichés. En effet, des phénomènes de délamination, voire même des fissures peuvent apparaître lors du conditionnement des échantillons. De plus, les demi-cellules sont recouvertes d'une résine polymère dont le séchage, puis le polissage sont susceptibles d'engendrer de fortes contraintes mécaniques. Il peut s'avérer parfois difficile de corréler les résultats des caractérisations électrochimiques avec les observations par microscopie électronique à balayage.

Trois points essentiels ont cependant été examinés en détail : la porosité et l'épaisseur de la couche cathodique ainsi que la microstructure de l'interface électrode / électrolyte.

1. Porosité

Une porosité élevée est indispensable pour obtenir une bonne cathode de pile à combustible. Une telle microstructure permet au gaz de diffuser dans la couche, multipliant la surface de contact entre le gaz et le matériau de cathode et favorisant la cinétique de réaction d'électrode. Généralement une porosité de l'ordre de 30 à 40 % est souhaitée [29].

Un exemple de couche cathodique est représentée à la *figure 18* : la partie supérieure de la photographie correspond à la couche de matériau de cathode $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$. La porosité semble répartie de manière homogène au sein du matériau d'électrode.

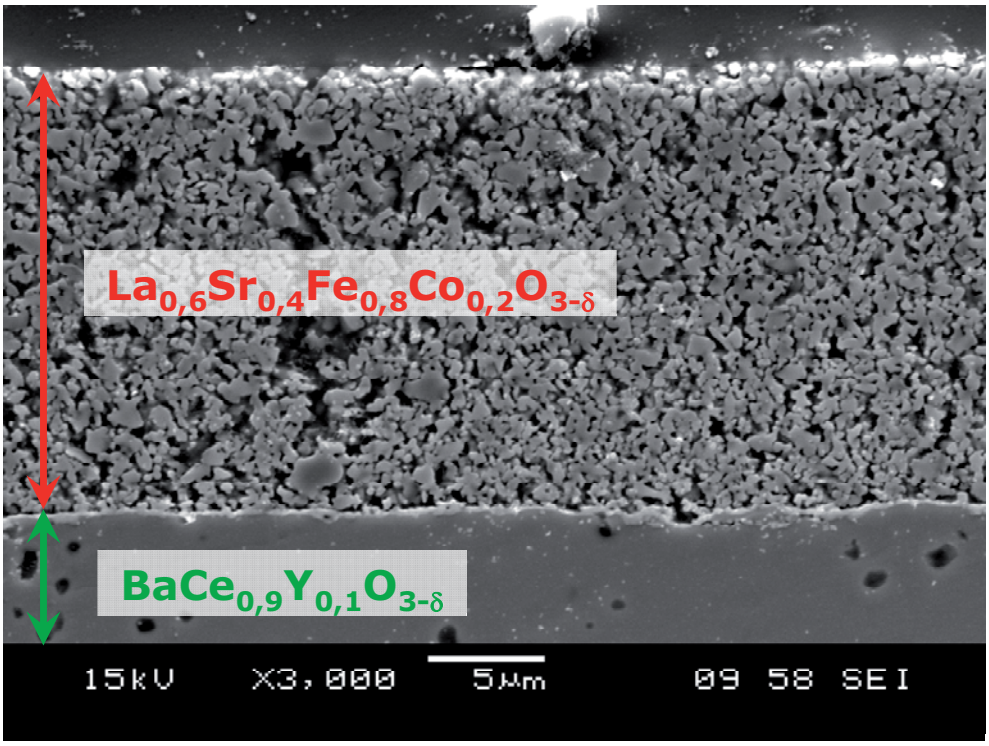


Fig. 18 : Micrographie de l'interface $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

La porosité des couches cathodiques a été évaluée par analyses d'images (logiciel ImageJ) : les valeurs sont résumées dans le *tableau 5*.

Composition	% de Porosité
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$	31
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	32
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	27
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	**45**
$La_2NiO_{4+\delta}$	35
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	39
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	33
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	32
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	40

Tableau 5 : Pourcentages de porosité évalués par seuillage

Elles sont satisfaisantes, hormis pour le composé $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ dont la valeur élevée s'explique en observant l'interface avec $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. La *figure 19* révèle une couche de matériau de cathode très poreuse mais peu couvrante. La température de recuit des couches de 1200°C est proche de la température de fusion du composé $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ($T_F \approx 1250$°C). Le palier à 1200°C semble donc être trop élevé et a probablement engendré la densification de la couche liée à un début de fusion du matériau.

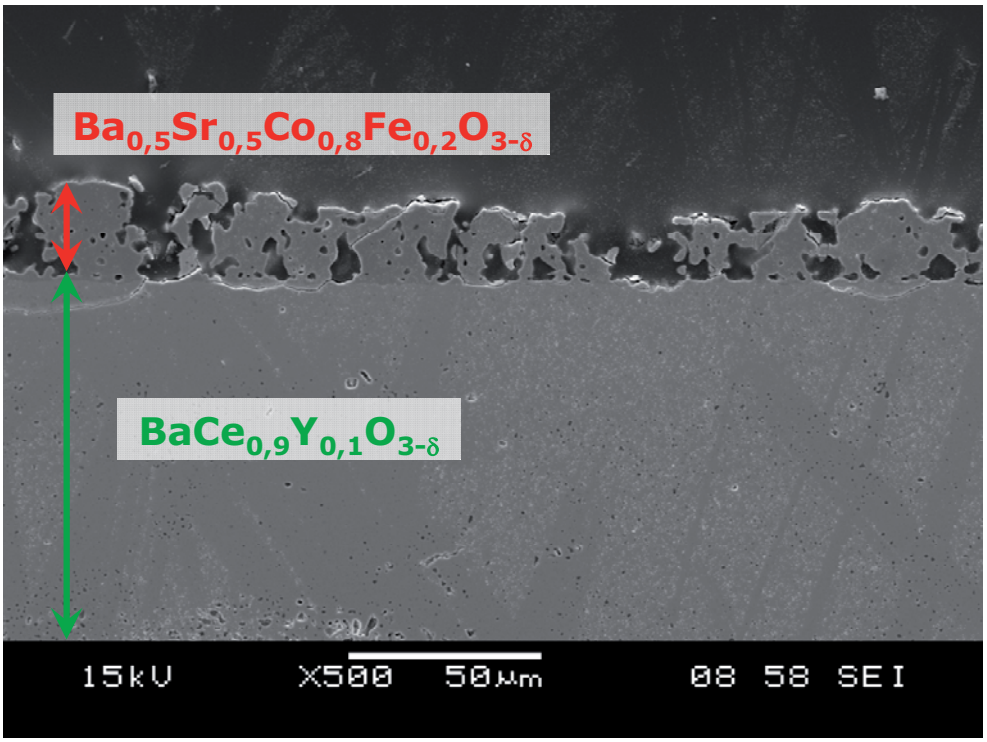


Fig. 19 : Micrographie de l'interface BSCF / BCY10

L'électrolyte d'une pile à combustible PCFC doit être dense et étanche au gaz. Il est en effet fondamental que les gaz des compartiments anodiques et cathodiques soient séparés. Sur toutes les micrographies, une faible porosité est observée dans la couche d'électrolyte, ce qui confirme les valeurs élevées des masses volumiques mesurées (compacité supérieure à 94 %).

2. Interface électrode / électrolyte

La qualité de l'interface électrolyte / électrode conditionne la cinétique des échanges ioniques entre les deux composés : plus la surface d'échange (autrement dit le nombre de points de contact) sera grande, plus le transfert des ions O^{2-} à l'interface sera efficace et donc plus la contribution résistive sera faible. La densification de la couche de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (*cf. Fig. 19*) a favorisé la cinétique d'échange avec l'électrolyte, ce qui peut en partie expliquer la faible valeur d'ASR mesurée. Cependant, le taux de recouvrement de la surface de l'électrolyte reste faible. Ceci permet de penser que des améliorations de l'ASR de ce matériau sont possibles.

En ce qui concerne $Pr_2NiO_{4+\delta}$, une couche interfaciale entre l'électrode et l'électrolyte est observée (*cf. Fig. 20*). Cette couche résulte probablement d'une réaction chimique entre le matériau de cathode et l'électrolyte. La surface de contact entre l'électrolyte et cette intercouche est élevée : la zone de réactivité est bien couvrante sur le cérate de baryum. En revanche, elle est beaucoup plus faible à l'interface cathode / intercouche. Des observations similaires ont été effectuées sur les compositions $La_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$.

De manière générale, cette couche interfaciale ne semble pas avoir pénalisé les réactions électrochimiques : en effet ceci est confirmé par le fait que la contribution des phénomènes d'interface de ces échantillons reste toujours plus faible que celle de la réaction d'électrode (*cf. Fig. 15*).

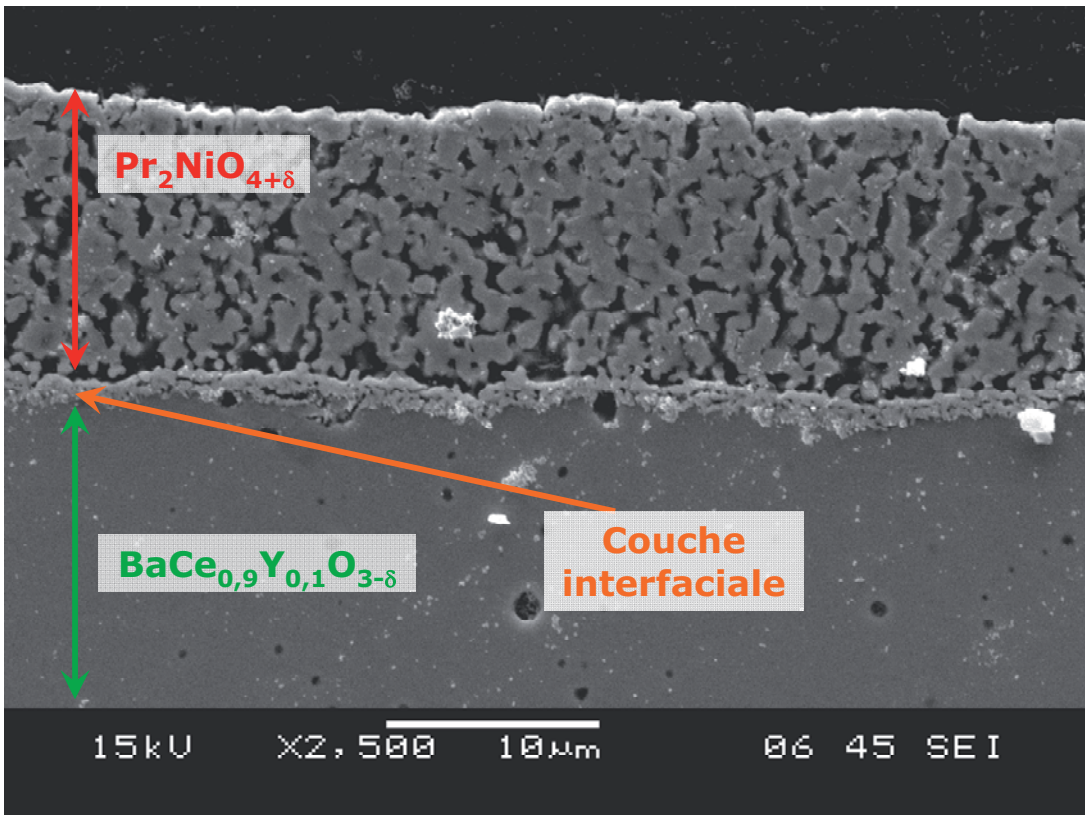


Fig. 20 : Micrographie de l'interface $Pr_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

Aucun signe de réactivité ou de densification n'a été observé sur les micrographies des autres composés ($La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, $LaSrNiO_{4\pm\delta}$ et $NdSrNiO_{4\pm\delta}$). Néanmoins, l'interface $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

(cf. *Fig. 21*) semble être de mauvaise qualité car très peu de zones de contact sont présentes à l'interface. Une contribution MF (relative aux phénomènes d'interface) importante avait été remarquée sur le diagramme d'impédance de la demi-cellule $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (*cf. Fig. 15*). La même observation a été fait sur la demi-cellule $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$.

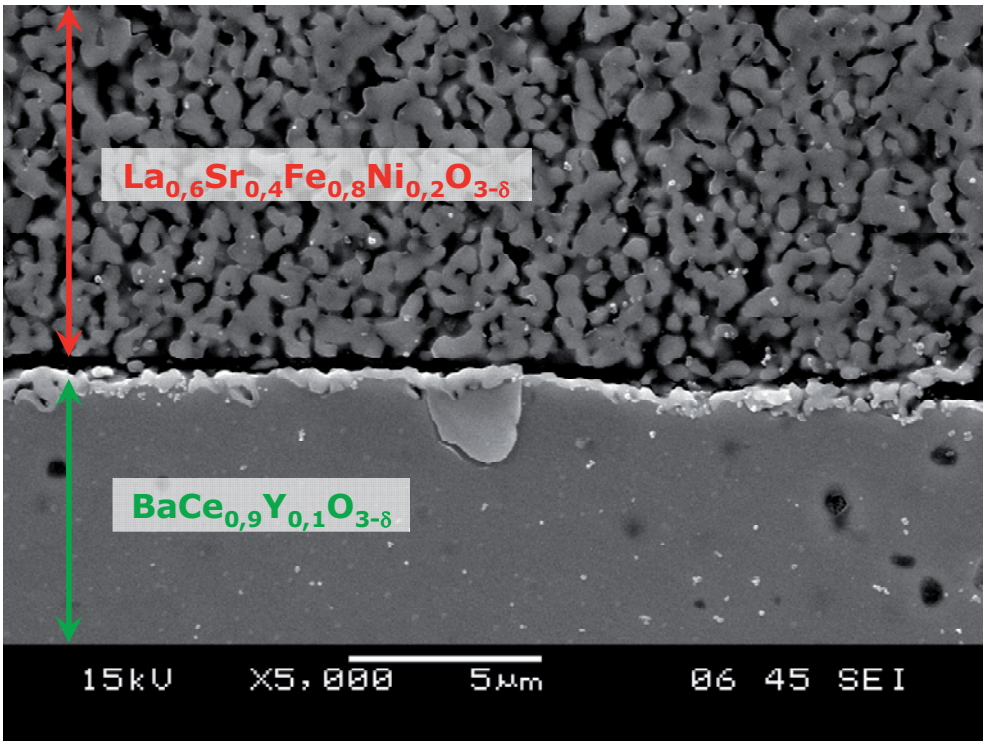


Fig. 21 : Micrographie de l'interface $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

La *figure 22* présente l'interface électrode / électrolyte de la demi-cellule $LaSrNiO_{4\pm\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. De nombreux points de contact entre les deux matériaux sont visibles (idem pour les demi-cellules $NdSrNiO_{4\pm\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ et $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$). La surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte est plus grande, ce qui favorise les cinétiques de transferts des ions entre les deux matériaux. La contribution aux moyennes fréquences de ces échantillons est alors beaucoup plus faible que dans le cas des demi-cellules $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ et $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (*cf. Fig. 15*).

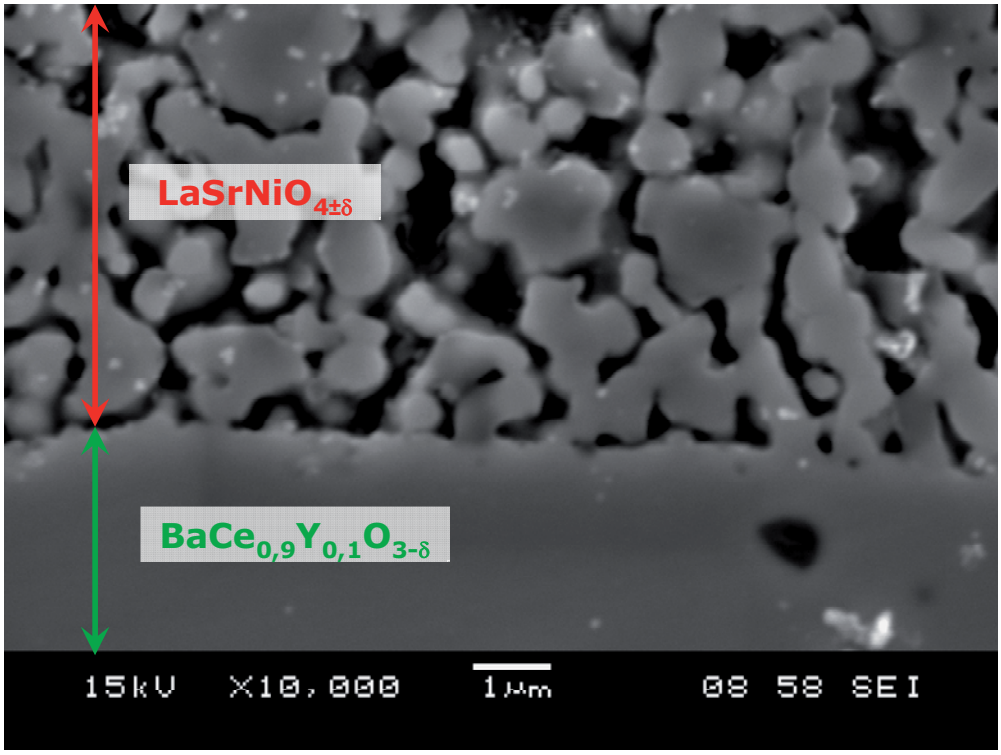


Fig. 22 : Micrographie de l'interface $LaSrNiO_{4\pm\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

3. Epaisseur des couches cathodiques

L'épaisseur d'une couche de matériau de cathode a été choisie par analogie avec celle retenue pour les cathodes SOFC; elle se situe entre 20 et 30 µm. L'épaisseur moyenne des couches cathodiques des demi-cellules préparées au cours de ce travail et les ASR mesurées à 600°C sont reportés au *tableau 6*. Les épaisseurs moyennes varient entre 15 et 35 µm. On peut supposer que la faible valeur des épaisseurs des couches de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et de $Pr_2NiO_{4+\delta}$ est due aux phénomènes de réactivité et de densification énoncés précédemment.

Composition	Epaisseur moyenne de la couche cathodique (µm)	ASR à 600 °C (Ω.cm²)
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$	23	330
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	20	6,5
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	25	8,6
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	20	1,6
$La_2NiO_{4+\delta}$	28	12,6
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	25	25,0
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	15	1,6
$LaSrNiO_{4\pm\delta}$	30	10,1
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	35	7,0

Tableau 6 : Epaisseurs des couches cathodiques et valeurs d'ASR associées

Conclusion

Dans cette partie ont été exposées les résultats des mesures électriques et électrochimiques à $I_{dc} = 0$ des matériaux de cathode étudiés ainsi que l'étude par microscopie électronique à balayage de demi-cellules cathode / électrolyte.

Les mesures de conductivité électrique totale ont été réalisées à l'aide de la méthode dite des « quatre points alignés » sur tous les matériaux étudiés. Le changement d'atmosphère de mesure, de l'air sec à l'air humide, ne modifie pas de manière significative les propriétés électriques des matériaux : le degré d'oxydation du métal ne semble pas affecté par l'hydratation des composés.

Une conductivité de l'ordre de 100 $S.cm^{-1}$ est souhaitable pour un matériau de cathode de pile à combustible. Certaines compositions étudiées présentent des valeurs un peu faibles face à cet objectif : il faut cependant noter qu'une valeur faible de cette caractéristique importante du cahier des charges peut être compensée par une activité électrocatalytique élevée ou par l'ajout d'une couche de collectage plus conductrice électronique. Dans cette étude, les mesures de conductivité électronique n'ont pas conduit à éliminer définitivement des compositions étudiées, toutes présentant des valeurs proches ou supérieures au cahier des charges.

La mise en forme des cellules a été exposée dans le *chapitre III*. La spectroscopie d'impédance complexe a été utilisée pour caractériser sous airs sec et humide les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode à air. Les diagrammes d'impédance ont été modélisés à l'aide de circuits équivalents, permettant de séparer et d'identifier les différentes contributions observées. A partir des mesures de résistances de polarisation, les compositions $\mathbf{Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}}$ et $\mathbf{Pr_2NiO_{4+\delta}}$ présentent les valeurs d'ASR les plus faibles à 600°C (ASR ≈ 1,6 $\Omega.cm^2$). Les résultats obtenus sous air humidifié ont démontré que ce sont des composés de choix pour réaliser un matériau de cathode de pile à combustible PCFC. Par ailleurs, la composition $\mathbf{La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}}$ allie à 600°C une bonne conductivité électronique ($\sigma_e \approx 250$ $S.cm^{-1}$) et une valeur de résistance spécifique de surface assez faible (ASR ≈ 6,5 $\Omega.cm^2$).

Les micrographies des demi-cellules révèlent des morphologies similaires : une électrode poreuse d'épaisseur comprise entre 15 et 35 µm et un électrolyte dense. Seule la couche de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ semble être partiellement densifiée. Par ailleurs, les demi-

cellules dont les matériaux de cathode sont $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$ présentent une interphase entre l'électrolyte et les électrodes.

Au vue des résultats obtenus, le choix initial de matériaux a ainsi pu être réduit à une sélection de trois compositions : $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$. Ces matériaux présentent des caractéristiques intrinsèques très intéressantes : des valeurs d'ASR plus faibles pour les deux premiers et une très bonne conductivité électronique ainsi qu'une valeur d'ASR correcte pour le troisième. Ces trois matériaux ont été utilisés pour effectuer les mesures électrochimiques sous polarisation ($I_{dc} \neq 0$).

Références bibliographiques

[1] C. Lalanne, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2005)

[2] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci, P. Hagenmuller, Phys. Appl. 20 (1985) 795

[3] Mizusaki and al., SSI 132 (2000) 167-180.

[4] J-N. Audinot, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (1999)

[5] Zhu and al., Ceram. Int., vol.31 (1), p. 115-119

[6] Teraoka and al., Mat. Res. Bull., Vol. 23, pp. 51-58. 1998. Atsushi et al., SSI 176 (2005) pp. 1145-1149

[7] Wang and al., Journal of Alloys and Compounds (2006). Zeng et al., Journal of Membrane science 291 (2007) 148-156

[8] E. Boehm, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2002)

[9] Vashook and al., SSI 131 (2000) 329-336

[10] H. Chaker, T. Roisnel, M. Potel, R.B. Hassen, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 4067-4072

[11] J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 2657

[12] WH Mulder, JH Sluyters, T Pajkossy, I Nyikos, J. Electroanal. Chem., 285 (1990) 103

[13] C.A. Schiller, W. Strunz, Electrochimica Acta, 46 (2001) 3619

[14] http://www.consultrsr.com/resources/eis/cpe1.htm

[15] E. J. L. Schouler, N. Mesbahi and G. Vitter, Solid State Ionics, 9&10, 989 (1983)

Publis : these Cécile, public ICMCB journal electrochemistry

[16] A. Ringuedé, Cathode et réaction cathodique dans les piles à combustible à oxyde électrolyte solide moyennes températures (SOFC), thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble

[17] A. Ringuedé, J. Fouletier, SSI 139 (2001) 167-177

[18] H. Fukunaga, M. Koyama, N. Takahashi, C. Wen, K. Yamada, SSI 132 (2000) 279-285

[19] V. Dusastre, J.A. Kilner, SSI 126 (1999) 163-174

[20] L.O. Jerdal, R. Tunold, P.H. Middleton, M. Singhal, M. Dokiya, 4th Int. Symp. SOFC, Electrochem. Soc. Proc. Ser. Vol. PV 95-1 (1995) 544

[21] D. Waller, J.A. Lane, J.A. Kilner, R.J. Chater, P.S. Manning, B.C.H. Steele, 2nd Eur. SOFC Forum vol. 2 (1996) 737

[22] W. Suksamai, I.S. Metcalfe, SSI 178 (2007) 627-634

[23] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, SSI 110 (1998) 103-110

[24] J. Melnik, A.R. Sanger, A. Tsyganok, J.L. Luo, K.T. Chuang, Journal of Power Sources (2008) In Press

[25] W.G. Coors, D.W. Readey, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2637-2640]

[26] P.A. Stuart, T. Unno, J.A. Kilner, S.J. Skinner, SSI 179 (2008) 1120-1124

[27] R. Haugsrud, T. Norby, SSI 177 (2006) 1129-1135

[28] Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, J. Ahn, Journal of Power Sources 180 (2008) 15-22

[29] J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond, E. Siebert, Electrochimica Acta 50 (2005) 2037-2046

Chapitre V : Caractérisations électrochimiques sous polarisation des matériaux sélectionnés et analyses microstructurales

Les phénomènes de polarisation à la cathode sont un problème majeur dans le domaine des piles à combustible. L'objectif de ce chapitre est de mesurer la surtension cathodique des électrodes sous courant continu. L'étude de la surtension résultante du passage du courant nécessite d'utiliser un montage particulier mettant en œuvre une électrode de référence ; celle-ci permet de mesurer spécifiquement l'évolution du potentiel de l'électrode de travail lorsqu'elle est soumise à un courant I donné et donc de déterminer la cinétique de réduction de l'oxygène, sous air, sous polarisation continue ($I \neq 0$) pour chaque matériau d'électrode.

I. Le montage en trois électrodes

1. Préparation des échantillons et cellule de mesure

Sachant que la méthode de mise en forme peut avoir des conséquences importantes sur les caractérisations électrochimiques des électrodes, un broyeur tricylindre a été utilisé pour améliorer la qualité des encres des matériaux de cathode : cette étape permet d'obtenir une meilleure homogénéisation des différents composants de l'encre (liants, solvants, poudre de matériau de cathode). Afin d'obtenir des couches cathodiques d'épaisseur contrôlée, la technique de dépôt par sérigraphie a été utilisée. Les dépôts sont réalisés de manière symétrique sur la moitié des deux faces d'une pastille d'électrolyte (*cf. Fig. 1*). Le cycle thermique d'accrochage est le même que pour les échantillons étudiés en deux électrodes (*cf. Chapitre III*).

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser une électrode de travail et une contre-électrode de même nature chimique (matériau de cathode), ce qui permet d'une part de faire des mesures en mode symétrique entre ces deux électrodes et d'autre part d'éviter l'utilisation de platine ou d'or comme électrode auxiliaire. La troisième électrode dite « de référence »

permet d'étudier spécifiquement le comportement d'une électrode par rapport à un point de potentiel considéré comme fixe **[1]**. Elle peut être placée sur l'une des faces contenant l'électrode de travail ou la contre-électrode, ou encore sur la tranche de la pastille d'électrolyte. Afin de réduire la chute ohmique, nous avons choisi de la placer sur la même face que l'électrode de travail.

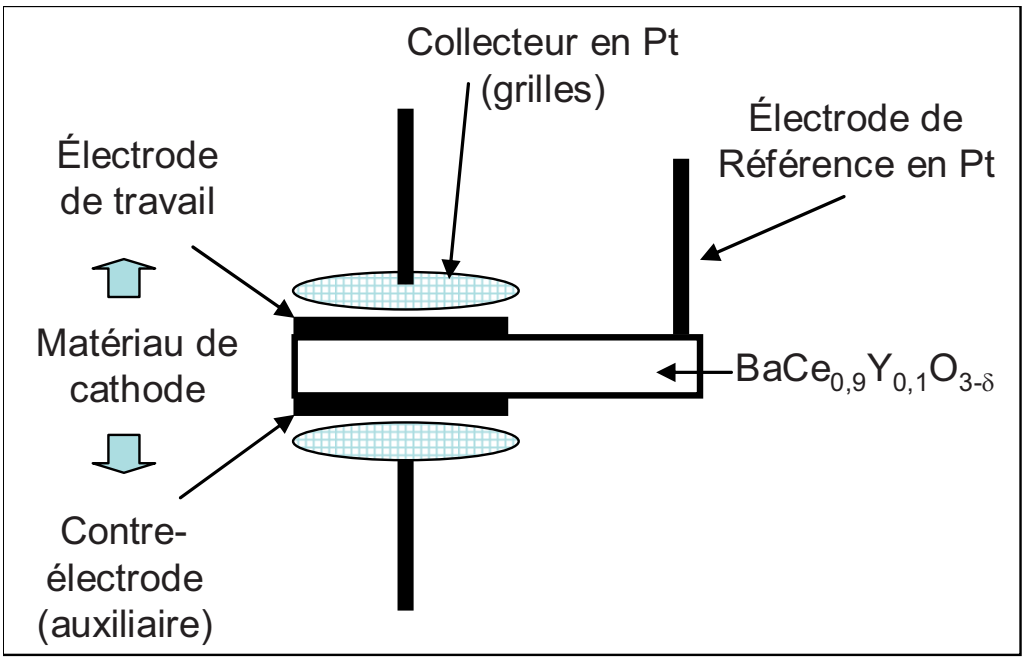


Fig. 1 : Montage en trois électrodes

L'électrode de référence utilisée dans ce travail est positionnée suffisamment loin des deux électrodes : aucune ligne de courant ne doit circuler à proximité de cette référence de manière à ne pas perturber la mesure d'un potentiel fixe. Elle est constituée d'un fil de platine (métal chimiquement stable dans les conditions expérimentales envisagées) collé avec de la laque de platine sur l'extrémité opposée aux dépôts de matériau de cathode. Le collectage du courant s'effectue à l'aide de grilles de platine placées au contact des électrodes de travail et auxiliaire.

La cellule est introduite dans un four pouvant atteindre 900°C ; elle est reliée à l'analyseur de réponse en fréquence (FRA) Autolab®PGSTAT 12. Les mesures voltamétriques sont effectuées en mode stationnaire, afin de pouvoir déterminer les valeurs des différentes résistances aux points de fonctionnement considérés (point par point). Le

mode potentiostatique a été privilégié au mode galvanostatique, afin de bénéficier d'une meilleure résolution des diagrammes d'impédance.

Il convient de distinguer les deux types de mesures effectuées avec le montage en trois électrodes (*cf. Fig. 2*) :

- la mesure en deux électrodes (l'électrode de référence n'est pas utilisée). Ce montage permet de mesurer l'ASR à i = 0 du matériau de cathode (*cf. montage 2a*).

- la mesure en trois électrodes qui permet de réaliser des mesures d'impédances sous polarisation contrôlée E_{dc} (*cf. montage 2b*).

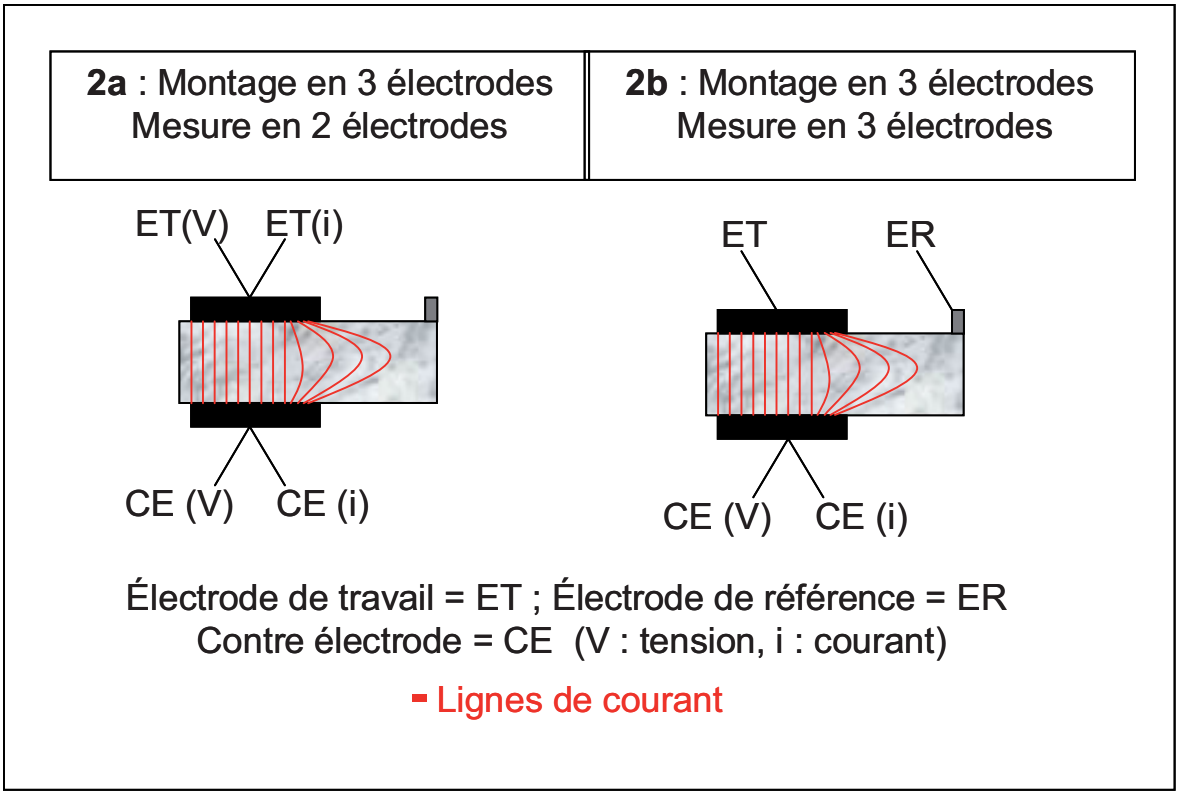


Fig. 2 : Schéma des deux configurations de mesure de spectroscopie d'impédance complexe en trois électrodes.

Les diagrammes d'impédance obtenus dans les mesures en deux et trois électrodes sont déconvolués de la même façon que les diagrammes obtenus lors des mesures d'ASR (*cf. Chapitre IV*). Ces diagrammes ont des allures similaires mais ne sont pas identiques (*cf. Fig. 3*).

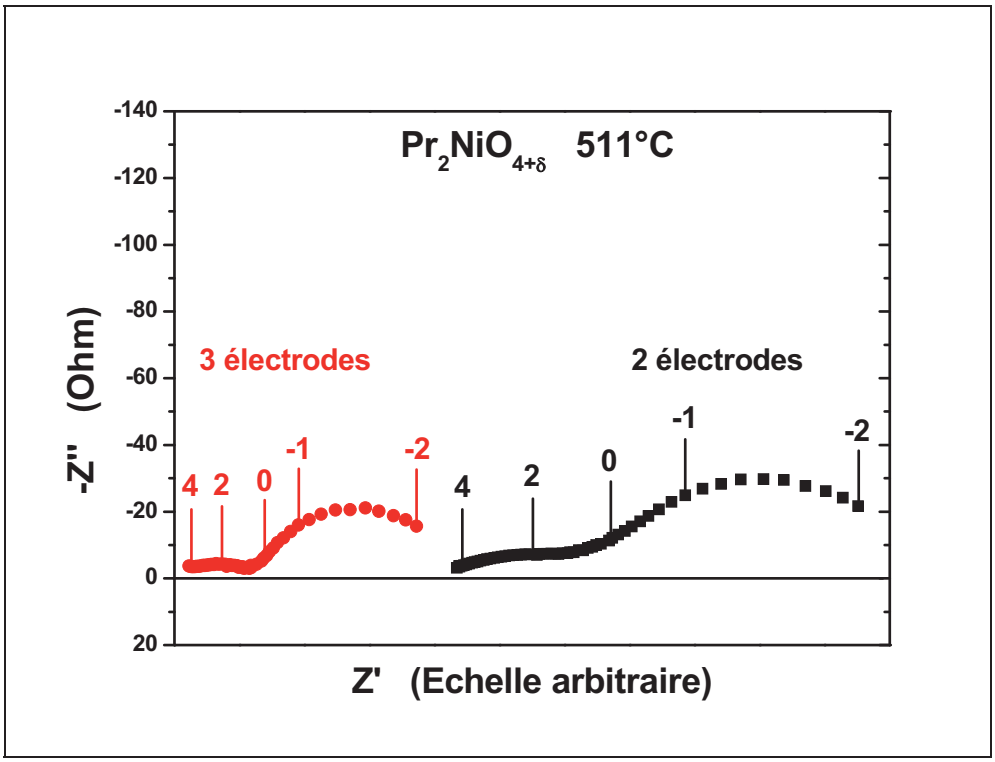


Fig. 3 : Diagrammes d'impédance typiques obtenus sur les montages en deux et trois électrodes

En effet, la mesure du potentiel n'étant pas effectuée au même endroit, le facteur géométrique est différent. Ainsi, selon le montage utilisé, le calcul de la résistance spécifique de polarisation ASR est différent. Dans le cas du *montage 2a*, la mesure du potentiel est réalisée entre l'électrode de travail et la contre électrode, mais sur la demi-surface de la pastille. Le calcul de l'ASR est alors : $$ASR = \frac{R_p \times S'}{2} = \frac{R_p \times \frac{S}{2}}{2} = \frac{R_P \times S}{4}$$

Avec R_P = résistance de polarisation

S' = surface de matériau de cathode déposé (soit la moitié de la surface S de la pastille d'électrolyte $S' = \frac{S}{2}$).

En revanche, pour le *montage 2b*, le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, soit sur une demi-surface d'un seul côté de la pastille. Le calcul de l'ASR est alors : $$ASR = R_P \times S' = R_P \times \frac{S}{2}$$.

A titre d'exemple, la *figure 4* montre la variation thermique des ASRs mesurées avec les deux montages pour le matériau $Pr_2NiO_{4+\delta}$. Les fréquences de relaxation des contributions aux moyennes et basses fréquences mesurées sur les deux types de montage sont regroupées à la *figure 5*. Quel que soit le montage utilisé, les valeurs obtenues sont assez semblables, ce qui permet de conclure quant à la cohérence des mesures d'impédance et des calculs d'ASR.

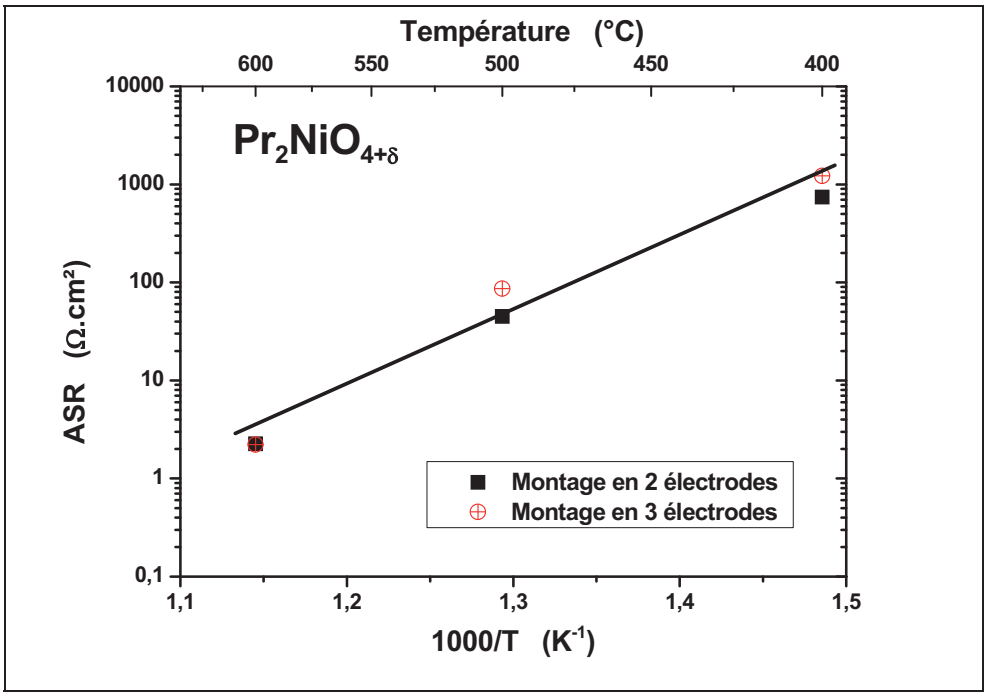


Fig. 4 : Comparaison des ASR mesurées sur les montages en 2 et 3 électrodes

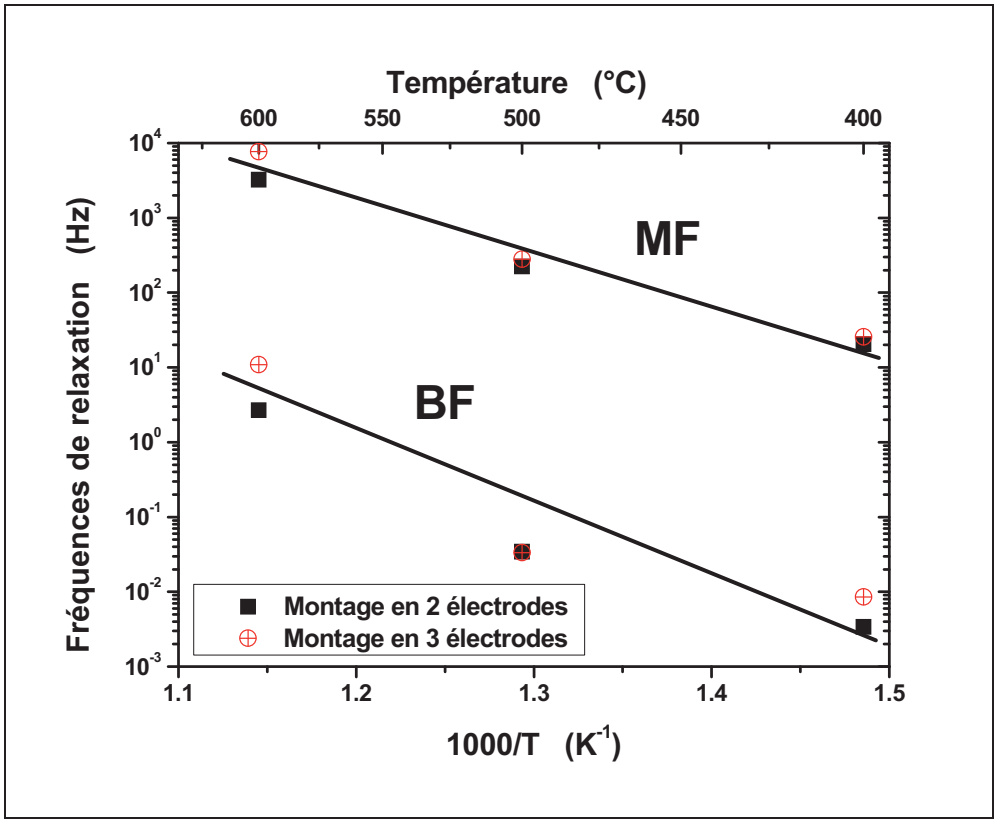


Fig. 5 : Comparaison des fréquences de relaxation mesurées sur les montages en 2 et 3 électrodes

2. Protocole de mesure

Un protocole de mesure a été mis en place pour optimiser au mieux les durées des expériences. Pour chaque température (625, 511 et 400 °C), un potentiel allant de 0 à -1 V est imposé par rapport au platine sous air humidifié (P_{H_2O} = 0,032 atm) et le courant résultant i_{dc} est enregistré. Chaque mesure de i_{dc} est réalisée après stabilisation du courant et un diagramme d'impédance est mesuré dans les mêmes conditions. Les mesures sont faites sous polarisation croissante et décroissante (de 0 à -1 V et de -0,9 à 0,1 V par pas de 0,2 V).

3. Calcul de la surtension cathodique

Lorsque l'on mesure le potentiel d'une électrode de travail par rapport à une électrode de référence non polarisée par le passage d'un courant, une chute de tension égale à iR_S est toujours incluse dans le potentiel mesuré. Le terme iR_S est la chute ohmique dans

l'électrolyte. On l'appelle parfois « polarisation ohmique » mais on ne doit pas la considérer comme une surtension car elle est caractéristique de l'électrolyte et non de la réaction électrochimique. Lorsque le terme iR_S est grand, il est préférable d'utiliser un montage en trois électrodes.

Dans ce type de montage, le courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Cette dernière peut être quelconque dans la mesure où ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail. Le potentiel imposé E entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est : $E = E(i=0) + \eta_c + iR_s$

Le terme E(i=0) correspond au potentiel thermodynamique E_{th} caractéristique du couple redox mis en jeu dans la réaction d'électrode : $E(i=0) = E_{Nernst} = \frac{RT}{nf} \ln \frac{P_{O_2}^{\ 1}}{P_{O_2}^{\ 2}}$.

Seule la réduction de l'oxygène est ici étudiée. Dans notre cas, les échantillons sont analysés dans une cellule de mesure à chambre unique (air) et la pression partielle d'oxygène est la même dans les deux compartiments. D'où : $\ln \frac{P_{O_2}^{\ 1}}{P_{O_2}^{\ 2}} = 0$ et $E_{Nernst} = 0$.

La surtension de l'électrode se calcule alors de la manière suivante : $\eta_c = E - iR_s$ avec E est la différence de potentiel imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et i la densité de courant mesurée. La résistance série R_S est obtenue à partir de l'analyse des diagrammes d'impédances pour chaque valeur de i.

II. Résultats expérimentaux

La première partie des résultats expérimentaux décrit l'influence de la surtension cathodique sur les diagrammes d'impédance complexe. Les courbes de polarisation des électrodes (η_c - i) seront déterminées. Afin de faire le lien entre les propriétés électrochimiques obtenues et les microstructures des électrodes, les micrographies des demi-cellules polarisées seront présentées et analysées.

1. Influence de la surtension cathodique sur les mesures d'impédance complexe

Les paramètres électriques des matériaux de cathode (évolution des résistances, des fréquences de relaxation et des effets capacitifs) sont déterminés à partir des diagrammes d'impédance complexe mesurés lors de la polarisation des échantillons **[2]**.

i. Evolution des diagrammes d'impédance complexe sous polarisation

La *figure 6* rassemble des diagrammes d'impédance typiques mesurés à 511°C sur les demi-cellules $Pr_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ et $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ pour des polarisations comprises entre 0 et -1V / Pt (sous air humidifié).

Quelques constations préliminaires peuvent être faites:

- on observe par exemple que la résistance de l'électrolyte (R_S) n'est pas affectée par la polarisation et reste globalement constante quelle que soit la surtension. Ce phénomène est identique pour les trois cellules étudiées. On peut donc conclure que l'électrolyte est stable dans les conditions de polarisation utilisées.

- la résistance mesurée dans la gamme des moyennes fréquences (MF attribuée aux phénomènes d'interface) semble évoluer légèrement avec la surtension alors que la contribution aux basses fréquences (BF attribuée à la réaction d'électrode) est beaucoup plus affectée (une diminution sensible est observée). Ces observations sont encore plus évidentes sur la demi-cellule $Pr_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, les deux contributions étant beaucoup mieux séparées.

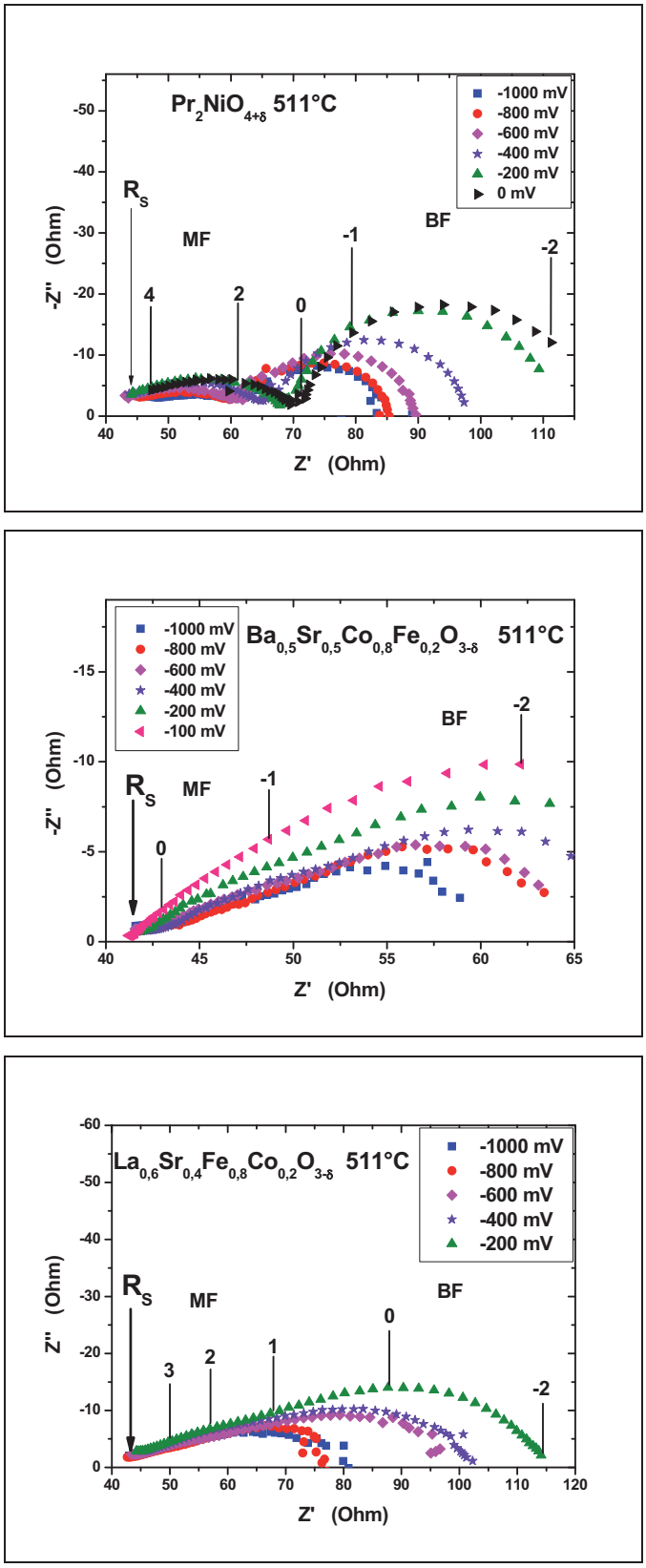


Fig. 6 : Spectres d'impédance enregistrés sur les cellules trois électrodes à 511°C

ii. Evolution des fréquences de relaxation en fonction de la surtension

Le paragraphe suivant présente l'évolution des fréquences de relaxation en fonction de la surtension cathodique. Rappelons que la fréquence de relaxation d'un processus électrochimique dépend de la cinétique du phénomène mis en jeu mais ne dépend pas de la géométrie de l'échantillon.

- *$Pr_2NiO_{4+\delta}$*

L'évolution de la fréquence de relaxation des contributions MF et BF du composé $Pr_2NiO_{4+\delta}$ en fonction de la surtension cathodique est reportée à la *figure 7* pour trois températures (400, 511 et 625°C). Les valeurs des fréquences MF et BF augmentent avec la température, signe d'une activation thermique (*cf. Chapitre IV*).

La fréquence de la contribution BF augmente avec la surtension cathodique à 400°C et 511°C, tandis qu'elle semble constante à 625°C. La contribution MF est quasi constante en fréquence avec la surtension. Cette dernière favorise donc la réaction d'électrode mais influe peu sur les phénomènes d'interface.

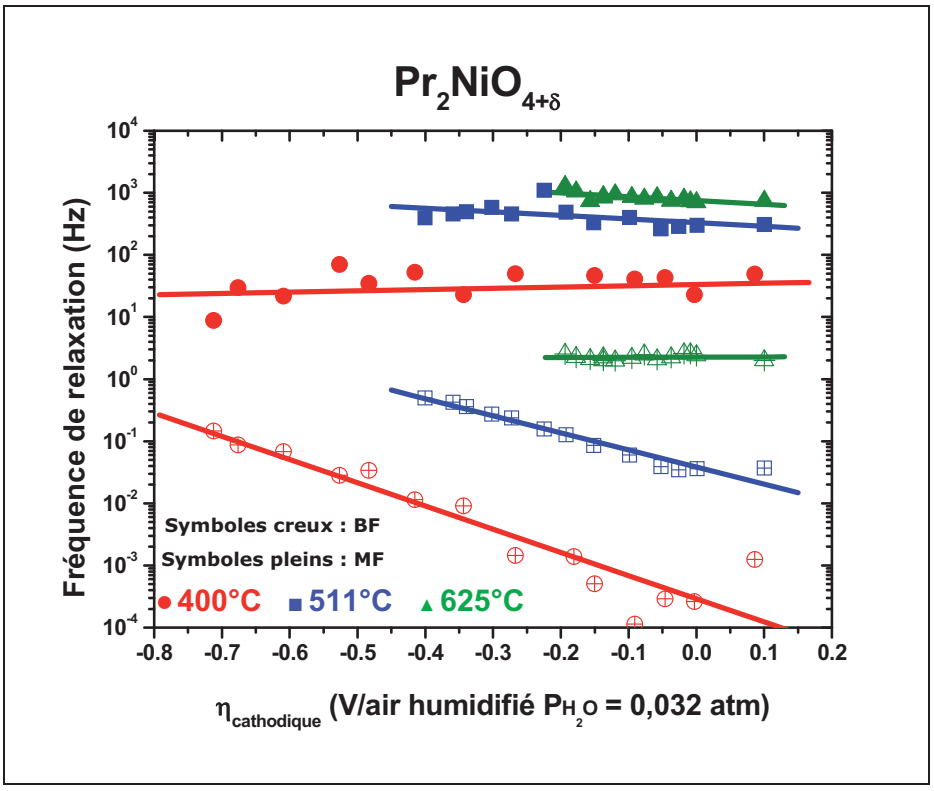


Fig. 7 : Evolution des fréquences de relaxation du composé $Pr_2NiO_{4+\delta}$ en fonction de la surtension cathodique à 400, 511 et 625°C

➢ *$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$*

Pour le matériau $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, les fréquences de relaxation augmentent aussi avec la température, sauf dans le cas de la contribution aux moyennes fréquences à 625°C (*cf. Fig. 8*) : les valeurs des fréquences de relaxation à 625°C sont inférieures à celles mesurées à 511°C. A l'heure actuelle, ce phénomène n'est pas expliqué.

Par ailleurs, les fréquences de relaxation de la contribution aux basses fréquences augmentent de manière linéaire avec la surtension quelle que soit la température. En revanche, les contributions aux moyennes fréquences sont beaucoup plus constantes en fonction de la surtension.

Comme dans le cas du matériau $Pr_2NiO_{4+\delta}$, l'augmentation de la surtension cathodique favorise essentiellement la cinétique de la réaction d'électrode et semble sans effet significatif sur les transferts de charges à l'interface cathode / électrolyte.

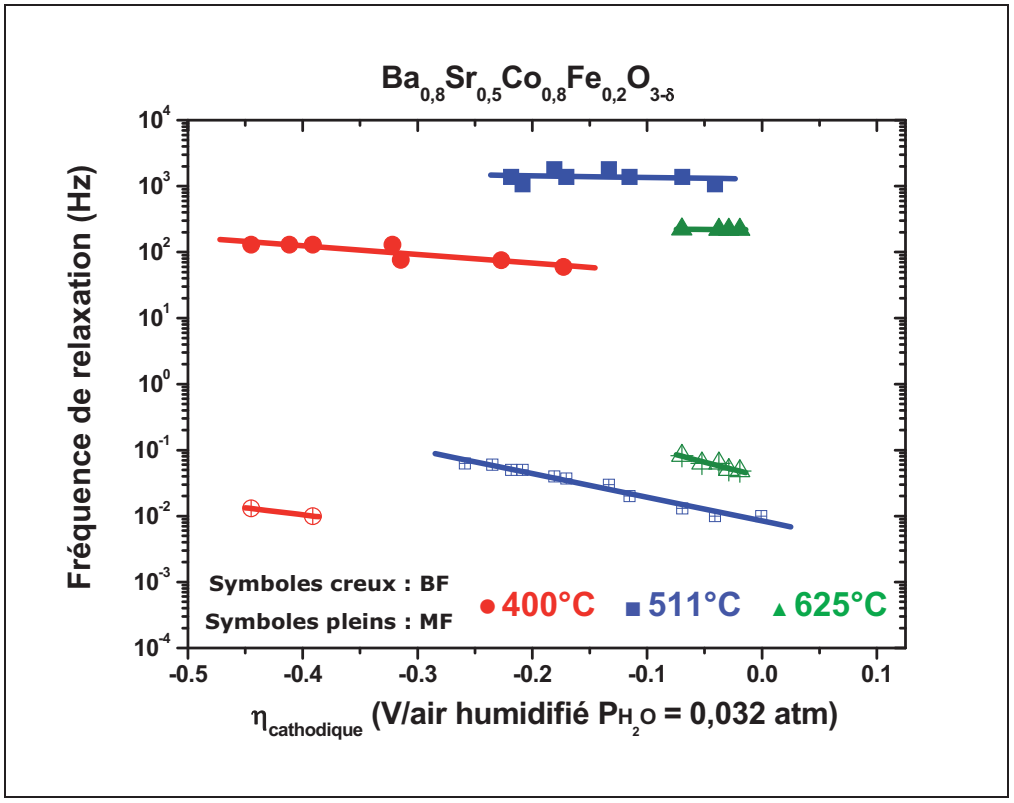


Fig. 8 : Evolution des fréquences de relaxation du composé $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ en fonction de la surtension cathodique à 400, 511 et 625°C

➢ *$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$*

Pour le composé $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, les valeurs des fréquences de relaxation augmentent avec la température, signe d'une activation thermique (*cf. Fig. 9*).

En revanche, les fréquences de ces contributions sont relativement constantes en fonction de la surtension, quelle que soit la température. La surtension cathodique ne semble pas avoir d'influence significative sur les fréquences de relaxation de ce matériau.

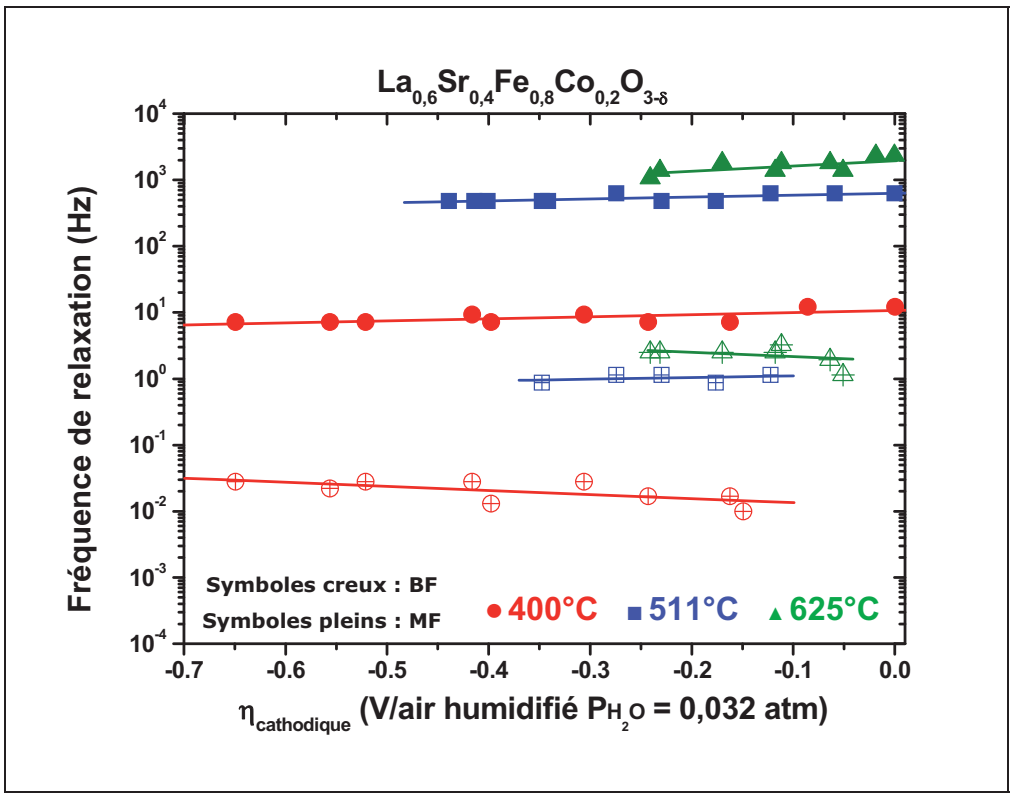


Fig. 9 : Evolution des fréquences de relaxation du composé $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, en fonction de la surtension cathodique à 400, 511 et 625°C

Il apparaît donc que deux matériaux dont les structures sont assez proches, se comportent de façon différente en fonction de la surtension cathodique. Alors qu'elle n'a aucune influence sur l'évolution des fréquences de relaxation de $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, la surtension favorise essentiellement la réaction d'électrode pour $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$.

En revanche, des phénomènes similaires sont observés pour les compositions $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$.

iii. Evolution des effets capacitifs en fonction de la surtension

➢ *$Pr_2NiO_{4+\delta}$*

La *figure 10* montre l'évolution des effets capacitifs en fonction de la surtension cathodique pour le matériau $Pr_2NiO_{4+\delta}$.

Les capacités aux moyennes fréquences peuvent être considérées comme constantes avec la température (de l'ordre de 2.10^{-5} F), mais aussi avec la surtension cathodique.

Les effets capacitifs relatifs à la contribution aux basses fréquences sont aussi indépendants de la température. En revanche, ils semblent légèrement diminuer, de 10^{-1} à 10^{-2} F, avec l'augmentation de la surtension cathodique, indiquant une amélioration de la cinétique de réaction d'électrode.

Globalement, ce matériau de cathode ne semble pas subir de modifications physico-chimiques importantes dans l'intervalle de température 400 - 600°C pour la gamme de surtension observée (de 0,1 à 0,5 V).

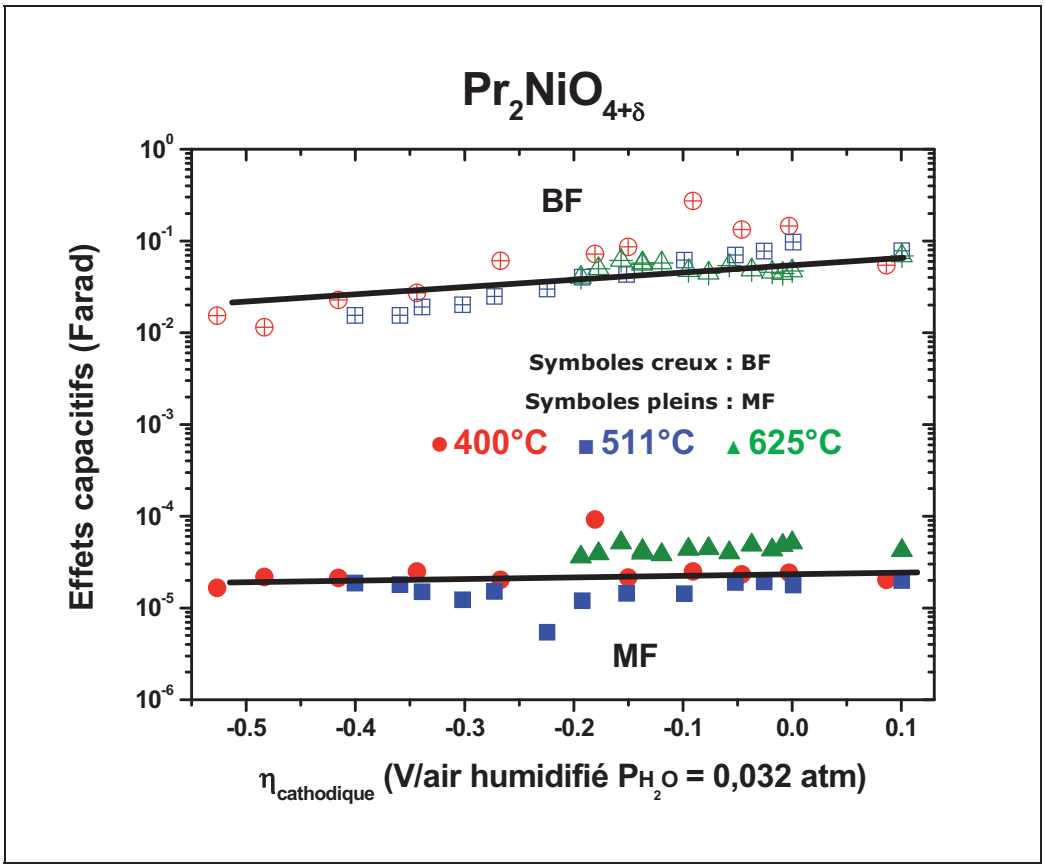


Fig. 10 : Evolution des effets capacitifs du composé $Pr_2NiO_{4+\delta}$ en fonction de la surtension cathodique à 400, 511 et 625 °C

➢ $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$

Les effets capacitifs de la composition $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ n'évoluent pas de manière significative avec la température (*cf. Fig. 11*).

Les valeurs de la contribution BF se situent entre 0,1 et 1 F ; celles de la contribution MF sont de l'ordre de 10^{-4} F. En revanche, elles diminuent avec la surtension ; ceci peut s'interpréter par une amélioration de l'interface cathode / électrolyte et de la cinétique de la réaction d'électrode sous polarisation croissante.

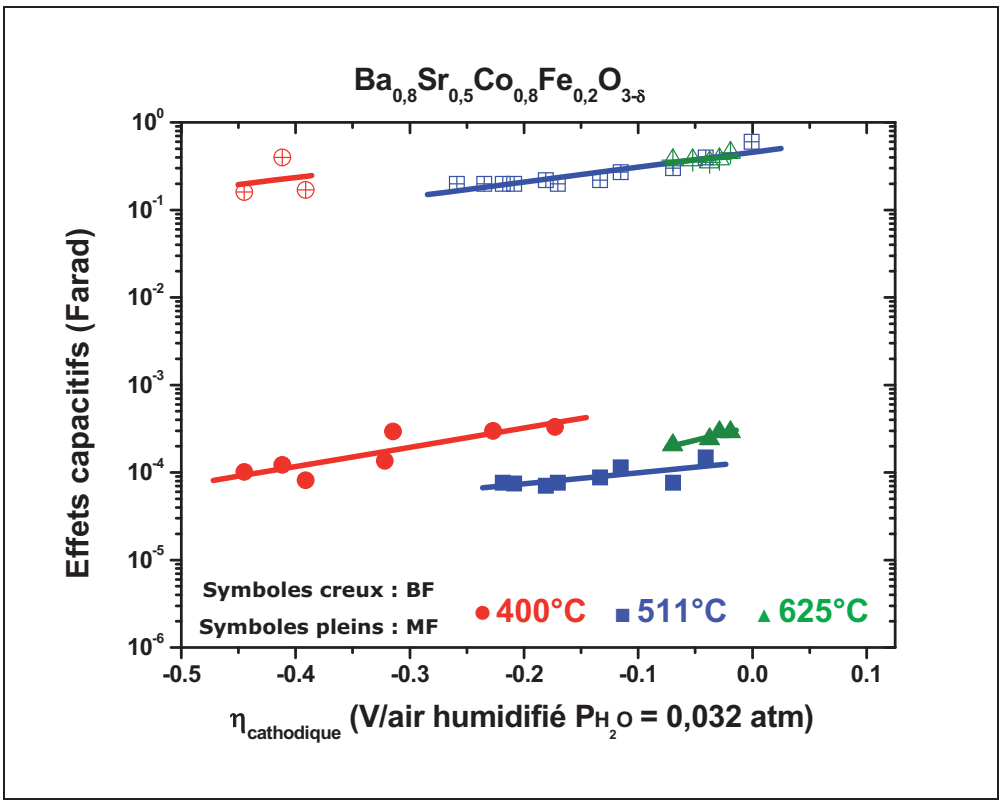


Fig. 11 : Evolution des effets capacitifs du composé $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ en fonction de la surtension cathodique à 400, 511 et 625 °C

➢ $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$

L'évolution des effets capacitifs en fonction de la surtension cathodique et de la température est rapportée à la *figure 12*. La dispersion des valeurs des effets capacitifs en fonction de la température est plus importante que pour les deux autres compositions.

Les valeurs pour la contribution BF sont comprises entre 2.10^{-2} et 2.10^{-3} F et entre 7.10^{-3} et 2.10^{-5} F pour la contribution MF.

De manière générale, les effets capacitifs sont assez constants avec la surtension, signe qu'une augmentation de la polarisation cathodique n'influe pas significativement sur les phénomènes mis en jeu à l'interface ou au niveau de la réaction d'électrode.

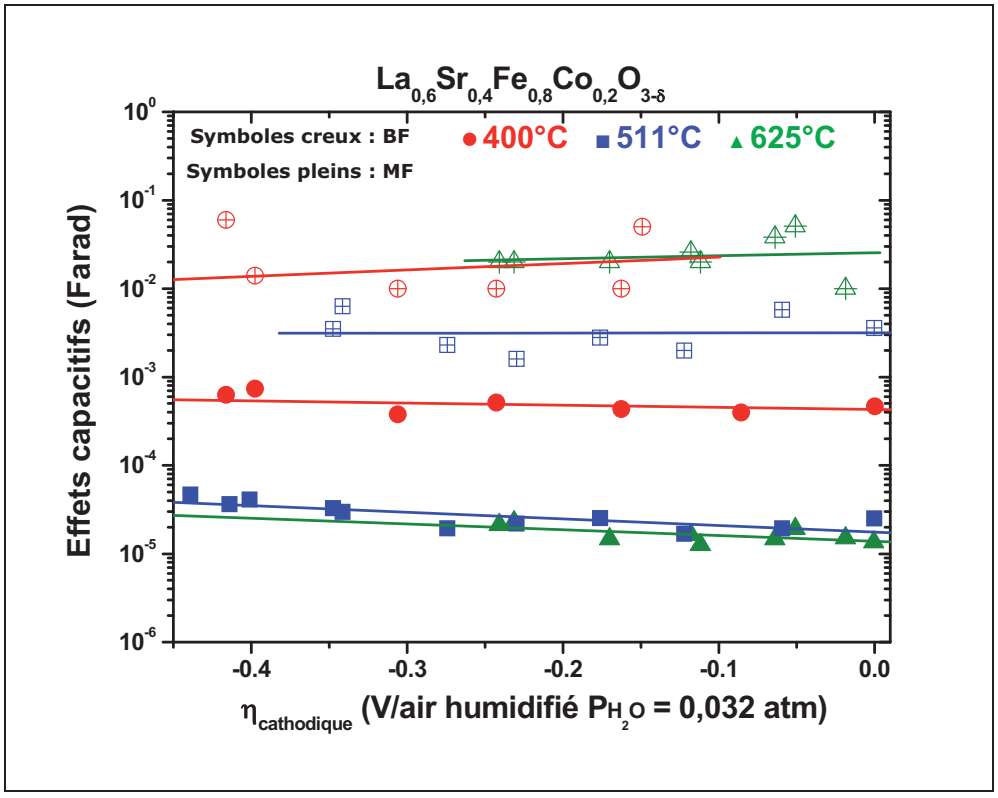


Fig. 12 : Evolution des effets capacitifs du composé $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ en fonction de la surtension cathodique à 400, 511 et 625 °C

Il apparaît donc que deux matériaux dont les structures sont assez proches, se comportent de façon très différente en fonction de la surtension cathodique. Alors qu'elle n'a aucune influence sur l'évolution des effets capacitifs de $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, la surtension favorise à la fois la réaction d'électrode et les phénomènes d'interface pour $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. En ce qui concerne la composition $Pr_2NiO_{4+\delta}$, la surtension cathodique semble favoriser la cinétique de la réaction d'électrode mais reste sans effets sur les mécanismes à l'interface électrode / électrolyte.

iv. Evolution des résistances en fonction de la surtension

Les évolutions des résistances (R_{MF}, R_{BF}, R_S) en fonction de la surtension sont reportées aux *figures 13, 14 et 15* pour les trois matériaux étudiés.

On constate que la résistance associée à l'électrolyte (uniquement représentée pour la composition $Pr_2NiO_{4+\delta}$, *cf. Fig. 13*) évolue très peu avec la surtension, indiquant que la polarisation n'a quasiment aucun impact sur la membrane protonique, quelle que soit la température. Comme attendu, cette résistance diminue lorsque la température augmente. Elle est généralement plus élevée que les résistances MF et BF aux hautes températures. Ceci résulte de l'épaisseur importante de l'électrolyte (environ 1 mm). Les mêmes observations ont été faites pour les deux autres demi-cellules (avec différents matériaux de cathode).

L'étude des résistances aux moyennes et basses fréquences en fonction de la surtension et de la température permet de déterminer l'étape limitante du processus de réduction de l'oxygène à la surface de l'oxyde. Rappelons que la contribution BF est associée aux réactions d'électrodes et la contribution MF aux transferts ioniques à l'interface électrode / électrolyte (*cf. Chapitre IV*).

i. $Pr_2NiO_{4+\delta}$

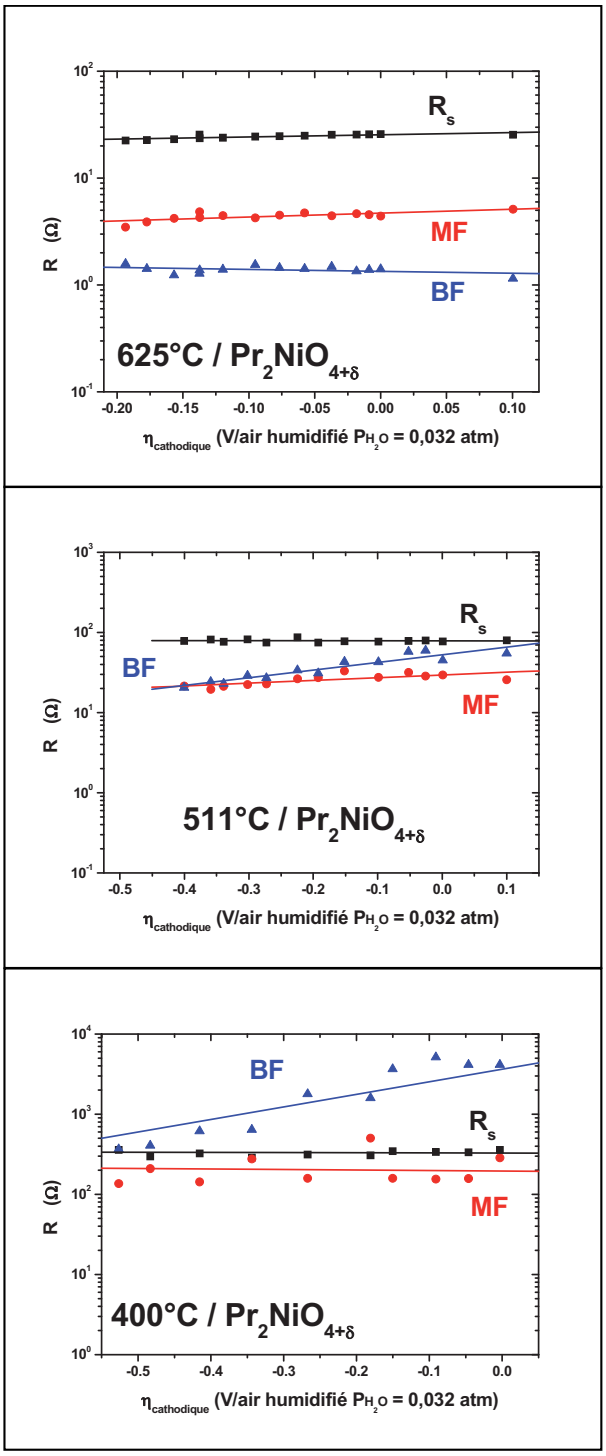


Fig. 13 : Evolution des résistances du matériau $Pr_2NiO_{4+\delta}$ en fonction de la surtension cathodique à 400, 511 et 625°C

Les valeurs des résistances des contributions MF et BF diminuent lorsque la température augmente (*cf. Fig. 13*). Cette diminution est due à l'activation thermique des réactions électrochimiques ayant lieu au sein de la cellule (*cf. Chapitre IV*).

Par ailleurs, la résistance MF est quasiment constante avec la surtension. En revanche, la résistance de la contribution BF diminue à 400 et 511°C avec l'augmentation de la surtension cathodique : cette dernière semble contribuer à accélérer la cinétique de la réaction d'électrode.

La résistance MF du matériau $Pr_2NiO_{4+\delta}$ est plus faible que la résistance BF à 400 et 511°C : la contribution de la réaction d'électrode BF est donc la plus pénalisante. Ce phénomène s'inverse à 600°C ; à cette température, les transferts ioniques à l'interface deviennent les plus pénalisants.

ii. $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$

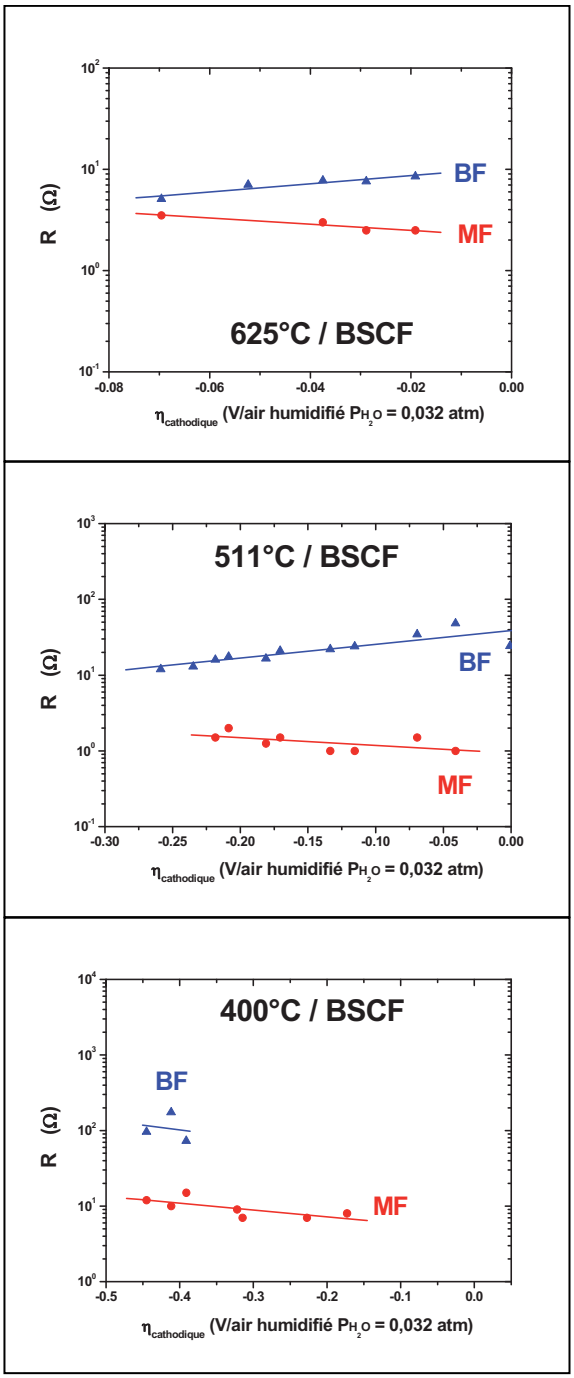


Fig. 14 : Evolution des résistances du matériau $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ en fonction de la surtension cathodique à 400, 511 et 625°C

En ce qui concerne les résistances des contributions MF et BF de la composition $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, les valeurs obtenues diminuent avec une augmentation de la température (*cf. Fig.14*).

La résistance de la contribution MF augmente légèrement avec la surtension cathodique : cette dernière semble pénaliser les phénomènes d'interface.

A l'inverse, la surtension cathodique favorise la réaction d'électrode : la résistance de la contribution BF diminue à 511 et 625°C avec la surtension.

Pour les trois températures d'étude, la résistance de la contribution BF est plus importante que la résistance MF : la réaction d'électrode semble être l'étape limitante pour ce matériau.

iii. $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$

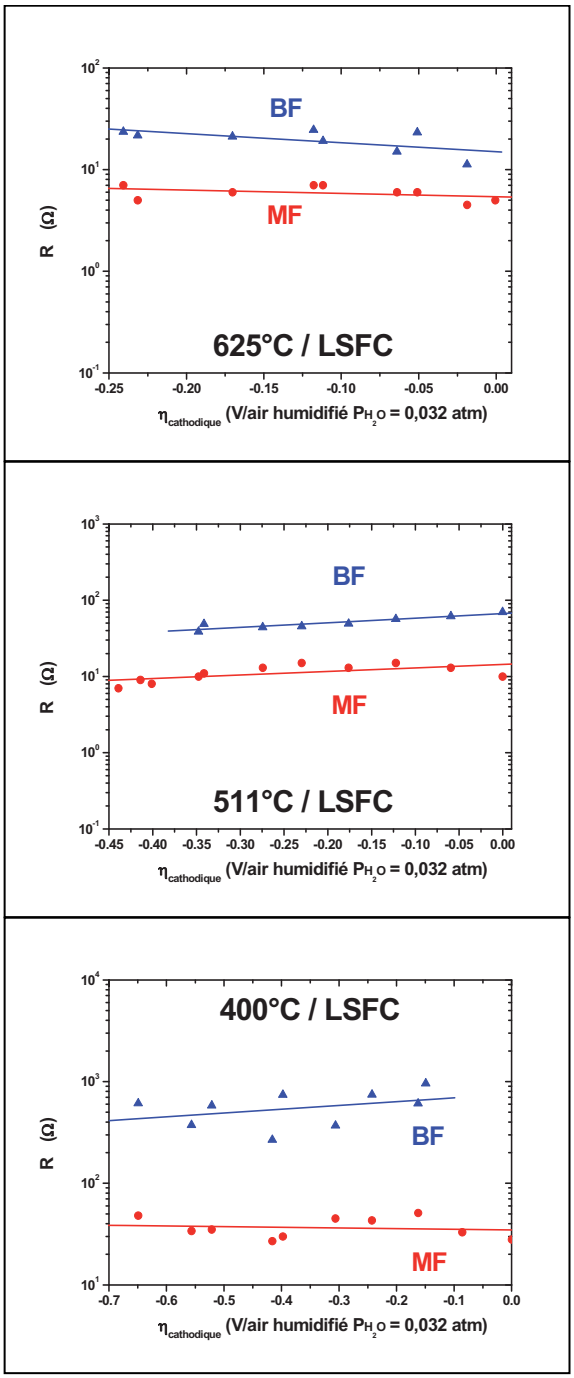


Fig. 15 : Evolution des résistances du **matériau** $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ **en fonction de la surtension cathodique**

De même que pour les autres compositions, les valeurs des résistances des contributions MF et BF diminuent avec la température croissante (*cf. Fig. 15*).

En revanche, les résistances MF et BF sont relativement constantes avec la surtension : cette dernière ne semble pas avoir une influence significative sur les phénomènes d'interface et sur la réaction d'électrode.

L'évolution des résistances mesurées sur la composition $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ est similaire aux observations effectuées sur le matériau $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$: aux trois températures, la résistance BF est supérieure à la résistance MF. Ce point commun pourrait provenir du fait que les formulations chimiques sont proches. Dans les deux cas, l'étape limitante s'avère être la réaction d'électrode.

En conclusion, la surtension cathodique modifie peu les valeurs des résistances aux moyennes et basses fréquences. Des modifications plus évidentes ont auparavant été observées dans le cadre de matériaux de cathode pour SOFC **[3]** : la nature de l'étape limitante pouvait être modifiée par une variation de la surtension cathodique, ce qui n'est pas le cas pour les matériaux étudiés dans ce travail. Cette faible influence de la surtension sur les paramètres fréquence de relaxation, effet capacitif et résistance peut être interprétée comme un signe de stabilité physico-chimique des matériaux étudiés.

De manière générale, les phénomènes associés aux contributions aux moyennes et basses fréquences des trois compositions sont activés par la température.

En revanche, la surtension cathodique ne favorise que la contribution associée à la réaction d'électrode dans le cas des matériaux $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. En effet, les fréquences de relaxation augmentent tandis que les effets capacitifs et la résistance de la contribution BF diminuent avec la surtension, signe d'une amélioration de la cinétique de la réaction d'électrode. En revanche, la surtension cathodique n'a aucune influence sur ces trois paramètres pour le matériau $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$: le passage d'un courant ne semble pas modifier les propriétés électrochimiques de ce composé.

2. Courbes de polarisation des électrodes

La courbe $i_{dc} = f(\eta_{cathodique})$ d'une électrode permet d'estimer ses performances électrochimiques sous courant : un courant maximal est recherché pour une surtension donnée.

La *figure 16* représente les variations des densités de courant de $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, et $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ en fonction de la surtension à 400, 511 et 625°C : pour chaque composition, les densités de courant augmentent avec la température.

Les valeurs des densités de courant à surtension cathodique donnée, (-100mV / Pt, valeur habituellement choisie pour la surtension cathodique d'une pile SOFC **[4]**) sont reportées dans le *tableau 1*. Les valeurs les plus élevées du courant ont été enregistrées avec $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, soit 21 mA/cm² à 625°C.

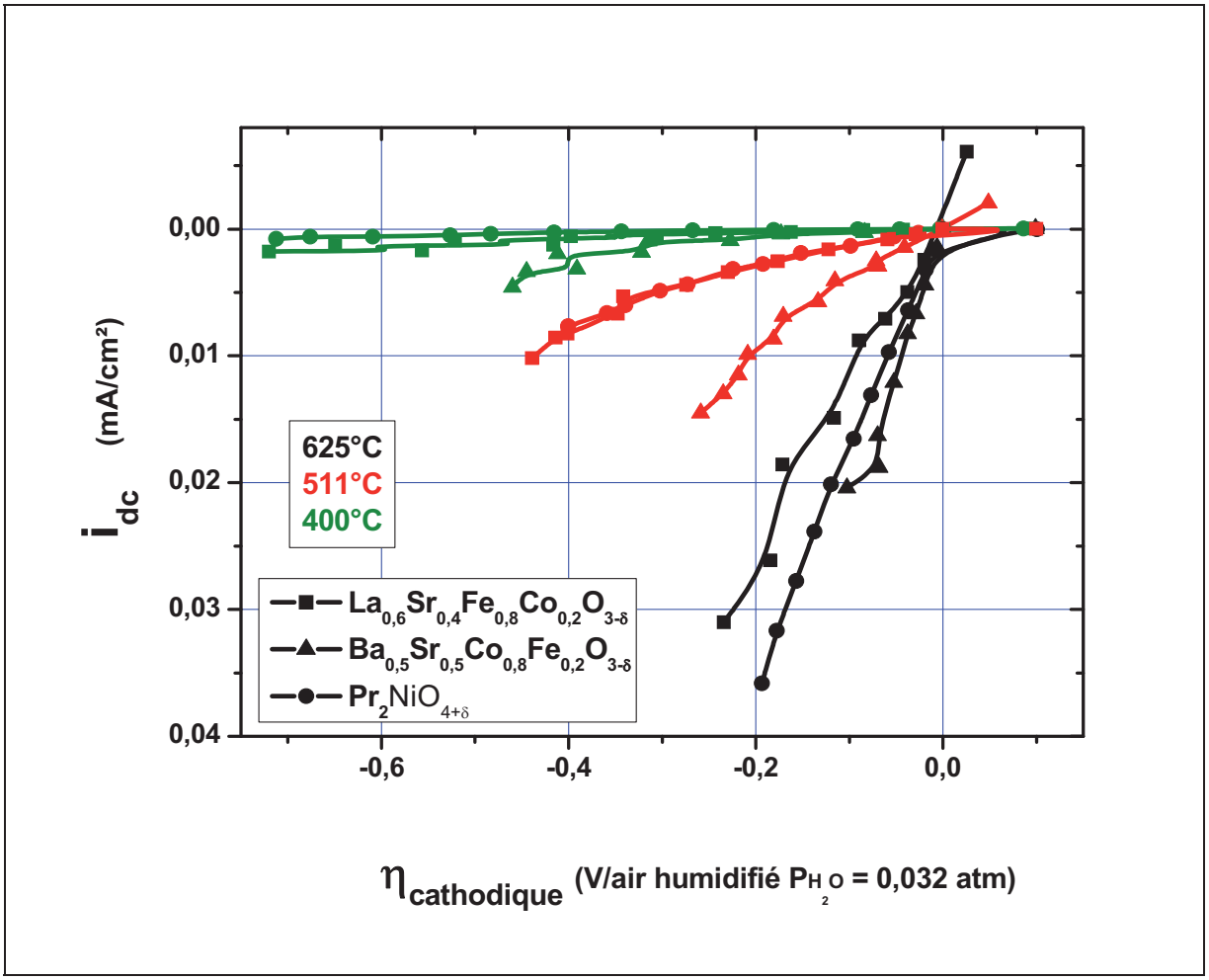


Fig. 16 : Densités de courant en fonction de la surtension cathodique mesurées sous air humidifié

Compositions	I_{dc} (mA/cm²) 625°C η = -100mV	I_{dc} (mA/cm²) 511°C η = -100mV	I_{dc} (mA/cm²) 400°C η = -100mV
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	10	1,3	$9,1.10^{-2}$
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	17	1,3	$2,6.10^{-2}$
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	21	3,7	$2,6.10^{-1}$

Tableau 1 : Comparaison des densités de courant à différentes températures pour une surtension donnée de -100mV / Pt

A titre indicatif, un travail similaire, issu de la littérature, a été effectué sur des perovskites formulées $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$ (M = Mn, Co, Fe) déposées par peinture sur un électrolyte conducteur protonique ($SrCe_{0,95}Y_{0,05}O_{3-\delta}$). Pour une surtension de E_{dc}=-100 mV/Pt,

la meilleure densité de courant, obtenue avec le ferrite de lanthane, est de 3 mA/cm² à 700°C **[5].**

Les valeurs obtenues sous polarisation ont aussi été représentées sur un graphe de type Tafel : $\eta = f(\log i_{dc})$. La densité de courant d'échange i_0 des matériaux est calculée à partir de ce graphe. Cette grandeur donne des informations sur la cinétique de la réaction d'électrode : une valeur faible de la densité i_0 correspond à un système lent alors qu'une valeur plus élevée caractérise un système rapide, cette dernière étant préférable.

Les valeurs de i_0 ont été déterminées en extrapolant dans la mesure du possible la partie linéaire de la courbe : l'intersection de cette droite avec l'abscisse pour la valeur $\eta = 0$ correspond au logarithme de i_0 (*cf. Fig. 17*). Le *tableau 2* récapitule les valeurs des courants d'échange estimées pour chaque composé. Les densités de courants d'échange i_0 sont du même ordre de grandeur ≈ 5 mA/cm² à 600°C, légèrement supérieure pour la composition $Pr_2NiO_{4+\delta}$ ≈ 8 mA/cm² : cette dernière semble avoir une cinétique de réaction d'électrode plus rapide que celle des deux autres matériaux.

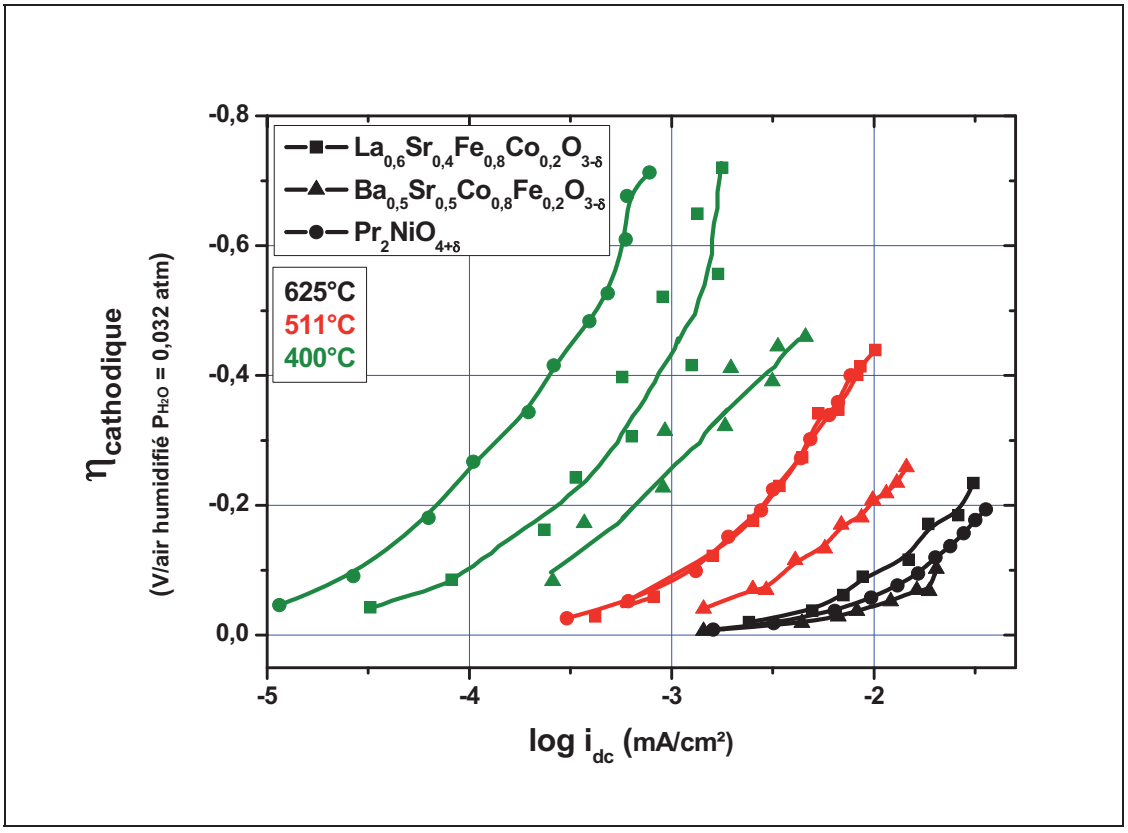


Fig. 17 : Courbes de Tafel des surtensions cathodiques mesurées en fonction du logarithme du courant à différentes températures pour les composés $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$

Compositions	i_0 (mA/cm²) 625°C	i_0 (mA/cm²) 511°C	i_0 (mA/cm²) 400°C
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	5	1	$0,2.10^{-3}$
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	8	1	0,09
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	6	2	$0,1.10^{-3}$

Tableau 2 : Comparaison des courants d'échange i^0 à différentes températures

Les résultats des mesures électrochimiques sous courant effectuées sur les matériaux $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ sont prometteurs. Les densités de courant les plus élevées ont été mesurées pour la composition $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$: des densités de courant de l'ordre de 20 mA/cm² à 625°C pour une surtension cathodique de - 100 mV / Pt ont été enregistrées.

3. Observation de la microstructure des demi-cellules après mesures sous polarisation

Des observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur les demi-cellules dans le but d'observer la microstructure (épaisseur et porosité des couches) après les mesures électrochimiques sous polarisation et de la comparer aux micrographies des échantillons non polarisés (*cf. Chapitre IV*).

i. Demi-cellule $Pr_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

Une micrographie de l'interface $Pr_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ est présentée à la *figure 18*. Une zone de réactivité, déjà observée avec ce matériau dans le *Chapitre IV*, est visible à l'interface électrode / électrolyte. Le pourcentage de porosité de l'électrode est estimé à 30% environ et l'épaisseur de la couche est de l'ordre de 40 µm.

En revanche, une fracture importante est visible entre la couche interfaciale et la couche de cathode; l'électrode ne semble plus du tout être en contact avec le reste de l'échantillon. Ceci est surprenant dans la mesure où la couche de cathode avait une tenue mécanique suffisante pour que l'objet soit manipulé sans que le dépôt d'électrode ne se détache. La préparation de l'échantillon pour la microscopie électronique pourrait être à l'origine de ce décollement (*cf. Chapitre IV*) : lors du séchage de la résine, il est possible que

la contrainte engendrée ait décollée l'électrode probablement déjà fragilisée par les expériences sous polarisation. Si tel est le cas, il s'avère difficile de corréler les résultats des caractérisations électrochimiques avec les observations par microscopie électronique à balayage.

Globalement, les micrographies de la demi-cellule $Pr_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ avec et sans polarisation sont similaires : cette dernière n'a pas affectée de manière évidente la microstructure de l'échantillon.

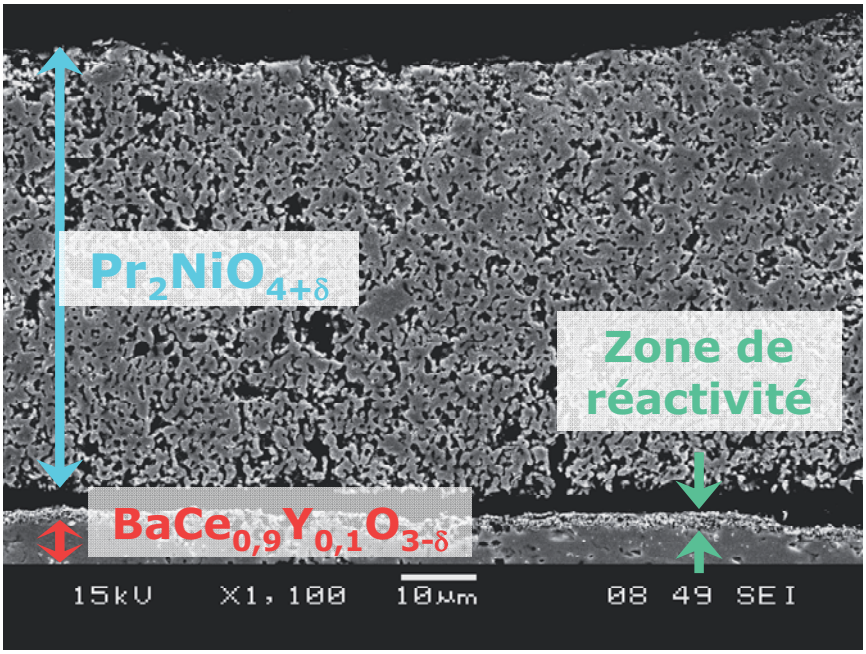


Fig. 18 : Micrographie de la cellule $Pr_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ après mesures sous polarisation ; Interface cathode / électrolyte

ii. Demi-cellule $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

Un exemple de micrographie de la demi-cellule $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ est reporté à la *figure 19*. Le dépôt de cathode est particulièrement irrégulier et peu poreux et son épaisseur est d'environ 20 µm : la température de recuit de la couche cathodique est trop élevée pour ce matériau (*cf. Chapitre IV*). Les mesures par spectroscopie d'impédance complexe ont montré que la réaction d'électrode était l'étape limitante : en effet, la surface active de l'électrode est relativement réduite, comparée au matériau $Pr_2NiO_{4+\delta}$ par exemple.

De plus, une délamination entre le dépôt de cathode et l'électrolyte est observable. Ce phénomène est identique à celui observé précédemment. Une fragilisation de l'électrode par la

circulation du courant à travers l'échantillon et les contraintes mécaniques engendrées lors de la préparation de la résine sont probablement à l'origine de cette délamination.

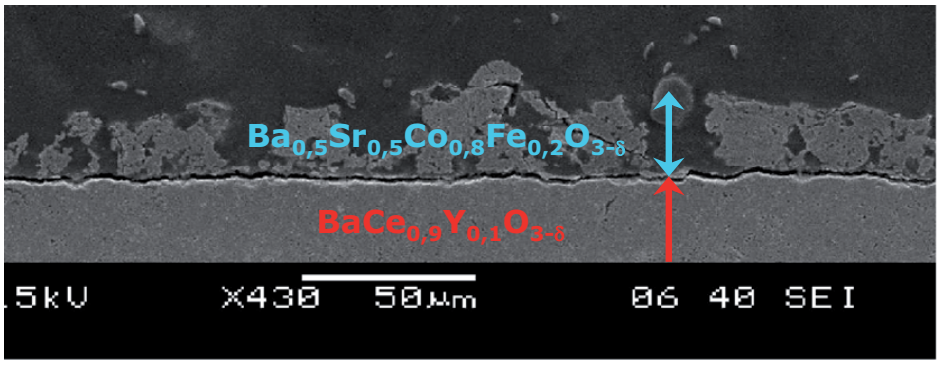


Fig. 19 : Micrographie de la cellule $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ après mesures sous polarisation ; Interface cathode / électrolyte

Un zoom de la zone délaminée est rapporté à la *figure 20*. Sur cette micrographie, les domaines correspondants à la cathode, à l'électrolyte et à la résine sont relativement distinctes. L'absence de « matière » dans la zone de délamination indique que cette dernière a été occasionnée lors de la préparation de la résine. En effet, si la cathode était décollée de l'électrolyte avant, la zone de délamination devrait être comblée par de la résine, ce qui n'est pas le cas ici.

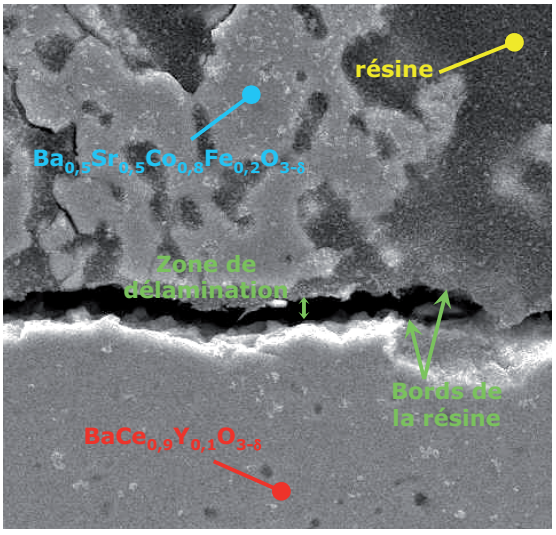


Figure 20 : Zoom de la délamination ; demi-cellule $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

La *figure 21* est une micrographie de l'interface $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ enregistrée en mode BSE (Back Scattered Electrons ou électrons rétrodiffusés) : une

différence de composition chimique dans l'échantillon se traduit sur l'image par des différences de contraste (contraste de phase). Un net contraste est observé sur la *figure 21* entre la cathode et l'électrolyte, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas eu de réaction chimique entre l'électrode et l'électrolyte. Dans le cas contraire, il y aurait eu apparition d'une zone ayant un contraste intermédiaire entre les deux couches.

Les clichés MEB obtenus sur la demi-cellule $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ après les mesures sous polarisation ne révèlent pas de dégradation évidente de la microstructure de l'électrode, en comparaison avec les clichés obtenus sur l'échantillon n'ayant pas subi de polarisation (*cf. Chapitre IV*).

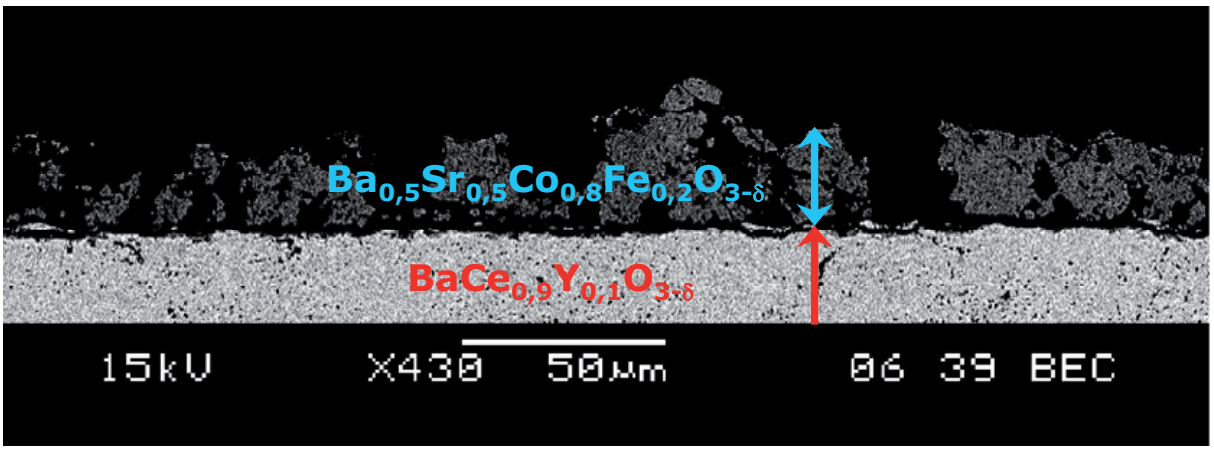


Fig. 21 : Micrographie de la cellule $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ après mesures sous polarisation ; interface cathode / électrolyte (image BSE)

iii. Demi-cellule $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

La *figure 22* montre une micrographie de la demi-cellule $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ après les mesures sous polarisation. Il semble y avoir un bon contact entre l'électrode et l'électrolyte, comme observé précédemment sur l'échantillon non polarisé (*cf. Chapitre IV*). En revanche, la couche cathodique est peu couvrante. La polarisation pourrait être à l'origine de la forte dégradation de la couche de cathode.

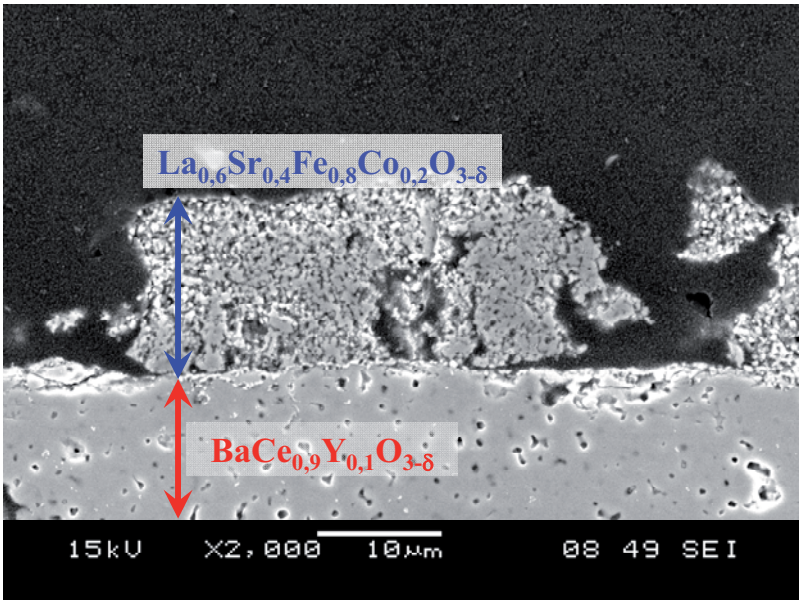


Fig. 22 : Micrographie de la cellule $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ après mesures sous polarisation ; Interface cathode / électrolyte

La figure 23 représente une micrographie de l'interface LSFC / BCY10 en mode électrons rétrodiffusés. Il ne semble pas y avoir de phase intermédiaire à l'interface électrode / électrolyte. La polarisation de l'échantillon n'a donc pas favorisé la réactivité chimique entre le matériau d'électrode et le matériau d'électrolyte.

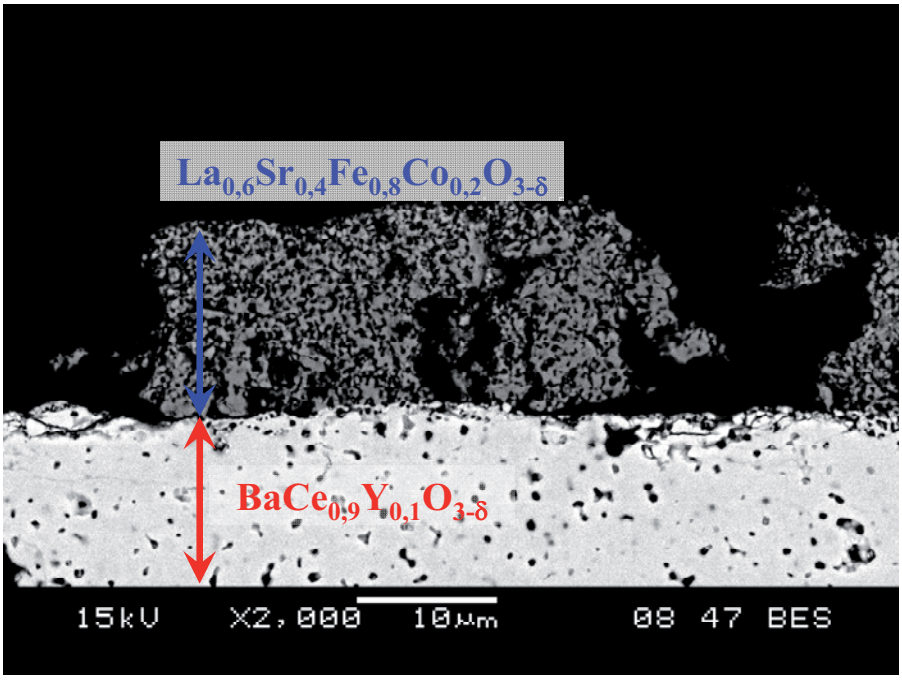


Fig. 23 : Micrographie de la cellule $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ après mesures sous polarisation ; interface cathode / électrolyte (image BSE)

En conclusion, la microscopie électronique à balayage a montré que la polarisation des demi-cellules a un faible impact sur les matériaux de cathode $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. En effet, les observations réalisées sur ces micrographies sont quasiment similaires à celles des échantillons non polarisés (*cf. Chapitre IV*). En revanche, la micrographie de la demi-cellule $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ a montré une couche cathodique relativement dégradée après les mesures électrochimiques.

Au vue de ces résultats, l'hypothèse selon laquelle « la délamination observée à l'interface cathode / électrolyte fragilisée par la polarisation aurait été provoquée par la préparation de la résine » est la plus vraisemblable. L'étude de fractographies d'échantillons permettrait sans doute de s'affranchir de l'effet de la préparation de la résine sur la microstructure des demi-cellules.

III. Etudes de vieillissement de matériaux d'électrode sous courant

L'étude du vieillissement de matériaux d'électrode consiste à mesurer en fonction du temps, la résistance de polarisation d'électrodes de demi-cellules à 600°C sous courant continu et sous balayage d'air humidifié.

Cette expérience, mise en œuvre avant la sélection des trois compositions $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$, a été réalisée sur le matériau $Nd_2NiO_{4+\delta}$. La cathode a été déposée suivant le protocole établi dans le *Chapitre III*.

Les mesures ont été réalisées en mode intensiostatique : une densité de courant constante de 0,1 A/cm² est imposée (soit I_{dc} = 0,2 A/cm²) et l'évolution de la tension U_{dc} aux bornes de la cellule est mesurée. Il est alors possible de calculer la résistance totale de la demi-cellule R_{dc} ($R_{dc} = U_{dc} / I_{dc}$) mesurées en courant continu. Cette valeur correspond à la somme des résistances de l'électrolyte R_S et des électrodes R_P. Les valeurs respectives de R_S et R_P sont obtenues par spectroscopie d'impédance complexe à fréquences variables.

La *figure 24* présente l'évolution de la résistance R_{dc} pendant 5000 heures sous polarisation. Globalement, deux paliers de 2000 heures chacun sont observables. Entre ces deux paliers, une augmentation brutale de la résistance est visible (environ 20 %) : ce décalage est survenu suite à une coupure de courant qui a entraîné l'arrêt de la polarisation et la descente à température ambiante de la cellule de mesure. Bien que la résistance totale de l'échantillon soit à nouveau stable après la coupure durant 2000 heures, la suite de cette étude sera alors focalisée sur les 2000 premières heures de vieillissement.

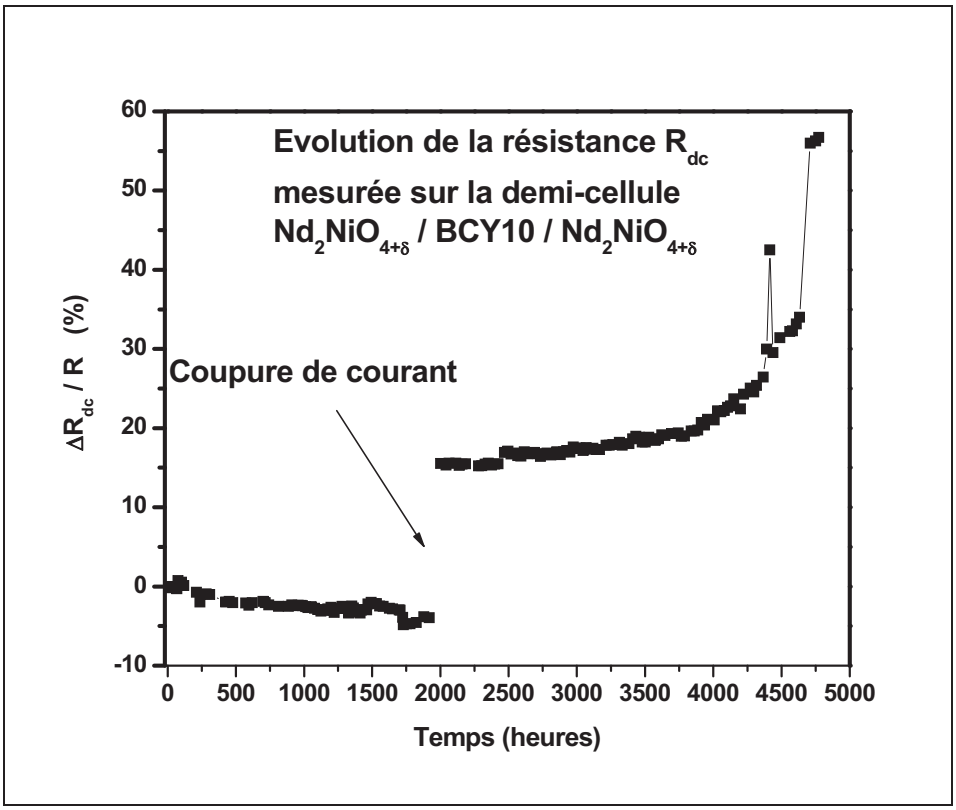


Fig. 24 : Variation en fonction du temps de la résistance R_{dc} de la demi-cellule $Nd_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ / $Nd_2NiO_{4+\delta}$

La *figure 25* présente des diagrammes d'impédance enregistrés entre 0 et 2000 heures de vieillissement. On constate que la résistance série diminue en fonction du temps.

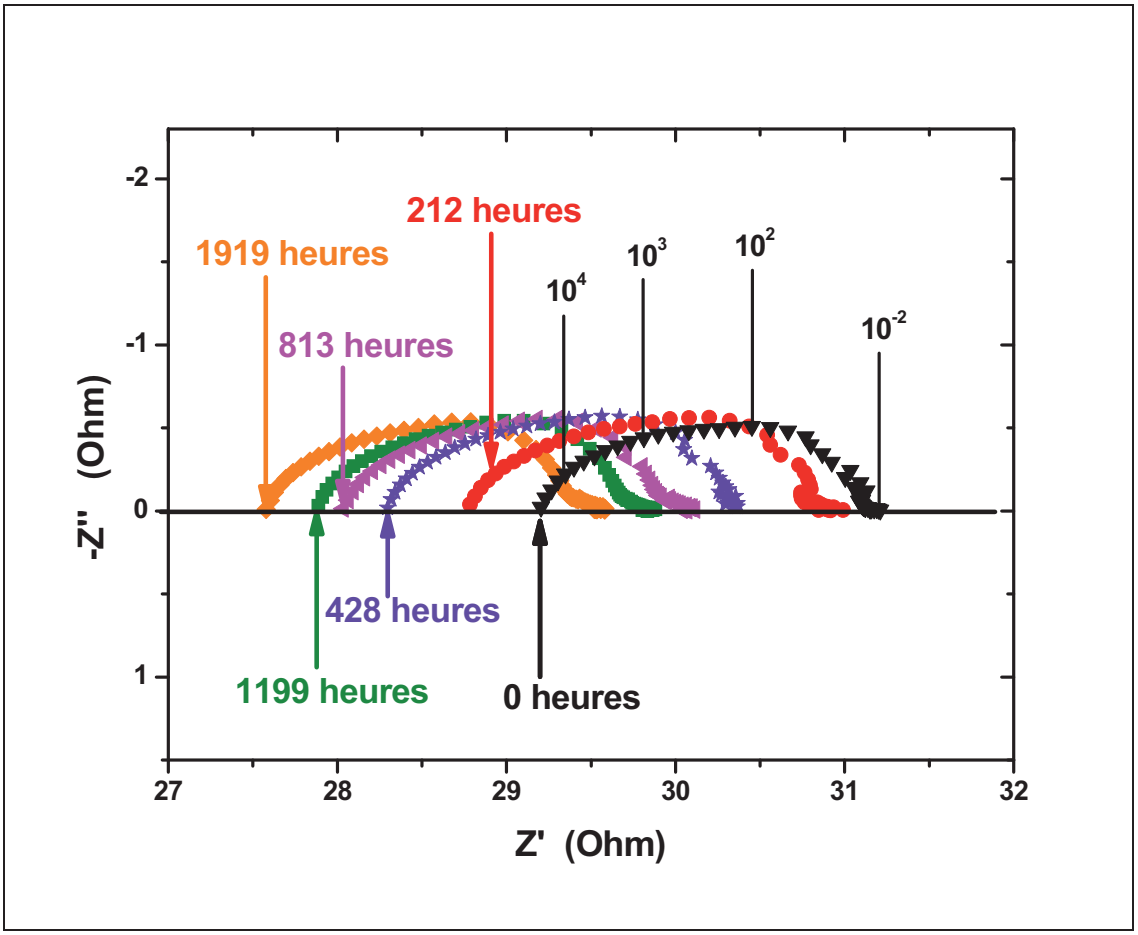


Fig. 25 : Spectres d'impédance de la demi-cellule $Nd_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ entre 0 et 2000 heures de vieillissement

Les variations des résistances R_S et R_P sont exposées à la *figure 26*. La valeur de la résistance série diminue de près de 5% pendant les 2000 premières de vieillissement. De plus, la résistance de polarisation de l'électrode perd plus de 10% de sa valeur dans cet intervalle. Globalement, le système semble de plus en plus performant. L'objectif concernant la stabilité des électrodes est d'obtenir une dégradation inférieure à 1% pour 1000 heures de vieillissement. Après 2000 heures de vieillissement, les performances ont été améliorées de près de 5% ! Il est regrettable que cette expérience ait été interrompue par un problème technique.

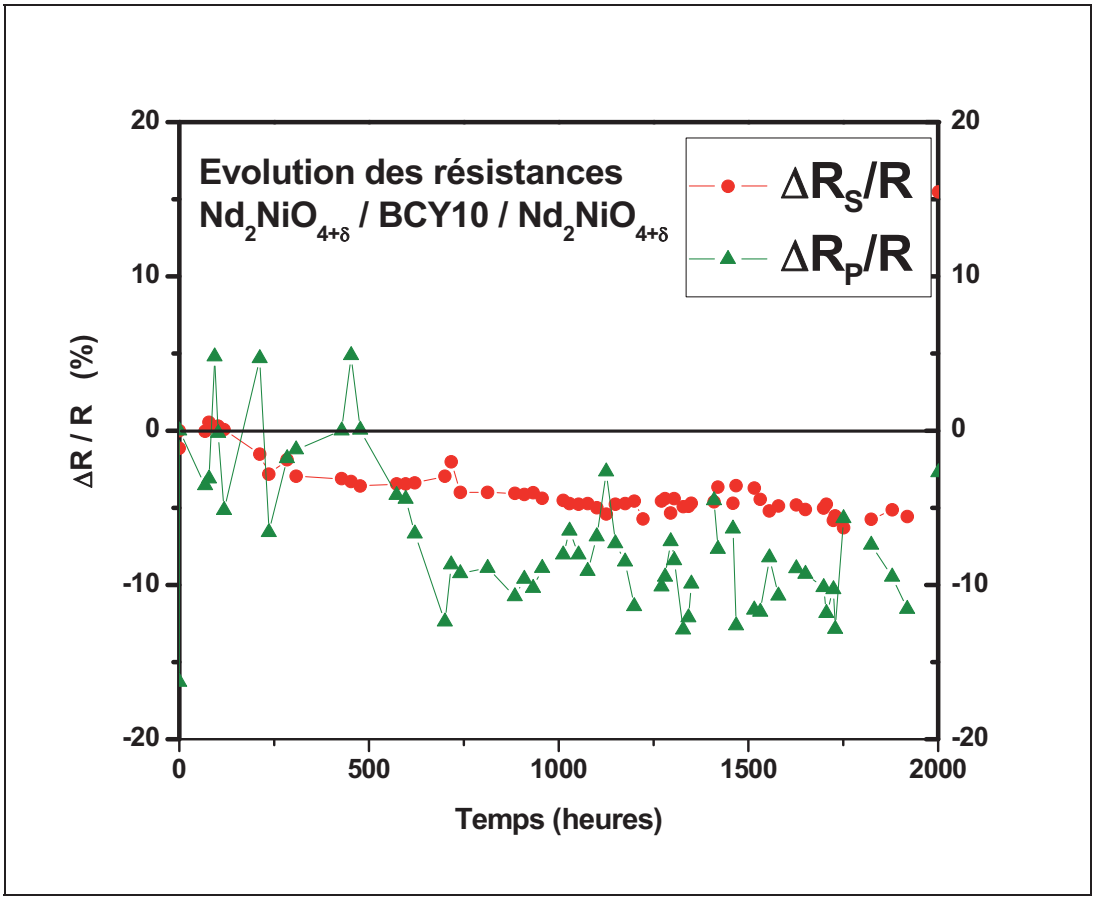


Fig. 26 : Variations des résistances de l'électrolyte et de polarisation entre 0 et 2000 heures de vieillissement

Cette demi-cellule a été observée par microscopie électronique à balayage (*cf. Fig. 27*). Les petites tâches blanches sont des particules d'or provenant de la métallisation. L'électrolyte semble dense et la cathode poreuse, d'une épaisseur de 20 µm environ. La couche intermédiaire montre une réactivité chimique entre l'électrolyte et le matériau de cathode. Cette zone de réactivité était déjà observée sur la micrographie de la demi-cellule $Nd_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ étudiée en deux électrodes.

Les observations faites sur les micrographies après les mesures de résistance de surface spécifique et les études de vieillissement sous courant sont similaires pour ce matériau de cathode : la microstructure de l'échantillon ne semble pas avoir été affectée par la polarisation de l'échantillon.

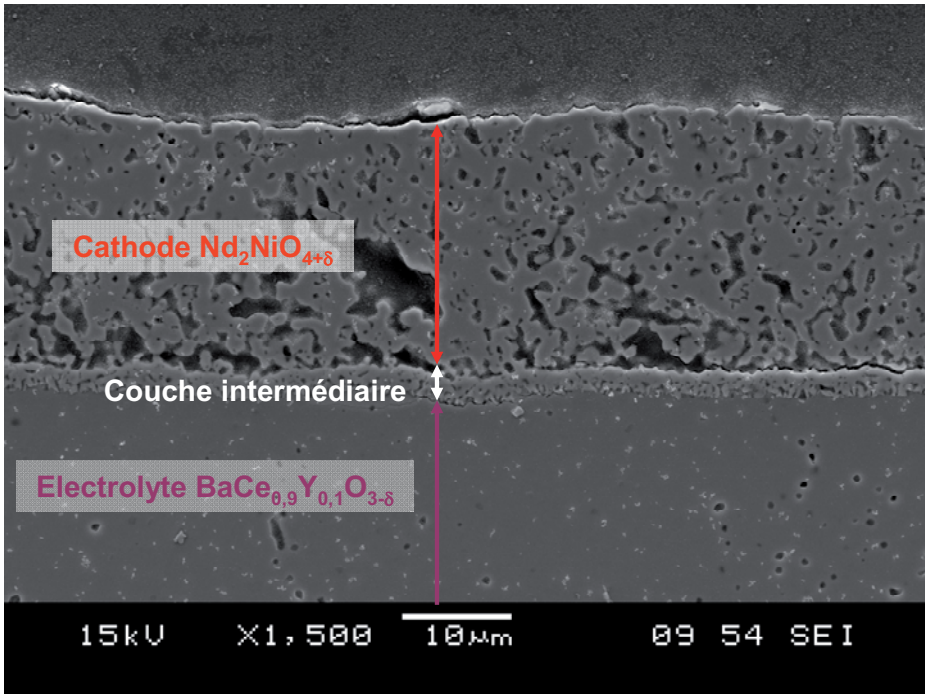


Fig. 27 : Micrographie de la demi-cellule $Nd_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ / $Nd_2NiO_{4+\delta}$

Les résultats de cette étude de vieillissement de matériau de cathode sous courant sont encourageants : aucune dégradation des résistances n'est observée pour 2000 heures de fonctionnement. De plus, les performances semblent même s'améliorer durant cet intervalle de temps. La microstructure ne semble pas avoir été affectée par la polarisation.

Conclusion :

Trois matériaux de cathode ont été étudiés sous polarisation : $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$. Des valeurs de densités de courant élevées (≈ 20 mA/cm² pour une surtension de - 100 mV / Pt) ont été mesurées pour les matériaux de cathode $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. De plus, les études par microscopie électronique à balayage ont montré que ces deux matériaux ne subissent pas de dégradation importante après les mesures sous polarisation. Ces deux compositions ont finalement été retenues afin de réaliser des mesures en configuration de pile complète sur mono-cellules PCFC.

Mises en œuvre avant la sélection des trois compositions $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$, des expériences de vieillissement sous courant ont été réalisées sur le matériau $Nd_2NiO_{4+\delta}$. Un vieillissement de 2000 heures sous polarisation montre que les valeurs des résistances diminuent en fonction du temps. Les résultats obtenus sont donc très encourageants et dépasse l'objectif visé (dégradation inférieure à 1% sur 1000 heures). Ces résultats indiquent que le protocole de préparation des couches cathodiques permet d'obtenir des électrodes stables dont la microstructure semble peu affectée par le passage du courant.

Références bibliographiques

[1] M. Cimenti, A.C. Co, V.I. Birss, J.M. Hill, Fuel Cells 07-5 (2007) 364-376

[2] F. Mauvy, C. Lalanne, S. Fourcade, J.M. Bassat, J.C. Grenier, Journal of the European Ceramic Society 27 13-15 (2007) 3731-3734

[3] C. Lalanne, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2005)

[4] E. Ivers-Tiffee, A. Weber, D. Herbstritt, J. Eur. Ceram. Soc. 21 10-11 (2001) 1805-1811

[5] H. Yamaura, T. Ikuta, H. Yahiro, G. Okada, SSI 176 (2005) 269 – 274

Chapitre VI : Tests de monocellules

Les travaux présentés dans ce dernier chapitre sont particulièrement innovants. En effet, ils concernent les premiers tests réalisés à l'ICMCB sur des monocellules PCFC élaborées en utilisant les matériaux de compositions $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$ en tant que matériaux de cathode.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire des Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME) de Montpellier dans le cadre du projet TECTONIC : des demi-cellules anode support / électrolyte ($BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$-NiO / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$) y ont été élaborées **[1]**.

La mise en forme de la cathode a ensuite été faite à l'ICMCB, au sein de la plateforme AQUIPAC (Aquitaine Pile à Combustible). Les mesures électrochimiques sur cellule complète (courbes de polarisation et mesures d'impédance) ont été réalisées dans les conditions de fonctionnement d'une PCFC. Parmi les deux matériaux de cathode étudiés en pile complète, seule la composition $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ a fait l'objet de quelques travaux antérieurs rapportés dans la littérature PCFC **[2, 3]**.

I. Elaboration de la monocellule

1. Préparation de la demi-cellule anode/électrolyte

La demi-cellule anode / électrolyte est élaborée par co-pressage et co-frittage. Le cermet $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ / NiO et la poudre d'électrolyte sont préparés séparément puis mis en forme en une seule étape.

i. Anode : cermet Ni/$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$

Deux types de mélange ont été utilisés pour l'élaboration du cermet :
- un mélange de 60% en masse d'oxyde de nickel commercial (Aldrich© ou Voltran©) avec 40% en masse de cérate de baryum synthétisé par flash combustion,

- un mélange d'oxyde de nickel et de cérate de baryum (60 - 40 % en masse) co-synthétisés par flash combustion.

➢ *Synthèse par flash combustion*

Les réactifs de départ (nitrates de baryum, cérium, yttrium et nickel) et de la glycine sont mélangés dans un minimum d'eau distillée (rapport glycine / nitrate utilisé ➔ 1:2,5 molaire). La solution aqueuse est concentrée par évaporation du solvant sur une plaque chauffante à 200°C, ce qui permet l'obtention d'un liquide visqueux. Après évaporation complète de l'eau, le mélange est chauffé à 600°C afin d'amorcer la réaction de combustion qui dure 2 à 3 minutes. La poudre obtenue est alors calcinée pendant 10 heures à 600°C, puis à 900°C **[4]**.

ii. Assemblage de la demi-cellule

Le cermet constituant l'anode est pressé une première fois à 40 MPa. Son épaisseur est fixée par la quantité de poudre utilisée; elle est élevée, de l'ordre de 1 mm car elle sert de support à la cellule. Dans le même moule, la poudre de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ est également introduite. L'ensemble est ensuite co-pressé à 80 ou 160 MPa pour former la demi-cellule anode/électrolyte. Cette demi-cellule est ensuite co-frittée à 1350°C pendant 10 heures. La photographie de la *figure 1* montre une demi-cellule frittée: à gauche face électrolyte et à droite face anode. Le diamètre moyen des cellules est de 25 mm.

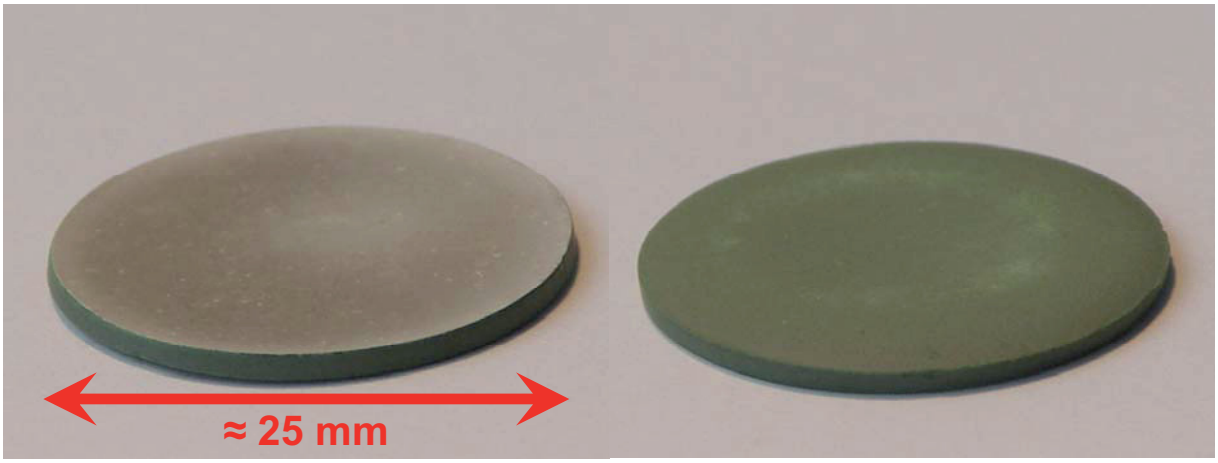


Fig. 1 : Photographie d'une demi-cellule

2. Caractérisations texturales et électriques de la demi-cellule anode/électrolyte

La *figure 2* montre des micrographies des deux types de cermets : à gauche, le cermet contenant de l'oxyde de nickel commercial (ici Voltran©) et à droite le cermet entièrement synthétisé par flash combustion. Le cermet co-synthétisé par flash combustion présente une répartition beaucoup plus homogène du nickel et du cérate de baryum avec des tailles de particules plus petites (de l'ordre du µm), permettant d'augmenter le nombre de points triples contacts (gaz – métal – conducteur ionique), probablement plus favorable à la cinétique d'oxydation de l'hydrogène.

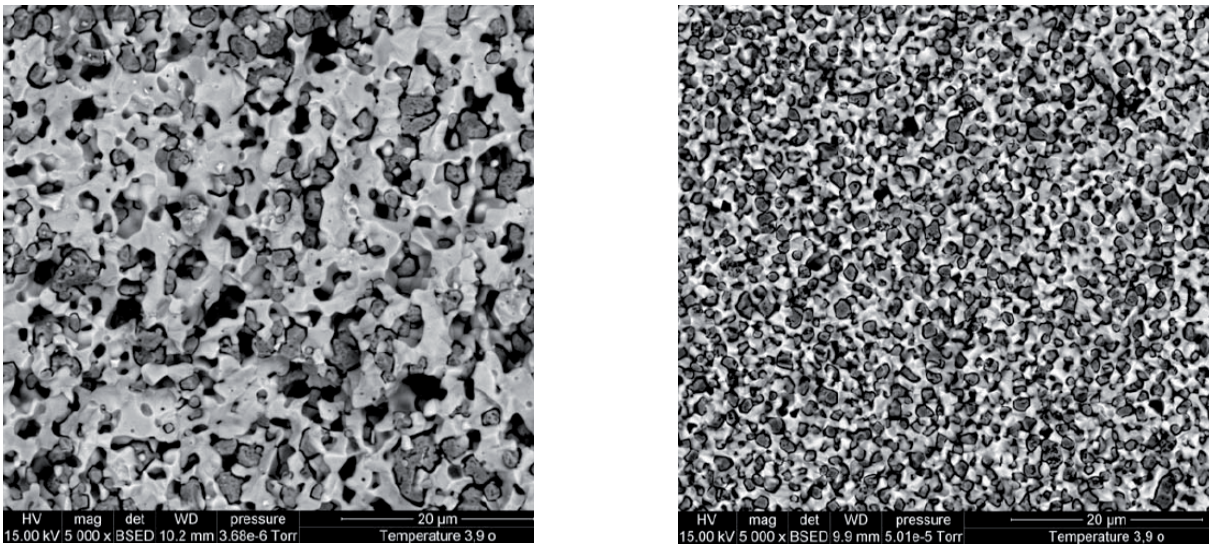


Fig. 2 : Micrographies des cermets contenant du nickel commercial Voltran© (à gauche) et co-synthétisé par flash combustion (à droite)

La conductivité électrique totale des cermets a été mesurée par la méthode des quatre points sous hydrogène dilué (Ar/H_2 (5%)) pour les deux types de cermet. Dans les deux cas, la conductivité électrique à 600°C est supérieure à 1000 $S.cm^{-1}$, ce qui est très satisfaisant pour une anode de pile à combustible PCFC. La conductivité électrique du cermet élaboré par flash combustion est légèrement supérieure (*cf. Fig. 3*), ce qui peut s'expliquer par une meilleure distribution et donc percolation des particules de nickel.

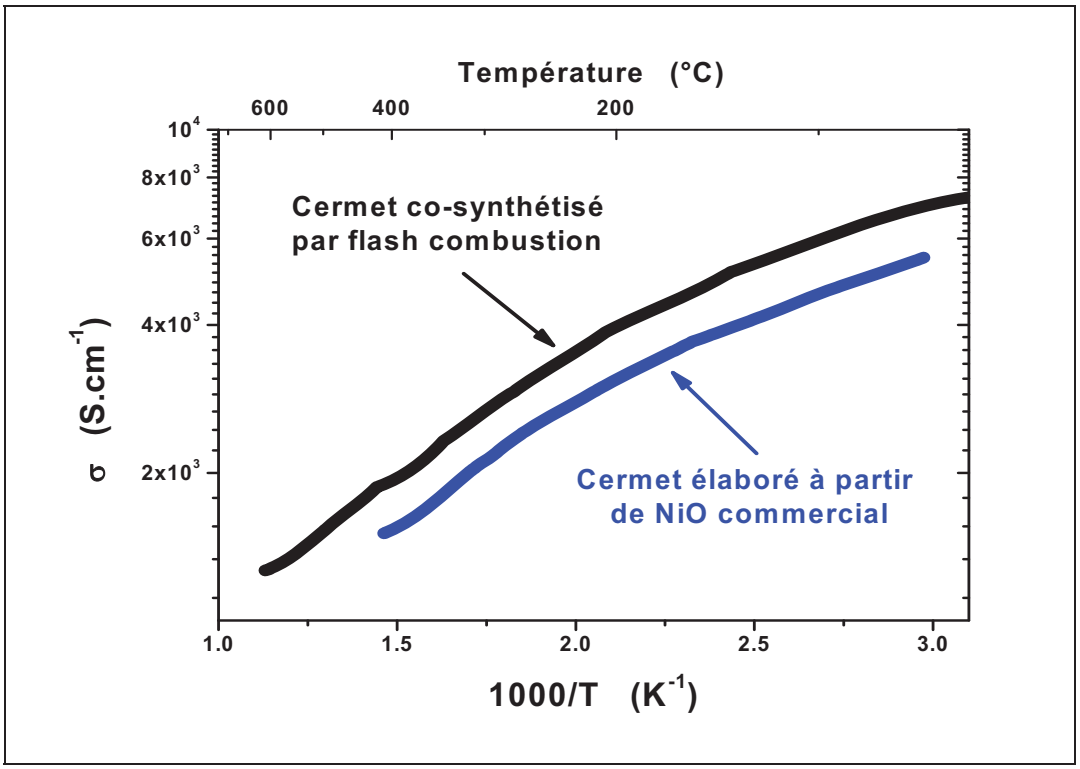


Fig. 3 : Conductivité électrique (sous 95% N_2 / 5% H_2) des cermets Ni/BCY10

3. Dépôt de la cathode

Le matériau de cathode a été déposé par sérigraphie à partir d'encres dont la composition a été détaillée dans le *Chapitre III.* Les caractéristiques des demi-cellules et les conditions de dépôt de la cathode sont résumées dans le *tableau 1*. Les échantillons ont été référencés suivant l'ordre d'expérimentation (C2 à C6) et seront par la suite nommés par ces références.

L'élaboration et l'étude de monocellules sont des tâches délicates nécessitant une préparation minutieuse des outils de dépôt et de mesures. Les résultats obtenus sur la monocellule C1 ne seront pas présentés dans le manuscrit; cet échantillon a en effet été utilisé pour calibrer le banc de test (température, position du thermocouple, flux des gaz). De même, l'échantillon C4 a été cassé durant le dépôt par sérigraphie de la cathode.

Réf.	NiO	Pressage demi-cellule Anode / électrolyte	Cathode			
			Matériau	Dépôt	Frittage	Ø mm
C2	Flash combustion 600°C	80 MPa	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	Sérigraphie	1200°C 1h	16
C3	Voltran©	80 MPa	$Pr_2NiO_{4+\delta}$	Sérigraphie	1200°C 1h	16
C5	Voltran©	160 MPa	$Pr_2NiO_{4+\delta}$	Sérigraphie	1200°C 1h	16
C6	Aldrich©	160 MPa	$Pr_2NiO_{4+\delta}$	Sérigraphie	1200°C 1h	16

Tableau 1: Conditions de dépôt de la cathode sur les demi-cellules anode / électrolyte

II. Description du banc de test de piles à combustible

Après frittage de la cathode, la cellule est placée sur le support de cellule du banc de test. Une vue générale du four vertical et du porte-cellule utilisé est reportée à la *figure 4*.

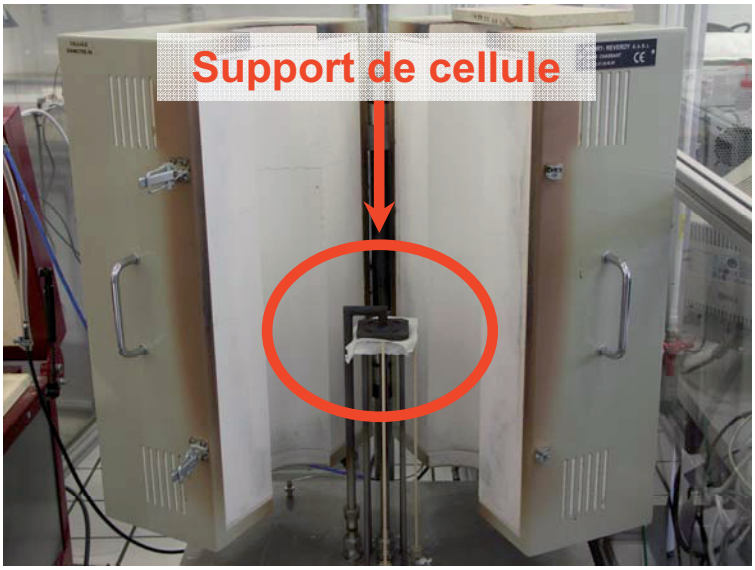


Fig. 4 : Banc de test de pile à combustible

➢ *Installation dans le support de cellule*

Deux grilles de collectage en platine sont placées de part et d'autre de la cellule. Le thermocouple est situé côté cathode (*cf. Fig. 5*). Ce dispositif est ensuite isolé électriquement des amenées de gaz par deux plaques de laine d'alumine qui assurent également la distribution des gaz.

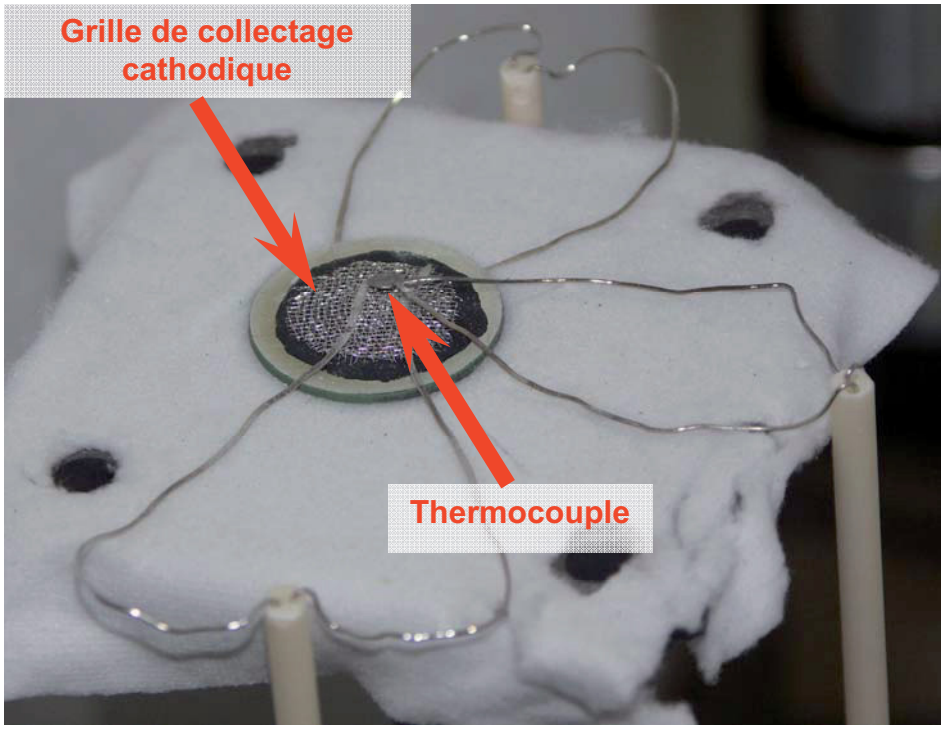


Fig. 5 : Zoom du support de cellule

L'ensemble est enfin pressé entre deux disques en Inconel, percés au centre permettant l'arrivée des gaz côté anode et côté cathode. Ces deux disques sont serrés l'un contre l'autre via un système de vis et de ressorts situés en zone froide et permettant de maintenir une pression constante sur la cellule (*cf. Fig. 6*). Le contrôle de la pression est un paramètre important : il faut garantir un bon contact électrique tout en évitant de casser les monocellules. Le thermocouple et les grilles de collectage sont reliés à des fils de platine permettant ainsi de connecter les appareils nécessaires aux diverses mesures (Multimètres, analyseur de réponse en fréquence, lecteur de température, potentiostat). Le montage est alors prêt à fonctionner.

L'alimentation en gaz du compartiment anodique est réalisée grâce à un générateur d'hydrogène (électrolyseur à membrane). La cellule de mesure ne possédant pas de système d'étanchéité, l'hydrogène et l'oxygène injectés au centre de l'échantillon vont diffuser

radialement puis se rencontrer en périphérie de la cellule, créant une flamme (post-combustion). De l'hydrogène non consommé par la monocellule peut éventuellement sortir de la cellule de mesure : le banc de test de pile à combustible est situé sous une hotte ayant un haut débit d'extraction. De plus, deux détecteurs d'hydrogène sont placés sous la hotte et dans la salle de mesure.

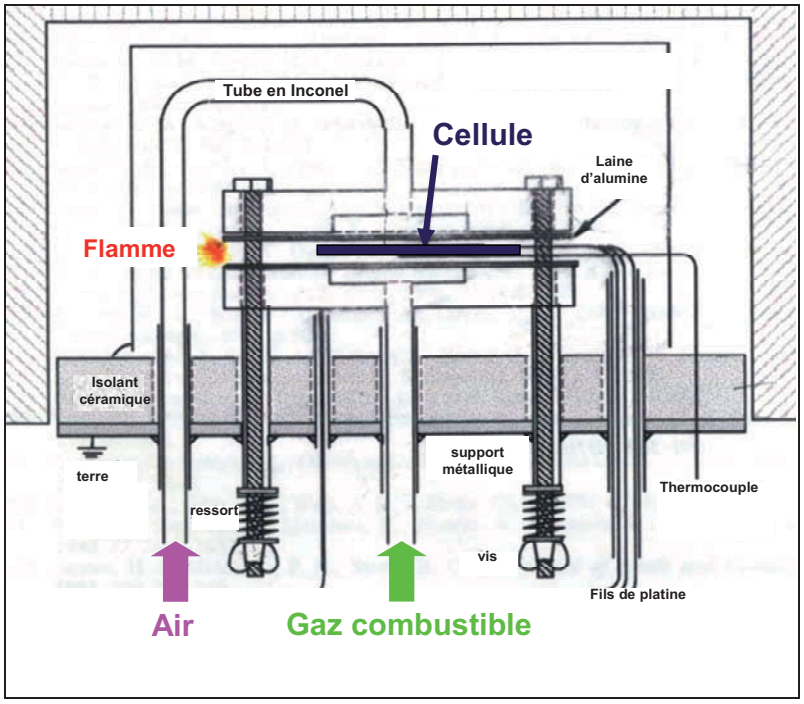


Fig. 6 : Schéma du support de cellule

➢ *Conditions des tests*

Avant de débuter les mesures électriques et électrochimiques, il est nécessaire de réaliser la réduction de l'oxyde de nickel NiO en Ni métal au sein du cermet, mélange $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ - NiO. Cette étape est cruciale et délicate car une réduction trop brutale peut générer des contraintes mécaniques importantes au sein du cermet, pouvant aller jusqu'à la fracture de l'électrode. Le phénomène de coalescence des grains de nickel lors de la réduction doit aussi absolument être évité car il est susceptible d'entraîner simultanément une diminution de la conductivité électronique et de l'activité catalytique de l'anode.

La cellule est chauffée progressivement de 20°C à 600°C, (2°C/min), sous azote humidifié à 3%, injecté à l'anode, la cathode étant sous air ambiant sec. Les flux totaux sont 120 $mL.min^{-1}$, côté anodique et 250 $mL.min^{-1}$, côté cathodique. Puis la quantité d'hydrogène

dans le compartiment anodique est progressivement augmentée, de 0 à 100%. La réduction du cermet se produit et est suivie par mesure de la tension en circuit ouvert (Open Circuit Voltage OCV). La *figure 7* représente les variations de la tension de la cellule C3 en fonction du temps et de la composition du gaz injecté à l'anode. L'OCV augmente rapidement avec une quantité d'hydrogène croissante correspondant à une pression partielle d'oxygène qui diminue. Sa valeur est en général en accord avec le potentiel thermodynamique de la pile déterminé à l'aide de la loi de Nernst calculé de la manière suivante : $E_{Nernst} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_{O_2}(cathode)}{P_{O_2}(anode)}\right)$. En théorie, lorsque la pression partielle d'oxygène diminue à l'anode, l'OCV augmente, ce qui est en accord avec les observations expérimentales.

Lorsque le compartiment anodique est alimenté avec 100% d'hydrogène humidifié, la tension de la pile en circuit ouvert est stable et voisine de 1,1 V. La procédure de réduction dure environ une heure avec une dizaine de palier entre 0 et 100% de dihydrogène. La pile est alors prête pour les mesures de courbes de polarisation (I, E) et de spectroscopie d'impédance complexe.

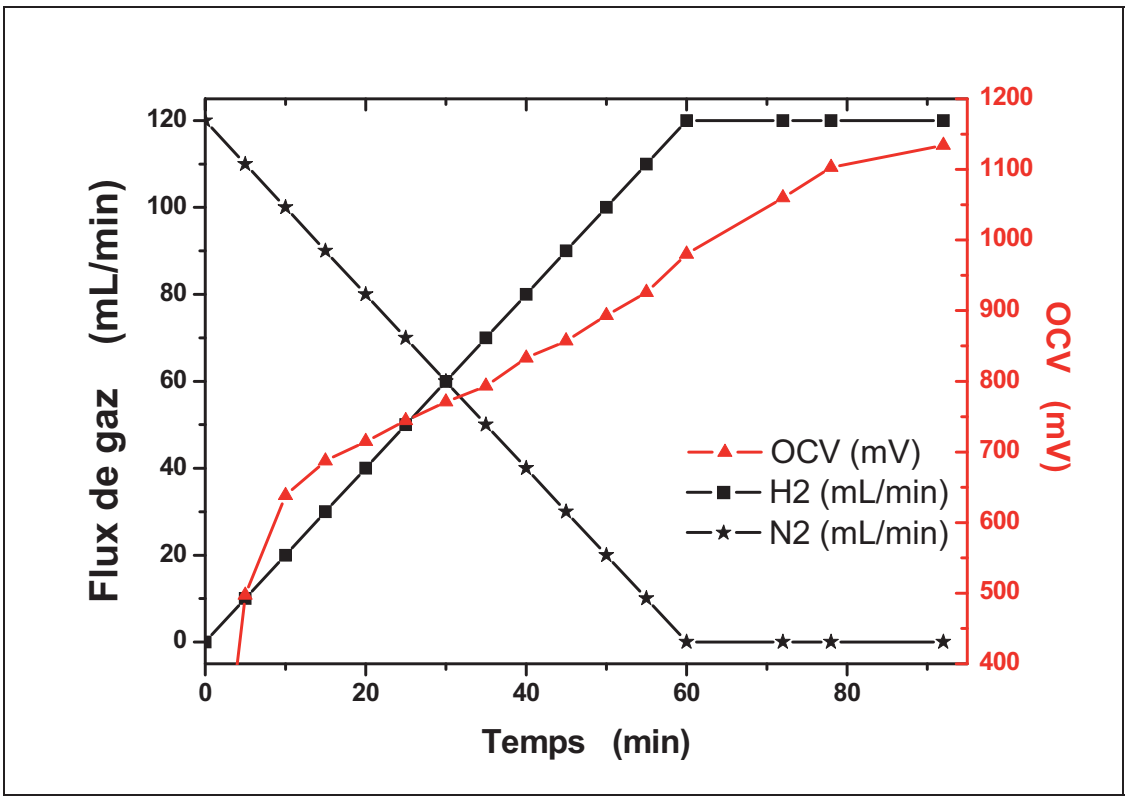


Fig. 7 : Evolution de l'OCV de la cellule C3 pendant la réduction de l'anode à 600 °C.

III. Résultats expérimentaux

Divers paramètres ont été étudiés : la densité maximale de puissance à diverses températures, la stabilité de l'OCV en fonction du temps, l'influence du changement de gaz à l'anode ou encore la stabilité de la tension de la cellule en mode intentiostatique.

1. Caractéristiques I-E et I-P des monocellules

Dans un premier temps, les caractéristiques intensité - potentiel (I - E) et intensité - puissance (I - P) ont été déterminées. Ces grandeurs, mesurées en mode intentiostatique, sont des caractéristiques globales des cellules : elles ne permettent pas d'évaluer séparément les différents compartiments de la cellule.

Le *tableau 2* récapitule les tensions en circuit ouvert OCV, les densités de courant et de puissance mesurées sur les monocellules à différentes températures.

La tension de circuit ouvert expérimentale est d'environ 1,1 V, proche de la valeur théorique. Pour chaque monocellule, l'électrolyte est donc suffisamment dense pour empêcher la rencontre des gaz anodique et cathodique : une fuite d'un gaz dans l'autre compartiment aurait modifié les pressions partielles d'oxygène, conduisant à une tension en circuit ouvert plus faible. De plus, une valeur attendue de l'OCV permet de s'assurer que l'électrolyte est conducteur purement ionique, sans contribution électronique qui causerait une chute de potentiel.

Plus la température est élevée, plus les densités de courant et de puissance mesurées sont élevées, en accord avec l'activation thermique des phénomènes qui régissent le fonctionnement d'une pile à combustible (conduction ionique, activité électrochimique des électrodes, etc.). Les densités de puissance varient selon les monocellules de 27 à 96 mW/cm² à 600°C : il reste difficile à l'heure actuelle d'identifier la cause de ces différences. Plusieurs paramètres de mise en forme (composition de l'anode, pressage de la demi-cellule, composition de la cathode) varient d'un échantillon à l'autre, rajoutant de la complexité à l'interprétation. Toutefois, une première conclusion concernant les performances des matériaux de cathode peut être faite: la monocellule ayant pour matériau de cathode $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ présente des performances inférieures aux autres monocellules dont le matériau de cathode est $Pr_2NiO_{4+\delta}$.

Température	Caractéristiques	C2	C3	C5	C6
550°C	OCV (V)	1.15	1,15	1.10	Ø
	I à 0,6V (mA/cm²)	37	87	90	Ø
	Pmax (mW/cm²)	22	52	54	Ø
600°C	OCV (V)	1.15	1,14	1.09	1.11
	I à 0,6V (mA/cm²)	45	160	135	64
	Pmax (mW/cm²)	27	96	81	45
650°C	OCV (V)	Ø	1,11	Ø	Ø
	I à 0,6V (mA/cm²)	Ø	222	Ø	Ø
	Pmax (mW/cm²)	Ø	133	Ø	Ø

Tableau 2 : données relatives aux mesures réalisées sur les différentes monocellules cathode : 240 mL/min (air) ; anode : 120 mL/min (H_2 + 3% H_2O)

Parmi les monocellules étudiées, les meilleures performances ont été enregistrées sur la cellule C3. La *figure 8* représente les courbes de polarisation et de puissance mesurées pour trois températures sur cet échantillon. Les densités de puissance maximale sont respectivement de 50, 100 et 130 mW/cm² à 550, 600 et 650°C. Au point de fonctionnement classique E = 700 mV, les densités de courant mesurées sont 65, 125 et 175 mA/cm².

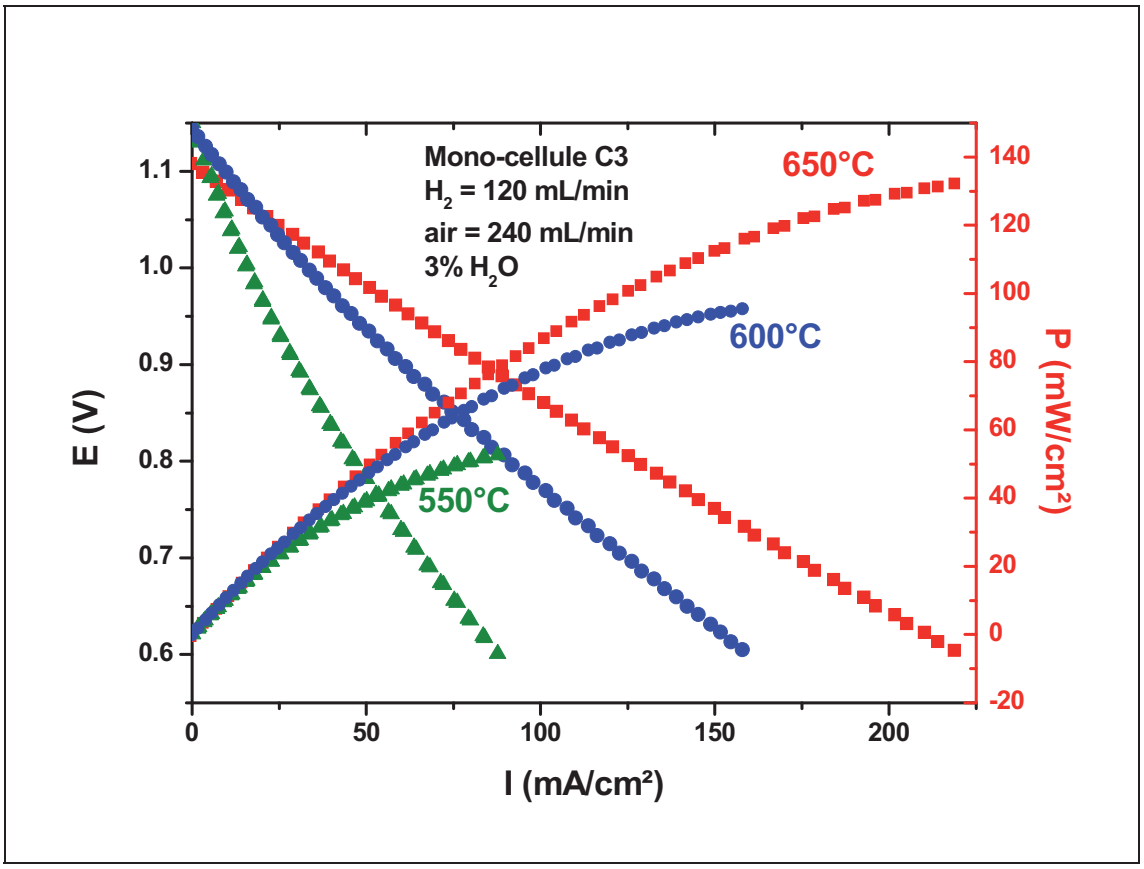


Fig. 8 : Courbes de polarisation et de puissance de la monocellule C3 mesurées à 550, 600 et 650°C.

Le point fort de cette étude est d'avoir validé à la fois les montages expérimentaux et les cellules élaborées. De ce point de vue, les résultats obtenus sur les cellules PCFC étudiées à l'ICMCB sont très encourageants. Néanmoins, les densités de puissance délivrées restent encore faibles par rapport à l'état de l'art. A la *figure 9* sont comparées des courbes de polarisation mesurées à l'ICMCB sur la monocellule C3, à 600°C et des courbes issues de données de la littérature **[2, 3, 5]**. Les densités de puissance obtenues par *Lin et al.* sont plus élevées, de l'ordre de 375 mW/cm².

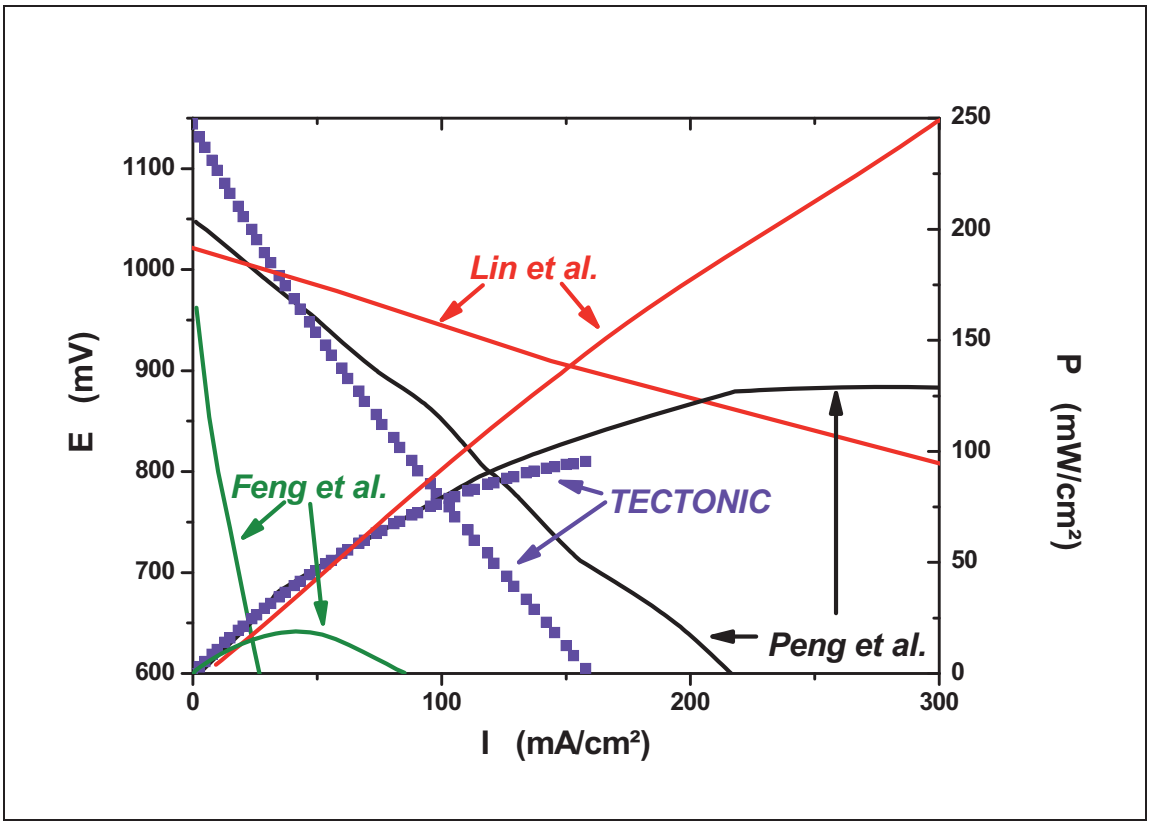


Fig. 9 : Comparaison de la meilleure performance obtenue à l'ICMCB avec celles rapportées dans la littérature

Une description détaillée des monocellules comparées à la *figure 9* est présentée dans le *tableau 3*. La plus faible performance, obtenue par *Feng et al.*, peut s'expliquer par l'utilisation d'électrodes métalliques (platine à l'anode et à la cathode) **[5]**. Nous avons vu au *Chapitre II* que dans la gamme de température visée (400-600°C), des électrodes purement métalliques étaient pénalisantes pour les cinétiques de réaction d'électrode. Les trois autres monocellules utilisent un cermet conducteur protonique / conducteur métallique à l'anode et des conducteurs mixtes à la cathode. De plus, l'épaisseur relativement élevée de l'électrolyte de la monocellule de *Feng* (1 mm soit 20 fois plus que *Lin et al.* et *Peng et al.*) entraîne une forte chute ohmique au sein de l'électrolyte.

La principale différence entre les monocellules réalisées dans ce travail et celle de *Lin et al.* concerne la mise en forme, l'épaisseur de l'électrolyte étant deux fois moins élevée pour l'échantillon de *Lin.* Par ailleurs, il semble avoir particulièrement optimisé la méthode de dépôt et le cycle de recuit de la cathode **[3]**.

TECTONIC	**Anode**	**Electrolyte**	**Cathode**
Matériau	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ – NiO	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	$Pr_2NiO_{4+\delta}$
Mise en forme	Co-pressage	Co-pressage	Sérigraphie
Epaisseur	≈ 1 mm	≈ 100 µm	≈ 30 µm
gaz	H_2+3%H_2O	-	air
Lin et al. **[3]**	**Anode**	**Electrolyte**	**Cathode**
Matériau	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ – NiO	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$
Mise en forme	Pressage à chaud	Pressage à chaud	Spray
Epaisseur	600 µm	50 µm	20 µm
gaz	H_2+3%H_2O	-	air
Feng et al. **[5]**	**Anode**	**Electrolyte**	**Cathode**
Matériau	Pt	$BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$	Pt
Mise en forme	Sérigraphie	-	Sérigraphie
Epaisseur	-	1 mm	-
gaz	C_3H_8	-	O_2
Peng et al. **[2]**	**Anode**	**Electrolyte**	**Cathode**
Matériau	$BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$ – NiO	$BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$	$BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$ - $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$
Mise en forme	Pressage à chaud	Pressage à chaud	Peinture
Epaisseur	-	50 µm	35 µm
gaz	H_2 + 3% H_2O	-	air

Tableau 3 : Comparaison des compositions des monocellules étudiées dans ce travail et de la littérature

Il est donc évident qu'une optimisation de l'élaboration des monocellules permettra sans aucun doute une amélioration de leurs performances. L'étude par microscopie à balayage des échantillons présentée à la fin de ce chapitre, sera un outil indispensable pour la compréhension des limitations des performances.

2. Spectroscopie d'impédance complexe sur monocellule

Cette étude a été entreprise dans le but de mieux comprendre le fonctionnement de la cellule et de séparer les contributions de l'électrolyte et des électrodes. Les mesures d'impédance complexe ont été réalisées en deux électrodes à l'OCV (i = 0) sur les monocellules. Les diagrammes d'impédance ont été déconvolués suivant la méthodologie utilisée dans les *chapitres IV et V*.

Les diagrammes enregistrés ont des allures similaires d'une cellule à l'autre dans la gamme de température 550-650°C. Un exemple typique est reporté à la *figure 10.*

L'affinement des diagrammes d'impédance complexe montre :

- une contribution résistive à haute fréquence attribuée à la chute ohmique (R_S) de la cellule. Elle est du même ordre de grandeur que la somme des résistances de polarisation des deux électrodes mesurée à moyenne et basse fréquence.
- la boucle capacitive qui peut être déconvoluée en plusieurs contributions; nous avons choisi de considérer uniquement deux contributions attribuées à l'aide des fréquences de relaxation (*cf. Chapitre IV*) aux phénomènes d'électrodes et d'interfaces.

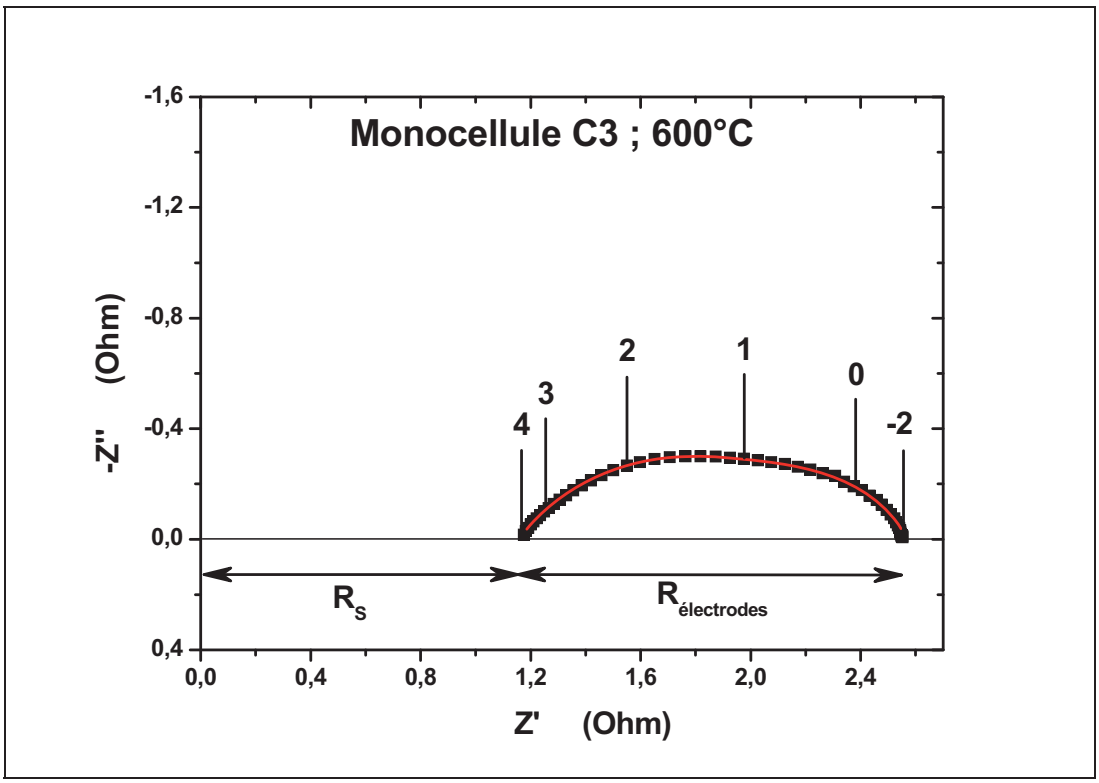


Fig. 10 : Spectre d'impédance de la monocellule C3, observé à 600°C, à l'OCV.

Les valeurs des effets capacitifs et des fréquences mesurées sur les diagrammes d'impédance complexe des monocellules (*cf. Tableau 4*), montre que les échantillons C3, C5 et C6 présentent des effets capacitifs et des fréquences identiques à moyenne et basse fréquences. Le matériau de cathode de ces trois cellules était $Pr_2NiO_{4+\delta}$ (PRN). En revanche, la cellule C2, dont le matériau de cathode est $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF), présente des effets capacitifs plus faibles et des fréquences plus élevées que les autres monocellules. Toutes choses étant égales par ailleurs, et même s'il l'on ne peut distinguer les contributions anodiques et cathodiques, il est vraisemblable que ces différences résultent du changement de matériau de cathode.

Monocellule	**C2**	**C3**	**C5**	**C6**
Matériau de cathode	BSCF	PRN	PRN	PRN
C_{MF} (F)	10^{-4}	5.10^{-3}	5.10^{-3}	5.10^{-3}
C_{BF} (F)	10^{-2}	5.10^{-1}	5.10^{-1}	5.10^{-1}
F_{MF} (Hz)	100.000	100	100	100
F_{BF} (Hz)	10	1	1	1

Tableau 4 : Récapitulatif des effets capacitifs et des fréquences de relaxation des contributions MF et BF des différentes monocellules

3. Influence de la quantité d'hydrogène à l'anode

Dans cette étude, nous avons tenté de faire varier la composition du gaz à l'anode afin d'influencer l'étape limitante de la monocellule et, de ce fait, de faire évoluer la contribution de l'anode. En effet, l'appauvrissement en combustible du compartiment anodique a pour effet de pénaliser la cinétique de la réaction anodique : une variation de la concentration en dihydrogène était donc susceptible de permettre d'identifier la (ou les) contribution(s) relative(s) à l'anode.

Des mesures ont été faites à différentes températures, sous 100% d'hydrogène humidifié à 3% ou sous un mélange (50% vol. H_2, 50% vol. N_2) humidifié à 3%. A titre d'exemple, des diagrammes d'impédance complexe sont rapportés à la *figure 11*.

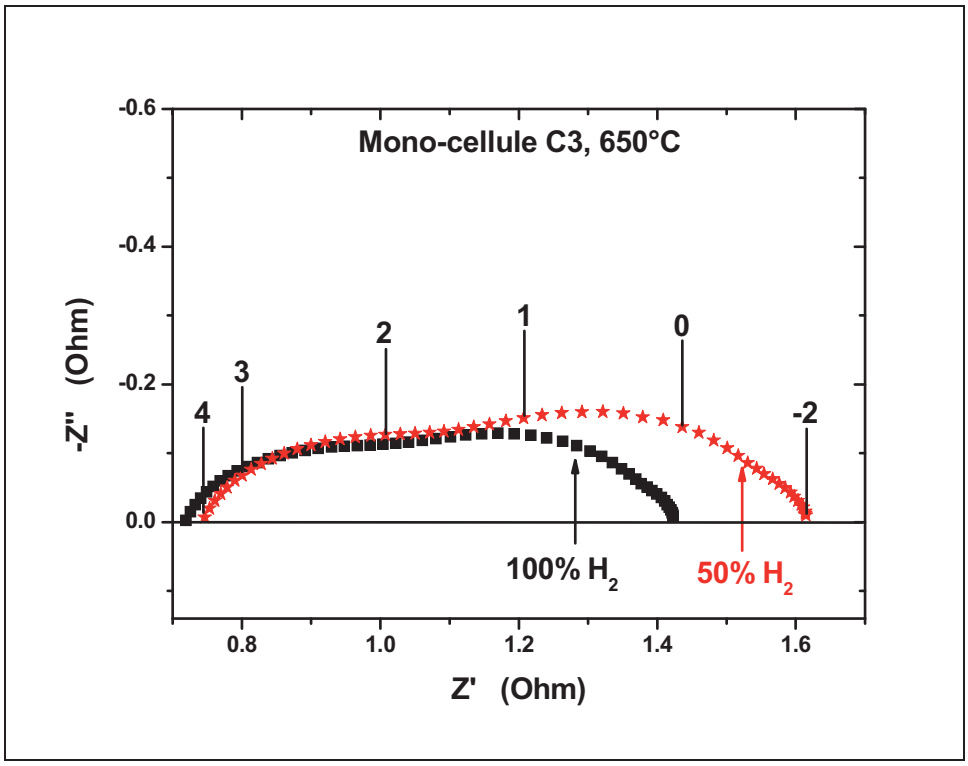


Fig. 11 : Spectre d'impédance de la monocellule C3 mesuré à 650°C

Les valeurs de la tension en circuit ouvert, des résistances série et des résistances spécifiques de surface des électrodes ainsi que les valeurs des densités de puissance sont rassemblées dans le *tableau 5*. A température donnée, les valeurs d'OCV sont quasiment identiques, ce qui est en accord avec la pression partielle d'oxygène qui varie très peu dans le milieu tamponné utilisé. Comme attendu, sous hydrogène pur humidifié, les valeurs de densités de puissance sont plus élevées et celles des résistances totales plus faibles.

Les valeurs des résistances spécifiques de surface totales ($ASR_{totale} = ASR_{série} + ASR_{électrodes}$) de la monocellule restent supérieures aux objectifs du cahier des charges (*cf. Chapitre II*).

Dans ces conditions, il apparaît qu'il n'est pas possible de différencier les contributions anodique et cathodique. L'utilisation d'une électrode de référence devrait permettre dans le futur d'étudier séparément les contributions de chaque électrode. Cependant, la mise en place d'un tel montage est une opération délicate et difficile à mettre en œuvre sur la cellule de mesure actuelle.

Temp. (°C)	OCV (V)		$ASR_{série}$ ($\Omega.cm^2$)		$ASR_{électrodes}$ ($\Omega.cm^2$)		ASR_{totale} ($\Omega.cm^2$)		P_{max} (mW/cm^2)	
	50% H_2	100% H_2	50% H_2	100% H_2	50% H_2	100% H_2	50% H_2	100% H_2	50% H_2	100% H_2
550	1,14	1,15	2,4	2,3	12,5	9,3	14,9	11,6	43	52
600	1,13	1,14	2,3	1,8	3,6	2,9	5,9	4,7	72	96
650	1,09	1,11	1,5	1,4	1,8	1,1	3,3	2,5	102	133

Tableau 5 : Mesures effectuées sur la cellule C3 en fonction de la quantité de dihydrogène à l'anode

4. Etude du vieillissement des monocellules

Le vieillissement d'une monocellule a consisté à mesurer les variations avec le temps des caractéristiques électriques sous polarisation d'un échantillon.

Dans un premier temps, il convient de s'assurer que la tension de cellule ouverte est constante à l'équilibre thermodynamique, quelle que soit la monocellule. A titre d'exemple, la *figure 12* montre l'évolution typique de l'OCV en fonction du temps. La tension de circuit ouvert de cet échantillon présente une grande constance avec le temps, autour de 1,09 V pendant 800 heures.

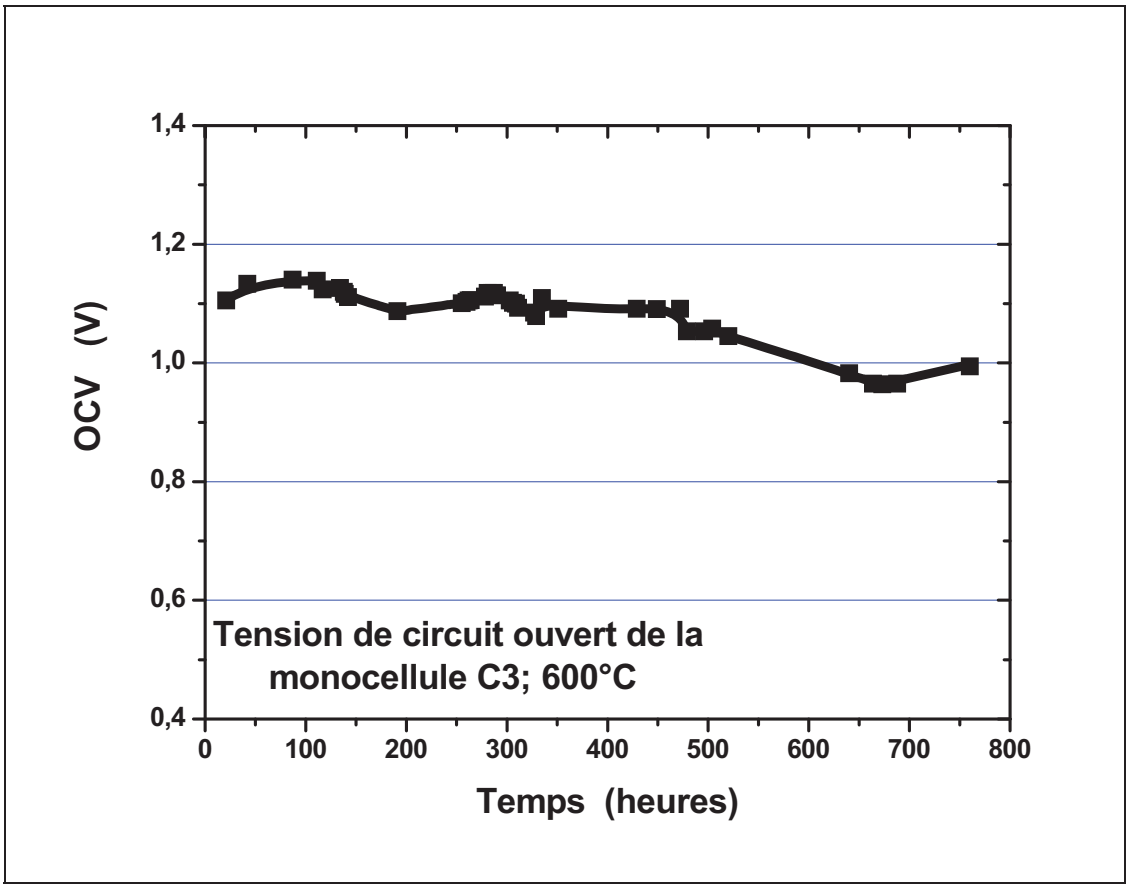


Fig. 12 : Variation en fonction du temps de l'OCV d'une monocellule (en l'occurrence C3, à 600 °C)

La stabilité du système à l'équilibre thermodynamique ayant été observée, deux études de vieillissement sous courant ont alors été menées dans des conditions de fonctionnement similaires (T = 600°C, air = 240 mL/min, H_2 = 120 mL/min, 3 % H_2O).

i. Monocellule C3

Nous avons représenté l'évolution avec le temps de la tension de la cellule C3 en mode intentiostatique. Le choix du courant initial a été fait sur la base des performances de la monocellule, 100 mA/cm² correspondant à une tension de cellule de 0,8 V (*cf. Fig. 13*). Une diminution de la tension a été observée pendant les cinq premières heures; ceci nous a incités à réduire la densité de courant (50 mA/cm²), mais la tension de la cellule a continué à diminuer, jusqu'à l'arrêt complet du système. La stabilité de la tension de la cellule C3 s'est donc avérée médiocre sous polarisation. Il faut cependant, préciser que ces mesures de

vieillissement sont les derniers tests effectués sur la cellule; il est donc possible que les changements de gaz et de température précédant les expériences de vieillissement aient dégradé la monocellule.

Les évolutions avec le temps des résistances série et de polarisation de la cellule pendant le vieillissement sous polarisation sont rapportées à la *figure 14*. Ces résistances augmentent régulièrement avec le temps, de l'ordre d'une décade, ce qui semble indiquer une dégradation générale du système (électrolyte, interfaces, etc.). A ce stade de l'étude, il n'est pas possible de conclure sur les causes de cette dégradation. L'observation des monocellules par microscopie électronique à balayage, présentée à la fin de ce chapitre, tentera d'apporter quelques éléments pour comprendre ces phénomènes.

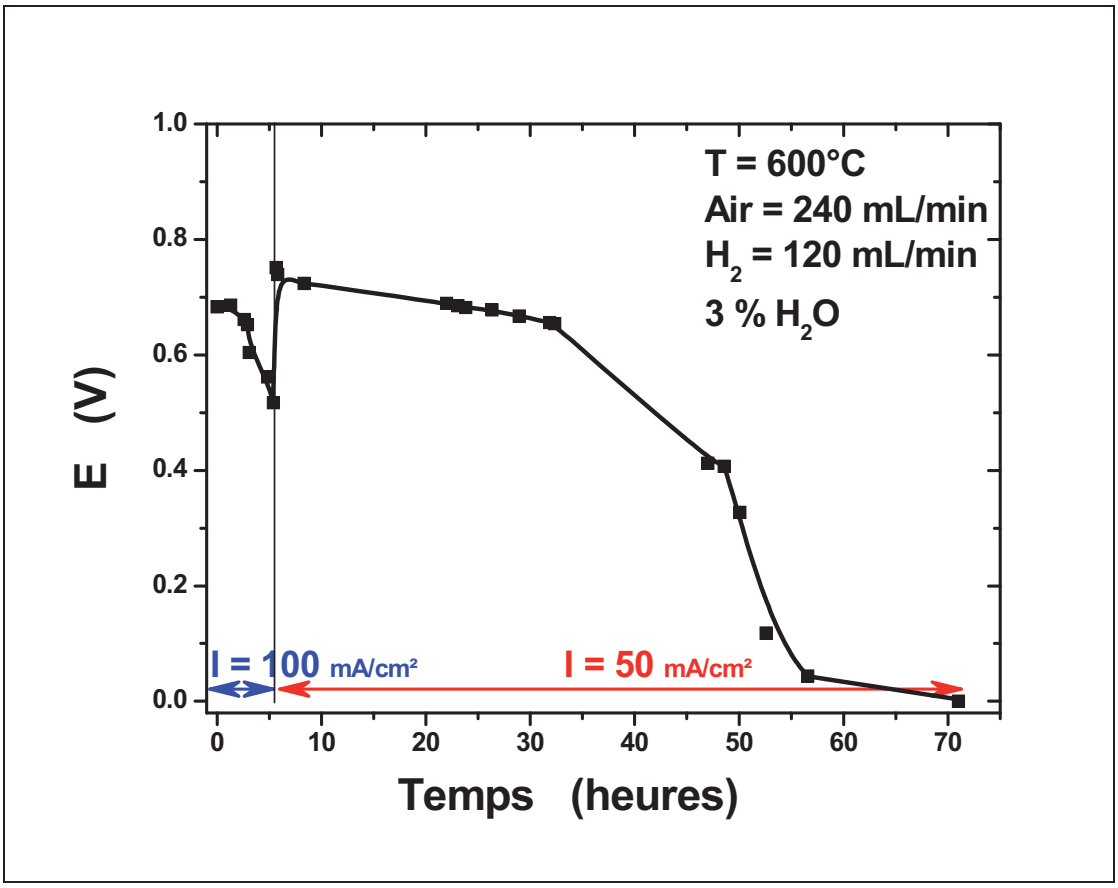


Fig. 13 : Evolution avec le temps de la tension de la monocellule C3 sous courant

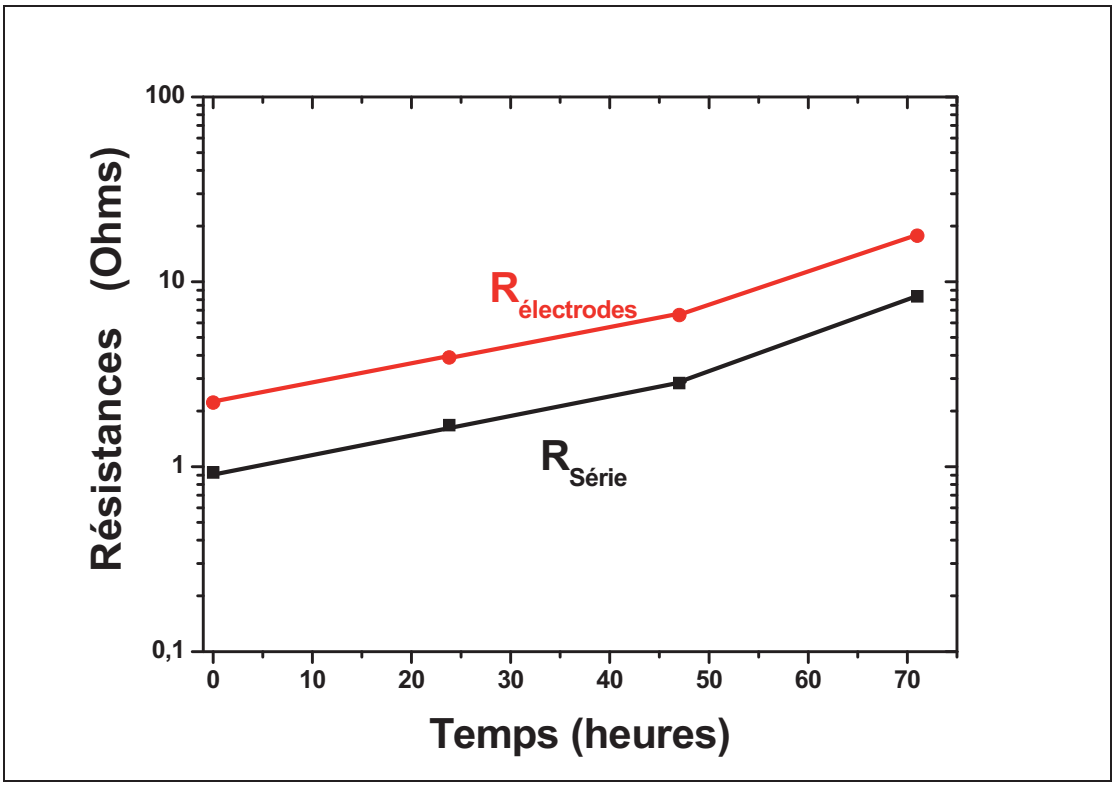


Fig. 14 : Evolution avec le temps des résistances de la monocellule C3 sous courant

ii. *Monocellule C6*

Afin de s'affranchir de l'influence des diverses mesures préliminaires, une deuxième expérience a été réalisée sur la monocellule C6; le vieillissement sous courant a débuté immédiatement après la réduction de l'anode, sans modification de la composition des mélanges de gaz ou de la température au préalable. La *figure 15* montre l'évolution avec le temps de la tension de cette monocellule C6 sous courant ; elle semble relativement constante pendant une centaine heures de fonctionnement (E ≈ 0,78 V) pour une densité de courant de 40 mA/cm².

La densité de courant a ensuite été augmentée (60 mA/cm²), entraînant corrélativement une diminution brutale de la tension de la cellule de E = 0,78 à E = 0,63 V. La tension s'est ensuite stabilisée autour de 0,65 V pendant quelques heures, puis a continué à chuter après 115 heures de fonctionnement.

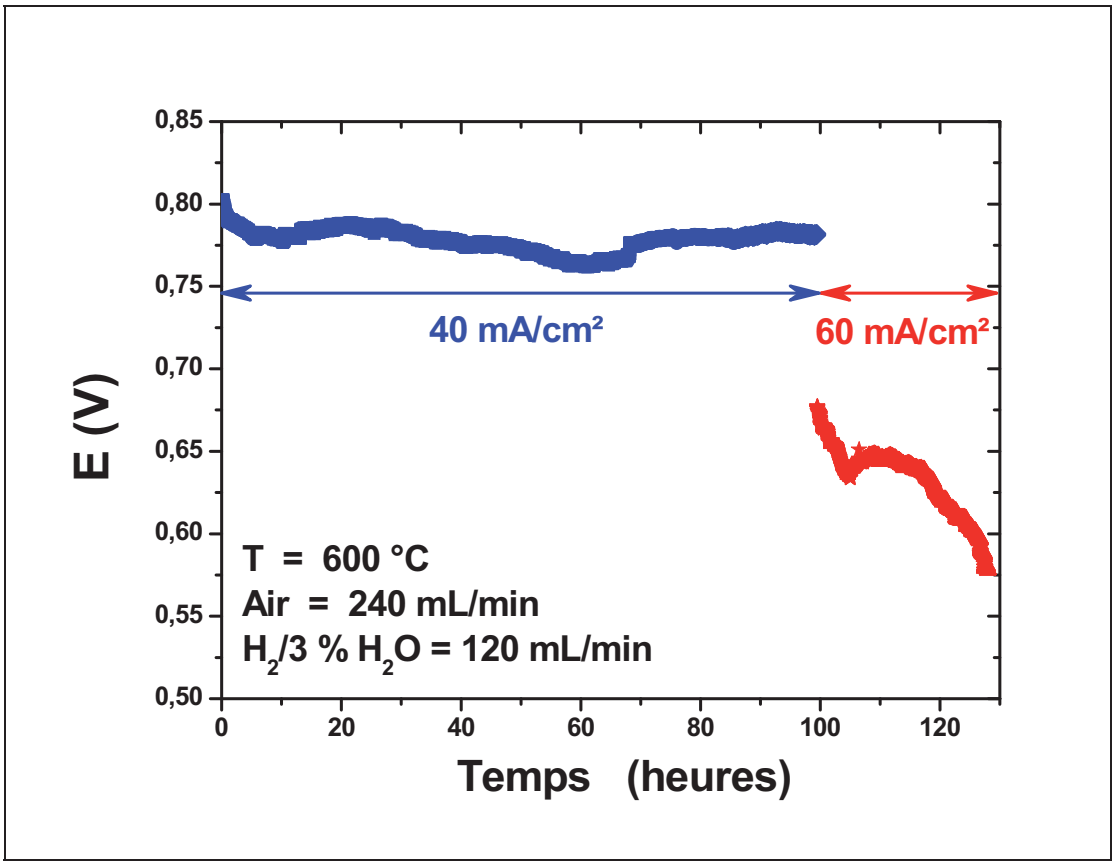


Fig. 15 : Evolution de la tension de la monocellule C6 sous polarisation

L'observation de l'évolution des résistances de la cellule (*cf. Fig. 16*) révèle que la résistance de polarisation augmente continuellement avec le temps. En revanche, la résistance de l'électrolyte est stable pendant les cent premières heures de fonctionnement, puis augmente subitement au moment où se produit la chute de la tension de la cellule.

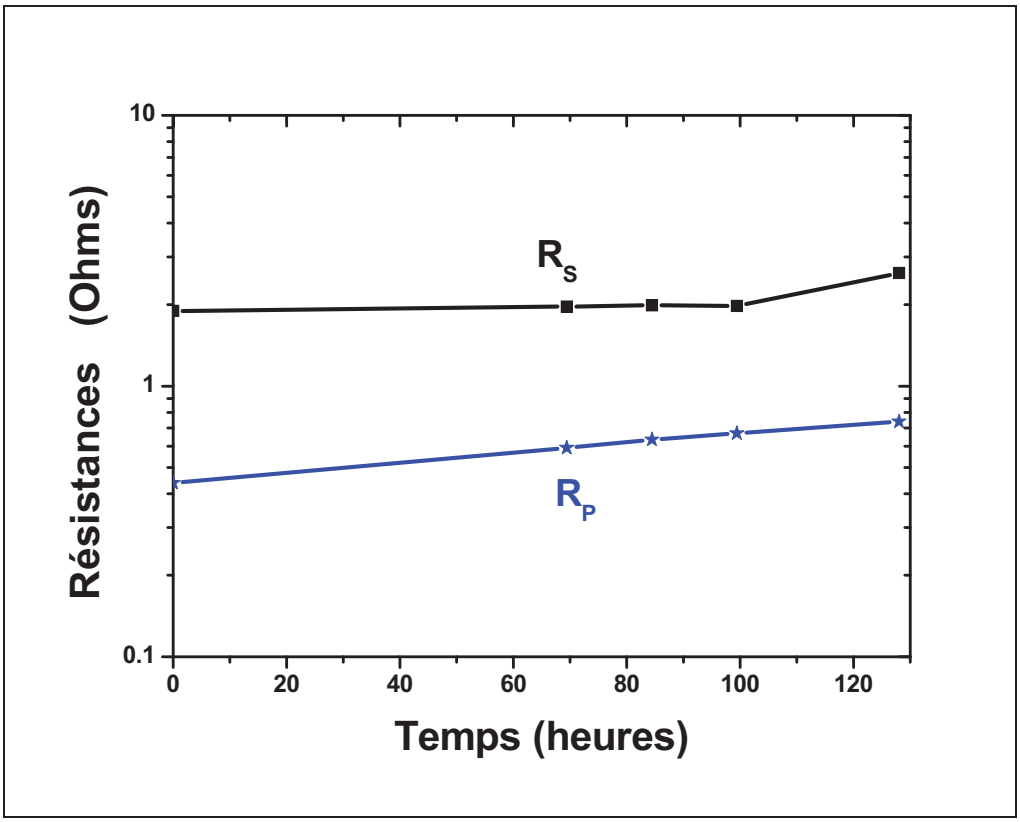


Fig. 16 : Evolution avec le temps des résistances de la monocellule C6 sous polarisation

Les mesures de vieillissement sous courant réalisées sur la monocellule C6 sont plutôt encourageantes. Une bonne stabilité de la tension de la cellule a été observée sur cent heures de fonctionnement pour une densité de courant de 40 mA/cm². L'augmentation de la densité de courant imposée est probablement à l'origine de la perte subite de performances de la cellule.

Bien que modestes, les performances obtenues sont toutefois encourageantes : il convient de rappeler que les monocellules étudiées sont les premières piles à conduction protonique étudiées au laboratoire et que ces systèmes sont à ce jour peu optimisés.

5. Etude des monocellules par microscopie électronique à balayage

L'objectif principal de cette étude est de faire le lien entre la microstructure des matériaux composant les cellules et les performances électrochimiques. Les observations MEB ont été effectuées après les mesures électrochimiques afin ne pas « gâcher » d'échantillons. Les micrographies obtenues permettent:

- de mesurer d'une part les épaisseurs des différentes couches,
- d'évaluer leur porosité
- d'observer aussi le cas échéant la présence de fissures dans la monocellule ou de couche de réactivité à l'interface entre deux matériaux différents.

La *figure 17* présente une vue en coupe des 4 monocellules étudiées précédemment. Des différences majeures apparaissent clairement, telles la présence d'une fissure sur les micrographies des cellules C3, C5 et C6 ou encore un dépôt de cathode très irrégulier sur la cellule C2.

L'analyse de la microstructure des cellules s'effectuera élément par élément, en commençant par l'anode.

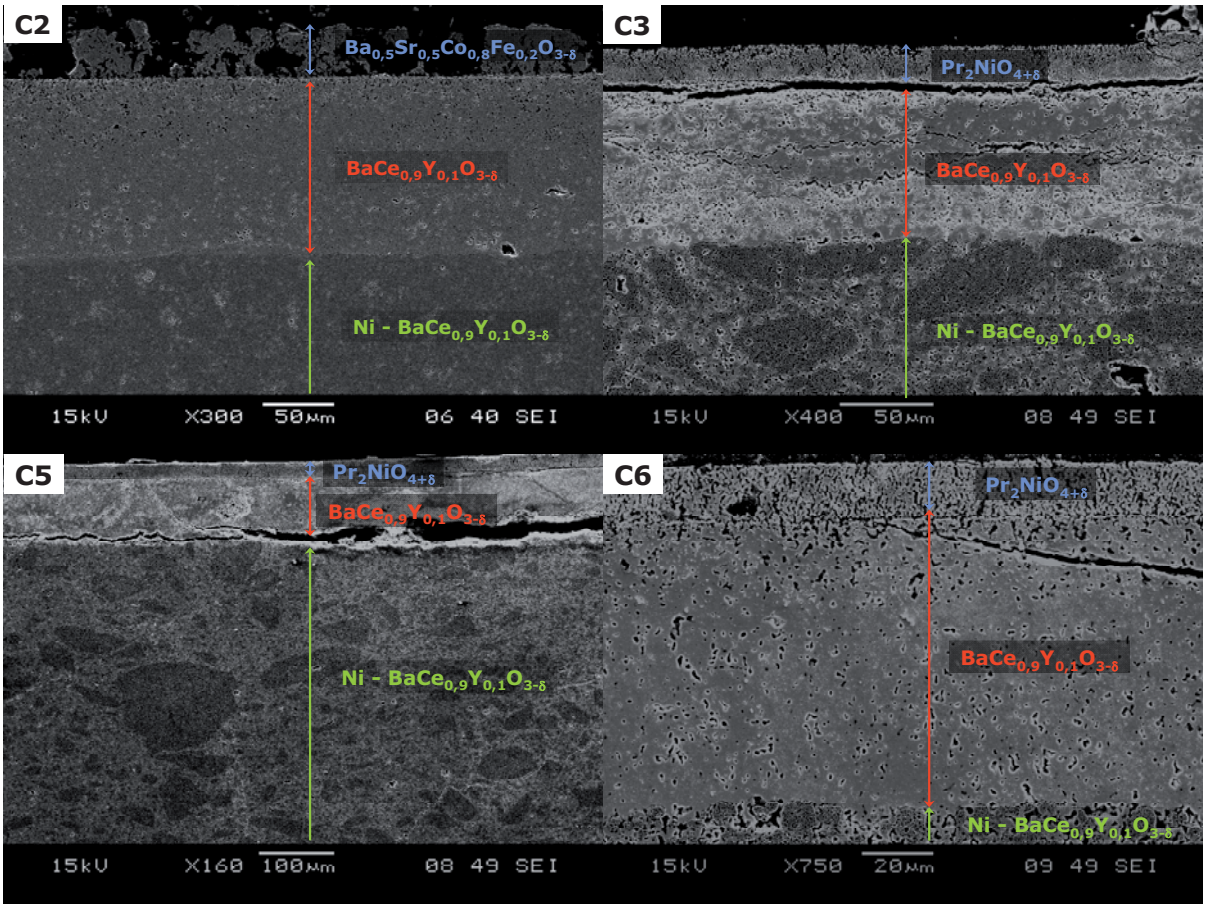


Fig. 17 : Vues en coupe des 4 monocellules

i. Anode

Les monocellules étudiées sont de type anode-support : l'anode est d'abord confectionnée, puis l'électrolyte et la cathode sont successivement déposés sur une des faces de l'anode. Dans ce type de configuration, l'anode est plus épaisse (de 200 µm à 1 mm) que les deux autres constituants (inférieurs à 100 µm) et confère à la cellule sa tenue mécanique. Les valeurs des épaisseurs des quatre monocellules présentées dans ce travail sont rassemblées dans le *Tableau 6*, en accord avec les valeurs attendues.

Les anodes sont constituées d'un mélange de métal (conducteur électronique) et d'une céramique (conductrice protonique). Dans ce type de cermet, l'oxydation de l'hydrogène s'effectue aux zones de points triples TPB (zone de contact entre la céramique, le métal et le gaz) (*cf. Chapitre II*). Afin de favoriser la cinétique de la réaction d'électrode, une porosité élevée (de l'ordre de 40%) est conseillée pour que le combustible puisse circuler le plus librement possible dans toute l'épaisseur de l'anode. De plus, une bonne percolation de la

céramique et du métal est nécessaire pour faciliter le transport des protons et des électrons. L'objectif est d'obtenir la plus grande surface active possible.

Monocellule	**C2**	**C3**	**C5**	**C6**
Epaisseur de l'anode (mm)	1,2	0,9	1,0	1,0
Porosité de l'anode (%)	8	20	23	18

Tableau 6 : Epaisseurs des anodes des monocellules et estimation par analyse d'image du pourcentage de porosité des anodes

Des micrographies des anodes des monocellules C2, C3, C5 et C6 sont rapportées à la *figure 18*. La microstructure des anodes des cellules C3, C5 et C6 est similaire. La différence de densité entre ces trois anodes et l'anode de la monocellule C2 semble importante. Une estimation par analyse d'image (programme ImageJ) de la porosité des couches anodiques indique un pourcentage de porosité deux fois plus faible dans le cas de la monocellule C2 ; les résultats sont rassemblés dans le *tableau 6*. L'anode C2 est plus dense que les autres anodes : une faible porosité réduit les zones de contact entre le gaz et le cermet, pouvant limiter la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène. Les performances les plus faibles ont d'ailleurs été obtenues sur cet échantillon C2.

Globalement, la densité de ces anodes est trop élevée car un pourcentage de porosité de l'ordre de 40 % est généralement recommandé pour l'élaboration d'une anode de pile à combustible. L'utilisation d'un poroformeur lors de la fabrication est donc à envisager.

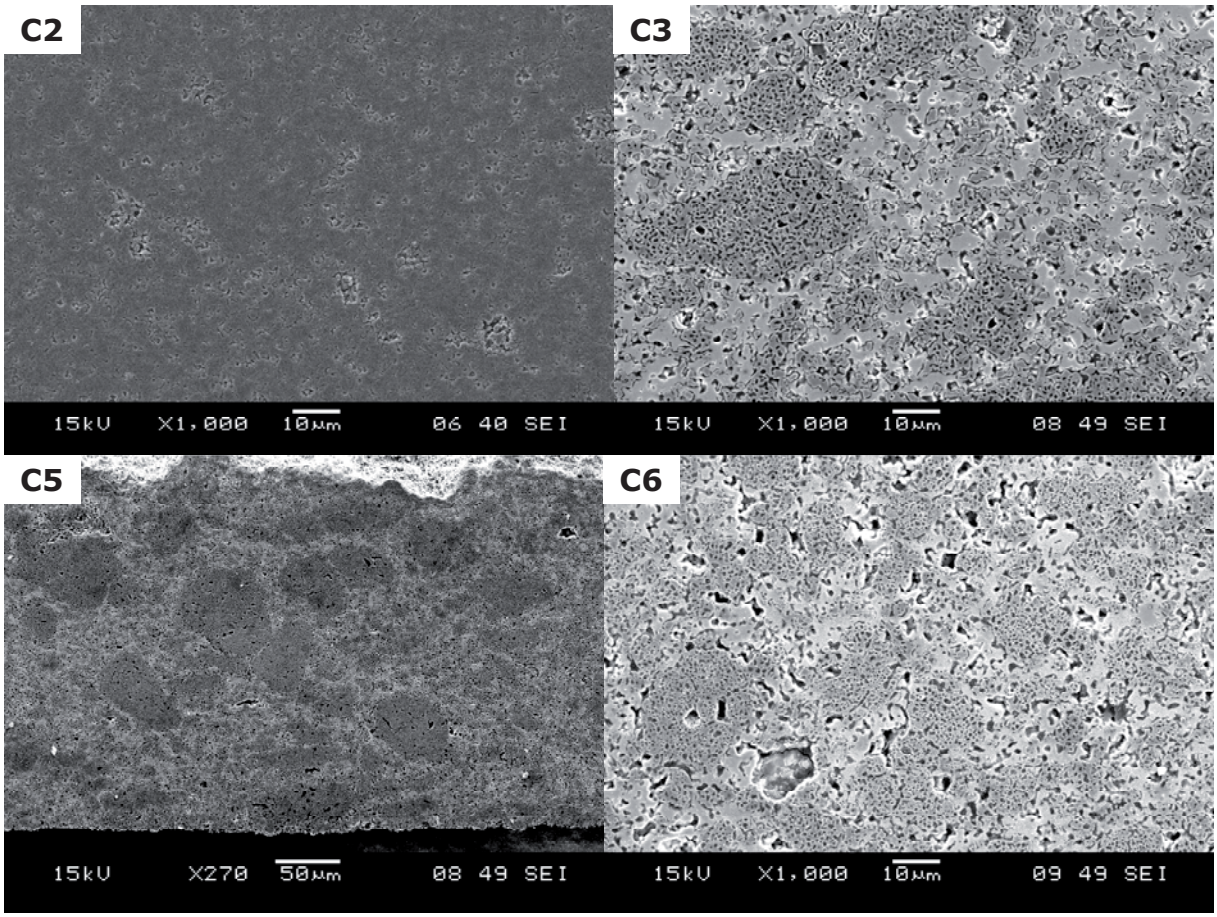


Fig. 18 : Micrographies des anodes des monocellules C2, C3, C5 et C6

La *figure 19* est une micrographie des anodes C2 et C3 en mode électrons rétrodiffusés qui permet d'analyser la répartition des éléments chimiques de l'oxyde et du métal dans les anodes. La répartition du nickel et du cérium est homogène dans l'anode C2. En revanche, on observe des agglomérats de nickel dans le cermet de l'échantillon C3. Une mauvaise homogénéité de la répartition des particules métalliques et de l'oxyde peut entraîner dans le cermet une limitation des transports électroniques et protoniques, défavorisant la cinétique de la réaction d'électrode. Les mêmes observations ont été faites sur les cermets des échantillons C3, C5 et C6, tous trois élaborés à partir d'oxyde de nickel commercial.

Le cermet préparé par flash combustion C2 semble le plus adapté en tant que matériau d'anode pour pile à combustible PCFC. Une réduction de l'épaisseur de l'anode et l'utilisation d'un poroformeur permettrait d'augmenter le pourcentage de porosité du cermet, et ainsi de faciliter les transferts de matière (diffusion des gaz) et d'accélérer la cinétique de la réaction d'électrode (augmentation de la surface active).

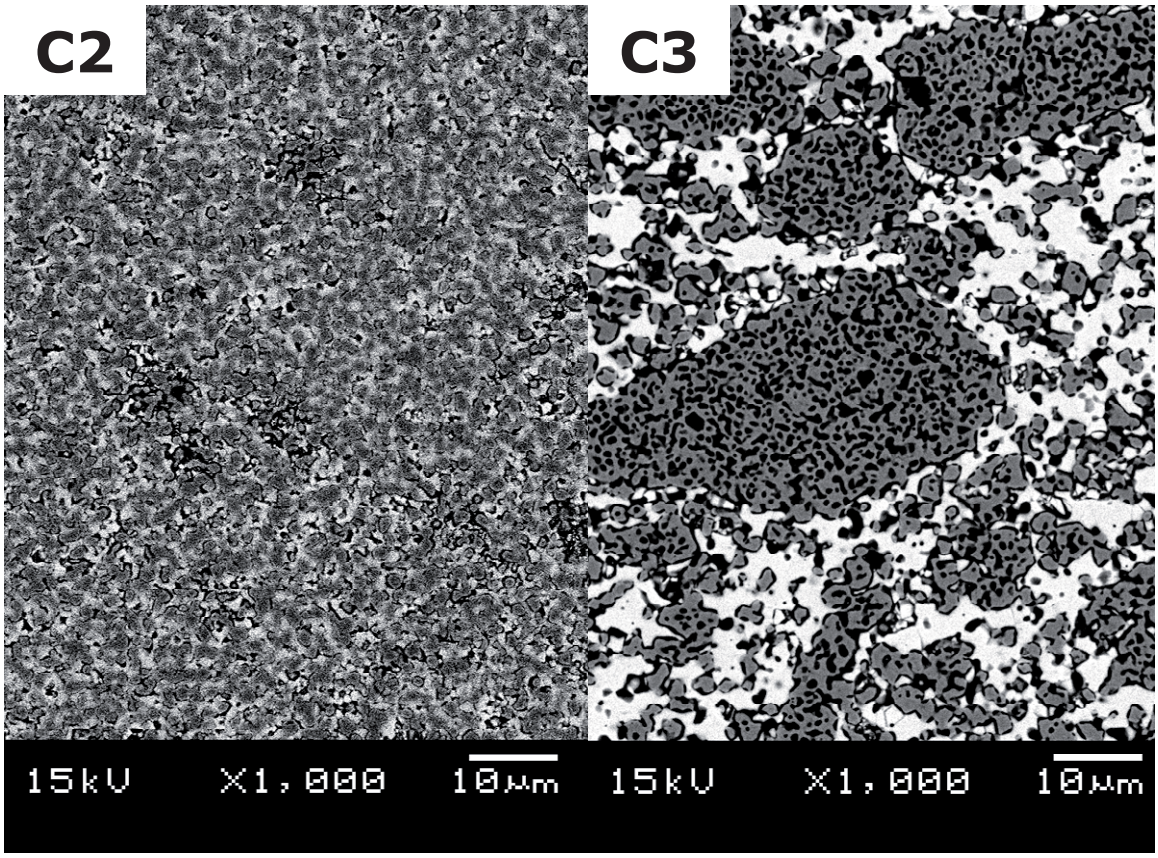


Fig. 19 : Micrographie de l'anode des monocellules C2 et C3 en mode électrons rétrodiffusés

ii. *Interface anode / électrolyte*

Les zones de contact entre l'anode et l'électrolyte permettent le transfert des ions d'un matériau à l'autre. L'électrolyte doit bien adhérer à la surface de l'anode, car plus la surface de contact est élevée, plus la cinétique de transfert des ions sera élevée. Dans notre cas, l'électrolyte est en contact avec l'anode sur toute la tranche observée des échantillons (*cf. Fig. 20*). Le cermet et l'électrolyte sont constitués du même oxyde (cérate de baryum $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$), ce qui est de nature à favoriser le contact entre l'anode et la membrane comme observé sur la micrographie.

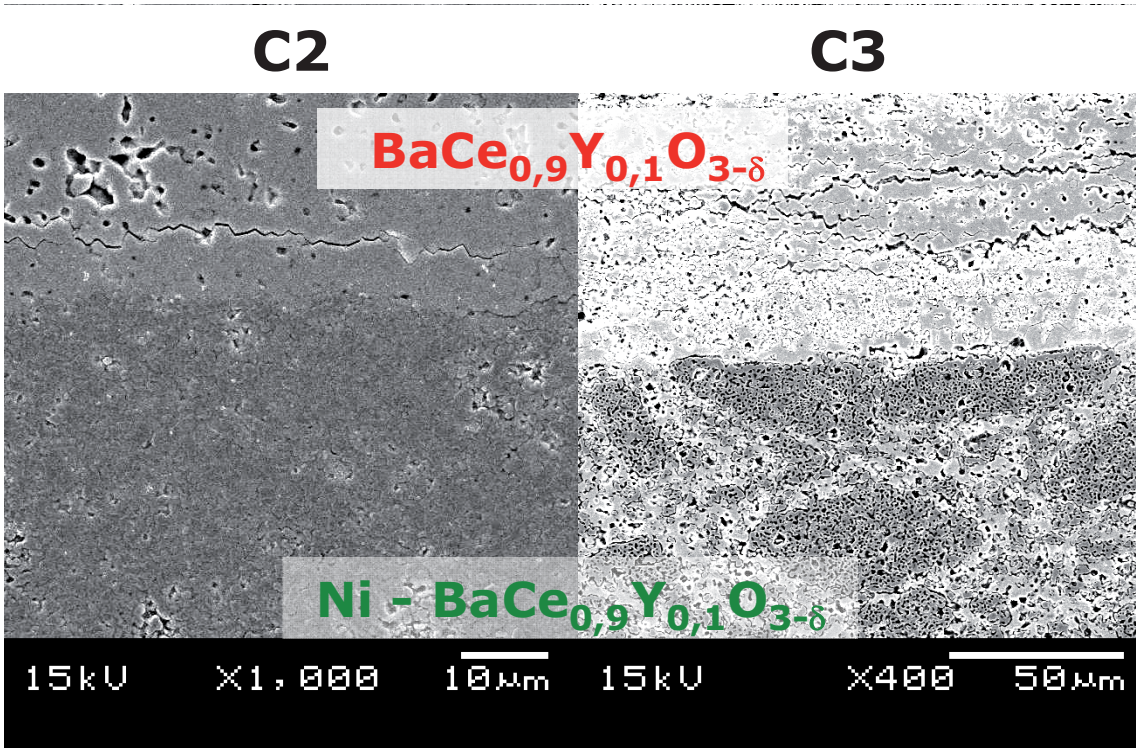


Fig. 20 : Interface anode / électrolyte des monocellules C2 et C3

iii. Electrolyte

La compacité de la membrane doit être supérieure à 95 % pour éviter le mélange de l'oxygène et de l'hydrogène au sein de la pile. Une densité élevée de l'électrolyte favorise de plus le transfert des protons de l'anode vers la cathode, la présence de porosité pouvant en effet constituer un obstacle au passage des ions.

Une porosité non négligeable peut être observée sur les micrographies des électrolytes de toutes les cellules C2, C3, C5 et C6 (*cf. Fig. 21*). Cependant, la porosité semble fermée, signifiant que les membranes sont étanches. Les estimations des pourcentages de porosité sont récapitulées dans le *tableau 7* : ces valeurs sont de l'ordre de 10 %. La compacité des électrolytes semble donc insuffisante.

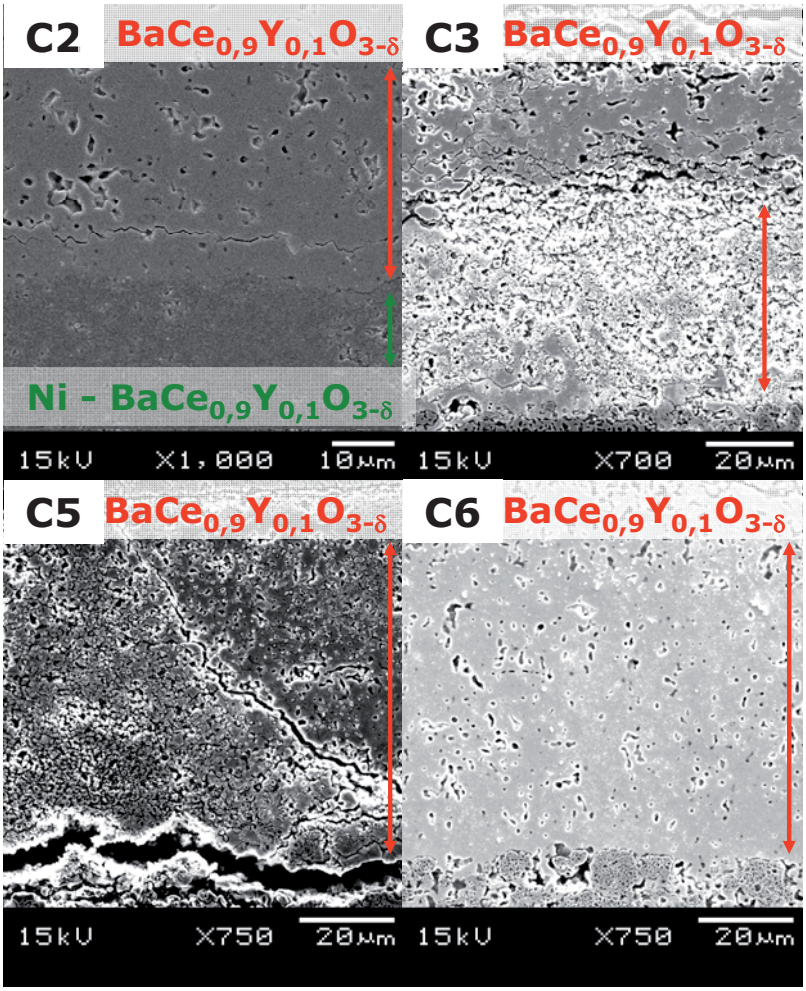


Fig. 21 : Micrographies des électrolytes des monocellules

Monocellule	C2	C3	C5	C6
Porosité de l'électrolyte (%)	10	13	10	7
Epaisseur de l'électrolyte (µm)	135	80	75	79

Tableau 7 : Estimation des pourcentages de porosité des électrolytes des monocellules et épaisseur des couches d'électrolyte

Les épaisseurs des couches d'électrolyte sont semblables pour les cellules C3, C5 et C6, de l'ordre de 80 µm (*cf. Tableau 7*). Elle est beaucoup plus élevée pour la monocellule C2, 135 µm. Ces valeurs restent élevées : une réduction de l'épaisseur des électrolytes (< 30 µm)

permettrait de diminuer la résistance série R_S, donc de limiter la chute ohmique dans l'électrolyte et ainsi d'abaisser la résistance spécifique de surface de la cellule.

iv. Interface cathode / électrolyte

De la même manière qu'à l'interface anode / électrolyte, la surface de contact entre la cathode et l'électrolyte doivent être la plus grande possible afin de diminuer la densité de courant locale.

Une micrographie de l'interface cathode électrolyte de chaque monocellule est présentée à la *figure 22*. La cathode $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ de la cellule C2 est beaucoup moins couvrante que les électrodes $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et la surface de contact est faible comparée aux autres cellules : l'interface cathode / électrolyte de l'échantillon C2 semble donc de moins bonne qualité ce qui pourrait expliquer les faibles densités de puissance obtenues avec cet échantillon.

Pour le matériau de cathode est $Pr_2NiO_{4+\delta}$, une interphase apparaît entre la cathode et l'électrolyte, correspondant à une réactivité chimique entre la membrane et l'électrode, déjà observée auparavant (*cf. Chapitre IV et V*). Dans l'état actuel de nos recherches, il est impossible de conclure sur le rôle de cette interphase : engendre-t-elle un effet résistif pénalisant ou au contraire est-elle bénéfique au fonctionnement de l'électrode ? Il n'est pas exclu que cette couche interfaciale puisse aussi avoir un rôle mécanique, permettant à l'électrode de mieux adhérer à la surface de l'électrolyte.

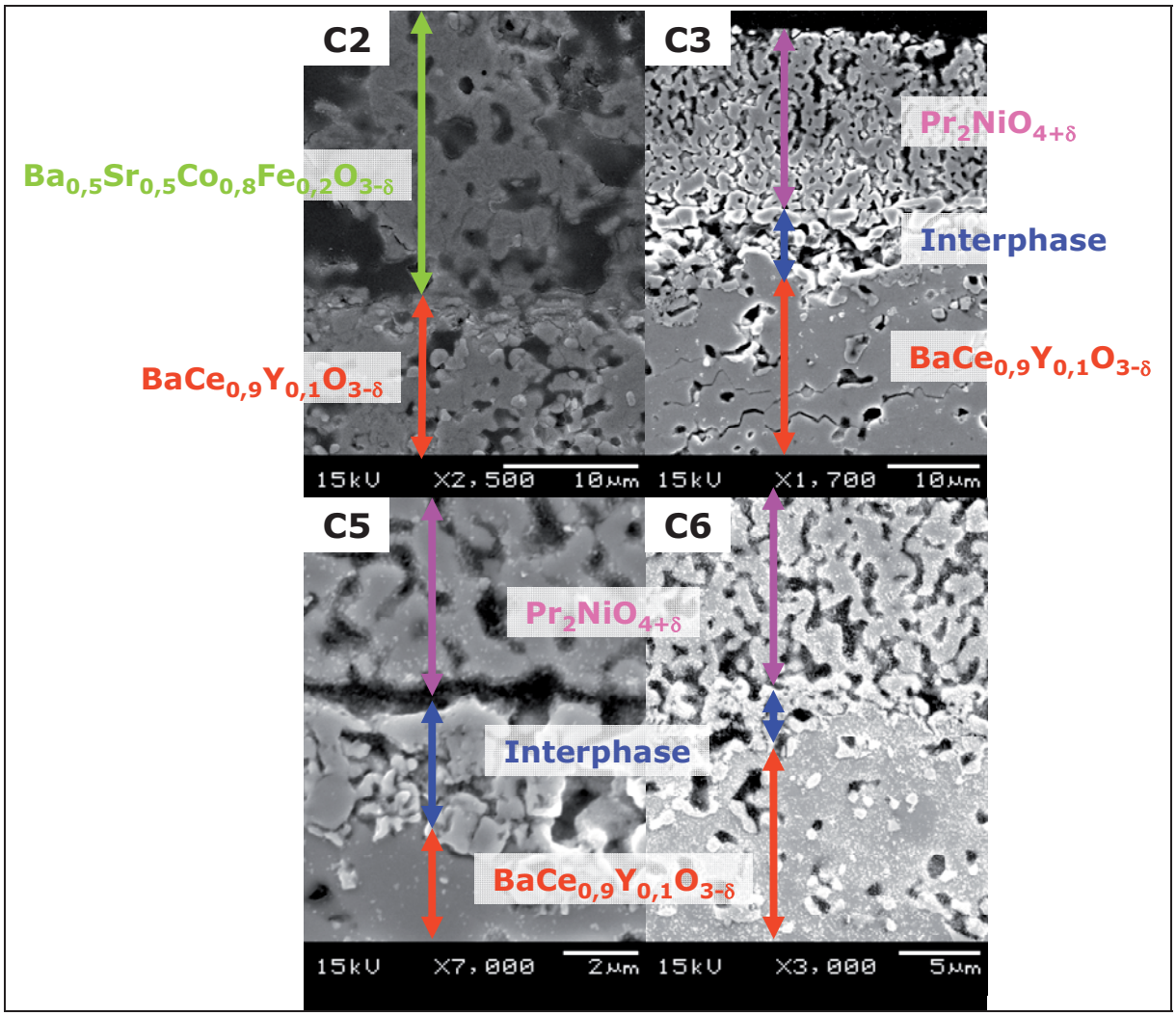


Fig. 22 : Micrographies des interfaces cathode / électrolyte des monocellules

Une fissure importante est présente entre la cathode et la zone de réactivité de la monocellule C5 : l'échantillon a particulièrement été endommagé lors de la préparation de la résine et du polissage pour les analyses par microscopie électronique à balayage (polissage essentiellement). Un morceau assez important de la monocellule a été arraché; ceci laisse supposer de fortes contraintes sur les couches de l'échantillon qui ont entraîné le décollement de la couche cathodique (*cf. Fig. 23*).

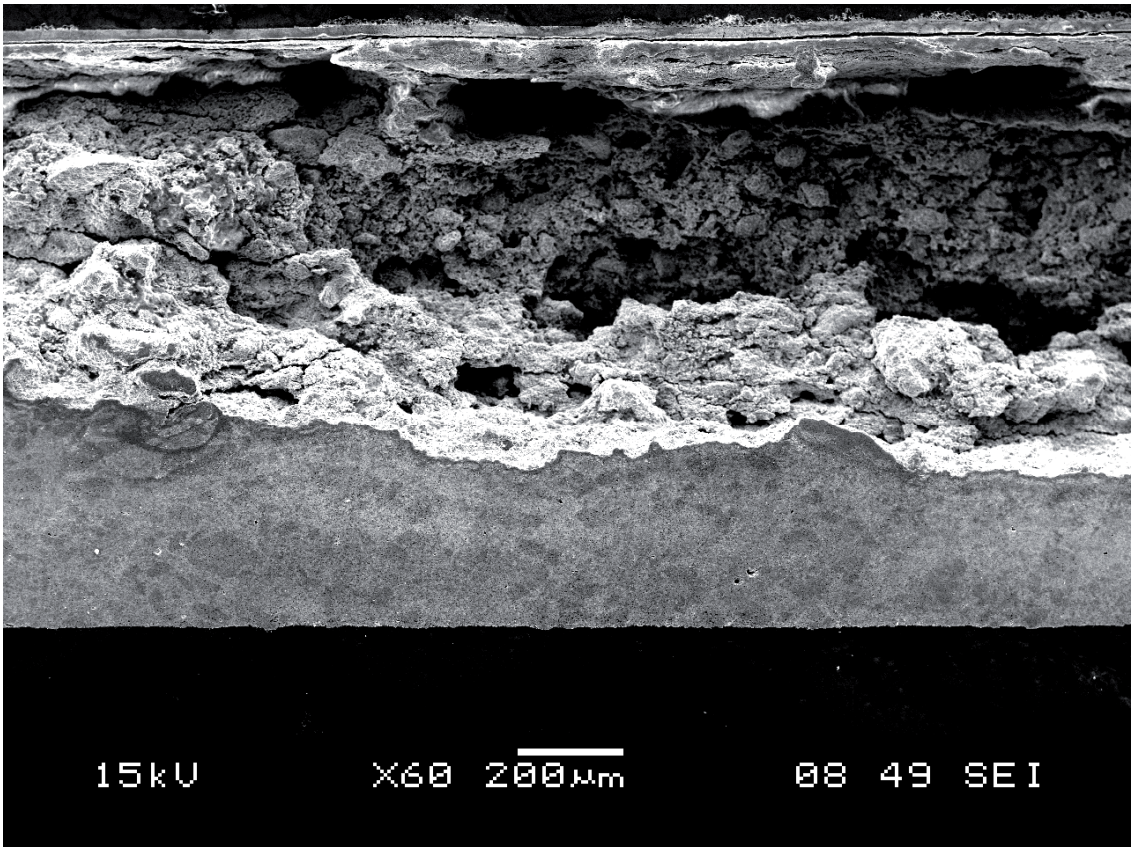


Figure 23 : Micrographie de la cellule C5

v. Cathode

La cathode assure le transport des espèces ioniques (oxygène ou proton selon les matériaux) entre la phase gazeuse (dioxygène) et l'électrolyte. Un pourcentage de porosité proche du tiers du volume de la cathode est requis pour obtenir une bonne distribution du gaz et faciliter les transferts de masse et de charges.

Le dépôt de cathode $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ de l'échantillon C2 est de mauvaise qualité : la couche est parsemée de trous relativement importants, la cathode n'est donc pas présente sur toute la surface de l'électrolyte (*cf. Fig. 17 et 24*). Toutefois, le matériau semble adhérer convenablement. Une température de recuit de la couche plus basse devrait permettre de réaliser des dépôts moins irréguliers. En revanche, les couches de cathode des trois autres échantillons recouvrent toute la surface de l'électrolyte, les dépôts du matériau $Pr_2NiO_{4+\delta}$ étant assez semblables pour les monocellules C3, C5 et C6.

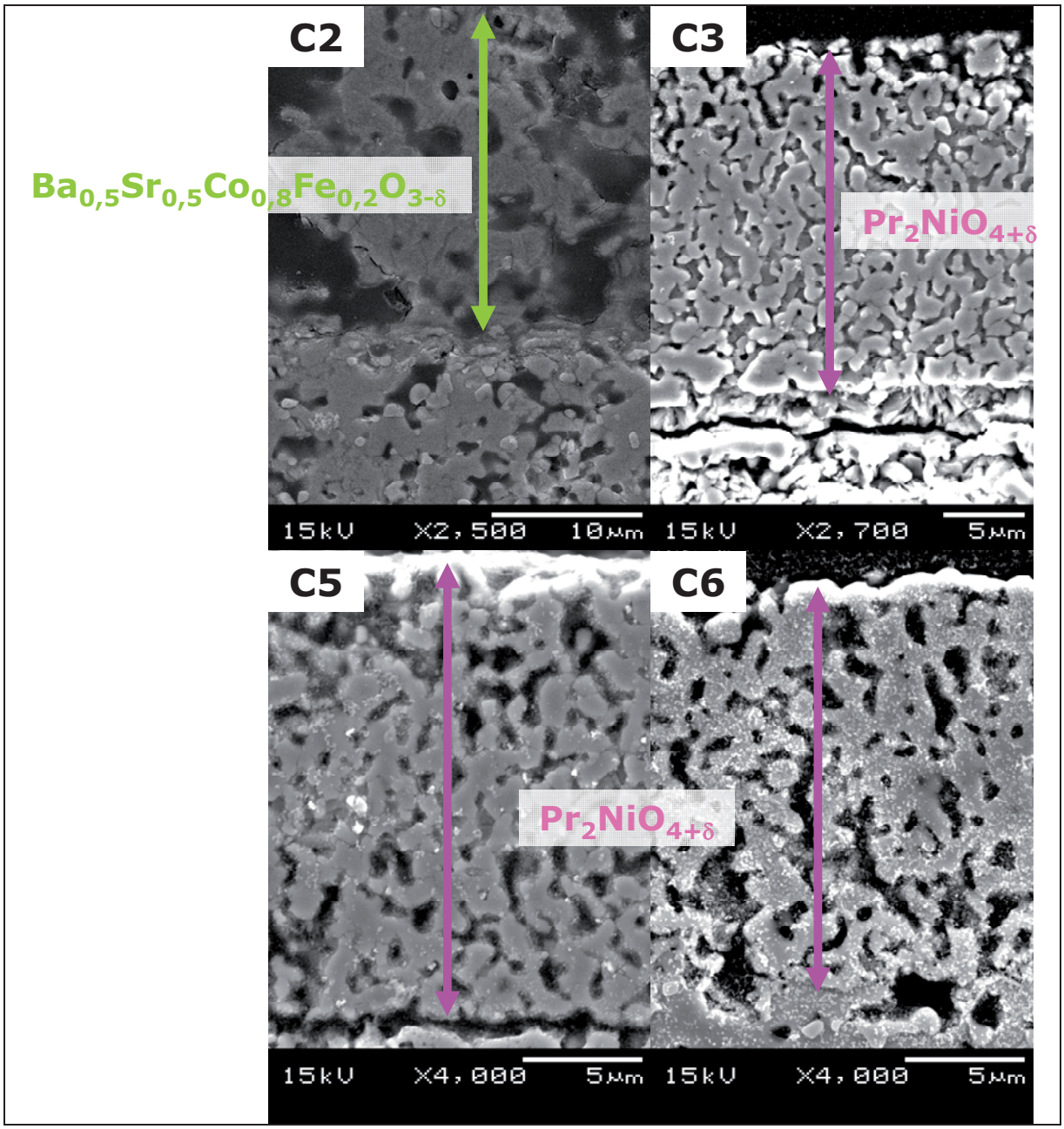


Fig. 24 : Micrographie des cathodes des monocellules

Une estimation par analyse d'image de la porosité a été faite à partir des micrographies des matériaux de cathode de la *figure 24* (*cf. Tableau 8*). Le pourcentage de porosité de la cathode $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ est plus faible que les valeurs mesurées sur les cathodes $Pr_2NiO_{4+\delta}$. Cette faible valeur est liée à un début de densification de la couche de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Les pourcentages de porosité obtenus sur les autres cathodes sont acceptables (≈ 30%).

Dans le cas de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, une épaisseur de couche de 38 µm a été mesurée (*Tableau 8*). Avec $Pr_2NiO_{4+\delta}$, ces valeurs sont comprises entre 16 et 21 µm. De ce fait, les valeurs des épaisseurs des couches cathodiques sont en bon accord avec l'objectif fixé autour de 30 µm (*cf. Chapitre IV*).

Monocellule	**C2**	**C3**	**C5**	**C6**
Porosité de la cathode (%)	20	25	32	32
Epaisseur de la cathode (µm)	38	21	20	16

Tableau 3 : Estimation de la porosité des couches cathodiques par analyse d'image et de leur épaisseur.

Conclusion

L'ensemble de ces travaux représente d'une part les premiers tests de pile PCFC réalisés à l'ICMCB, mais aussi les premières mesures électrochimiques d'une monocellule Ni-$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ / $Pr_2NiO_{4+\delta}$.

Ces travaux, menés au sein du projet ANR TECTONIC en collaboration avec le laboratoire AIME de Montpellier, ont conduit à des résultats encourageants avec une puissance maximale mesurée de 130 mW/cm² à 650°C (soit 250 mA/cm² sous 0,6 V).

Deux types d'étude de vieillissement ont été réalisées : la première à courant nul afin de s'assurer de la stabilité de la tension en circuit ouvert en fonction du temps. Une valeur relativement constante de l'OCV autour de 1,1V a notamment été observée sur plus de 800 heures. Le second type d'étude concerne le vieillissement des monocellules sous courant. Ce travail a été réalisé sur plusieurs centaines d'heures. Pour une densité de courant de 40 mA/cm², une tension de cellule quasi-constante a été enregistrée. Cependant, pour un courant plus élevé, une chute rapide de la tension de la cellule a été observée.

Enfin, les micrographies ont révélé des problèmes de microstructure au niveau des électrodes et des interfaces. La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, l'augmentation de la porosité du cermet anodique et une optimisation de la mise en forme de la cathode pourront assurément conduire à un gain de puissance.

Références bibliographiques

[1] A. Essoumhi, G. Taillades, M. Taillades-Jacquin, D.J. Jones, J. Rozière, SSI (2008) In Press

[2] R.R. Peng, Y. Wu, L.Z. Yang, Z.Q. Mao, SSI 177 (2006) 389-393

[3] Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, J. Ahn, Journal of Pwer Sources 180 (2008) 15-22

[4] M. Jacquin, Y. Jing, A. Essoumhi, G. Taillades, D.J. Jones, J. Rozière, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 10 (2007) 243-248

[5] Y. Feng, J. Luo, K.T. Chuang, Fuel 86 (2007) 123-128

Conclusion

L'objectif de ces travaux de thèse a été de sélectionner un ou deux oxydes pour une utilisation comme matériau de cathode pour pile à combustible PCFC. Le choix de ce (ou ces) composé(s) s'est appuyé sur des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques en vue d'aboutir à la réalisation d'une mono-cellule complète de type PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell).

Après une sélection préliminaire, basée sur des considérations cristallo- et physico-chimiques (stabilité thermique et redox, conductivité électronique, possibilité d'hydratation, …), diverses compositions ont été préparées : des perovskites formulées $AMO_{3-\delta}$ (A = Sr, Ba, La ; M = Mn, Fe, Co, Ni) et des composés de la famille de Ruddlesden-Popper formulés $A_2MO_{4+\delta}$ (A = Sr, La, Pr, Nd ; M = Ni). Après la préparation et la détermination des paramètres structuraux, la première étape a consisté à mesurer le taux d'hydratation des matériaux de cathode par thermogravimétrie. Le but de cette étude a été de déterminer si chacun des matériaux pouvait potentiellement être conducteur protonique. Les résultats obtenus sont délicats à interpréter car les variations de masse mises en jeu sont faibles. De manière générale, les composés de type $Ln_2NiO_{4+\delta}$ insèrent plus d'eau que les perovskites. Par ailleurs, aucune hydrolyse n'est observée sous air humidifié entre 25 et 700°C.

Les études électrochimiques ont nécessité l'utilisation de céramiques denses d'électrolyte, et donc la mise au point d'un protocole de mise en forme et de frittage de l'oxyde $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. La compatibilité chimique entre les matériaux de cathode et d'électrolyte a alors été examinée. La plupart des phases envisagées dans ce travail ne présentent pas de réactivité significative vis-à-vis de l'électrolyte, à l'exception de $LaNiO_{3-\delta}$: ce composé a donc exclu de la suite de cette étude.

La conductivité électrique totale des matériaux de cathode a été mesurée par la méthode des quatre points alignés sur des céramiques denses. Les mesures ont d'abord été réalisées sous air sec, puis sous air humide. Le changement d'atmosphère n'a pas d'influence significative sur la conductivité électrique des matériaux, par ailleurs en bon accord avec les données de la littérature sous air sec. Certaines compositions ont cependant une conductivité

électrique un peu faible à 600°C ($\sigma_{e^-} \approx 40$ S.cm^{-1}) comparées aux valeurs fixées par le cahier des charges ($\sigma_{e^-} \approx 100$ S.cm^{-1}). Néanmoins, ces matériaux n'ont pas été écartés de l'étude.

Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées sur des cellules symétriques matériau de cathode / électrolyte sous air humidifié dans une gamme de température allant de 300 à 700°C. Les dépôts de matériau de cathode ont été mis en forme par sérigraphie, la composition et la préparation des encres étant identique d'un matériau à l'autre. Les mesures ont été réalisées sous air humidifié, d'une part, dans des conditions proches du courant nul et, d'autre part, sous polarisation continue. Dans le premier cas, la résistance spécifique (ASR cathodique) a été mesurée par spectroscopie d'impédance complexe ; dans le second cas, la densité de courant a été mesurée en fonction de la surtension cathodique.

A 600°C sous air humidifié, les plus faibles ASR ont été obtenues pour les compositions $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$ (ASR ≈ 1,5 Ω.cm²) ainsi que pour $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ (ASR ≈ 6,5 Ω.cm²) : les autres compositions ont été écartées de l'étude. Néanmoins, les valeurs obtenues restent élevées par rapport aux objectifs initiaux (cahier des charges : ASR ≤ ≈ 0,5 Ω.cm²).

La microstructure des demi-cellules a été observée par microscopie électronique à balayage : de manière générale, les électrodes ont une porosité satisfaisante (de l'ordre de 30%) et l'épaisseur des dépôts de cathode est comprise entre 15 et 35 µm. Cependant, dans le cas de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, la couche d'électrode est partiellement densifiée et peu couvrante sur l'électrolyte. Dans le cas de $Pr_2NiO_{4+\delta}$, une couche de réactivité chimique est apparue à l'interface $Pr_2NiO_{4+\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. Les micrographies des échantillons ont ainsi laissé entrevoir des améliorations possibles de la microstructure. Il convient de rappeler que le protocole de mise en forme était commun à tous les matériaux et nécessiterait une adaptation à chacune des compositions sélectionnées ($La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$).

Les trois compositions retenues ($La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$) ont été utilisées pour réaliser les mesures électrochimiques sous polarisation. Un montage spécifique en trois électrodes a permis de mesurer les surtensions cathodiques en fonction de la densité de courant. Pour une surtension cathodique de -100 mV/Pt/air humidifié à 600°C, des densités de courant de l'ordre de 20 mA/cm² ont été enregistrées pour les compositions $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$, 10 mA/cm² dans le cas de

$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$. Ces valeurs de densités de courant sont sensiblement élevées par rapport aux expériences issues de la littérature.

Des micrographies des échantillons ont révélé une microstructure faiblement altérée par le passage du courant en ce qui concerne les matériaux $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$. En revanche, le courant semble avoir particulièrement détérioré le dépôt de cathode de la demi-cellule $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$: cette composition a alors été écartée de la suite de ce travail.

Mises en œuvre avant la sélection des trois compositions $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$, des expériences de vieillissement sous courant ont été réalisées sur le matériau $Nd_2NiO_{4+\delta}$. Un vieillissement de 2000 heures sous polarisation montre que les valeurs des résistances diminuent en fonction du temps. Les résultats obtenus sont donc très encourageants comparés à l'objectif visé (dégradation inférieure à 1% sur 1000 heures).

Sur les différentes compositions envisagées initialement, seuls deux matériaux de cathode ont été sélectionnés pour l'étude finale en mono-cellule PCFC. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire des Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME, Montpellier) qui a élaboré des demi-cellules anode / électrolyte (Ni-$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$). Le matériau de cathode a ensuite été déposé à l'ICMCB et les mesures électrochimiques ont été réalisées dans la plateforme de tests AQUIPAC (AQUitaine Pile A Combustible). Un double objectif a été atteint : l'élaboration d'une mono-cellule complète et la validation des bancs de test de pile à combustible de l'ICMCB.

Ces travaux innovants ont conduit à la réalisation d'un nouveau type de mono-cellule PCFC ayant pour matériau de cathode la composition $Pr_2NiO_{4+\delta}$, et présentant de bonnes performances (densité de puissance de 100 mW/cm² à 600°C). Ces performances, bien qu'encore modestes comparées à celles annoncées par un autre auteur ($P \approx 400$ mW/cm² à 600°C **[1]**), sont cependant encourageantes. En ce qui concerne l'élaboration des cellules, l'étude par microscopie électronique à balayage réalisée après les mesures électrochimiques a permis de révéler divers problèmes de microstructure. La porosité de l'anode semble trop faible (20 % ; objectif ≈ 40 %) et l'épaisseur de la couche d'électrolyte trop importante (100 µm ; objectif ≈ 20-50 µm). Une amélioration de ces paramètres pourra indubitablement accroître sensiblement les performances électriques.

Par ailleurs, les micrographies de l'interface cathode / électrolyte ont mis en évidence la formation d'une nouvelle phase issue d'une réactivité chimique à haute température (1200°C) lors du frittage de la cathode entre les matériaux $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. L'identification et l'étude des propriétés électrochimiques de cette phase seront nécessaires pour analyser l'influence de cette couche interfaciale sur les mesures électrochimiques. Il est donc possible d'envisager l'utilisation d'électrodes architecturées mettant en œuvre une couche interfaciale entre la cathode et l'électrolyte. L'élaboration d'une électrode architecturée favoriserait « l'accrochage » de la cathode et donc les cinétiques de transferts de charge à l'interface. Cette couche pourrait être constituée d'un gradient de composition (électrolyte / électrode) ou tout simplement d'un matériau conducteur protonique : le but est d'augmenter les zones de contact entre l'électrolyte et le matériau de cathode. De même, il est tout à fait possible d'envisager l'ajout d'une couche conductrice électronique sur la cathode afin de favoriser le collectage du courant.

Enfin, des études plus fondamentales (Infrarouge, spectroscopie Raman, RMN du proton) du composé $Pr_2NiO_{4+\delta}$ permettraient de conclure sur une éventuelle conduction protonique de ce matériau. Une collaboration a ainsi été initiée avec le laboratoire Pierre Süe (CEA-Saclay) sur l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans des matériaux de cathode.

Références bibliographiques

[1] Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, J. Ahn, Journal of Power Sources 180 (2008) 15-22

Annexe 1 : Exemples de sociétés ayant développé un programme de recherche sur l'hydrogène et/ou les piles à combustible

Etats-Unis	
Energy Research Corporation	http://www.ercc.com
Fuel Cells	http://www.fuelcells.com
Siemens / Westinghouse	http://www.fuelcellmarkets.com/fuel_cell_markets/member_view.aspx?articleid=802&subsite=1&language=1
International Fuel Cell (IFC)	http://www.internationalfuelcells.com
Ford	http://www.ford.com/innovation/environmentally-friendly/hydrogen
Ballard Power System	http://www.ballard.com
Chrysler	http://www.greencar.com/features/chrysler-ecovoyager
Delphi Energy	http://delphi.com/manufacturers/cv/fuelcells
Japon	
Fuji Electric Corporate Research and Development	http://www.fujielectric.com/company/tech/contents5.html
Toshiba Corporation	http://www3.toshiba.co.jp/power/english/thermal/products/generators/hydrogen.htm
Mitsubishi Electric Corporation	http://www.hydrogencarsnow.com/mitsubishi-nessie-h2-suv.htm
Honda	http://world.honda.com/FuelCell
Nissan	http://www.nissan-global.com/EN/TECHNOLOGY/INTRODUCTION/XTRAILFCV/index.html
Europe	
EDF - EIfER	http://www.eifer.uni-karlsruhe.de/901.php
Gaz de France (GDF)	http://www.gazdefrance.com/upload/documents/archives/PilesaCombustible.pdf
CEA (CENG)	http://www.cea-technologies.com/article.php?id=508&lang=fr
Renault	http://www.pile-a-combustible.com/renaultautoprototype.html
PSA (Peugeot-Citroën)	http://www.psa-peugeot-citroen.com/document/publication/Brochure_PAC_fr1136806621.pdf
Air Liquide / Axane	http://www.axane.fr/
Volvo	http://www.powercell.se/volvo.pdf
Volkswagen	http://www.worldcarfans.com/2061102.011/volkswagen-high-temperature-fuel-cell

Annexe 2 : Illustration de différentes utilisations du couple hydrogène / pile à combustible

Applications	Société	Description / Fonctionnement	
Transport	Boeing	Planeur PEM + H_2	
Transport particulier	PSA	Concept Car 207 CC Epure GENEPAC 20 kW Autonomie 350 km	
	Honda	FCX Clarity Hybride PAC + électricité	
	Mercedes	Mercedes : F-Cell	
	Manhattan Scientifics	PEM + réservoir de 2 litres H_2 Autonomie de 80km	
Transport collectif	Toyota	Bus PAC	
	Daimler Chrysler	Bus Fuell Cell Citaro PAC Ballard Xcellsis HY-205 autonomie 200 km	
Station mobile	Axane	Roller PAC PEM 2000W	
Portable	Samsung	Téléphone PAC + Générateur de H_2	
	Motorola / Angstrom	Téléphone SLVR L7 PAC + station H_2	

Annexe 3 : Liste (non-exhaustive) de travaux issus de la littérature sur des monocellules PCFC

Réf. année	Anode Mise en forme épaisseur gaz	Electrolyte Mise en forme Epaisseur	Cathode Mise en forme épaisseur gaz	OCV (V)	Densité de courant à 0,6 V (mA/cm²) à 600°C	Performance maximale T = 600°C sinon précisée	
						Densité de puissance (mW/cm²)	Densité de courant (mA/cm²)
[1] 1988	Pt H_2	Yb :$SrCeO_3$ 500 µm	Pt	-	-	35 à 800°C	-
[2] 1990	Pt (Ni) H_2	Nd : $BaCeO_3$ 500 µm	Pt	-	-	150 à 1000°C	-
[3] 1991	Pt H_2	Gd :$BaCeO_3$ 400 µm	Ag	-	-	80 à 800°C	-
[4] 1992	Pt H_2	Gd :$BaCeO_3$ 500 µm	Pt	-	-	230 à 800°C	-
[5] 1993	Pt H_2	Sm :$BaCeO_3$ 500 µm	Pt	-	-	220 à 1000°C	-
[6] 1993	Ni	BCS 5,10,15	$La_{0,6}Ba_{0,4}CoO_3$	-	900 à 1000°C	-	-
[7] 1995	Pt / Au (6,6%CH_4 + 3,3%O_2) / Ar	$BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-\delta}$	Pt / Au (6,6%CH_4 + 3,3%O_2) / Ar	0,7 à 950°C	5 à 950°C	-	-
[8] 1996	Pt H_2	$Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_9$ 1000 µm	Pt	-	-	50	-
[9] 1999	Ni-α-Al_2O_3	$LiNaSO_4 – Al_2O_3$	Co_2O_3	1,2 à 730°C	180 à 730°C	-	-
[10] 2000	Ni – Al_2O_3 Co-pressage H_2	$LiNaSO_4 – Al_2O_3$ Co-pressage 1,2 mm	$LiNiO_2$ Co-pressage O_2	1,2	25	-	-
[11] 2002	Pt - FeO H_2	Y :$BaCeO_3$ 500 µm	BaPrCoO3	-	-	134	-
[12] 2002	Ni Peinture H_2	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ Support 0,9 – 1,2 mm	Ag Peinture air	1,2	30	-	-

Réf. année	Anode Mise en forme épaisseur gaz	Electrolyte Mise en forme Epaisseur	Cathode Mise en forme épaisseur gaz	OCV (V)	Densité de courant à 0,6 V (mA/cm²) à 600°C	Performance maximale T = 600°C sinon précisée	
						Densité de puissance (mW/cm²)	Densité de courant (mA/cm²)
[13] 2002	Pt Peinture 10 % H_2 / N_2	$BaCe_{0,95}Y_{0,05}O_{2,975}$ Support 1,5 mm	Pt Peinture Air	1	7	8,2	16
[14] 2003	Pt H_2	Y :$BaZrCeO_3$ 500 µm	Pt	-	-	30 à 800°C	-
[15] 2003	Ni Horizontal magnetron sputtering system 1 µm H_2	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ support pressage	Pt Peinture air	1,1	25	-	-
[16] 2003	100 nm Ni + 1 µm Pt H_2	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ pressage 1,5 mm	100 nm Ni + 1 µm Pt air	1,1	10	-	-
[17] 2003	Pt Peinture 100 nm 10% H_2 /Ar	$SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_3$ Pressage 1 mm	Pt Peinture 100 nm Air sec	1,1	4	2	4
[18] 2004	Pr- Y :$BaCeO_3$ H_2 / H_2O	$BaCe_{0,76}Y_{0,2}Pr_{0,04}O_{3-\delta}$ 120 µm	$BaPr_{0,85}Y_{0,15}O_3$ air	-	-	100 à 750°C	-
[19] 2004	Pd 25 µm TiH_2	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ support 1 mm	Ag air	1,1 à 640°C	30 à 640°C	-	-

Réf. année	Anode Mise en forme épaisseur gaz	Electrolyte Mise en forme Epaisseur	Cathode Mise en forme épaisseur gaz	OCV (V)	Densité de courant à 0,6 V (mA/cm²) à 600°C	Performance maximale T = 600°C sinon précisée	
						Densité de puissance (mW/cm²)	Densité de courant (mA/cm²)
[20] 2004	NiO / $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ – SDC Hot-pressing 0,5 – 1 mm H_2	$BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ – SDC Hot-pressing 0,3 – 0,5 mm	Ag Peinture 0,1 mm Air	0,9	300	250	575
[21] 2004	Pt 4% H_2 / N_2	$BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-\delta}$ support 1 mm	$La_{0,6}Ca_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ Peinture air	0,7	5	5,8	17
[22] 2005	Pt H_2	$BaCe_{0,8}Gd_{0,19}Pr_{0,01}O_{3-\delta}$ Support 1,3 mm	Pt air	-	-	40 à 700°C	-
[23] 2005	Mo-Ni-S + Ag H_2S	60 :40 :10 wt % Li_2SO_4 – Al_2O_3 – eau déionisée 0,8 mm	NiO Sérigraphie air	1,4	55	33	70
[24] 2005	Pd Support 40 µm H_2 humidifié	$BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ Pulse Laser Deposition 0,7 µm	Perovskite Sérigraphie 30 µm air humidifié	1	2250	-	-
[25, 26] 2006	Pas d'anode H_2	$BaCe_{0,8}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ support 500 µm	Pt Peinture	1,08 à 750°C	100 à 750°C	50 à 750°C	90 à 750°C
[27] 2006	Ni-$BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$ Dry pressing H_2 / 3% H_2O	$BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$ Dry pressing 50-75 µm	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ – $BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}$ Peinture 35 µm air	1	250	140	300

Réf. année	Anode Mise en forme épaisseur gaz	Electrolyte Mise en forme Epaisseur	Cathode Mise en forme épaisseur gaz	OCV (V)	Densité de courant à 0,6 V (mA/cm²) à 600°C	Performance maximale T = 600°C sinon précisée	
						Densité de puissance (mW/cm²)	Densité de courant (mA/cm²)
[28] 2006	Ni H_2	Y : $BaZrCeO_3$ 15 µm	$BaCePrYO_3$	-	-	270 à 700°C	-
[29] 2006	Composite à base de sulfide de métal Sérigraphie 30 – 40 µm H_2S	$Li_2SO_4 – Al_2O_3$ support pressage	Composite à base de NiO Sérigraphie 30 – 40 µm air	1	40	30	50
[30] 2006	Ni (65 wt %) / electrolyte Dry pressing H_2	$BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{2,9}$ Dry pressing 50 µm	$La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ / electrolyte (40-60 puis 60-40) Sérigraphie O_2 / 3% H_2O	1 à 700°C	600 à 700°C	375 à 700°C	700 à 700°C
[31] 2007	Ni-électrolyte Support Pressage 0,65 mm H_2	$BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-\delta}$ Spray 20 µm	$La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3 – BaCeNdO_3$ printing	0,95 à 700°C	500 à 700°C	335 à 700°C	700 à 700°C
[32] 2007	Pt C_2H_6	Y :$BaCeO_3$ 800 µm	Pt	-	-	120 à 700°C	-
[33] 2007	Pt sérigraphie C_3H_8	$BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3-d}$ 1 mm	Pt sérigraphie O_2	1	25	20	45

Réf. année	Anode Mise en forme épaisseur gaz	Electrolyte Mise en forme Epaisseur	Cathode Mise en forme épaisseur gaz	OCV (V)	Densité de courant à 0,6 V (mA/cm²) à 600°C	Performance maximale T = 600°C sinon précisée	
						Densité de puissance (mW/cm²)	Densité de courant (mA/cm²)
[34] 2007	NiO / electrolyte (50 – 50 vol%) Co-pressage H_2	$(Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9})$ / (Li_2CO_3 / Na_2CO_3 53 - 47 mol %) 25 – 75 wt% Co-pressage 0,3 mm	NiO lithié / electrolyte (50 – 50 vol%) Co-pressage air	1	1600	1100	2200
[35] 2007	Pt H_2/H_2O	$BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ 0,5 mm support	Ag air	-	18 à 500°C	-	-
[36] 2007	Pt sputtered H_2	$BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ 2,3 mm	$La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$ 0,2 mm support air	1 à 700°C	30 à 700°C	-	-
[37] 2008	Pt méthane	$BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$ pressage 0,5 mm	Pt O_2	1,05 à 650°C	175 à 650°C	120 à 650°C	240 à 650°C
[38] 2008	$Ba(Zr_{0,1}Ce_{0,7})Y_{0,2}O_{3-\delta}$ / Ni_2O_3 (65 wt %) Support Dry pressing H_2	$Ba(Zr_{0,1}Ce_{0,7})Y_{0,2}O_{3-\delta}$ dry pressing	$La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ air	1 à 650°C	280 à 650°C	175 à 650°C	350 à 650°C
[39] 2008	NiO 60 wt % / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ Support drypressing 600 µm H_2 / 3% H_2O	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ Dry pressing 50 µm	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ Spray-deposited 20 µm air	1	650	400	775

Réf. année	Anode Mise en forme épaisseur gaz	Electrolyte Mise en forme Epaisseur	Cathode Mise en forme épaisseur gaz	OCV (V)	Densité de courant à 0,6 V (mA/cm²) à 600°C	Performance maximale T = 600°C sinon précisée	
						Densité de puissance (mW/cm²)	Densité de courant (mA/cm²)
[40] 2008	NiO / électrolyte (50 – 50 vol %) Copressage 0,5 mm H_2	30 wt % $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ / ($2Li_2CO_3$: $1Na_2CO_3$) Copressage 0,3 mm	NiO lithié / electrolyte (50 – 50 vol%) Copressage 0,3 mm air	0,95	1600	1100	2200
[41] 2008	NiO 60 wt % / $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ support H_2	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ Pulse Laser Deposition 7 µm	$Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO3$ Peinture O_2	1,1	300	200	350
[42] 2008	NiO – électrolyte (60 – 40 wt %) support H_2 / 3% H_2O	$BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,16}Zn_{0,04}O_{3-\delta}$ 30 – 40 µm Co-pressage	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Zn_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ 10 µm Peinture Air	1,1	200	125	300
[43] 2008	NiO – électrolyte (60 - 40 wt %) Support Gel-casting H_2 / 3% H_2O	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ Pressurized Spray 10 µm	$GdBaCo_2O_{4+\delta}$ Peinture air	1	230	150	300

[1] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ogaki, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 529-533
[2] H. Iwahara, H. Uchida, K. Morimoto, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 462-465
[3] N. Bonanos, B. Ellis, M.N. Mahmood, SSI 44 (1991) 305-311
[4] N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niikura, T. Gamo, SSI 53-56 (1992) 998-1003
[5] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, H. Ushida, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1687-1691
[6] H. Iwahara, Y. Yajima, T. Hibino, H. Ushida, J. Electrochemical Soc. 140 6 (1993) 1687-1691
[7] T. Hibino, K. Ushiki, T. Sato, Y. Kuwahara, SSI 81 1-2 (1995) 1-3
[8] Y. Du, A.S. Nowick, SSI 91 (1996) 85-91
[9] B. Zhu, I. Albinsson, B.E. Mellander, G. Meng, SSI 125 (1999) 439-446
[10] S.W. Tao, Q.Y. Wu, D.K. Peng, G.Y. Meng, Journal of Applied Electrochemistry 30 (2000) 153-157
[11] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Sano, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1503-A1508
[12] S. Yamaguchi, H. Yugami, S. Ikeda, Journal of Alloys and Compounds 330-332 (2002) 911-915
[13] D. Browning, M. Weston, J.B. Lakeman, P. Jones, M. Cherry, J.T.S. Irvine, D.J.D. Corcoran, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 5 (2002) 25-30
[14] K.D. Kreuer, Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 333-359
[15] W.G. Coors, Journal of Power Sources 118 (2003) 150-156
[16] W.G. Coors, D. Zhong, SSI 162-163 (2003) 283-290
[17] H. Taherparvar, J.A. Kilner, R.T. Baker, M. Sahibzada, SSI 162-163 (2003) 297-303
[18] D. Hirabayashi, A. Tomita, M.E. Brito, T. Hibino, U. Harada, M. Nagao, M. Sano, SSI 168 (2004) 23-29
[19] S. Yamaguchi, S. Yamamoto, T. Shishido, M. Omori, A. Okudo, Journal of Power Sources 129 (2004) 4-6
[20] B. Zhu, X. Liu, T. Schober, Electrochemistry Communications 6 (2004) 378-383
[21] N. Maffei, L. Pelletier, A. McFarlan, Journal of Power Sources 136 (2004) 24-29
[22] L. Pelletier, A. McFarlan, N. Maffei, J. Power Sources 145 (2005) 262-265
[23] G.L. Wei, J. Melnik, J.L. Luo, A.R. Sanger, K.T. Chuang, Journal of the Electroanalytical Chemistry 575 (2005) 183-193
[24] N. Ito, M. Lijima, K. Kimura, S. Iguchi, Journal of Power Sources 152 (2005) 200-203
[25] A. Tomita, T. Hibino, M. Sano, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A333-A336
[26] A. Tomita, K. Tsunekawa, T. Hibino, S. Teranishi, Y. Tachi, M. Sano, SSI 177 (2006) 2951-2956
[27] R.R. Peng, Y. Wu, L.Z. Yang, Z.Q. Mao, SSI 177 (2006) 389-393
[28] C.C. Zou, S.W. Zha, M.L. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama, Adv. Mater. 18 (2006) 3318-3320
[29] L. Zhong, Q. Ming, W. Guolin, L. Jingli, K. Chuang, Chinese J. Chem. Eng. 14 1 (2006) 51-55
[30] Q. Ma, R. Peng, Y. Lin, J. Gao, G. Meng, Journal of Power Sources 161 (2006) 95-98
[31] K. Xie, Q.L. Lin, Y.Z. Jiang, J.F. Gao, X.Q. Liu, G.Y. Meng, J. Power Sources 170 (2007) 38-41
[32] S.Y. Wang, J.L. Luo, A.R. Sanger, K.T. Chuang, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 5069-5074
[33] Y. Feng, J. Luo, K.T. Chuang, Fuel 86 (2007) 123-128
[34] J. Huang, Z. Mao, Z. Liu, C. Wang, Electrochemistry Communications 9 (2007) 2601-2605
[35] Y. Akimune, K. Matsuo, H. Higashiyama, K. Honda, M. Yamanaka, M. Uchiyama, M. Hatano, SSI 178 (2007) 575-579

[36] M. Asamoto, H. Shirai, H. Yamaura, H. Yahiro, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 4229-4232
[37] Z. Shi, J.L. Luo, S. Wang, A.R. Sanger, K.T. Chang, Journal of Power Sources 176 (2008) 122-127
[38] K. Xie, R. Yan, D. Dong, S. Wang, X. Chen, T. Jiang, B. Lin, M. Wei, X. Liu, G. Meng, Journal of Power Sources 179 (2008) 576-583
[39] Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, J. Ahn, Journal of Power Sources 180 (2008) 15-22
[40] J. Huang, Z. Mao, Z. Liu, C. Wang, Journal of Power Sources 175 (2008) 238-243
[41] H. Matsumoto, I. Nomura, S. Okada, T. Ishihara, SSI 179 27-32 (2008) 1486-1489
[42] B. Lin, M. Hu, J. Ma, Y. Jiang,S. Tao, G. Meng, Journal of Power Sources 183 (2008) 479-484
[43] B. Lin, S. Zhang, L. Zhang, L. Bi, H. Ding, X. Liu, J. Gao, G. Meng, Journal of Power Sources 177 (2008) 330-333

Annexe 4 : Spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe consiste à mesurer la réponse d'un système électrochimique à une perturbation alternative de fréquence variable et de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire. Pour cela, une succession de signaux de tension sinusoïdale U(ω) de fréquences différentes est appliquée à l'échantillon. La réponse sinusoïdale en intensité I(ω) est enregistrée. Le rapport U(ω)/I(ω)=Z(ω) constitue l'impédance du matériau **[1]**.

$$Z(\omega)=\frac{U(\omega)}{I(\omega)}=\frac{U^0\exp(j\omega t)}{I^0\exp j(\omega t+\varphi)}=|Z|\exp(-j\varphi)$$

Avec U^0, I^0 les amplitudes en tension et intensité

ω la pulsation

t le temps

φ le déphasage (variable avec ω)

j le nombre complexe

Dans un espace cartésien orthonormé (o , $\vec{u}$, $\vec{v}$), l'impédance complexe s'écrit :

$$Z\left(\vec{\omega}\right)=Z'(\omega)\vec{u}+Z''(\omega)\vec{v}$$

Avec Z'(w) et Z''(w) respectivement partie réelle et imaginaire de l'impédance complexe, couramment notées Z' et Z''.

Dans le cas d'un matériau monocristallin, le comportement électrique peut être modélisé par un circuit constitué d'une résistance et d'une capacité associées en parallèle.

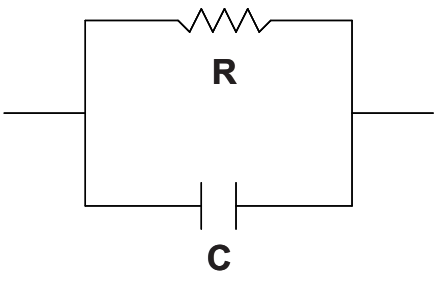


Figure 1 : Circuit modélisant le comportement électrique d'un matériau monocristallin

L'impédance d'un tel circuit peut s'exprimer comme suit : $\boldsymbol{Z = \frac{R}{1 + j\tau\omega} = \mathrm{Re}(Z) + j\,\mathrm{Im}(Z)}$

Les parties réelles et imaginaires peuvent se décomposer ainsi :

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{Re}(Z) &= \frac{R}{1+\tau^2\omega^2} \\ \mathrm{Im}(Z) &= \frac{-R\tau\omega}{1+\tau^2\omega^2} \end{aligned}\right\}$$ Avec τ = RC (constante de temps)

La représentation graphique utilisée par les électrochimistes consiste à rapporter – Im(Z)=f(Re(Z)), la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la partie réelle. Le diagramme obtenu est appelé diagramme de Nyquist. La variation de l'impédance complexe en fonction de la fréquence dans le plan de Nyquist correspond à l'équation d'un demi-cercle. L'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels correspond à la résistance totale du système (basses fréquences : ωτ << 1).

En effet : $\lim_{\omega \to \infty}\{\mathrm{Re}(Z)\} = 0$ $\qquad$ $\lim_{\omega \to 0}\{\mathrm{Re}(Z)\} = R$

La valeur de la capacité est déterminée à l'aide de la fréquence au maximum de la partie imaginaire. Cette fréquence est caractéristique du circuit considéré et est appellée fréquence de relaxation : $f_0 = \frac{1}{2\pi RC}$; et la pulsation de relaxation $\omega_0 = \frac{1}{RC}$.

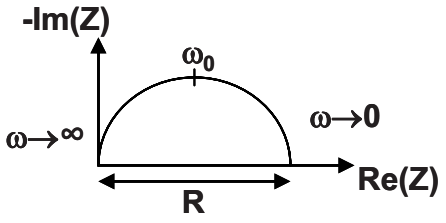
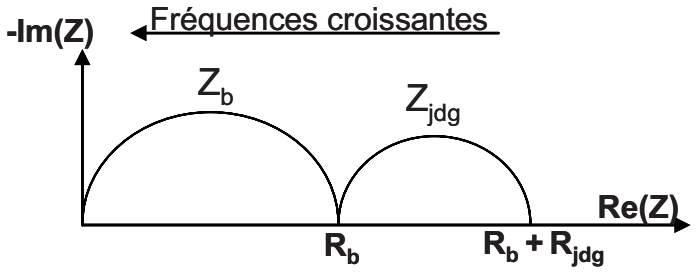


Figure 2 : Diagramme d'impédance théorique d'un matériau polycristallin

Dans le cas d'un matériau polycristallin, le diagramme d'impédance peut prendre diverses formes généralement complexes, dont l'analyse est souvent délicate. D'après la littérature **[2]**, le diagramme d'impédance complexe « idéal » d'un électrolyte solide peut être décrit comme une suite de demi-cercles, correspondant à des phénomènes de transport différents, que l'on peut observer dans la gamme de fréquences utilisée (10^6 – 10^{-2} Hz).



En partant des hautes fréquences, sont observées successivement :

- Le premier demi-cercle attribué aux phénomènes de conduction intragranulaire de la céramique
- Le deuxième demi-cercle traduisant l'impédance des joints de grains

Ces contributions peuvent être modélisées comme une série de circuits R//C ou R//CPE (Constant Phase Element).

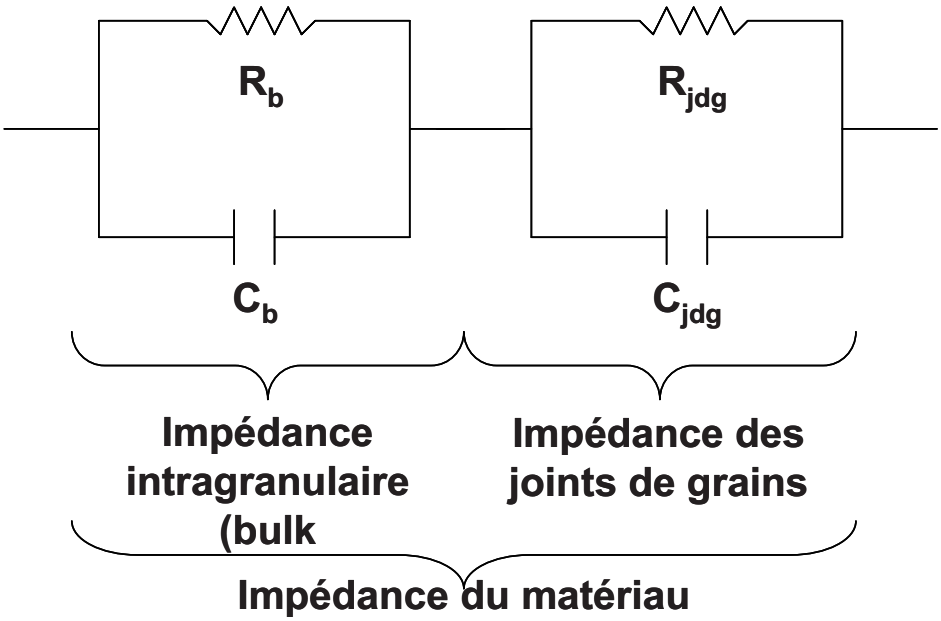


Figure 3 : Modélisation à l'aide de circuits R//C en série

Si les fréquences de relaxation de chacune des contributions sont suffisamment différentes (f_b / f_{jdg} > 50), les deux demi-cercles seront bien déconvolués. Dans le cas contraire, il peut y

avoir superposition des ces demi-cercles, rendant l'interprétation des diagrammes beaucoup plus délicates.

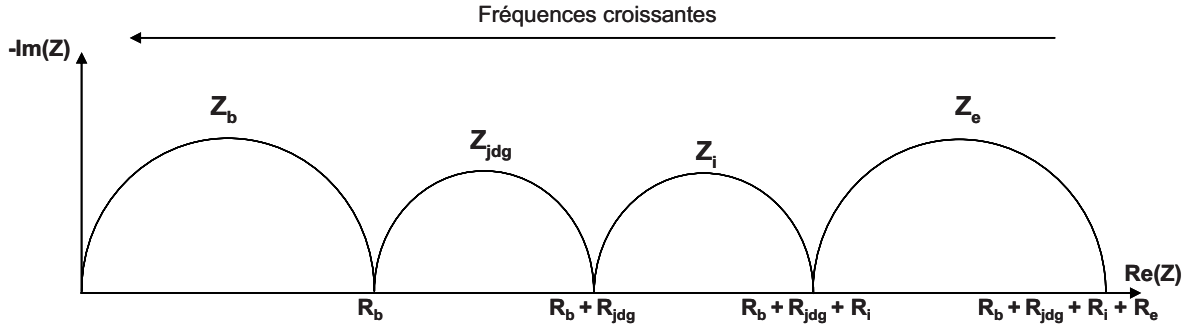
La conductivité σ du matériau d'électrolyte (ici $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$), pour une température donnée est déduite de la résistance R par la relation : $\sigma = \left[\frac{1}{R}\right] \times \left[\frac{e}{S}\right]$ où e et S représentent respectivement l'épaisseur et la surface du matériau et $R = R_b + R_{jdg}$.

La variation thermique de la conductivité suit une loi d'Arrhenius pour qui des températures élevées ($500 < T < 1000°C$) peut se mettre sous la forme simplifiée de la relation suivante :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right]$$

Avec σ_0 : terme préexponentiel et E_a : énergie d'activation de conduction. L'énergie d'activation peut être déduite en traçant la courbe $\log \sigma = f(1000/T)$.

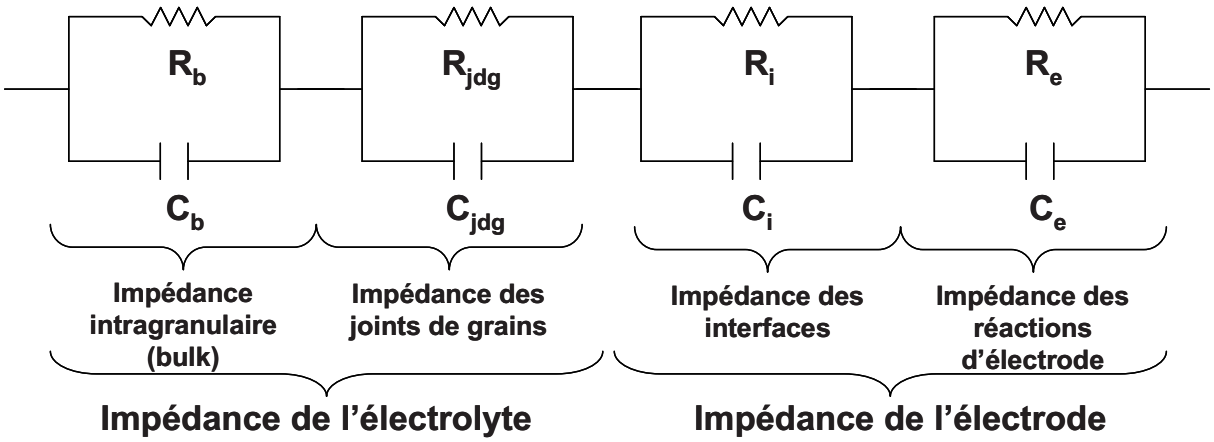
Dans le cas d'une demi-cellule symétrique (matériau d'électrode/électrolyte/matériau d'électrode), le diagramme d'impédance idéal peut être décrit comme une suite de demi-cercles plus ou moins décentrés, correspondant à des phénomènes électrochimiques différents.



En partant des hautes fréquences, on observe successivement :

- La contribution Z_b attribuée aux phénomènes intragranulaires
- La contribution Z_{jdg} : elle traduit l'impédance des joints de grains de l'électrolyte
- La contribution Z_i qui correspond à l'impédance de transfert des ions à l'interface électrode / électrolyte
- La contribution Ze liée aux cinétiques des réactions d'électrodes

Ces contributions peuvent être modélisées en première approximation comme une association série de cellules R//C.



Dans ce travail, les diagrammes d'impédance ont été analysés par le logiciel Zview2 (Scribner Associates®). Ce programme permet d'identifier les différentes contributions d'un spectre d'impédance à l'aide de circuits électriques équivalents et d'en déduire les valeurs numériques de différents éléments par comparaison des données calculées et expérimentales à l'aide de la méthode des moindres carrés. Lorsque le circuit correspond à un demi-cercle décentré, on utilise l'impédance d'un circuit R//CPE pour décrire l'évolution de son impédance. L'élément CPE peut être décrit mathématiquement par la relation suivante : $\boldsymbol{CPE = \frac{1}{Q(j\omega)^n}}$. Le paramètre n est lié au décentrage α de l'arc de cercle : $\boldsymbol{\alpha = (1-n)\times\frac{\pi}{2}}$. Le paramètre Q est un élément imaginaire pur qui représente une capacité si n est proche de 1, une inductance si n est négatif. Par conséquent, les paramètres que nous prendrons en compte sont la résistance R, la capacité C équivalente et la fréquence de relaxation f^0. Les deux derniers sont calculés en fonction de Q et n à l'aide des relations suivantes : $\boldsymbol{f^0 = \frac{1}{2\pi(R.Q)^{\frac{1}{n}}}}$ et $C_{éq} = R^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} \times Q^{\left(\frac{1}{n}\right)}$ **[3]**.

Références bibliographiques

[1] B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 2, Ed. Masson, ISBN : 2-225-84255-8, 1993
[2] S.P. Jiang, J.G. Love, S.P.S. Badwal, Key Engineering Materials 125-126 (1997) 81
[3] http://www.consultrsr.com/resources/eis/cpe1.htm