



Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules

Cécile Lalanne

► To cite this version:

Cécile Lalanne. Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. ⟨NNT : 2005BOR13046⟩. ⟨tel-00092666⟩

HAL Id: tel-00092666

<https://theses.hal.science/tel-00092666v1>

Submitted on 11 Sep 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

N° d'ordre : 3046

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par : Cécile LALANNE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules

Soutenue le : 24 octobre 2005

Après avis de :

M. J. FOULETIER, Professeur

Rapporteur

M. J. VAN HERLE, Professeur

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. C. DELMAS, Directeur de Recherches

Président

M. P. STEVENS, Ingénieur EDF

Examineur

M. J. M. BASSAT, Directeur de Recherches

Directeur de thèse

M. F. MAUVY, Maître de Conférences

Co-directeur de thèse

Membres invités :

M. L. ANTOINE, Ingénieur ADEME

M. J. C. GRENIER, Directeur de Recherches

"Je pense qu'un jour, l'hydrogène et l'oxygène seront les sources inépuisables fournissant chaleur et lumière".

Jules Verne dans *l'Île Mystérieuse*, 1874.

Remerciements :

Je tiens à remercier en tout premier lieu EDF et l'ADEME pour leur investissement dans des projets de recherches innovants tels que celui des piles à combustible.

Ces trois années de recherche ont été effectuées à l'Institut de la Matière Condensée de Bordeaux dirigé successivement par Messieurs Jean Etourneau, Professeur à l'Université Bordeaux 1, et Claude Delmas, Directeur de Recherches. Je leur exprime ma gratitude ; je remercie 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 vivement Monsieur Jacques Fouletier, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, chercheur au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces de Grenoble, et Monsieur Jan Van Herle, premier assistant du Laboratoire d'ENergétique Industrielle de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse.

Ce travail a été soutenu de manière permanente par Monsieur Philippe Stevens, docteur-ingénieur EDF, je tiens ici à louer son investissement durant ces trois années. Je soulignerais également l'implication et le vif intérêt des ingénieurs Ademe, Madame Nathalie Thybaud et Monsieur Loïc Antoine lors des nombreuses réunions de travail.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Michel Pouchard, Professeur de l'Université de Bordeaux 1, directeur du groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs au sein duquel j'ai pu effectuer mes travaux, pour son "enthousiasme scientifique" et sa grande disponibilité, cela malgré les lourdes tâches qui lui incombent.

Je voudrais remercier très sincèrement ceux qui ont su me guider dans mes travaux durant ces trois années et me faire généreusement profiter de leurs conseils, mes directeurs de thèse et "mentors" : Messieurs Jean-Marc Bassat, Directeur de Recherches, Fabrice Mauvy, Maître de Conférences et Jean-Claude Grenier, Directeur de Recherches.

Je suis extrêmement reconnaissante pour leur soutien, leur dévouement ainsi que leur patience. Je suis très sensible à la confiance qu'ils m'ont accordée et sans laquelle ce travail n'aurait abouti.

Certains pourront penser qu'il n'est pas simple d'avoir été dirigée par trois personnes (qui plus est trois hommes...), mais il s'agit là d'un trio parfaitement complémentaire ! Ils m'ont permis de grandir scientifiquement et humainement et je suis ravie d'avoir pu parcourir ce bout de chemin en leur compagnie... un immense merci !

Ce travail est en partie le fruit de collaborations ; il me paraît important de remercier les partenaires scientifiques suivants : l'équipe de Madame Christelle Barthey du CEA Le Ripault, l'équipe de Madame Florence Ansart du CIRIMAT de Toulouse, Madame Elisabeth Siebert du LEPMI de Grenoble, Messieurs Jan Van Herle et Gabriele Prosperi du laboratoire LENI localisé à l'EPFL de Lausanne, et enfin Monsieur Teko Napporn de l'Ecole Polytechnique de Montréal. Je remercie également l'ensemble des membres du Groupement De Recherches ITSOFC700 pour les discussions enrichissantes dans lesquelles ils m'ont entraînée.

Je souhaiterais adresser mes plus sincères remerciements à ces personnes qui ont partagé durant ces trois années mon bureau, un "bout de paillasse", un café au sein de notre groupe ou encore et surtout de véritables moments de bonne humeur : Sabine, Laetitia, Arnaud, Alain, Maxime, Sébastien, Julian, Antoine, Michaël, Thierry.

J'espère ne pas avoir été trop insupportable avec les stagiaires qui ont pu travailler avec moi : Laetitia, Cécile, Lucas, Abdou, Aurélien, Arnaud. Je les remercie vivement pour leur aide et le temps qu'ils m'ont consacré.

Je voudrais également saluer ceux qui sont venus de loin pour travailler quelques mois avec nous : Maria, Lihua, Kasuo et Hui.

Mes remerciements d'adressent aussi aux autres membres du groupe PCOC : Madame Françoise Castex, Messieurs Jean-Pierre Doumerc et Patrice Dordor.

Enfin, l'ensemble des travaux de thèse ne pourrait être envisagé sans l'accompagnement et la participation active du personnel ITA. Je désire remercier très sincèrement :

☺ Eric Lebraud, Stan Pechev, Rodolphe Decourt, Dominique Denux, Michel Lahaye,

📖 Stéphane Toulin,

📄 Christine Sanz, Marie-France Brosed, Carole Malburet, Gérard Lebreton,

① 📄 Sandrine DeSouza, Bernard Clavel,

👤 Jacques Domingie et toute l'équipe Infrastructure,

✂ Ludovic Pezat et Bertrand Guillaume

🖨 Bernard Lestienne et Michel Gonzalez

et bien sûr Cathy, Olivier, Nathalie, Fabienne.

Je remercie également ceux qui ont partagé avec moi cette fin de vie étudiante : Myriam, Anne, "Michel", José... et l'ensemble des doctorants que j'ai pu croiser durant ma thèse.

J'aurai pour finir une pensée spéciale pour toutes ces personnes : Vincent, mes parents, Nath et Seb, ma grand-mère, mes ami(e)s : merci pour leur infaillible et inestimable soutien.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I LE DEFI HYDROGENE	5
I.1. L'ENERGIE : CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE	5
I.2. LA SOLUTION HYDROGENE.....	10
I.2.1 LES CARACTERISTIQUES DE L'HYDROGENE.....	10
I.2.2 LA PRODUCTION DE L'HYDROGENE	11
I.2.3 LE STOCKAGE ET LA DISTRIBUTION DE L'HYDROGENE	17
CHAPITRE II LA PILE A COMBUSTIBLE	21
II.1. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES DE PILES A COMBUSTIBLE.....	25
II.2. LA PILE SOFC.....	26
II.2.1 PRINCIPES ET AVANTAGES	26
II.2.2 TECHNOLOGIES ET APPLICATIONS DES PILES SOFC.....	28
II.3. ENJEUX DE RECHERCHES : LES MATERIAUX	31
II.3.1 L'ELECTROLYTE	31
II.3.2 L'ANODE.....	34
II.3.3 LES INTERCONNECTEURS.....	35
II.3.4 LA CATHODE	35
CHAPITRE III LES MATERIAUX DE CATHODE.....	37
III.1. LA REDUCTION DE L'OXYGENE	37
III.2. LES MATERIAUX PEROVSKITES $AMO_{3-\delta}$.....	39
III.2.1 LA STRUCTURE PEROVSKITE	39
III.2.2 TABLEAU BIBLIOGRAPHIQUE RELATIF AUX MATERIAUX PEROVSKITES.....	40
III.3. LES MATERIAUX $A_2MO_{4+\delta}$ SUR-STOECHIOMETRIQUES EN OXYGENE.....	47
III.3.1 STRUCTURE DES MATERIAUX $A_2MO_{4+\delta}$	47
III.3.2 TRAVAUX ANTERIEURS : ETAT DE L'ART	51
III.3.3 MECANISMES DE DIFFUSION DANS LES MATERIAUX $A_2MO_{4+\delta}$	64

CHAPITRE IV PREPARATION ET MISE EN FORME DES MATERIAUX DE CATHODE	73
IV.1. METHODES DE SYNTHESE MISES EN ŒUVRE POUR LA PREPARATION DE LA PHASE $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$	74
IV.1.1 LA VOIE SOLIDE-SOLIDE.....	74
IV.1.2 LA CO-PRECIPITATION DES HYDROXYDES.....	75
IV.1.3 LA VOIE NITRATE-CITRATE	78
IV.1.4 LA VOIE GEL POLYACRYLAMIDE	79
IV.1.5 PRODUCTION DE POUDRE "INDUSTRIELLE"	81
IV.1.6 SYNTHÈSE EN MILIEU FLUIDE SUPERCRITIQUE : PREMIERS ESSAIS	81
IV.2. ATTRITION DES POUDRES	82
IV.3. CARACTERISATIONS STRUCTURALE ET TEXTURALE DES POUDRES OBTENUES PAR LES DIVERSES VOIES DE SYNTHÈSE.....	84
IV.3.1 DIFFRACTION DES RAYONS X.....	84
IV.3.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET GRANULOMETRIE LASER.....	85
IV.4. METHODES DE DEPOTS ETUDIEES	89
IV.4.1 DEPOTS REALISES PAR PEINTURE	89
IV.4.2 METHODE DE TREMPAGE-RETRAIT OU DIP-COATING	90
IV.4.3 SPIN-COATING	91
IV.4.4 SERIGRAPHIE	92
IV.5. TESTS DE REACTIVITE CHIMIQUE DU MATERIAU DE CATHODE $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ VIS-A-VIS DES DIVERS ELECTROLYTES.....	93
IV.5.1 REACTIVITE CHIMIQUE SUR POUDRES	93
IV.5.2 VIEILLISSEMENT DE CELLULES SYMETRIQUES.....	96
 CHAPITRE V CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES MATERIAUX DE CATHODE	 101
V.1. LES "OUTILS" UTILISES.....	104
V.1.1 LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE.....	104
V.1.2 LE MONTAGE DEUX ELECTRODES.....	108
V.1.3 LE MONTAGE TROIS ELECTRODES	109
V.1.4 CARACTERISATION DE L'ELECTROLYTE UTILISE	115
V.1.5 CHOIX DE LA NATURE CHIMIQUE DE LA CONTRE-ELECTRODE POUR LES MESURES VOLTAMETRIQUES	117
V.1.6 MESURES VOLTAMETRIQUES : CHOIX DE LA METHODE.....	119

V.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	122
V.2.1 ANALYSE DES SPECTRES D'IMPEDANCE MESURES	123
V.2.2 COURBES DE POLARISATION.....	137
V.2.3 OPTIMISATION DES PARAMETRES DE MISE EN FORME.....	139
V.2.4 COMPARAISON DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES ENTRE LE NICKELATE $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ ET LA PEROVSKITE LSM.....	147
V.2.5 RESULTATS OBTENUS AVEC DIVERSES METHODES DE DEPOTS	154
V.3. VIEILLISSEMENT DU SYSTEME $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$/YSZ.....	156
V.4. UTILISATION DU NICKELATE AVEC L'ELECTROLYTE APATITE : $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$.....	158
V.5. NOUVELLES PHASES DE TYPE NICKELATE	159
V.5.1 SUBSTITUTION PAR LE LANTHANE : $(\text{Nd}_{2-Y}\text{La}_Y)_{0.975}\text{NiO}_{4+\delta}$ (Y = 0.5, 1 ET 1.5).....	160
V.5.2 SUBSTITUTION PAR LE PRASEODYME : $(\text{Nd}_1\text{Pr}_1)_{0.975}\text{NiO}_{4+\delta}$	162
 CHAPITRE VI TESTS DE PILES COMPLETES.....	 167
 VI.1. TEST DANS LE MONTAGE TROIS ATMOSPHERES DU LEPMI	 168
VI.2. TEST DE PILE EN COLLABORATION AVEC L'EPFL : UTILISATION DE LA TECHNOLOGIE SOFCONNEX[®]	 173
VI.2.1 MESURES REALISEES SUR MONO-CELLULES : PREPARATION DES CELLULES ET DESCRIPTION DU BANC DE TEST	174
VI.2.2 RESULTATS OBTENUS SUR MONO-CELLULES	175
VI.2.3 DESCRIPTION DU BANC DE LA TECHNOLOGIE <i>SOFCONNEXTM</i>	179
VI.2.4 RESULTATS OBTENUS A L'ECHELLE DU STACK.....	180
VI.3. TEST DANS LA CELLULE A CHAMBRE UNIQUE DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL	 182
 CONCLUSION.....	 187
 ANNEXES.....	 191
 BIBLIOGRAPHIE	 195

Introduction

L'intérêt de trouver une alternative à l'utilisation des énergies fossiles n'est plus à démontrer aujourd'hui. Parmi les solutions envisagées, le vecteur hydrogène utilisé dans un convertisseur énergétique, la pile à combustible, est perçue comme l'une des solutions les plus propres.

L'énergie électrochimique issue de la réaction par laquelle l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former l'eau peut être convertie en énergie électrique et en chaleur par la pile à combustible. Cette réaction peut se produire dans un domaine de température très large (80 à 1000°C). La pile possédant le plus fort rendement est celle dont la température de fonctionnement est la plus élevée, la pile SOFC pour *Solid Oxide Fuel Cell*, conçue pour fonctionner à 1000°C. Son atout majeur est sa capacité à co-générer de l'électricité et de la chaleur, le rendement total pouvant atteindre 85%.

Son développement industriel est aujourd'hui limité par la dégradation trop rapide des électrodes à 1000°C due à la réactivité chimique entre éléments, à une mauvaise tenue mécanique des matériaux et à la nécessité d'utiliser des matériaux d'interconnexion onéreux tels que les chromites de lanthane. Les recherches se sont donc orientées depuis quelques années vers l'abaissement de la température de fonctionnement autour de 700°C. Ceci permettrait, d'une part, d'utiliser des aciers inoxydables comme matériaux d'interconnexion et, d'autre part, de limiter la dégradation des électrodes. Cet abaissement de la température n'est cependant pas sans conséquences : il entraîne une chute de la conductivité ionique au sein de l'électrolyte et une réduction de la cinétique des électrodes.

Concernant l'électrolyte, il semble incontournable de rechercher un nouveau matériau meilleur conducteur ionique que la zircone yttrée à 700°C. Une solution palliative est actuellement de réduire considérablement son épaisseur ($\leq 15 \mu\text{m}$) afin de limiter la chute ohmique.

Concernant les électrodes, les problèmes essentiels concernent la cathode : la surtension résultant de l'abaissement de la température de fonctionnement limite fortement les performances de la pile. Le groupe **Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs** s'intéresse

depuis une dizaine d'années aux oxydes susceptibles de remplacer le matériau classiquement utilisé : le manganite de lanthane substitué au strontium, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM). L'axe de recherches adopté est semblable à celui de l'ensemble de la communauté scientifique : il s'agit de remplacer un matériau conducteur *essentiellement* électronique par un matériau conducteur mixte (*i.e.* conducteur électronique et ionique de l'oxygène). Ceci permettrait en effet d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène en la délocalisant sur toute la surface de l'électrode. De manière générale, les travaux portent principalement sur des oxydes de structure type perovskite $\text{AMO}_{3-\delta}$ dans lesquels une non-stoechiométrie en oxygène est créée. À ce jour, de nombreuses compositions ont été étudiées (substitutions sur le site de la terre rare ou sur celui du métal de transition). Une analyse *non exhaustive* des résultats obtenus sur ce type de phase est proposée au chapitre III. Cette étude semble montrer qu'un palier ait été atteint en terme de performances et que tout travail d'optimisation ne devrait pas permettre d'obtenir des progrès significatifs.

Une stratégie alternative choisie par le groupe PCOC a consisté à examiner une famille de matériaux, les oxydes $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, dont la particularité est d'accepter des ions oxygènes excédentaires. Ainsi, la diffusion de l'oxygène se déroule-t-elle selon un mécanisme impliquant les atomes d'oxygènes interstitiels alors qu'elle concerne un réseau lacunaire dans le cas des perovskites. Cette différence semble majeure et les travaux réalisés par E. Boehm [1] ont permis de montrer que l'utilisation des composés $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) entraînait un gain d'un ordre de grandeur en moyenne sur la diffusion de l'oxygène (étude concernant le coefficient de diffusion de l'oxygène D^*), et que les propriétés électrocatalytiques (traduites par la valeur du coefficient d'échange de surface k) étaient également systématiquement meilleures que celles des perovskites.

En parallèle de ces expériences à caractère appliqué, le groupe PCOC s'intéresse aux caractérisations plus fondamentales permettant de déterminer la nature des différents chemins et mécanismes de diffusion. Les groupes de recherches Kilner *et al.* et Kharton *et al.*, s'intéressent également à l'utilisation des certains composés $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ comme cathode de pile à combustible [2, 3]. Les modèles concernant la conduction ionique diffèrent quelque peu selon les groupes, le sujet le plus controversé étant la nature de l'ion oxygène diffusant. L'ensemble des travaux réalisés par les divers groupes est présenté au chapitre III.

Certaines compositions chimiques ont été sélectionnées à la suite des travaux d'E. Boehm. Parmi les oxydes préparés, le composé faiblement déficitaire en néodyme, $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$, semblait posséder des propriétés particulièrement intéressantes : une

conductivité électronique de 100 S.cm^{-1} , un coefficient de diffusion de l'oxygène de $5.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et un coefficient d'échange de surface k de $1,5.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ à 700°C .

Le début de cette thèse a été consacré à des caractérisations électrochimiques approfondies de cet oxyde, la phase stoechiométrique $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ étudiée préalablement présentant des résistances surfaciques faibles.

Puis les premières caractérisations sous polarisation ont été mises en œuvre : le montage électrochimique a été adapté afin de réaliser des mesures trois électrodes et de déterminer la caractéristique *densité de courant en fonction de la surtension cathodique* (cf. chapitre V). Cette dernière mesure apporte des informations quant au comportement que la couche cathodique pourrait avoir au sein d'un cœur de pile et permet de comparer les matériaux entre eux. Des premiers résultats particulièrement intéressants ont été obtenus avec l'oxyde $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Grâce à des mesures sous diverses pressions partielles d'oxygène et/ou encore sous différentes polarisations, l'analyse systématique des spectres d'impédance a permis de proposer une identification des diverses contributions résistives observées. Des hypothèses raisonnables sont discutées concernant la nature de l'étape limitante du processus de réduction de l'oxygène au sein des couches cathodiques préparées.

Par la suite, un travail d'optimisation des étapes de synthèse des matériaux de cathode et de leur mise en forme a été mené dans le but d'abaisser la surtension cathodique. Dans cette optique, diverses méthodes de synthèse ont été employées (voies solide, liquide, polymère...) afin d'apprécier le rôle de la taille et de la forme des grains. De plus, diverses méthodes de dépôt ont été utilisées (peinture, spin-coating, dip-cating, sérigraphie) pour améliorer l'interface et l'architecture de la couche. Ces techniques sont décrites au chapitre IV.

L'exploitation de ces travaux d'optimisation (amélioration de la microstructure, de l'accrochage de la couche cathodique...) ont permis d'obtenir des résistances surfaciques (ou *ASR* pour Area Specific Resistance) et des densités de courant compatibles avec le cahier des charges. Ces caractéristiques seront comparées à celles du matériau usuel, la perovskite LSM. À cet effet, la question plus fondamentale de l'origine de la différence des caractéristiques électrochimiques obtenues entre les oxydes $\text{AMO}_{3-\delta}$ et $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ sera discutée.

Ces résultats encourageants nous ont permis d'établir des collaborations ayant pour objectif de tester le matériau de cathode $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ dans une pile complète. Ainsi, l'École Polytechnique de Lausanne, le Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux de Grenoble et enfin, l'École Polytechnique de Montréal ont accepté de participer à ces expériences.

L'ensemble des résultats sera présenté au chapitre VI. Il est important de souligner que c'est la première fois que des tests de pile complète ont été réalisés avec un matériau de cathode de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Chapitre I

Le défi hydrogène

Avant de présenter l'ensemble des travaux réalisés au laboratoire durant les trois dernières années sur la thématique "matériaux de cathode pour pile à combustible", il nous est apparu essentiel de replacer cette étude dans un contexte bien plus général qui est celui du problème énergétique mondial.

Le chapitre ici présenté fait état de la situation actuelle ainsi que des solutions envisagées afin de pallier le futur manque en ressources fossiles et dans le but ultime de produire de l'énergie "propre". La solution "hydrogène" sera ici envisagée, les verrous technologiques liés à sa production et à son stockage seront brièvement présentés.

Ce premier chapitre se veut être introductif et non exhaustif...

I.1. L'énergie : contexte général de l'étude

Face à la demande croissante en énergie et dans le but d'assurer un développement durable de la planète, le défi essentiel et gigantesque du XXI^{ème} siècle sera de diversifier le paysage énergétique mondial.

Actuellement, 90% de la consommation mondiale provient d'énergies non renouvelables, appelées aussi "énergies de stock" (Fig. I.1) [4]. Les projections réalisées par l'EIA (Energy Information Administration) [5] reportées sur cette figure confirment cette tendance pour les années à venir. Par ailleurs, l'évolution quantitative de la consommation mondiale en énergie primaire est représentée à la Figure I.2. Selon les prévisions, le chiffre annoncé pour 2025 devrait être le triple de celui de 1970.

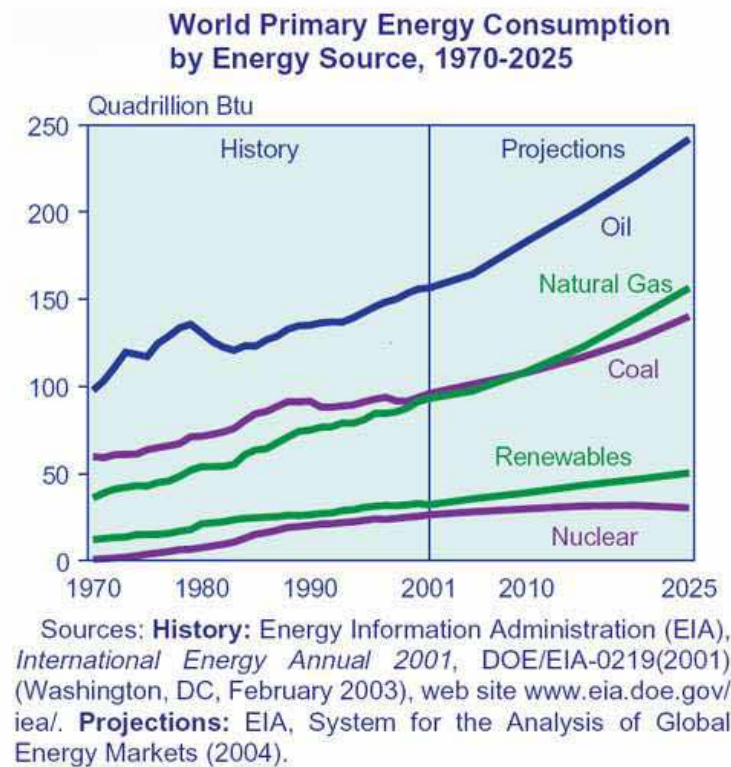
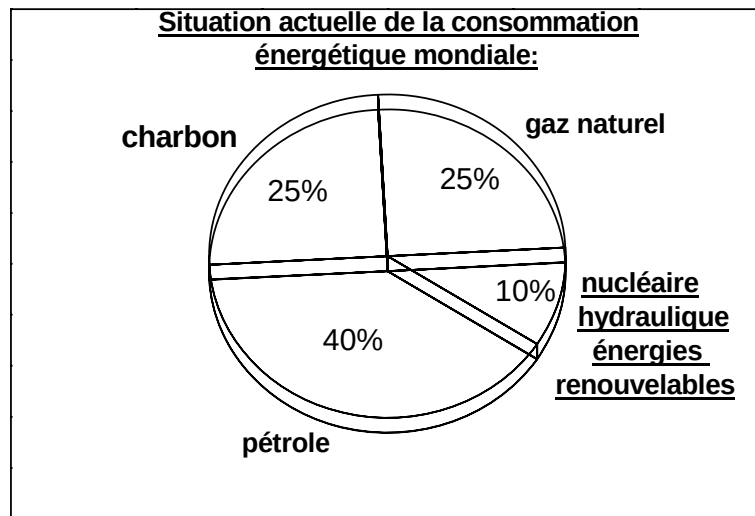


Fig. I.1 Répartition de la consommation énergétique mondiale en % et en Btu*

*Btu : British Thermal Unit : quantité de chaleur nécessaire pour accroître la température d'un degré Fahrenheit par unité de masse de 1 livre d'eau (1 calorie = 0,004 Btu) : $1 \text{ Btu} = 2,93 \cdot 10^{-4}$ kilowattheure ou $1.055 \cdot 10^3$ Joules

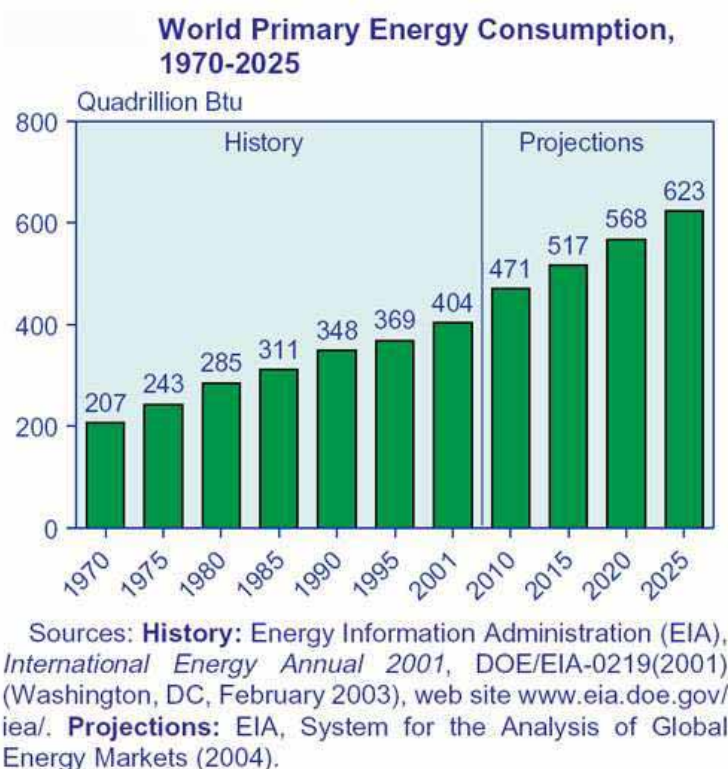


Fig. I.2 Consommation d'énergie primaire dans le monde pour la période 1970-2025 en Btu*

Même si la majorité des experts s'accorde à penser que les ressources fossiles seront suffisantes pour subvenir aux besoins de ce siècle, les orientations énergétiques mondiales actuelles tendent aujourd'hui à limiter la dépendance vis-à-vis de ces énergies en proposant des technologies alternatives. Les enjeux économique, politique et financier de la "bataille de l'énergie" sont donc dès aujourd'hui colossaux.

Concrètement, plusieurs étapes apparaissent déterminantes; les plus importantes semblent être des décisions politiques fortes et la responsabilisation des peuples.

Selon les experts géopolitiques, les enjeux pourraient être résumés de la manière suivante : donner une priorité politique internationale à l'efficacité énergétique, renforcer la régulation mondiale, mesurer les coûts sociaux et environnementaux associés à chaque forme d'énergie, mettre l'énergie au service du développement économique et de la réduction des inégalités, responsabiliser les acteurs et enfin réduire les émissions de gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O , HFC, PFC, SF_6).

Pour le premier point, les premières décisions politiques au niveau mondial ont été prises au cours du très célèbre sommet de Kyoto (1997) [6] où la "convention - cadre" des Nations Unies sur les changements climatiques a été signée par les tous les états membres. Le

protocole est entré en vigueur en février 2005, plus de sept ans après son adoption. Entre 2008 et 2012, les 37 pays les plus industrialisés doivent collectivement réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 5% par rapport à leurs émissions de 1990.

Par ailleurs, l'économie énergétique du XXI^{ème} siècle sera très dépendante des progrès technologiques qui devront être accomplis. Les questions posées aujourd'hui concernent :

- *à court terme* :

- le développement d'une nouvelle génération de réacteurs nucléaires de fission,
- le développement de l'hydrogène comme vecteur énergétique (utilisation dans les piles à combustible ou en combustion directe)

- *à long terme* :

- le développement de la fusion nucléaire,
- l'application possible de la supraconductivité pour le transport et le stockage de l'électricité.

Outre les progrès technologiques, le scénario énergétique sera tributaire de grandes incertitudes telles que les conséquences du changement climatique, les nouveaux équilibres géopolitiques au niveau mondial, les accidents graves (nucléaires par exemple), les conflits mondiaux... Par ailleurs, le système énergétique mondial actuel est une structure extrêmement rigide. Le rythme des prises de conscience des problèmes et des enjeux est l'une des plus fortes incertitudes puisque seules des décisions politiques permettent aujourd'hui de subventionner le développement de certaines énergies renouvelables.

Concernant le futur paysage énergétique mondial, le secteur du stationnaire (résidentiel, tertiaire et industriel) devrait représenter la proportion la plus importante de la demande (environ les trois-quarts) (cf. Fig. I.3).

Le transport et le stationnaire sont des secteurs décentralisés où la séquestration du CO₂ aura un coût démesuré. Ils devront donc à terme être alimentés en énergie par l'un des vecteurs suivants : l'électricité, un combustible sans carbone (l'hydrogène), ou encore un hydrocarbure ou un alcool issu de la biomasse (ayant été obtenu à taux de CO₂ constant).

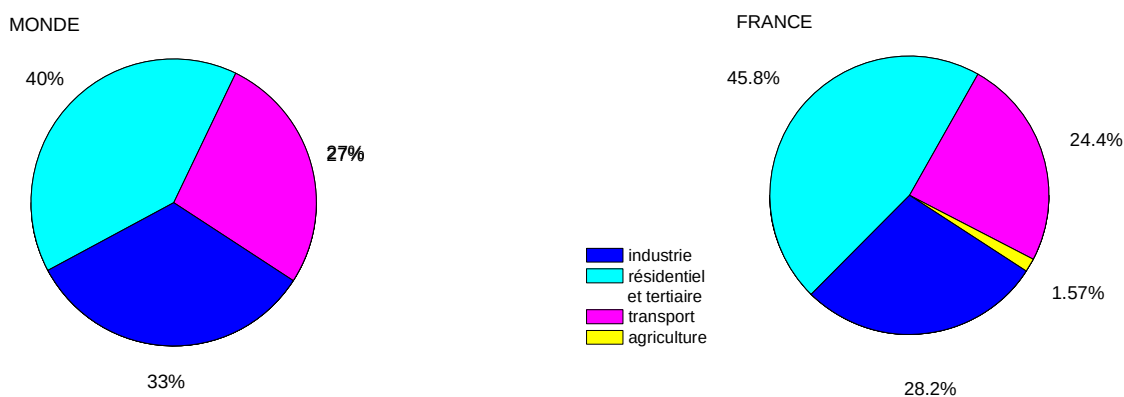


Fig. I.3 Répartition de la consommation d'énergie par secteur en France [7] et dans le monde [5]

L'électricité :

La production d'électricité par des centrales nucléaires est la solution la mieux adaptée à moyen terme.

L'hydrogène :

Ses sources peuvent être multiples et sa similitude avec le gaz naturel est importante (stockage, transport, utilisation). Son utilisation nécessitera des unités de production spécifiques de forte capacité. Il sera par ailleurs nécessaire de trouver les moyens les mieux adaptés pour son transport et son stockage.

Les gaz issus de la biomasse :

Le potentiel de ces gaz est des plus intéressants et leur part ne cessera d'augmenter, mais leur utilisation reste aujourd'hui minoritaire face à l'énormité de la demande.

La solution qui paraît être aujourd'hui la plus plausible pour les décennies à venir serait une combinaison de plusieurs sources d'énergie. Grâce aux technologies de la pile à combustible et de l'électrolyseur, les vecteurs électricité et hydrogène seront interchangeables (Fig. I.4). Cette réversibilité implique que l'énergie pourra être manipulée via la mise en jeu de l'une ou l'autre de ces deux voies. Il s'agit ici de la clé du stockage de l'énergie en quantités importantes.

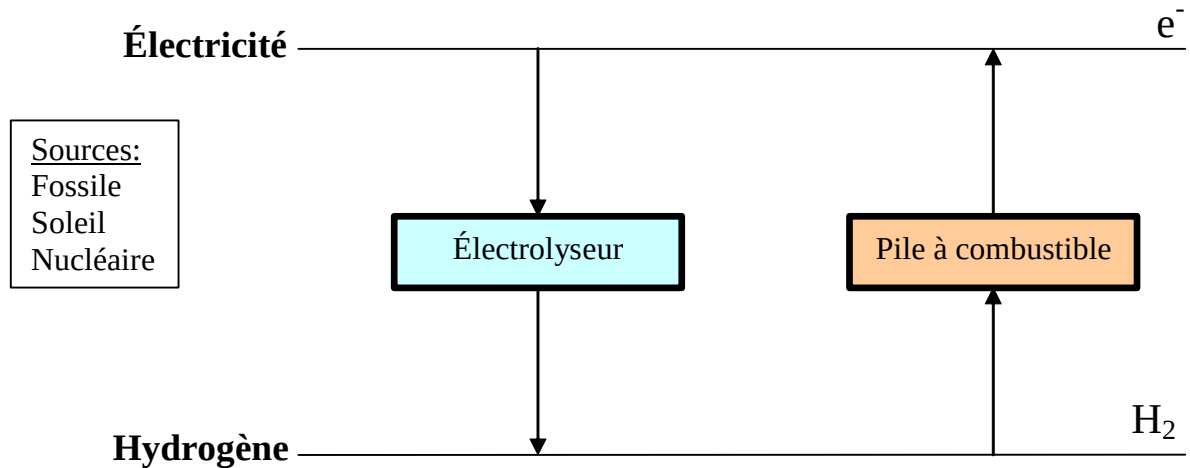


Fig. I.4 Électricité et hydrogène : vecteurs complémentaires et interchangeables

Dans ce contexte, et pour des raisons économiques et écologiques, l'hydrogène semble être un vecteur énergétique prometteur. L'intérêt de son utilisation comme combustible réside également dans la diversité des sources d'approvisionnement. Son utilisation devra être associée à un convertisseur énergétique efficace : **la pile à combustible**.

I.2. La solution hydrogène

Pour certaines communautés, le recours à l'hydrogène peut être perçu comme un pari optimiste. Il fait cependant la quasi unanimité des scientifiques, tant Français (programme PACo [8], programme PanH : Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustibles, CNRT Pile à combustible...) qu'Européens (6^{ième} PCRD, *European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform* [9]) et internationaux (Etats-Unis, Japon, Canada...).

I.2.1 Les caractéristiques de l'hydrogène :

L'hydrogène a de nombreuses qualités pour devenir un vecteur énergétique majeur : il est très abondant sur Terre (sous forme d'eau), non polluant, non toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. C'est le gaz le plus léger, il a donc une très grande vitesse de diffusion dans l'air, ce qui est très favorable du point de vue sécuritaire. Son transport peut devenir aisé (par pipelines par exemple : réseau tubulaire analogue à celui du gaz naturel), il est le combustible idéal pour les piles à combustible qui représentent à ce jour le moyen le

plus efficace du point de vue du rendement énergétique pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique [10].

La molécule H_2 est hautement énergétique (120 MJ/kg), 2,2 fois plus que celle du gaz naturel par exemple, et son contenu énergétique en kWh/kg est 5 fois plus important que celui du charbon. Cependant, sa légèreté implique une densité énergétique volumique pénalisante, quatre fois plus faible que celle du gaz naturel à 200 bars. Ceci représente aujourd'hui un handicap pour son transport et son stockage.

L'hydrogène est plus inflammable que le gaz naturel ou les hydrocarbures classiques : sa limite d'inflammabilité est de 4% en volume dans l'air alors qu'elle est de 5,3% pour le gaz naturel; sa flamme est quasi-invisible. En situation confinée (c'est-à-dire emprisonné avec de l'air dans un volume fermé), l'énergie nécessaire à son explosion est 3,5 fois plus faible que celle du gaz naturel.

Toutefois, en situation non confinée, il est moins dangereux que le gaz naturel, contrairement aux idées reçues. Mais son image auprès du public n'est pas bonne et son acceptabilité n'est pas encore acquise. De plus, aucune législation n'existe : l'hydrogène n'est toujours pas un combustible légal en France.

I.2.2 La production de l'hydrogène

Les besoins associés à la production de l'hydrogène sont très importants. Selon le CEA [7], si l'on utilisait aujourd'hui l'hydrogène pour faire fonctionner tous les véhicules en France, cela nécessiterait la totalité de l'électricité consommée en France (450 TWh/an) dans le seul but de le produire. Ceci traduit bien l'importance des progrès technologiques qui doivent être réalisés quant à la mise en place d'une filière de production et de distribution de l'hydrogène.

On est capable aujourd'hui de produire de l'hydrogène en grande quantité et à bas coût. Mais les technologies mises en oeuvre (vaporeformage, oxydation partielle d'hydrocarbures) ne sont pas respectueuses du développement durable. Elles utilisent comme sources les énergies de stock (gaz naturel, pétrole) et émettent d'importantes quantités de gaz à effet de serre.

Ces procédés devraient devenir plus "propres" dans un avenir proche, grâce à la séquestration d'une partie du CO₂ [4]. Cette phase de transition devrait être accompagnée des premières productions à partir d'énergies renouvelables et d'électrolyse de l'eau.

Les principales technologies de production, anciennes et nouvelles sont résumées ci-après.

➤ **Production à partir d'hydrocarbures**

Les principales technologies sont le vaporeformage, l'oxydation partielle, le reformage autothermique et la purification d'hydrogène. Elles représentent 98 % de la production et peuvent être brièvement résumées ainsi (se référer à [4] pour plus de détails).

Le vaporeformage (réaction endothermique) consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel (à des température et pression de l'ordre de 900°C et 25 bars), différentes opérations successives conduisant ensuite à la production d'hydrogène pur.

L'oxydation partielle des hydrocarbures conduit également à la production de gaz de synthèse mais en présence d'un oxydant (oxygène) et d'un modérateur de température (eau). La réaction est exothermique et ne nécessite pas de catalyseur (1200°C < T < 1500°C et 20 < P < 90 bars). Les produits oxydés peuvent être plus ou moins lourds (du gaz naturel jusqu'aux résidus lourds).

De nouvelles voies sont aujourd'hui explorées.

Le reformage autothermique est un procédé intermédiaire à ceux du vaporeformage et de l'oxydation partielle. Cette technique permet en effet de compenser les réactions endothermique du vaporeformage et exothermique de l'oxydation dans un même réacteur. Le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés à la vapeur d'eau, introduits dans un réacteur avec catalyseur de nickel (900°C < T < 1100°C et 20 < P < 60 bars). Les gaz de synthèse produits sont H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂.

Le reformage du méthanol est une décomposition simple qui peut être réalisée à 350°C et à basse pression. Mais la toxicité du méthanol et sa miscibilité avec l'eau limitent le développement de ce procédé.

Enfin, la purification d'hydrogène se fait soit à l'aide de tamis moléculaires (adsorption d'impuretés sur lits de tamis moléculaires), soit par méthanisation (élimination du CO et du CO₂ résiduaux par réaction avec l'hydrogène même, produisant du CH₄ et de l'eau).

➤ **Production par électrolyse de l'eau :**

C'est un procédé disponible, mais qui ne représente qu'une faible part de la production mondiale (de l'ordre de 2 %). Il est principalement utilisé pour obtenir de l'hydrogène de grande pureté. Plusieurs technologies sont aujourd'hui étudiées.

Les procédés dits *de basse température* sont les suivants :

- Les électrolyseurs de type alcalin possèdent une température de fonctionnement qui avoisine les 80-100°C. L'électrolyte utilisé est généralement une solution de potasse. Ce type d'électrolyseur n'est quasiment plus utilisé, le coût du kilowatt étant prohibitif.
- Les électrolyseurs de petite capacité à membrane polymère échangeuse de protons ont été largement développés par diverses sociétés (Stuart Energy® par exemple). Ils sont essentiellement utilisés dans des sites où l'électricité est disponible à faible coût (auprès de barrages par exemple).

Pour la production massive d'hydrogène, c'est la solution haute température qui semble être retenue pour l'avenir. Dans ce cas, deux procédés peuvent être envisagés : le premier basé sur un électrolyte conducteur des ions H⁺ fonctionnerait à une température comprise entre 400 et 600°C; le second fonctionnerait dans une gamme de température 750 à 900°C, avec un électrolyte conducteur des ions oxygène O²⁻.

- Les électrolyseurs "*moyenne température*" utiliseraient des conducteurs protoniques de type perovskite (SrZrO_{3-δ}, BaCeO_{3-δ}... substitués). Le développement de ce type d'électrolyseur est aujourd'hui directement dépendant des progrès qui seront réalisés au niveau de l'optimisation du matériau d'électrolyte.
- Les électrolyseurs "*haute température*", appelés SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) dont la technologie est analogue à une pile SOFC. Ces électrolyseurs seraient couplés à un réacteur nucléaire; une partie de l'énergie nécessaire au processus peut alors être apportée sous forme de chaleur disponible au niveau des centrales. La dissociation de l'eau à l'aide d'un champ électrique est réalisée entre 700 et 1000°C, ce qui favorise la cinétique des réactions aux électrodes et donc le rendement énergétique. L'électrolyte

classiquement utilisé est la zircone yttrée YSZ. Par ailleurs cette technologie permet de travailler à forte densité de courant et peut donc conduire à un gain important au niveau de la compacité. Son fonctionnement étant l'inverse de celui de la pile à combustible SOFC, les efforts de recherche réalisés pour la technologie de la pile pourraient en grande partie être transposés aux électrolyseurs.

➤ **Décomposition de l'eau par cycle thermochimique :**

L'objectif de ces cycles est de réaliser la décomposition de l'eau à une température inférieure à celle de la décomposition thermique directe (4500°C). Des substances chimiques sont introduites pour, au travers d'une série de réactions de combinaisons avec l'eau et entre elles, puis de dissociations, amener à la production d'hydrogène et d'oxygène, tout en restituant les substances chimiques initiales. On peut citer les exemples du procédé iode-soufre, du cycle UT-3 (à base de d'acide bromhydrique), ou encore du cycle sulfate [4].

➤ **Gazéification de la biomasse :**

La biomasse est constituée de tous les végétaux qui se développent à la surface de la Terre. Les plantes sont capables de capter l'énergie solaire, de la stocker et de la restituer. Il s'agit donc d'une forme d'énergie solaire transformée. Les gaz issus de la décomposition des végétaux peuvent être raffinés pour en extraire l'hydrogène [11]. La conversion de la biomasse en hydrogène donne lieu à l'émission d'une quantité de CO₂ équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération; l'écobilan est donc nul.

Plusieurs filières de transformation sont envisagées, les principales étant la combustion, la pyrolyse et la gazéification [12]. Le Tableau 1 présente brièvement les différentes conditions opératoires requises.

La filière pyrolyse de substances organiques et végétales telles que le bois ou les pailles représente un fort potentiel dans notre pays car les ressources mobilisables sont importantes (on peut citer l'exemple de la décomposition dans l'eau à l'état supercritique). Les verrous technologiques actuels sont le prix de la matière première (collecte et stockage dans les milieux agricole et forestier) et l'efficacité de la transformation (optimisation des installations).

Concernant le développement de la filière gazéification, on peut citer l'exemple de la centrale "IGCC biomasse Värnamo" en Suède qui est le prototype européen le plus important (production de 100 tonnes de gaz de synthèse par jour).

Transformations thermochimiques	Températures	atmosphère	Produits
Pyrolyse	< 700°C	Inerte (absence de O ₂)	Solide carboné (charbon) + liquide (goudron) + CO, CO ₂ ; H ₂ , CH ₄ , etc..
Gazéification	> 800°C	Gaz réactif : Air, O ₂ , CO ₂ , H ₂ O	Essentiellement : H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄
Combustion	> 900°C	O ₂ (air)	CO ₂ + H ₂ O

Tableau 1 Conditions opératoires des différentes transformations thermochimiques

Par ailleurs, d'autres filières de transformation de la biomasse sont étudiées. Les prototypes les plus avancés sont 1) la méthanisation qui est la fermentation anaérobie de substances très humides (algues, déjections animales, déchets ménagers...) par action bactérienne et pour laquelle le mélange gazeux obtenu est riche en méthane et en gaz carbonique et 2) la fermentation alcoolique qui concerne les produits contenant du sucre où l'éthanol peut être obtenu par distillation.

En moyenne, l'énergie nécessaire pour obtenir une mole d'hydrogène à partir de la biomasse est de l'ordre de 60 kJ. Elle est comparable à celle nécessaire au vaporeformage du méthane et largement inférieure à l'énergie qui permet de dissocier une molécule d'eau (280 kJ).

➤ Production par photoélectrolyse de l'eau :

Lorsqu'elles sont illuminées par la lumière solaire, des cellules photo-électrochimiques sont capables de décomposer la molécule H₂O en oxygène et hydrogène. De telles cellules emploient des électrodes photoactives immergées dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau. La barrière technologique réside dans la fabrication de photo-électrodes qui soient stables et capable d'absorber les photons solaires. Ce procédé est actuellement au stade de la recherche fondamentale mais paraît prometteur quant au rendement envisagé (rendement supérieur à la production d'hydrogène issu du couplage entre une cellule photovoltaïque et un électrolyseur). Dans ce cas, la production d'hydrogène sera réalisée grâce à un procédé particulièrement "propre".

➤ **Production par procédé photobiologique :**

Certains microbes photosynthétiques produisent, au cours d'activités métaboliques, de l'hydrogène à partir d'énergie solaire. De nombreux espoirs résident dans ce procédé qui devra cependant surmonter, pour être efficace, la limitation de la sensibilité des enzymes vis-à-vis de l'oxygène. Les chercheurs tentent de résoudre ce problème en recherchant des organismes naturels qui soient plus tolérants envers l'oxygène. Une autre solution réside dans la création de micro-organismes photosynthétiques génétiquement optimisés ou de catalyseurs artificiels biomimétiques ("copies" de systèmes biologiques naturels).

L'aspect économique de la production de l'hydrogène est au centre des débats. Une estimation des coûts relatifs de production centralisée d'hydrogène gazeux est donnée dans une étude publiée par le CEA [7]. Cette estimation est donnée en regard des taux d'émissions de CO₂ – *l'échelle arbitraire de l'axe des abscisses permettra seulement de se faire une idée générale*—. Une large part de ces données est issue d'une étude réalisée par le consultant américain SFA Pacific qui collabore avec le DOE [13]. Cette estimation concerne l'électrolyse de l'eau, la gazéification de la biomasse et le reformage du méthane. Trois paramètres indépendants (issus d'hypothèses économiques et scientifiques) ont été pris en compte : l'augmentation du prix du gaz naturel, la diminution de celui de l'électricité et les progrès prévisibles au niveau de la séquestration du CO₂.

Le vaporeformage du méthane est la solution la plus économique mais reste la plus polluante. L'électrolyse de l'eau est cinq fois plus coûteuse mais il est important de souligner que l'électricité représente la moitié de ce coût. L'influence du prix de l'électricité est donc déterminante pour ce procédé.

Dans un contexte de raréfaction des ressources fossiles et de développement des parcs nucléaires, la tendance proposée sur ce graphe paraît être plausible (diminution du coût de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau parallèlement à l'augmentation du coût par reformage). De plus, les directives concernant la taxation des émissions de gaz à effet de serre pourraient pénaliser la production par reformage dans les décennies à venir. Dans ce cas, seul le développement de la technique de séquestration du CO₂ permettrait de rendre cette technique viable à long terme.

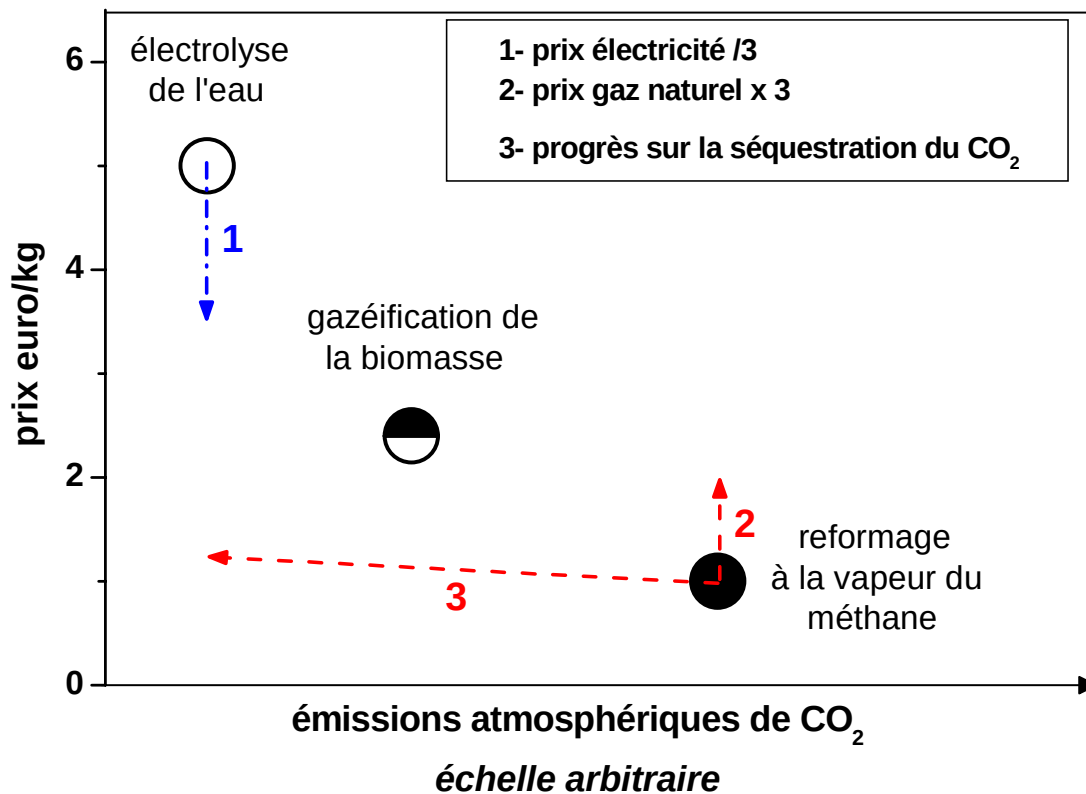


Fig. I.5 Évaluation des coûts relatifs des différents procédés de production de l'hydrogène en fonction de leur émission en CO₂

I.2.3 Le stockage et la distribution de l'hydrogène

Deux grands axes sont suivis : i) la distribution de l'hydrogène par réseau et ii) le stockage embarqué du gaz.

i). La mise en place progressive d'une infrastructure de distribution sera dépendante des futures politiques énergétiques entreprises et de la mise en place d'un cadre normatif et réglementaire. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique sera facilitée par la réussite de larges programmes de démonstration (applications de niche, transports publics, groupes électrogènes de hautes performances...). On peut citer la mise en place d'un réseau de distribution d'hydrogène gazeux par canalisation à 100 bars par le groupe Air Liquide en France, au Benelux et en Allemagne ou encore le système de génération électrique éolien-hydrogène installé dans l'île d'Utsira au sud-ouest de la Norvège (système totalement autonome).

ii). L'émergence de réseaux de distribution devra être accompagnée du développement de moyens de stockage embarqués. Trois modes ont été envisagés : stockage sous forme liquide à basse température, sous forme gazeuse à haute pression et, enfin, stockage sous forme solide (hydrures). Leurs performances actuelles devront être améliorées afin de satisfaire les exigences techniques et économiques.

Chaque filière a des spécificités :

- sous forme *liquide*, les conditions de stockage sont de -253°C sous 10 bars. Les densités volumique et massique atteintes sont intéressantes mais cette filière nécessite beaucoup d'énergie et une meilleure isolation thermique des réservoirs,
- sous forme d'*hydrures* métalliques, la densité volumique est particulièrement élevée mais la densité massique reste encore trop faible. De plus, la température et la pression de cyclage sont des paramètres difficiles à maîtriser actuellement,
- dans le cas du *gaz sous pression*, seule une pression de 700 bars dans des réservoirs adaptés permettra d'obtenir un stockage compétitif.

La Figure I.6 ci-dessous représente les performances des différents types de réservoirs de stockage de l'hydrogène en densité d'énergie volumique et massique (kWh/l et kWh/kg) et le coût associé du kWh (en \$) [13]. Les objectifs à atteindre pour les années 2010 et 2015 ont été reportés.

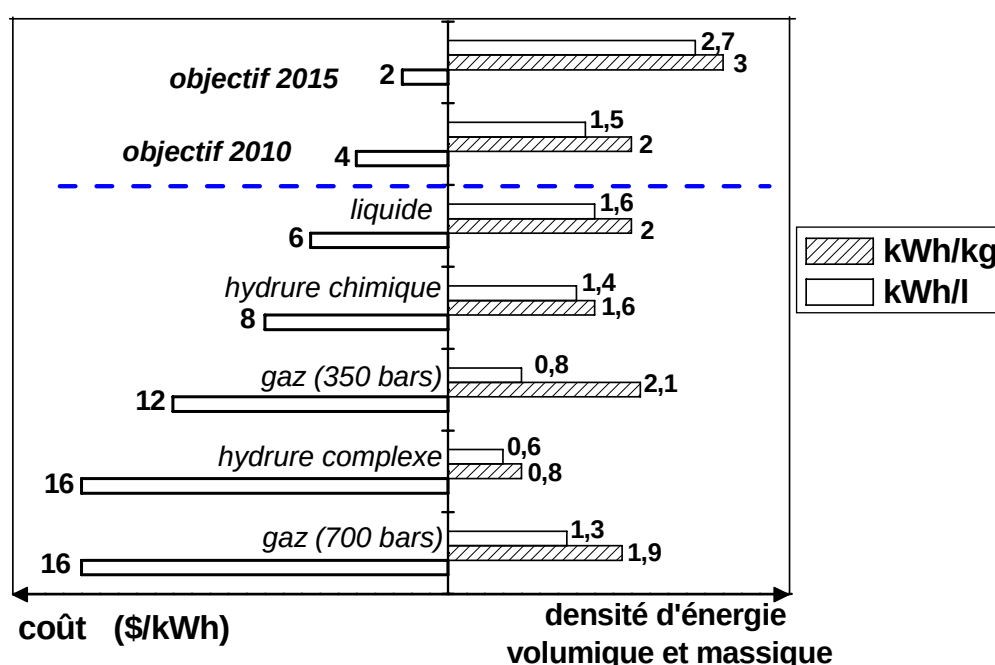


Fig. I.6 Densités d'énergie volumique et massique (en kWh/l et kWh/kg) et coût associé du kWh (en \$) des différents types de stockage de l'hydrogène

Aucune technologie ne satisfait aujourd'hui les objectifs fixés par le DOE, les coûts de fabrication doivent notamment être diminués d'un facteur 3 à 10. C'est la filière liquide qui semble s'approcher le plus des objectifs à atteindre pour 2010.

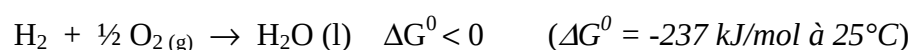
Il faut cependant préciser que cette étude ne prend pas en compte le coût du remplissage. Ce dernier n'est pourtant pas négligeable : le coût d'un réservoir cryogénique est par exemple plus faible que celui d'un réservoir hyperbare mais la liquéfaction de l'hydrogène est un procédé plus coûteux que celui de la compression.

Bien que des verrous technologiques persistent au niveau de sa production et de son stockage, l'hydrogène semble être un vecteur énergétique incontournable du XXI^{ème} siècle. Son utilisation entrera dans le cadre d'une politique énergétique "propre" où les technologies seront plurielles. On peut aisément imaginer que l'énergie nucléaire et l'utilisation de l'hydrogène dans les piles à combustible seront alors complémentaires.

Chapitre II

La pile à combustible

La pile à combustible est un convertisseur d'énergie. Elle représente à ce jour le moyen le plus efficace du point de vue du rendement pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la pile à combustible est le siège de deux $\frac{1}{2}$ réactions d'oxydo-réduction dont la réaction bilan est la suivante (réaction inverse à celle de l'électrolyse de l'eau) :



C'est en 1839 que le britannique William Grove démontre que cette réaction globale peut produire de l'électricité [14], mais cette découverte ne suscite que peu d'intérêt durant plus d'un siècle. Il faut attendre 1953 pour que l'anglais F.T. Bacon réalise un prototype de 1kW qui servira alors de modèle pour équiper la mission spatiale Apollo. Ces premiers essais suscitent alors l'intérêt d'entreprises telles que Westinghouse, Siemens, Du Pont...

À la fin du XX^{ième} siècle, l'augmentation constante de la consommation énergétique mondiale entraîne d'importants dégâts environnementaux causés par les émissions de gaz à effet de serre. À ce constat s'ajoute la prise de conscience de la limitation des réserves en énergies fossiles. Ces événements entraînent alors les chercheurs à reconsidérer les études concernant la pile à combustible. De vastes programmes de recherches sont initiés à travers le monde (Europe, Etats-Unis, Japon, Chine, Australie...).

Certains types de pile sont dès aujourd'hui commercialisés. Il existe plusieurs technologies qui peuvent être différenciées selon la nature chimique de l'électrolyte, la température de travail, la puissance générée et donc les applications visées.

Chaque cœur de pile est constitué d'un électrolyte conducteur ionique et de deux électrodes : la cathode (électrode à oxygène) et l'anode (électrode à combustible) qui sont

respectivement le siège des deux $\frac{1}{2}$ réactions électrochimiques : réduction de l'oxygène et oxydation de l'hydrogène.

L'association de plusieurs cellules élémentaires constitue un "stack" et nécessite l'utilisation d'un matériau d'interconnexion conducteur électronique, qui a, de plus, le rôle de séparateur/distributeur des gaz.

Le rendement thermodynamique d'une pile ou "facteur de conversion" est défini par le rapport entre la quantité d'énergie "récupérable" sous forme de travail électrique (soit ΔG^0) et la quantité totale d'énergie théoriquement disponible par le système (soit ΔH^0) par rapport à une combustion directe :

$$i) \quad \text{Rdt}_{\text{PAC}} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0}$$

La génération d'électricité se faisant sans combustion thermique, le rendement maximal n'est pas limité par la loi de Carnot contrairement aux machines thermiques :

$$ii) \quad \text{facteur}_{\text{Carnot}} = \frac{T - T_0}{T}$$

Le rendement de la réaction $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ n'est pas de 100% car une partie de l'enthalpie libre de la réaction est libérée sous forme de chaleur. Dans les piles dites de "haute température", l'excédent de chaleur peut être récupéré pour le chauffage (cogénération), voire même entraîner une turbine générant à son tour de l'électricité. Pour des températures de 1000 et 1250 K, les rendements théoriques sont les suivants :

Réaction	T (K)	ΔG^0 (kJ)	ΔH^0 (kJ)	r
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1000	-192,3	-247,0	0,78
$\rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1250	-178,1	-249,5	0,71

Le rendement théorique peut donc atteindre 78% à 1000 K [15]. En pratique, un rendement électrique de l'ordre de 40-50% est visé [16]. Dans le cas de l'application cogénération (production d'électricité plus de chaleur), le rendement peut atteindre **85%** (récupération de la chaleur produite TΔS, avec ΔS entropie de la réaction). L'utilisation d'un échangeur thermique permet en effet d'ajouter 40% de rendement thermique aux 45% électriques atteints.

Par ailleurs, la force électromotrice thermodynamique de la cellule (f.e.m) est donnée par la relation de Nernst :

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

$\mu_{O_2}(a)$: potentiel chimique de l'oxygène à l'anode

$\mu_{O_2}(c)$: 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 donc directement liée à la différence de pression partielle d'oxygène entre les compartiments cathodique et anodique (ΔP_{O_2}).

Lorsque la pile est en fonctionnement, cette différence de pression partielle d'oxygène est à l'origine du courant électrique (les ions diffusant sont consommés par le gaz réducteur provoquant une circulation d'électrons de l'anode vers la cathode via le circuit extérieur). C'est l'alimentation continue en gaz des deux compartiments qui maintient cette différence de pression partielle, et donc le courant électrique.

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 $r = R_e + R_c + R_a$ (R_e : résistance de l'électrolyte, R_c : résistance de la cathode, R_a : résistance de l'anode)

I : intensité du courant

η_c : surtension cathodique (valeur négative)

η_a : surtension anodique (valeur positive)

Dans la pile à combustible, les interconnecteurs possèdent également une résistance, mais sa valeur reste faible devant celle du cœur de pile.

La courbe intensité-potentiel permet de visualiser la tension aux bornes de la pile en fonctionnement (Fig. II.1).

L'enthalpie libre de la réaction $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ étant de -237 kJ/mole d'hydrogène à 25°C et de -192 kJ/mole d'hydrogène à 723°C, la tension maximale E_{max}^0

$\left(E_{\text{max}}^0 = \frac{-\Delta G^0}{n \times F} \right)$ est égale à :

$$E_{\text{max}}^0 = \frac{237 \times 10^3}{2 \times 96500} = 1,23\text{V} \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ et } E_{\text{max}}^0 = \frac{192 \times 10^3}{2 \times 96500} = 0,99\text{V} \text{ à } 723^\circ\text{C} [15].$$

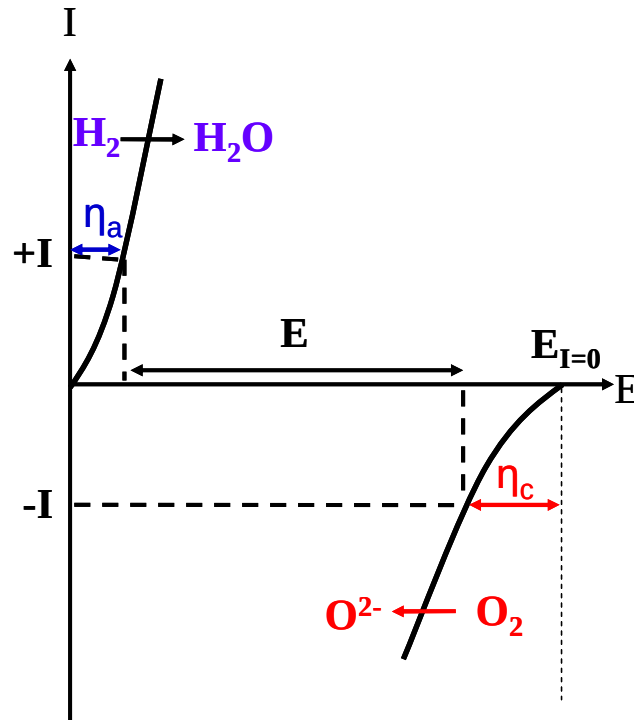


Fig. II.1 Caractéristique $I = f(E)$ des électrodes d'une pile à combustible SOFC (dans le cas où l'électrolyte est un conducteur des ions O^{2-})

II.1. Les différentes technologies de piles à combustible

On distingue cinq types de piles, dont les caractéristiques sont reportées à la figure suivante :

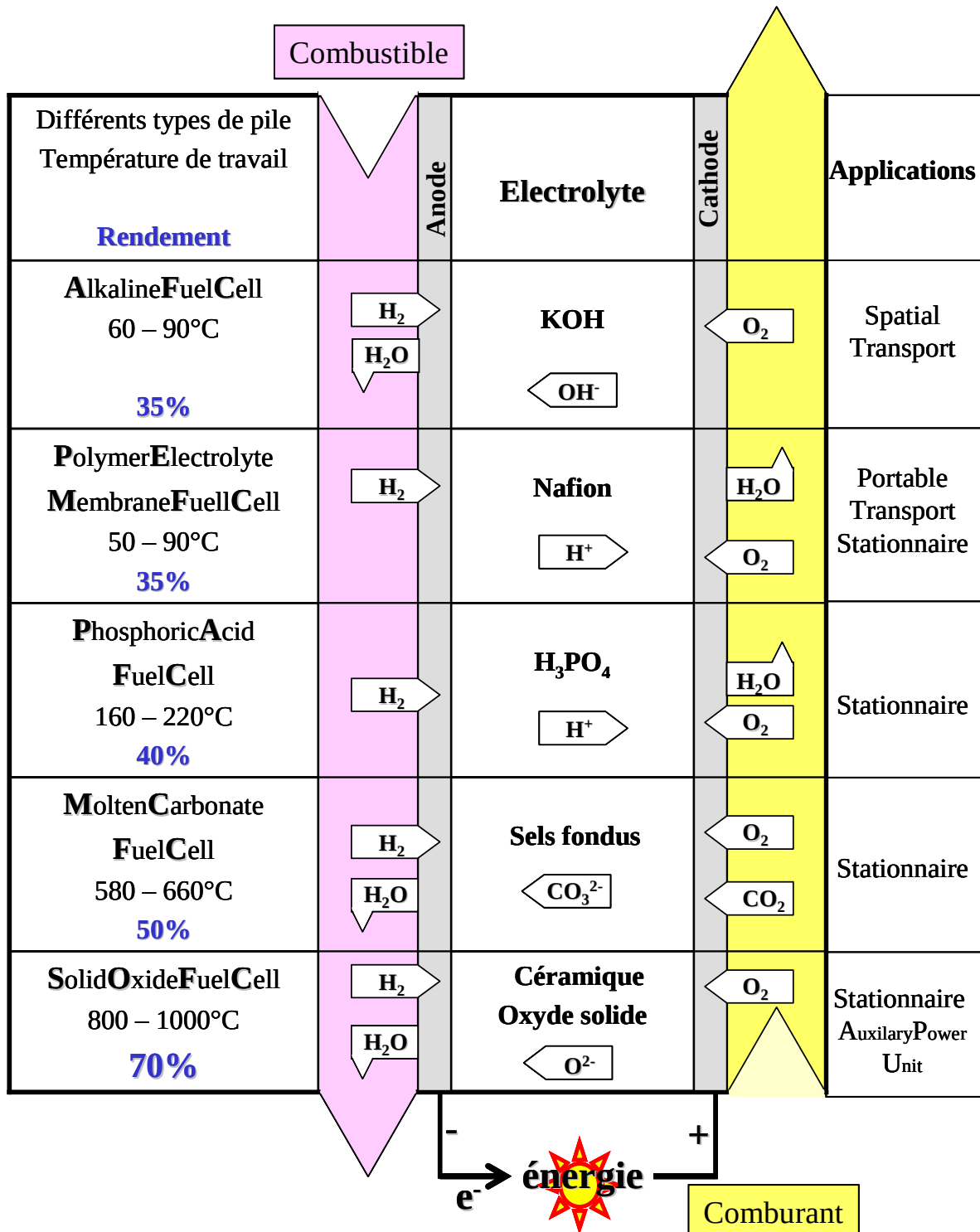


Fig. II.2 Caractéristiques des différents types de pile à combustible : nature chimique des électrodes et électrolyte, rendement énergétique, et applications visées

Parmi elles, les plus étudiées à ce jour sont les PEMFC et les SOFC. La technologie à membrane polymère PEMFC est aujourd'hui la plus développée. De nombreux prototypes sont en cours de test dans le monde entier et la commercialisation a débuté. L'application "embarquée" a largement contribué à son essor. On peut constater par ailleurs dans ce tableau que les piles à oxydes solides céramiques (technologie SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) possèdent un fort rendement électrique, ainsi qu'un rendement total important. Cette technologie est décrite plus en détail dans la suite de ce travail

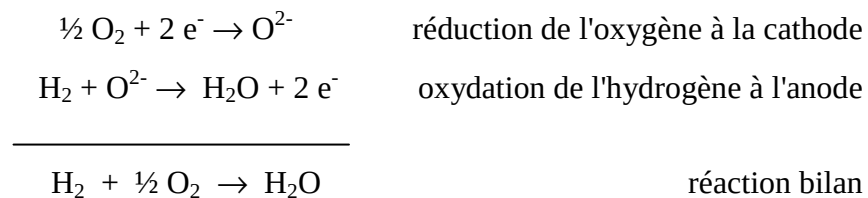
Enfin, il paraît important de citer les nombreux travaux aujourd'hui entrepris afin de développer les piles à conducteurs protoniques : la technologie PCFC. L'intérêt majeur est la possibilité d'abaisser la température de fonctionnement vers 500°C.

II.2. La pile SOFC

II.2.1 Principes et avantages

La première tentative de réalisation d'une pile à combustible haute température ($\approx 1000^\circ\text{C}$) mettant en œuvre un électrolyte solide est attribuée à Baur et Preiss [17] au début des années 30. Mais c'est grâce à l'exploitation des propriétés de conduction anionique de la zircone stabilisée dans les années 60 que ce type de pile a fait l'objet d'études approfondies.

La cellule élémentaire SOFC est généralement composée de matériaux oxydes (électrolyte, cathode, anode et interconnecteur). Les demi-réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes :



La réaction globale est analogue à celle d'une combustion mais il ne se produit aucune combustion dans la pile SOFC, les gaz n'étant pas directement en contact.

Le schéma de principe de la pile SOFC planaire est reporté ci-dessous. Il représente un cœur de pile cathode/électrolyte/anode (noté C-E-A) pris entre deux plaques

d'interconnecteur. Ces dernières permettent d'évacuer les charges électroniques, mais elles comportent également les canaux de distribution des gaz hydrogène et air.

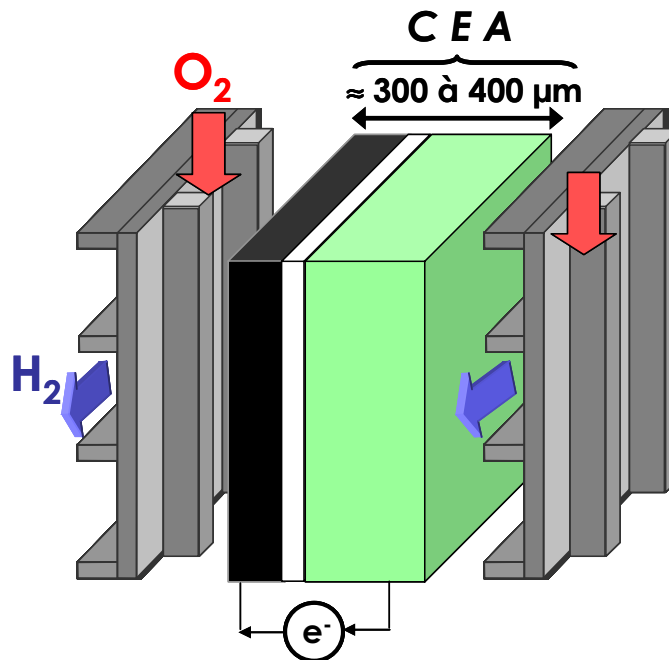


Fig. II.3 Vue éclatée d'un cœur de pile (y compris les plaques d'interconnecteurs)
(CEA : Cathode Electrolyte Anode)

La technologie SOFC présentée ici possède plusieurs avantages comparativement à celle d'autres piles à combustible :

- Ainsi que précisé précédemment, ce type de pile possède le plus fort rendement électrique, de l'ordre de 40-50%, et son fonctionnement à haute température (600-1000°C) permet de récupérer une partie de l'énergie sous forme de chaleur. Dans ce cas, le rendement global peut atteindre 85%, on parle de système fonctionnant en cogénération.

- De part leur température de fonctionnement élevée, ces systèmes peuvent utiliser outre l'hydrogène, divers autres combustibles tels que le gaz naturel, le méthanol ou encore des biogaz. Ceci est un atout majeur lorsque l'on prend en compte les difficultés à produire et stocker de l'hydrogène pur. On peut par exemple imaginer que cette pile à combustible soit directement alimentée par le réseau de gaz naturel.

- La production de CO_2 , NO_x , SO_x , CO ,... est minimale en comparaison avec les autres technologies.

II.2.2 Technologies et applications des piles SOFC

Plusieurs architectures ont été étudiées pour confectionner des cellules afin d'optimiser le fonctionnement de la pile complète. Les deux principales sont les géométries tubulaire et planaire mais d'autres technologies ont également été imaginées par différentes sociétés. Elles se décrivent ainsi :

- la technologie tubulaire : la cellule élémentaire est constituée d'un cylindre poreux de cathode fabriqué par extrusion, d'une couche d'électrolyte déposée par électrodéposition en phase vapeur et d'une couche poreuse d'anode déposée par spray. L'air circule à l'intérieur des tubes et le combustible à l'extérieur. Les tubes sont connectés par des feutres de nickel qui permettent la contraction et l'expansion des tubes en température. Le schéma d'un empilement tubulaire est représenté à l'annexe 1. Cette technologie est utilisée très principalement par la société Siemens Westinghouse.
- la technologie planaire : l'empilement est généralement composé d'une anode support d'environ 300 μm réalisée par coulage en bande, de dépôts d'électrolyte (15-100 μm) et d'une cathode (50 -100 μm) réalisés par diverses techniques (coulage en bande, sérigraphie, PVD,...) . Les interconnecteurs sont généralement des plaques en acier (*cf.* annexe 1). Cette configuration est par exemple utilisée par les sociétés Ceramic Fuel Cell Technology Ltd ou Tokyo Gas. C'est la technologie la plus répandue aujourd'hui.
- la technologie planaire particulière (Sulzer-Hexis) : la conception est planaire (empilements cathode/électrolyte/anode/interconnecteur) mais le centre de l'ensemble des empilements est évidé et forme ainsi un cylindre permettant la circulation du gaz combustible. L'air arrive de l'extérieur de manière radiale. Cette technologie a été développée par Sulzer-Hexis (*cf.* annexe 1).
- Il existe par ailleurs des technologies plus originales, propres à certaines entreprises comme la technologie monolithique ou la pile "banded configuration" (où les cellules sont segmentées en série). Leurs représentations schématiques sont données à l'annexe 1.

Bien que les développements d'architecture aient donné lieu à de nombreuses réalisations, notons que leur optimisation est toujours un sujet de Recherche et Développement très actif aujourd'hui.

Du fait de leurs spécificités (co-génération en particulier), les piles SOFC visent généralement des applications dans les secteurs du stationnaire et du résidentiel (habitation ou groupe d'habitations, immeubles, hôpitaux...). Cependant, des modules de petite puissance ont aussi été conçus pour des utilisations mobiles, en particulier dans le domaine de l'automobile : ce sont les unités auxiliaires de puissance ou APU (Auxiliary Power Unit).

Afin de rendre la technologie "pile à combustible" économiquement viable, de nombreux programmes de recherches ont été initiés depuis les années 90. Les financements privés ont largement participé à son essor : start-up, mais également investissements de grands groupes industriels. Un tableau des groupes industriels et groupes de recherche internationaux impliqués dans le domaine est donné à l'annexe 2. Y sont reportés les nom, localisation et performances annoncées par les divers protagonistes. Cette liste n'est pas exhaustive et seules les données obtenues via internet ont été volontairement répertoriées. Après quelques recherches, il apparaît clairement que les États-Unis rassemblent les investissements financiers les plus importants aujourd'hui dans le développement de la technologie SOFC, devant le Japon et l'Europe.

Bien que les efforts de recherche soient considérables au niveau mondial, la commercialisation de ce type de pile est retardée pour les raisons suivantes : performances insuffisantes, coût élevé des matériaux utilisés, vieillissement prématuré des cellules élémentaires dû à une température de fonctionnement élevée.

Du point de vue technologique, les recherches s'orientent depuis plusieurs années vers une diminution de la température de fonctionnement de 1000 à 700°C. Ceci permettrait de ralentir fortement la réactivité chimique entre les divers constituants de la pile et rendrait possible l'utilisation de matériaux d'interconnecteur moins onéreux (aciers ferritiques par exemple).

Si une diminution de la température de fonctionnement semble inévitable aujourd'hui, elle implique en revanche que d'autres problèmes soient résolus. À 700°C, la chute ohmique au sein de l'électrolyte et les surtensions aux électrodes augmentent fortement

et entraînent une diminution des performances électrochimiques de la pile ainsi que représenté à la Figure II.4 [18].

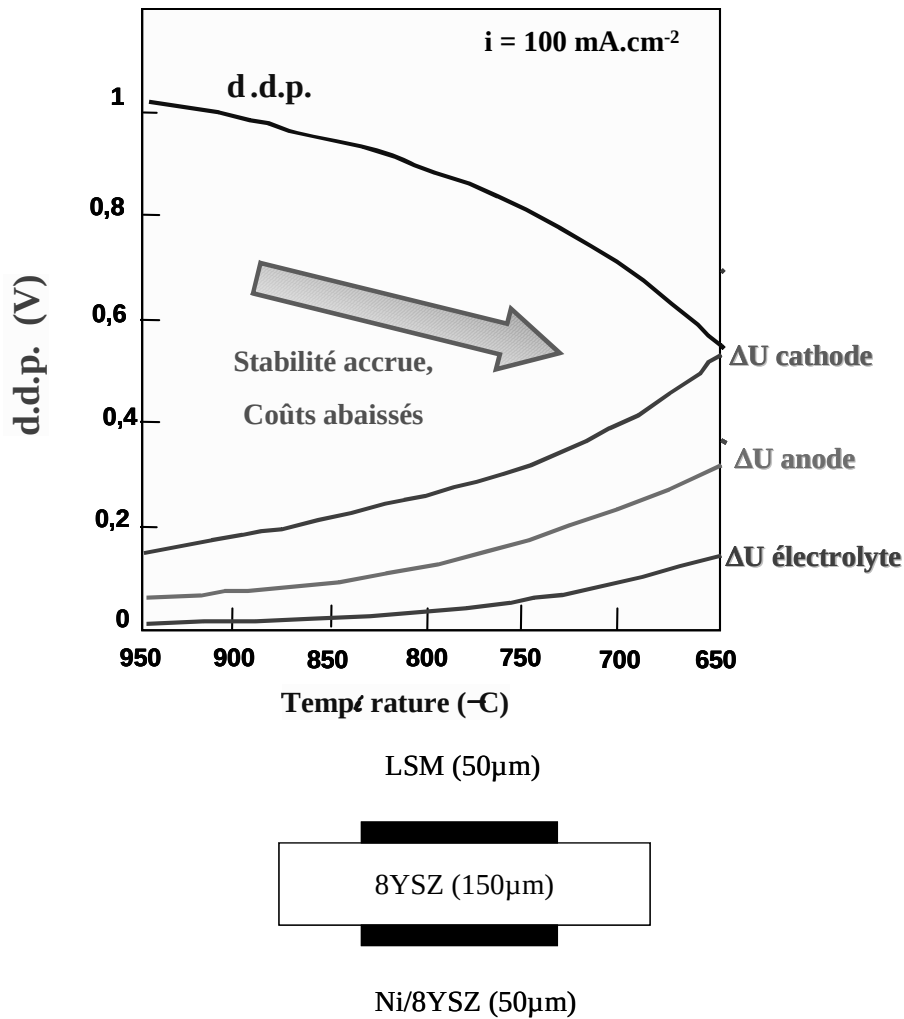


Fig. II.4 Diminution en fonction de la température de la différence de potentiel ($d.d.p$) aux bornes de la pile provoquée par l'augmentation des chutes ohmiques au sein des composants et de la polarisation des électrodes dans le cas d'une monocellule à électrolyte-support (LSM / 8YSZ / Ni-8YSZ)

Le paragraphe suivant dresse un récapitulatif des principaux matériaux utilisés et des problèmes à résoudre relatifs à la baisse des performances engendrée par la diminution de la température de fonctionnement. Les solutions envisagées concernent la recherche de nouveaux matériaux et/ou une optimisation de leur mise en forme (épaisseur, méthode de dépôt, gradients de porosité ou de composition...).

II.3. Enjeux de recherches : les matériaux

Le cahier des charges des propriétés de l'électrolyte et des électrodes devant fonctionner à 700°C est le suivant :

	Conductivité ionique	Conductivité électronique	Stabilité sous gaz (atm)	Micro-structure
électrolyte	$\geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	nulle	$0,21 < p_{\text{O}_2} < 10^{-21}$	dense
cathode	$\geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	100 S.cm^{-1}	0,21 atm	poreux
anode	$\geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	100 S.cm^{-1}	$p_{\text{O}_2} \approx 10^{-21} \text{ atm}$	poreux

Tableau 2 Cahier des charges concernant les propriétés des matériaux constitutifs du cœur de pile

Ces matériaux doivent par ailleurs posséder des coefficients d'expansion thermique (TEC) proches afin de conserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Ils doivent être chimiquement stables en température afin qu'aucune réaction chimique ne se produise entre eux de manière à éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (combustible et comburant).

Les caractéristiques et propriétés des différents éléments constitutifs de la pile sont décrites ci-dessous.

II.3.1 L'électrolyte

Il doit être dense afin de séparer les compartiments de l'oxygène et du combustible et donc chimiquement stable vis-à-vis de ces deux atmosphères, c'est-à-dire dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($0,21 < p_{\text{O}_2} < 10^{-21} \text{ atm}$). Son rôle est d'acheminer les ions O^{2-} de la cathode vers l'anode et de bloquer le passage des électrons afin d'empêcher tout court-circuit. Le matériau d'électrolyte doit donc être un bon conducteur ionique et un isolant électronique. De plus, de bonnes propriétés thermiques et mécaniques sont indispensables

pour résister aux chocs thermiques et au fluage. Les matériaux d'électrolyte les plus utilisés sont brièvement décrits ci-dessous.

i) Matériaux d'électrolyte :

- YSZ :

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium notée YSZ (ZrO_2 ; 4-10%mol Y_2O_3) est classiquement utilisée. Sa conductivité à 1000°C est de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ mais diminue fortement à 700°C [19]. Pour remédier à ce problème, deux solutions ont été envisagées : trouver un nouveau matériau meilleur conducteur à 700°C ou bien diminuer fortement son épaisseur afin de limiter la chute ohmique.

Les matériaux envisageables issus de la recherche sont principalement les suivants : la cérine gadolinée CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$) ou yttrée YDC ($\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$) qui possède une structure fluorine, le gallate de lanthane LSGM ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) qui appartient à la famille des perovskites, et les phases de structure apatite ($\text{Me}_{10-x}(\text{XO}_4)_6\text{O}_{2-x}$ avec $\text{Me} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \dots, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \dots$; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}$).

- CGO et YDC :

Ces matériaux sont conçus pour travailler à des températures inférieures à 600°C [20] [21]. Dans ces conditions, ils possèdent une meilleure conductivité ionique que YSZ (gain d'un ordre de grandeur à 600°C). Au-delà de 600°C, la réduction partielle du cérium Ce^{4+} en Ce^{3+} engendre une conductivité électronique à travers l'électrolyte et provoque le court-circuit de la cellule. À l'opposé, pour des températures inférieures à 500°C, la conductivité ionique est trop faible et la chute ohmique devient alors trop importante. La température de fonctionnement d'une cellule à base de CGO ou YDC doit donc être de 500-550 °C permettant de réduire les phénomènes de réactivité d'une part et les coûts d'autre part .

- LSGM :

Le gallate de lanthane possède également une meilleure conductivité ionique que la zircone yttrée, mais son utilisation est rendue difficile pour deux raisons principales : - la faible disponibilité et donc le coût de production du gallium, - la température de synthèse élevée de ce matériau.

- les apatites :

De nombreuses études ont été entreprises afin d'utiliser les oxy-apatites comme électrolyte. Leur structure hexagonale laisse en effet apparaître des tunnels de conduction ionique. Après optimisation de la composition chimique, les premiers résultats sont prometteurs (conductivité identique à celle de YSZ), les compositions les plus étudiées sont $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ [22, 23]. L'inconvénient majeur réside dans leur température de synthèse élevée ($>1500^\circ\text{C}$).

D'autres phases ont été étudiées : il s'agit des électrolytes de type LAMOX ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) et BIMEVOX ($\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-3x}$) qui possèdent des conductivités ioniques importantes [24, 25]. Cependant, la réductibilité de ces matériaux dans la gamme de température d'utilisation des piles SOFC les rend inutilisables.

ii) Diminution de l'épaisseur de la zircone yttrée :

De nombreuses équipes de recherche et industriels fabriquent désormais des cellules élémentaires à anode-support où l'épaisseur de l'électrolyte est de l'ordre de 10-30 μm (Fig. II.5). De telles couches d'électrolyte peuvent être déposées par co-coulage en bande (coulages successifs de l'anode puis de l'électrolyte).

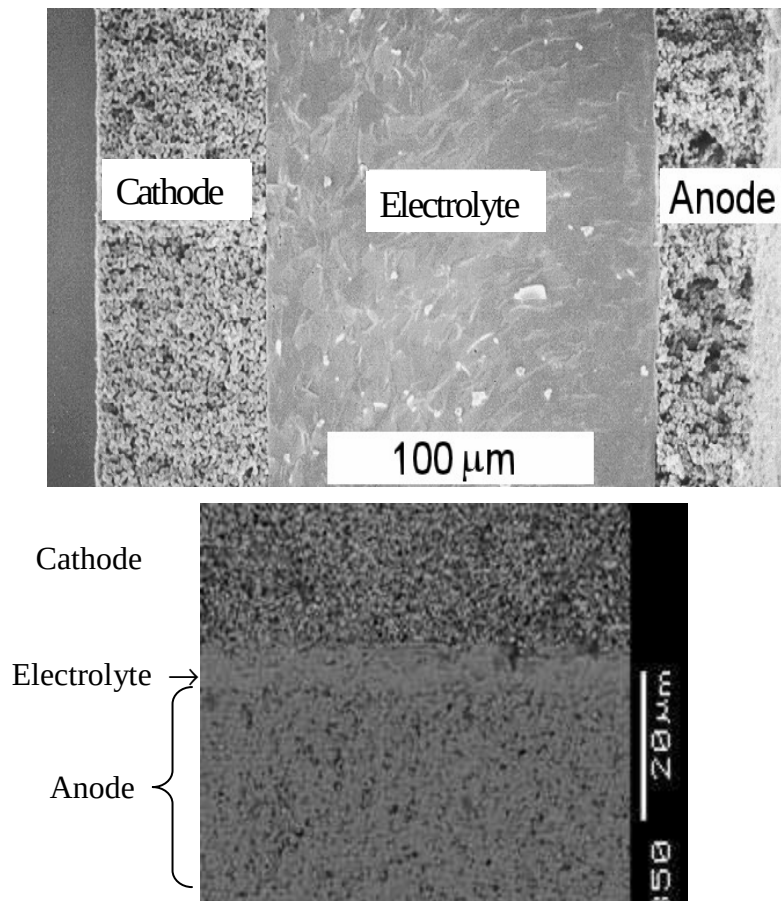


Fig. II.5 Cellules élémentaires *i)* à électrolyte-support (Delphi) en haut,
ii) à anode-support (HTCeramax) en bas

II.3.2 L'anode

Elle est le siège de l'oxydation de l'hydrogène. Des métaux non nobles tels que le nickel ou le fer sont utilisés comme catalyseurs de cette réaction [26]. La solution la plus répandue aujourd'hui est la réalisation d'un cermet nickel-matériau d'électrolyte. Une proportion supérieure à 30% volumique de nickel est nécessaire à la percolation électrique des grains métalliques. La réaction électrochimique se produit généralement au voisinage des points de contact entre l'électrolyte, le catalyseur et le gaz, appelé point triple (ou TPB pour Triple Phase Boundary). Ceci nécessite une mise en forme soignée pour multiplier ces points triples.

Cependant, le cermet à base de zircone yttrée connaît certaines limites : lors de l'utilisation de combustibles autres que l'hydrogène, la formation et dépôt de carbone ou l'empoisonnement par le soufre lui sont très néfastes. Les cermets à base de cobalt ou de ruthénium ont également été envisagés. Le cobalt présente une plus grande tolérance que le

nickel aux sulfures mais est très peu utilisé en raison de son coût trop important. Les cermets Ru-YSZ ont montré de bonnes propriétés catalytiques et des résistances interfaciales faibles, mais leur coût est largement pénalisant comme dans le cas du cobalt [27, 28].

Lors de l'utilisation de cérine dopée comme électrolyte, des cermets CGO-métal sont employés. La température de fonctionnement de ces systèmes est plus faible que dans le cas de YSZ.

A côté de ces cermets, mélange d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique, d'autres voies ont été envisagées comme par exemple les solutions solides $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, des perovskites dopées par un métal noble ou encore de nouveaux titanates. Ils appartiennent à la classe de matériaux à conduction mixte. Leurs performances semblent aujourd'hui prometteuses [29].

II.3.3 . Les interconnecteurs

Ils ont plusieurs rôles : ils permettent d'assembler les cellules élémentaires, d'assurer le bon écoulement des charges électriques et leur géométrie doit permettre la distribution des gaz. Ils doivent être stables en milieux réducteur et oxydant et posséder une bonne conductivité électronique. Ils doivent par ailleurs posséder un coefficient de conduction thermique élevé afin d'évacuer la chaleur.

Les matériaux classiquement utilisés à haute température sont des chromites de lanthane LaCrO_3 diversement substitués (Ca, Sr sur le site du lanthanide et Mg, Ti, Ga, Fe... sur le site du chrome) ou des aciers réfractaires.

De nombreuses recherches sont actuellement engagées pour optimiser les matériaux d'interconnecteurs; à plus basse températures (700 - 800 °C), des aciers plus classiques (ferritiques) et donc moins onéreux peuvent être avantageusement utilisés.

II.3.4 . La cathode

À ce jour, la plus forte chute ohmique au sein du cœur de pile est due au matériau de cathode (Fig. II.4), siège de la réduction de l'oxygène. Le matériau le plus usité est LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), oxyde de structure perovskite, conducteur électronique. Tout comme pour l'anode, la réaction a lieu au point triple, contact entre l'électrolyte, la cathode et le gaz.

Cependant, les matériaux de cathode aujourd'hui étudiés sont généralement des conducteurs mixtes (conducteurs des électrons et des ions oxygène) pour lesquels une délocalisation de la réduction de l'oxygène sur toute la surface de l'électrode est espérée.

Une analyse des travaux antérieurs concernant les différents types de matériaux de cathode utilisés est présenté dans le chapitre III.

Notre travail de recherche vise à contribuer au développement d'un nouveau matériau de cathode ayant des propriétés améliorées par rapport aux matériaux connus à ce jour. Les travaux rapportés dans ce mémoire sont essentiellement consacrés à l'étude du matériau de cathode de composition $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

III.1. La réduction de l'oxygène

La réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile SOFC est la réduction de l'oxygène : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$. Elle peut être décomposée en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées à la Figure III.1 [30]. Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.

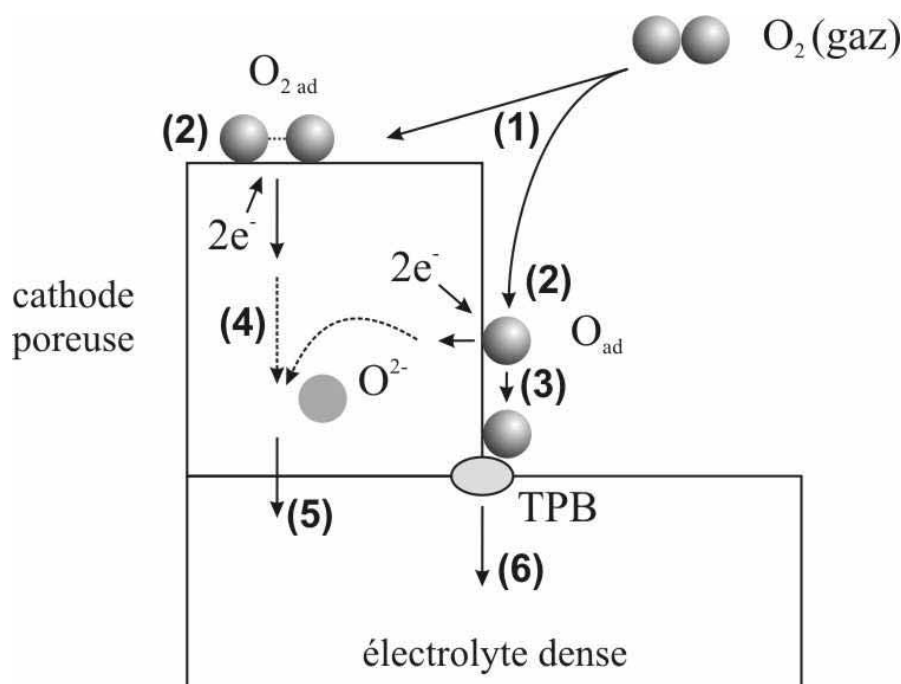


Fig. III.1 Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode/électrolyte [30]

1. diffusion de molécules gazeuses O_2 ;
2. adsorption, dissociation, réduction de O_2 et insertion des ions O^{2-} dans la cathode;
3. diffusion en surface de l'oxygène adsorbé;
4. diffusion à cœur des ions O^{2-} ;
5. transfert des ions O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte
6. incorporation dans l'électrolyte de l'oxygène adsorbé via le point triple TPB

Selon le type de matériau utilisé, c'est-à-dire selon sa composition chimique et, de ce fait, selon ses propriétés de transport (matériau conducteur électronique pur ou conducteur mixte électronique et ionique), certaines des étapes précédentes sont privilégiées :

- pour un conducteur essentiellement électronique, elles peuvent être résumées de la manière suivante [31, 32] :

étape n°1- diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode

étape n°2- adsorption moléculaire ou dissociative de l'oxygène à la surface de l'électrode

étape n°3- diffusion de l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode jusqu'à la ligne de triple contact cathode / électrolyte / gaz

étape n°6- réduction et insertion de l'oxygène au niveau du point de triple contact, diffusion des ions O^{2-} dans l'électrolyte

- pour un conducteur mixte, les étapes élémentaires sont :

étape n°1- diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode

étape n°2- adsorption de l'oxygène à la surface du matériau de cathode, dissociation et réduction en O^{2-} à l'aide des e^- provenant de la cathode

étape n°4- diffusion de l'ion O^{2-} au sein du matériau de cathode

étape n°5- transfert des O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte

Dans le cas des matériaux conducteurs électroniques, la réduction ne peut avoir lieu qu'au point de contact gaz/électrolyte/cathode (**TPB**). L'ensemble de ces points forme "la ligne de triples contacts" où les électrons issus de la cathode, les sites lacunaires de l'électrolyte et les molécules d'oxygène gazeux peuvent réagir.

Dans le cas des matériaux conducteurs mixtes, les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur toute la surface des grains de cathode. Le matériau étant conducteur des ions O^{2-} , ceux-ci peuvent migrer vers l'électrolyte, puis s'insérer dans ses lacunes. Ce sont des électrodes dites à double interface ou à diffusion interne (**ID**). Cette situation est largement plus favorable du point de vue cinétique.

Les matériaux conducteurs électroniques ou *essentiellement* électroniques utilisés comme cathode de pile SOFC sont des perovskites formulées AMO_3 où A est généralement une terre rare et M un métal de transition (*cf.* § III.2.).

Les conducteurs mixtes actuellement étudiés sont de deux types :

i) par des substitutions appropriées sur les sites A et M des perovskites précédemment citées, on peut créer des lacunes anioniques et ainsi induire une conductivité ionique au sein de ces matériaux. Leur formulation devient $(\text{AA}')(\text{MM}')\text{O}_{3-\delta}$ (A, A'=lanthanides, alcalino-terreux; M, M'=métaux de transition) (*cf.* § III.2.).

ii) les phases $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ de type structural K_2NiF_4 (avec A = lanthanide; M = métal de transition) récemment étudiées à l'ICMCB [1] sont aussi de bons conducteurs mixtes (*cf.* § III.3.). Ce mémoire est consacré à l'étude de quelques compositions de ce dernier type susceptibles de conduire à un développement industriel en raison de leurs caractéristiques prometteuses.

III.2. Les matériaux perovskites $\text{AMO}_{3-\delta}$

La majeure partie des études concernant la recherche de nouveaux matériaux de cathode s'est focalisée au cours des dernières années sur les oxydes de structure perovskite. Après un bref rappel de leur structure cristallographique, nous proposerons un tableau récapitulatif, mais non exhaustif, rassemblant les principales compositions préparées par les divers groupes de recherches ainsi que, dans la mesure du possible, leurs caractéristiques de conductivité électronique et/ou leurs propriétés de transport ionique. Une analyse critique sera donnée.

III.2.1 La structure perovskite

Elle est constituée d'octaèdres MO_6 liés par leurs sommets dans les trois directions de l'espace. 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. III.2).

Si le site A peut être partiellement déficitaire (exemple des bronzes de tungstène Na_xWO_3 ou $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$), le site M est au contraire rarement lacunaire ; tout juste peut-on citer LaMnO_3 , abusivement formulé $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ mais qui s'écrit plus justement $\text{La}_{1-y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ [33]. En revanche, la structure accepte facilement et jusqu'à des concentrations élevées des lacunes

d'oxygène; selon la formulation $\text{AMO}_{3-\delta}$, le taux δ peut atteindre $\delta = 1$ (exemples de LaNiO_2 ou $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [34]). Pour des valeurs de δ inférieures à 0.15, on considère que les lacunes sont statistiquement réparties, quasiment sans interactions fortes et donc non ordonnées à longue distance. La présence de ces lacunes d'oxygène en faible quantité confère une conductivité ionique à ces composés, grâce à la migration de l'oxygène au sein du réseau lacunaire. Dans certains composés, la valence mixte induite sur le métal M par le jeu des substitutions permet également de générer simultanément une conductivité électronique.

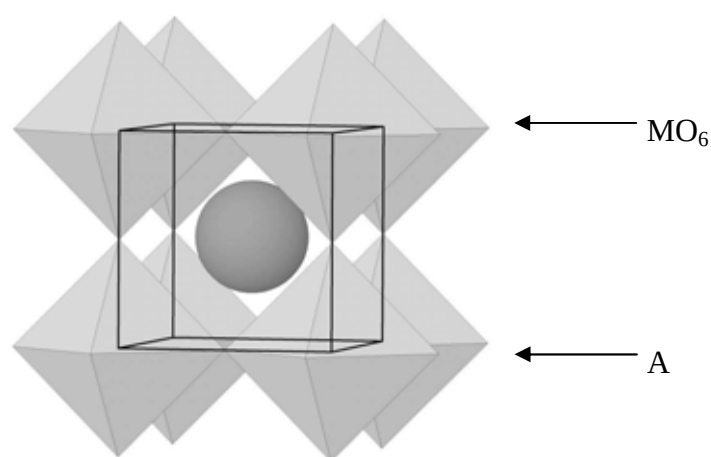


Fig. III.2 Structure cristalline de la perovskite AMO_3

III.2.2 Tableau bibliographique relatif aux matériaux perovskites

Les études réalisées pour la recherche de nouveaux matériaux de cathode ont été essentiellement orientées vers l'optimisation des compositions par le biais de substitutions cationiques appropriées. L'essentiel est reporté dans le Tableau 3 agencé de la manière suivante : la première colonne concerne les différents cations A utilisés (notés A_{2-x}), la seconde colonne, les substitutions effectuées sur ce site (notées A'_x). Les troisième et quatrième colonnes reportent la nature des métaux de transitions associés (notés M_{1-y} pour le cation principal et M'_y pour le cation substituant).

Dans la majorité des travaux, la conductivité électrique totale a été mesurée, elle est reportée à la sixième colonne du tableau pour $T=700^\circ\text{C}$.

Concernant les propriétés de transport de l'oxygène ou les caractérisations électrochimiques de la réduction de l'oxygène au sein de la cathode, une colonne supplémentaire a été ajoutée. Les paramètres mesurés ainsi que les techniques mises en œuvre à cet effet sont définis dans la suite du manuscrit (*cf.* §III.3.2) : il s'agit des coefficients de

diffusion de l'oxygène D^* et D_{chem} , du flux d'oxygène J_{O_2} , de la résistance spécifique ASR (en $\Omega \cdot \text{cm}^2$) mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique et de la surtension cathodique $\eta_{\text{cathodique}}$ mesurée sous polarisation (ces dernières méthodes de caractérisation sont largement décrites au chapitre V). Ces divers paramètres ne peuvent être directement comparés entre eux; seule l'utilisation d'une méthode de mesure unique permettrait de comparer les phases préparées. De plus, la méthode de mise en forme peut jouer un rôle important. Cependant, afin de pouvoir évaluer une utilisation éventuelle de ces composés comme cathode de pile à combustible, les résultats essentiels issus des publications sont résumés à la suite du tableau sous la forme d'une analyse critique.

Dans la majorité des travaux répertoriés, un test de réactivité chimique entre le matériau de cathode et l'électrolyte YSZ a été réalisé, ainsi qu'une mesure du coefficient d'expansion thermique de la cathode. Si besoin est, l'analyse s'y réfèrera.

<u>Perovskite</u>					σ totale ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) à 700°C	Caractérisation transport ionique, spectroscopie d'impédance, courbes de polarisation...	<u>Réf.</u>
A_{1-x}	A'_x	M_{1-y}	M'_y	Composition			
La		Ni	Fe	$\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	260	-	[35]
				$\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	344	-	[36]
			Co	$\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	260	-	
			Al	$\text{LaNi}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_3$	4	-	[35]
			Cr	$\text{LaNi}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_3$	20	-	[35]
			Mn	$\text{LaNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$	10,3	-	[35]
		Ga		$\text{LaNi}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$	1-100	-	[37]
				$\text{LaNi}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_3$	17,5	-	[35]
				LaCoO_3	1000	-	[38]
		Co	Fe/ Ni	$\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	800	$J_{\text{O}_2}=20 \cdot 10^{-11} \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 900°C	[39]
			Ni	$\text{LaCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$	160	$J_{\text{O}_2}=20 \cdot 10^{-11} \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 900°C	[40]
			Cr	$\text{LaCo}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$	310	-	[40]
	Sr	Ni	Fe	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	140	ASR=0,6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C	[41]
				$\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	300-600	-	[42]
				$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	100	-	[43]
		Fe	Cu	$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,98}\text{Fe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{O}_3$	-	1,75W/cm ² à 0,7V à 700°C	[44]
			Al	$\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$	-	test réactivité	[45]
		Mn		$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	130	-	[46, 47]
					-	$D^*=1,6 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$	[48]
			Fe	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	-	$D^*=5 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$, $k=10^{-9} \text{cm/s}$	[49]
				$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_3$	-	ASR=2000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C ($y=0,8$)	[49]
					-	$D_{\text{chem}}=10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}^{-1}$ à 700°C	[50]

			Ni	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	-	expansion thermique	[51]
			Mg	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$	-	expansion thermique	[51]
			Al	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$	-	expansion thermique	[51]
			Ti	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	-	expansion thermique	[51]
			Cr	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	-	expansion thermique	[51]
			Co	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	1000	$\eta=32\text{mV}$ à $300\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[52]
				$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$	-	$D_{\text{chem}}=10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$ à 700°C	[50]
			Co	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	-	$\text{ASR}=0,05\Omega.\text{cm}^2$ à 700°C	[53]
				$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	-	$D^*=2,5.10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$	[48]
				$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	250	-	[54]
				$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	320	-	[55]
				$(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{1-x}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3$	1400	$\text{ASR}=0,9\Omega.\text{cm}^2$ à 700°C	[56]
				$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$	100-1000	$\text{ASR}=0,12\Omega.\text{cm}^2$ à 800°C	[57]
			Cu	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$	915	$0,45\text{A}/\text{cm}^2$, $80\text{mW}/\text{cm}^2$ à 700°C	[58]
				$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$	-	$\eta=12,6\text{mV}$ à $200\text{mA}/\text{cm}^2$ à 800°C	[59]
			Fe	$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	200	-	[60]
			Al	$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{AlO}_3$	<1	-	[61]
			Ga	$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{GaO}_3$	<1	-	[61]
	Ba	Co		$\text{La}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{CoO}_3$	500 à 800°C	$\eta=22\text{mV}$ à $1\text{A}/\text{cm}^2$ à 700°C $120\text{ mW}/\text{cm}^2$ à 600°C	[62] [63]
		Mn		$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	-	test réactivité	[64]
Ca	Fe			$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_3$	-	test de réactivité	[65]
		Co		$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	-	pile complète : $9\text{mW}/\text{cm}^2$ à $20\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[66]
Pr	Mn			PrMnO_3	0,06 57	- -	[67] [68]
		Ca	Mn	$\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$	-	$\eta=170\text{mV}$ à $100\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[66]
	Sr	Co		$\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	-	$\text{ASR}=0,6\Omega.\text{cm}^2$ à 700°C	[69]
				$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	2500	$\eta=135\text{mV}$ à $10\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[70]
		Fe		$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	250	$\eta=160\text{mV}$ à $10\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[70]
				$\text{Pr}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	46	$\eta=25\text{mV}$ à $10\text{mA}/\text{cm}^2$ à 900°C	[67]
		Mn		$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	100-200 110	$\eta=35\text{mV}$ à $300\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C -	[71] [68]
				$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$	-	test réactivité	[65]
	Fe	Ni		$\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$	400	$\text{ASR}=5\Omega.\text{cm}^2$ à 700°C	[72]
Nd	Sr	Mn		NdMnO_3	63	-	[68]
		Co		$\text{Nd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	1580	$\eta=100\text{mV}$ à $10\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[70]
			Fe	$\text{Nd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	400	$\eta=100\text{mV}$ à $3\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[70]
			Mn	$\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	620	$\eta=63\text{mV}$ à $300\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[52]
		Mn		$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	100-200 70-140	$\eta=35\text{mV}$ à $300\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C -	[71] [68]
				$\text{Nd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$	-	test réactivité	[65]
	Fe	Co		$\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	40-300	-	[73]
Ca	Mn			$\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	10-50	-	[74]
Sr	Ce	Mn		$\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	250	$J_{\text{O}_2}=20.10^{-11}\text{ mol.s}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ à 900°C	[75]
	Bi	Fe		$\text{Sr}_{0,25}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$	2	$\text{ASR}=8\Omega.\text{cm}^2$ à 700°C	[76]
Gd	Sr	Co		GdCoO_3	-	$\eta=30\text{mV}$ à $3\text{mA}/\text{cm}^2$ à 800°C	[77]
		Co		$\text{Gd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	-	$\text{ASR}=0,3\Omega.\text{cm}^2$ à 700°C	[69]
				$\text{Gd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	500	$\eta=30\text{mV}$ à $10\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[70]
				$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	100	$\eta=5\text{mV}$ à $100\text{mA}/\text{cm}^2$ à 800°C	[77]
			Fe	$\text{Gd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	160	$\eta=140\text{mV}$ à $10\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[70]
				$\text{Gd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	10-400	-	[78]
				$\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	-	$\eta=360\text{mV}$ à $100\text{mA}/\text{cm}^2$ à 600°C	[79]
		Mn		$\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	830	$\eta=68\text{mV}$ à $300\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[52]
				$\text{Gd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$	250	test de réactivité	[80]
		Mn		$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	110-910 100-200	test réactivité $\eta=37\text{mV}$ à $300\text{mA}/\text{cm}^2$ à 700°C	[81] [71]
	Ca	Co	Mn	$\text{Gd}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$	40	$\eta=10\text{mV}$ à $10\text{mA}/\text{cm}^2$ à 1000°C	[80]

Y	Sr	Co		$Y_{0,95}CoO_3$	80	-	[38]
		Mn		$Y_{0,95}Co_{0,5}Mn_{0,5}O_3$	7	60mA/cm ² à 0,6V à 850°C	[38]
		Mn		$Y_{1-x}Sr_xMnO_3$	0,003-3,9	-	[82]
		Al		$Y_{0,95}Sr_{0,05}AlO_3$	<1	-	[61]
Ce	Sr	Co	Fe	$Ce_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	-	$\eta=188mV$ à 100mA/cm ² à 600°C	[79]
Sm	Sr	Mn		$SmMnO_3$	12	-	[68]
		Mn		$Sm_{1-x}SrMnO_3$	47-60 100-200	- $\eta=35mV$ à 300mA/cm ² à 700°C	[68] [71]
		Co		$Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$	- - 160-1000	ASR=2 $\Omega.cm^2$ à 600°C $\eta=130mV$ à 100mA/cm ² à 600°C $\eta=8mV$ à 100mA/cm ² à 800°C	[83] [83] [84]
			Fe	$Sm_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	-	$\eta=567mV$ à 100mA/cm ² à 600°C	[79]
			Mn	$Sm_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Mn_{0,2}O_3$	550	$\eta=66mV$ à 300mA/cm ² à 700°C	[52]
Dy	Sr	Co		$Dy_{1-x}Sr_xCoO_3$	100-360	$\eta=5mV$ à 100mA/cm ² à 800°C	[84]
		Fe		$Dy_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	-	$\eta=326mV$ à 100mA/cm ² à 600°C	[79]
Eu		Co		$EuCoO_3$	200	-	[38]
Ba	Sr	Co	Fe	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	-	ASR=0,01 $\Omega.cm^2$ à 700°C 1W.cm ⁻² à 600°C	[85]

Tableau 3 Matériaux de cathode de type perovskite étudiés
comme cathode de pile à combustible

Ce tableau se veut être une base permettant de répertorier les travaux réalisés dans le domaine. Le lecteur s'en fera sa propre idée par rapport à l'optimisation des nombreux paramètres retenus. Cependant, notre propre analyse nous a conduit à penser qu'il était important de considérer les propriétés de transport optimales (de nombreux matériaux possèdent par exemple une conductivité électronique supérieure à 1000 S.cm⁻¹, ou une ASR inférieure à 0,5 $\Omega.cm^2$) mais qu'il paraissait indispensable d'y associer les résultats issus des tests de réactivité avec les électrolytes ou encore la mesure du coefficient d'expansion thermique. Des performances telles que $\sigma_{\text{électronique}}$ et σ_{ionique} diminuent en effet lorsque la réactivité chimique diminue ou que le TEC devient compatible avec YSZ.

D'une manière générale, en ce qui concerne la nature chimique de la terre rare, les cations suivants ont été utilisés : le **lanthane**, le **néodyme**, le **praséodyme**, le **gadolinium**, le **samarium**, le **cérium**, l'**yttrium**, le **dysprosium** et l'**europium**. Aucune tendance nette ne se dégage permettant de classer les composés en fonction de la nature chimique de A. Seule la substitution d'une partie du lanthanide par le **strontium** conduit à des résultats plus systématiques : celle-ci permet généralement d'augmenter légèrement la conductivité électronique [68, 81] mais elle entraîne également une augmentation du coefficient d'expansion thermique [71], ce qui est généralement pénalisant. Par ailleurs, l'augmentation

du taux de substitution par le strontium permet de retarder la formation de la phase $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [45] mais active celle de SrZrO_3 [70, 77].

Il est donc plus aisé de comparer les matériaux préparés en les classant selon la nature chimique de l'élément M comme cela est présenté ci-dessous.

Le matériau le plus étudié dans la littérature est le **manganite** de lanthane substitué au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (x est généralement compris entre 0,2 à 0,4). Sa conductivité électronique est de l'ordre de 130 S.cm^{-1} à 700°C [46]. On peut également noter qu'à 700°C , pour $x \leq 0,5$ et sous une pression partielle d'oxygène de 1 atm, sa conductivité électrique est peu dépendante du taux de strontium. Ses propriétés thermomécaniques proches de celles de l'électrolyte YSZ (coefficient d'expansion thermique de 10 à $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la gamme 600 - 1000°C [71]) en ont fait un bon candidat. Cependant, ses propriétés de conduction ionique sont faibles ainsi qu'en témoigne la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène D^* [48]. De plus, la réactivité chimique des manganites avec la zircone yttrée est non négligeable à haute température [86, 87]. Notons enfin que le lanthane entraînerait une plus forte réactivité que les autres terres rares (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+}) [68, 71]. Une des solutions retenues afin de pallier ce problème est d'élaborer des perovskites déficitaires sur le site A de AMO_3 . Ainsi, il est intéressant de noter que des phases sous-stœchiométriques $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ et $\text{Pr}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ possèdent une conductivité électronique plus importante et une surtension cathodique plus faible que celles des phases stœchiométriques correspondantes [67].

Les **cobaltites** possèdent généralement les meilleures conductivités électroniques [35, 38, 70, 84] et ont par ailleurs de bonnes propriétés de conduction ionique [88]. Les résistances spécifiques de surface (ASR) sont inférieures à $1 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ [53, 69] et les mesures effectuées sous polarisation montrent que les surtensions cathodiques sont également faibles [83, 84]. L'oxyde à base de lanthane possède la meilleure conductivité électronique et la plus faible surtension cathodique sous polarisation [38, 52] en comparaison avec les cations Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} et Y^{3+} ... Cependant, de nombreuses études ont montré qu'ils réagissaient avec la zircone yttrée pour former les phases $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrZrO_3 [77, 80, 89], qui provoquent une détérioration des propriétés de conductivité électronique. De plus, leur coefficient d'expansion thermique semble trop élevé pour utilisation avec YSZ [70, 89]. Les cobaltites semblent être chimiquement stables lors de leur utilisation avec la cérite gadolinée CGO (utilisation de l'électrolyte sous forme de pastilles denses [52, 70, 77] ou sous forme de dépôt dense à l'interface cobaltite / YSZ [69]) mais sont moins bons conducteurs à la température de fonctionnement imposée par l'utilisation de cet électrolyte (500 - 600°C).

Afin de limiter la réactivité chimique entre les cobaltites et la zircone yttrée, certains auteurs ont substitué une partie du cobalt par d'autres cations tels que le **fer** [73, 78, 90], le **nickel** [35], le **cuivre** [56] ou encore le **gallium** [57] ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$). Ils constatent pour la plupart que plus la concentration en substituant est grande, plus la conductivité électronique diminue, mais aussi que le coefficient d'expansion thermique (TEC) diminue pour s'approcher de celui de YSZ. Selon le cation, le taux de substitution est optimisé afin de conserver une conductivité électronique acceptable ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$) tout en diminuant le TEC. Ces études ne présentent pas toutes de test de réactivité, mais certains travaux révèlent la présence d'une légère réactivité avec YSZ [70].

Outre les cobaltites, les **ferrites** ont été largement étudiés. Les conductivités électroniques mesurées sont moins importantes que celles des cobaltites mais sont pour la majorité des compositions supérieures à 100 S.cm^{-1} à 700°C [42, 43]. Cependant, les travaux réalisés démontrent que ces phases réagissent elles aussi avec la zircone yttrée : une dissolution du zirconium est constatée dans la perovskite [43] ainsi que la formation des phases SrZrO_3 et $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [45]. Il semblerait que les ferrites les plus prometteurs soient les compositions contenant un léger pourcentage molaire de nickel : $\text{LaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y \approx 0,2$). Leur coefficient d'expansion thermique est en effet proche de celui de la zircone [36] et leur conductivité électronique est supérieure ou égale à 100 S.cm^{-1} [35, 41]. Cependant, ces dernières références citées ne présentent pas de test de réactivité avec les électrolytes.

Les phases de type **cuprate** ont également été étudiées. Une surtension cathodique inférieure à celle de LSC a été mesurée pour la composition $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CuO}_{3-\delta}$ [58]. Les composés substitués par du fer ou du cobalt $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ possèdent une conductivité électronique supérieure à 100 S.cm^{-1} [56, 60] mais réagissent avec YSZ (précipitation de ZrO_2 à l'interface, formation de la phase SrZrO_3) [44, 59].

Les **nickelates** de type $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ substitués avec des cations autres que le cobalt ou le fer tels que le chrome, le gallium, le manganèse ou l'aluminium ne présentent pas de conductivité électronique suffisante [35, 37].

En conclusion, cette analyse a permis de montrer l'étendue des travaux réalisés afin d'optimiser quelques compositions chimiques des phases AMO_3 . Dans la majorité des travaux, bien que des caractéristiques intéressantes aient été mesurées, une constatation majeure est que ces phases ne sont pas chimiquement stables lorsqu'elles sont en contact avec

la zircone yttrée. Leur utilisation avec la cérine gadolinée CGO pourrait être une solution envisageable à condition que leurs propriétés de transport soient suffisantes à 500-600°C.

Outre les informations apportées par ce tableau, une relation directe a pu être établie entre la structure et les propriétés de transport dans les phases perovskites par J.N. Audinot [91]. Il a en effet corrélié la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène D^* à 700°C (proportionnel à la conductivité ionique) au paramètre réduit a_c de la maille de la perovskite (directement lié à la compacité du réseau et à la distance cation-oxygène).

À la Figure III.3, on peut constater que la valeur de D^* passe par un maximum pour des mailles cristallines de paramètre a_c de l'ordre de 3.85 Å. Cette faible valeur a été attribuée au fait que l'espèce diffusante ne serait pas l'ion O^{2-} mais plutôt une espèce de taille plus petite de type "O" issue d'une réaction de transfert de charges entre l'oxygène et l'ion métallique 3d présent dans la structure, résultat de la proximité des niveaux des orbitales $3d_\sigma$ du cation et $2p$ de l'oxygène [92].

La conclusion de cette étude était qu'un maximum semblait avoir été atteint en ce qui concerne les propriétés de conductivité ionique dans cette famille d'oxydes de structure perovskite à conductivité mixte.

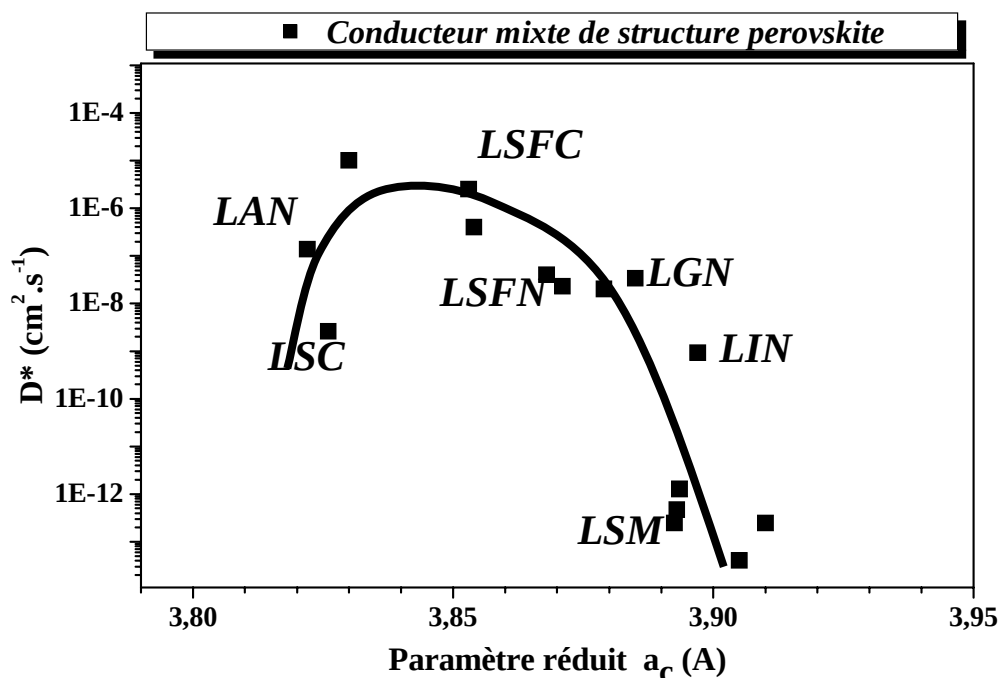


Fig. III.3 Variation du coefficient de diffusion D^* à 700°C en fonction du paramètre réduit a_c dans les oxydes conducteurs mixtes LSC, LSFC, LSFN, LSM, $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LGN) $\text{LaGa}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LAN) et $\text{LaIn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LIN)

D'une manière générale on peut conclure que la majorité des perovskites réagissent avec la zircone yttrée et que la valeur de leur conductivité ionique est limitée. Ceci justifie l'étude d'une autre famille de matériaux.

III.3. Les matériaux $A_2MO_{4+\delta}$ sur-stoechiométriques en oxygène

Les phases de type Ruddlesden-Popper formulées $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4$) où A est un cation de grande taille (lanthanide ou alcalino-terreux) et M un métal de transition étaient potentiellement intéressantes du fait de la possibilité d'une sur-stœchiométrie en oxygène : tel est le cas de certains composés $A_2MO_{4+\delta}$ (terme $n=1$ de la famille) pour lesquels le transport ionique est susceptible d'être assuré au sein du réseau d'ions oxygène interstitiels. Les premiers travaux ont été menés à l'ICMCB et ces matériaux font aujourd'hui l'objet d'un engouement certain de la part de divers groupes de recherches ([1, 3, 39] ...).

Après avoir décrit la structure cristalline de ces composés (§ III.3.1), nous rescencerons dans un tableau leurs propriétés de transport ionique et électronique en relation avec l'utilisation de ces matériaux comme cathode de pile à combustible.

III.3.1 Structure des matériaux $A_2MO_{4+\delta}$

La structure des phases $A_2MO_{4+\delta}$ peut être décrite de diverses manières selon que l'on souhaite analyser la position des atomes, la longueur des liaisons, la distorsion de la maille, son volume (...), la difficulté étant de n'oublier aucun de ces aspects tant leur interconnexion est grande.

La structure est constituée de plans d'octaèdres de type perovskite AMO_3 décalés les uns par rapport aux autres de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de telle sorte que ces plans apparaissent comme étant liés entre eux par des feuillets AO de type NaCl. Comme pour les composés perovskites AMO_3 , il est intéressant d'utiliser un facteur de tolérance (dit de Goldschmidt) noté t , reliant la taille des rayons ioniques des cations et permettant de prédire les domaines de stabilité des

diverses variétés structurales. Il s'exprime de la manière suivante : $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_M + r_O)}$ (avec

r_X rayon de l'ion X). Le Tableau 4 répertorie les domaines structuraux en fonction de la valeur du facteur t .

▪ Pour $t \approx 1$ (structure T)

La structure est non distordue, de symétrie quadratique (Groupe d'espace : I4/mmm), notée T (représentation (a)). Les octaèdres présentent cependant une légère élongation due à l'éloignement de l'oxygène apical par rapport au plan équatorial. Ce phénomène est accentué par la présence d'un cation M dit "Jahn-Teller" (d^9 , d^7 (LS), d^4 (HS)). Dans ce cas, le métal M peut même être considéré en coordinence plan-carré (4+2). La structure peut être alors décrite par une succession de feuillets MO_2 et A_2O_2 (représentation (b)).

▪ Pour $0,87 < t < 1$, (structure T/O)

Lorsque le cation M possède un rayon ionique élevé comme par exemple La_2NiO_4 , la structure subit une déformation importante et devient orthorhombique (de type T/O). "L'accommodation stérique" (due au "mismatch" entre les feuillets MO_2 et A_2O_2) se fait par un plissement du plan MO_2 entraînant un basculement coopératif des octaèdres MO_6 autour de l'axe c (représentation (c)); le groupe d'espace est alors Bmab.

L'insertion naturelle d'atomes d'oxygène dans les feuillets A_2O_2 permet aussi de "relâcher" ces contraintes structurales grâce à l'augmentation de leur volume et la diminution de celui des MO_2 résultant de l'oxydation des cations M^{n+} en $M^{(n+1)+}$. La symétrie demeure orthorhombique mais de groupe d'espace Fmmm; les octaèdres ne sont plus basculés.

Les structures orthorhombiques Fmmm (T/O) et quadratique I4/mmm (T) sont très similaires, les paramètres de maille a et b ayant des valeurs très voisines.

▪ Pour $t < 0,87$

Lorsque le facteur de tolérance diminue (si r_A diminue par exemple), la structure T/O n'est plus stable et laisse place à une nouvelle structure de type T' (représentation (d), Nd_2CuO_4 par exemple) obtenue par déplacement des atomes d'oxygène apicaux vers les sites tétraédriques formés par les ions lanthanides. Il en résulte la formation de couches A_2O_2 de type fluorine (et non plus NaCl). Le cation M est alors en coordinence plan-carré. Cette structure n'accepte pas d'oxygène additionnel.

Les phases A_2MO_4 , et notamment les nickelates étudiés dans ce mémoire, subissent une transition structurale à température croissante. Par exemple, la symétrie orthorhombique (groupe d'espace initialement Bmab) à température ambiante pour la composition $Nd_2NiO_{4+\delta}$ devient quadratique (GS : I4/mmm) entre 600 et 650°C. Les graphes de la Figure III.4 reportent l'évolution thermique des paramètres cristallins ainsi que celle du volume de la maille cristalline en fonction de la température [1].

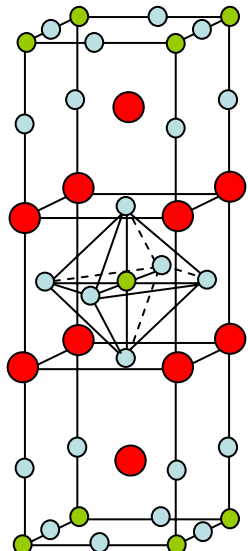
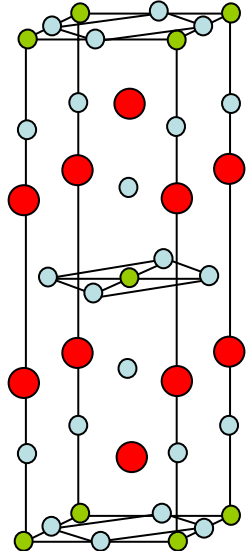
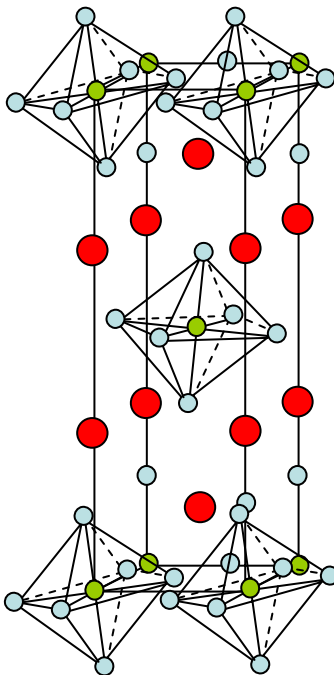
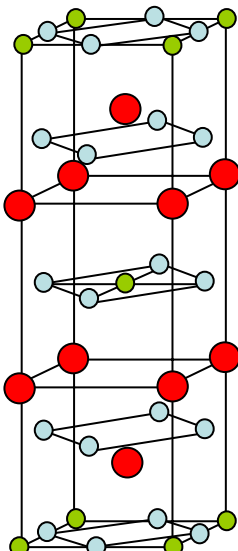
Symétrie	Quadratique (non distordue) $I4/mmm$	Orthorhombique (distordue) $Fmmm$ ou $Bmab$	Quadratique $I4/mmm$
	T	T/O	T'
Structure	a  b <u>Effet Jahn-Teller</u> : 	c : $Bmab$  M O A	d 

Tableau 4 Représentation des diverses structures adoptées par les oxydes A_2MO_4 selon le facteur de tolérance t .

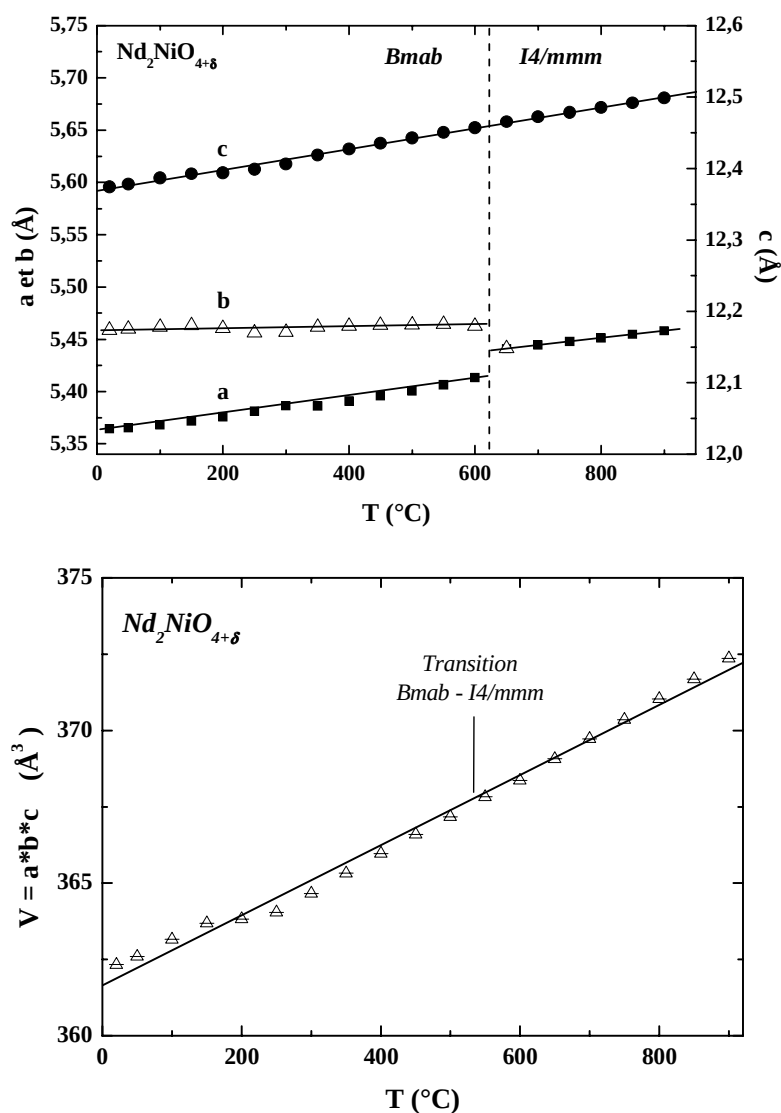


Fig. III.4 Évolution thermique des paramètres cristallins et du volume de maille de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

À la transition cristallographique, la variation du volume de la maille ne subit pas d'accident notable; cela signifie que les déplacements atomiques engendrés sont faibles et ne perturbent pas significativement les propriétés volumiques du matériau lors de la transition.

De même, la perte d'oxygène observée par ATG (Fig. III.5.a) ne semble pas non plus avoir d'incidence notable sur l'évolution thermique quasi linéaire du volume de la maille, en accord avec la mesure du coefficient de dilatation thermique (Fig. III.5.b). Ce résultat est important pour l'application SOFC puisque la transition structurale observée n'aura aucune influence sur le comportement thermomécanique du composé $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

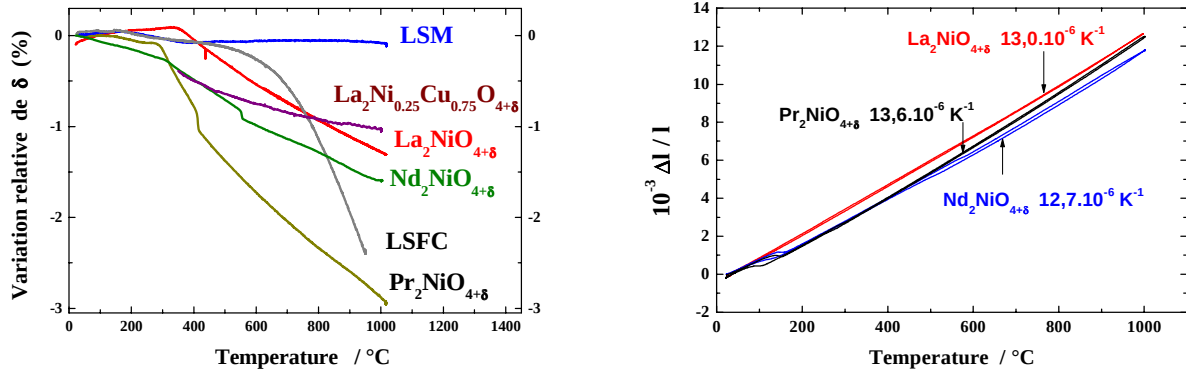


Fig. III.5 (a) Variation relative de la non-stoechiométrie en oxygène pour divers composés typiques de type A_2MO_4 ou perovskite.

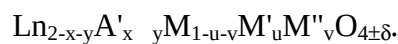
(b) Coefficients d'expansion thermique des phases A_2MO_4 (La, Nd, Pr) [1]

Ces phases ont été étudiées depuis de nombreuses années à l'Institut, notamment pour leur capacité à intercaler et désintercaler l'oxygène [93]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence des propriétés de transport et de mobilité de l'oxygène tout à fait exceptionnelles. Les recherches menées pour une éventuelle application "cathode pour pile à combustible" résultent directement des conclusions de ces études.

Le paragraphe suivant présente une partie des travaux réalisés dans cette optique depuis quelques années.

III.3.2 Travaux antérieurs : état de l'art

Les principaux groupes de recherche ayant étudié les phases $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ comme matériaux de cathode pour pile à combustible SOFC, outre notre groupe de recherche, sont les suivants : Kilner *et al.* (Imperial College, Londres), Kharton *et al.* (Univ. de Belarus) et Vashook *et al.* (Univ. de Dresden). De nombreuses compositions ont été explorées; elles peuvent être formulées de façon générale comme suit :



Les cations utilisés sont des lanthanides et/ou alcalino-terreux pour Ln et A' et des métaux de transition pour M, M' et M''. Le symbole ${}_y$ représente y lacune sur le site Ln.

Les méthodes de caractérisation permettant de mesurer les conductivités électronique et ionique dans ces phases diffèrent selon les groupes de recherche. Elles sont brièvement rappelées ci-dessous et les résultats rassemblées dans le Tableau 5.

i. Mesure de la conductivité électrique totale

La méthode généralement utilisée est celle des quatre points alignés [94]. Les matériaux $A_2MO_{4+\delta}$ étant très majoritairement conducteurs électroniques, la conductivité électrique totale mesurée est en première approximation égale à la conductivité électronique (σ_e). La mesure est généralement réalisée sous air pour des températures comprises entre 20 et 900°C. L'allure des courbes de conductivité est reportée à la Figure III.6 (ces résultats sont extraits de travaux réalisés au laboratoire).

Deux régimes distincts apparaissent généralement dans les courbes de conductivité électrique : à basse température ($T \leq 400^\circ\text{C}$), le comportement est celui d'un semi-conducteur, la conductivité augmentant avec la température. La courbe présente ensuite un maximum puis décroît à haute température. Pour rendre compte de ce phénomène, il faut prendre en compte l'évolution de la composition des matériaux avec la température : la teneur en oxygène interstitiel décroît au-delà de cette température entraînant une diminution de la concentration des porteurs (en l'occurrence des trous électroniques) liés au taux en $M^{(n+1)+}$ et donc de la conductivité électronique.

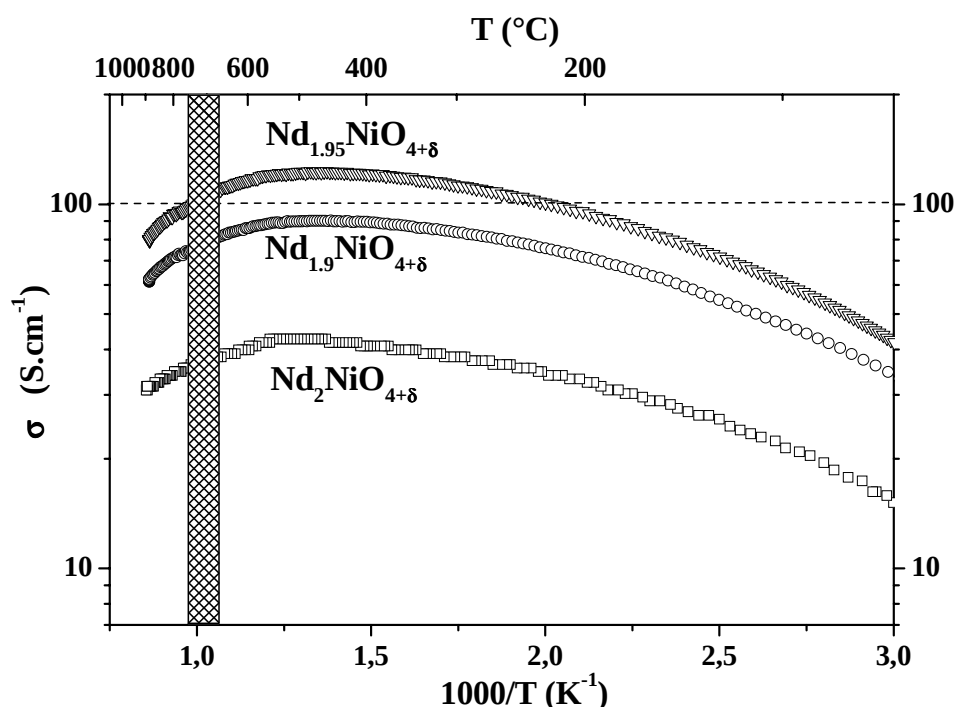


Fig. III.6 Variation thermique de la conductivité électrique totale des composés $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ [1]

ii. Transport ionique et propriétés électrocatalytiques

Les diverses méthodes permettant de mesurer la conductivité ionique de l'oxygène dans les matériaux sont les suivantes :

- la méthode du **flux de semi-perméabilité électrochimique** qui consiste à mesurer le flux d'oxygène qui traverse un matériau sous l'influence d'une différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre des faces du matériau mis sous forme céramique dense et étanche aux gaz [95]. Un exemple de mesure est reporté à la Figure III.7 (travaux réalisés par Kharton *et al.*).

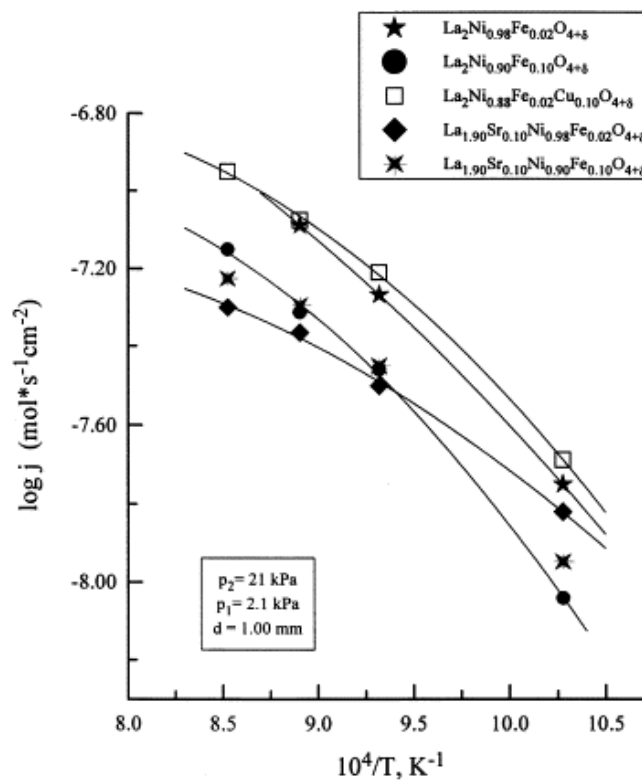


Fig. III.7 Dépendance thermique du flux de semi-perméabilité traversant des céramiques de type $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sous l'influence d'une différence de pression partielle d'oxygène [2]

- la méthode de **relaxation de la conductivité électronique** qui consiste à soumettre l'échantillon préparé sous forme céramique à une variation brutale de pression partielle d'oxygène et à mesurer la conductivité électrique totale en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un nouvel équilibre. La variation de pression partielle d'oxygène entraîne un changement de stœchiométrie en oxygène du matériau (donc une diffusion d'oxygène), qui fait varier le nombre de porteurs et de ce fait la conductivité électronique. À partir de la courbe $\sigma_{\text{totale}} = f(\text{temps})$, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion "chimique"

de l'oxygène D_{chem} . Ce dernier est lié au coefficient de diffusion de l'oxygène D^* (mesuré par la méthode d'échange isotopique décrite au paragraphe suivant) par un facteur thermodynamique γ :

$$D_{chem} = \gamma D^* \text{ avec } \gamma = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln pO_2}{\partial \ln C_O} \quad [96, 97]$$

$$(C_O = \frac{4 + \delta}{V_m}, \text{ concentration en oxygène})$$

La Figure III.8 représente les résultats obtenus par Mauvy *et al.* à l'aide de cette technique sur le matériau $La_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}O_{4+\delta}$ [97] (on peut vérifier que D_{chem} est bien proportionnel à D^*).

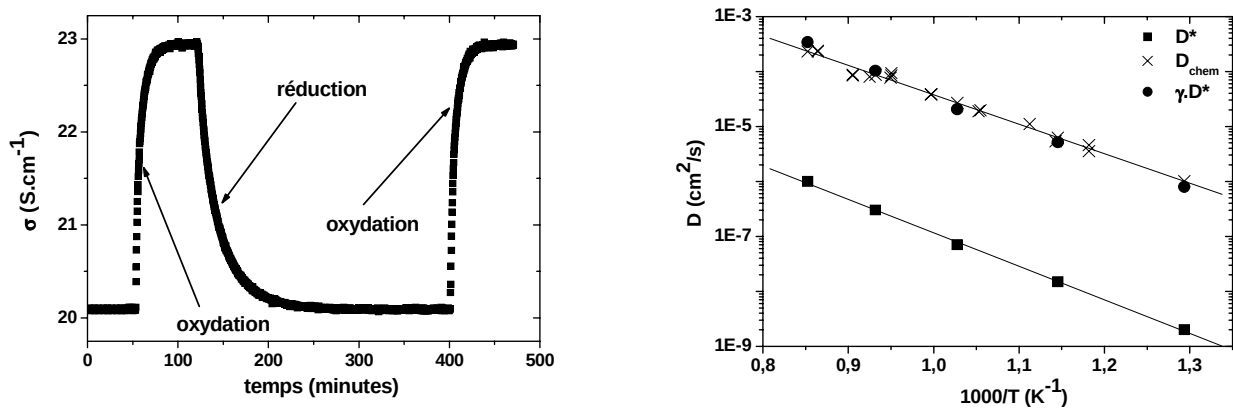


Fig. III.8 Courbes de relaxation de la conductivité de $La_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}O_{4+\delta}$ mesurées à 700°C dans une gamme de pression partielle d'oxygène comprise entre 0.21 atm et 0.01 atm (figure de gauche). Comparaison entre le coefficient de diffusion de l'oxygène D^* et le produit du coefficient de diffusion chimique D_{chem} et du facteur thermodynamique γ (figure de droite)

- La méthode d'**échange isotopique** $^{16}O/^{18}O$ couplée à l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (notée SIMS pour Secondary Ion Mass Spectroscopy) est utilisée pour mesurer les coefficients de diffusion de l'oxygène D^* et d'échange de surface k . La technique utilise l'oxygène ^{18}O comme "marqueur", celui-ci représente alors un témoin de la diffusion de l'oxygène au sein du matériau. Deux groupes de recherches utilisent essentiellement cette méthode pour caractériser la conductivité ionique des matériaux de pile à combustible : Kilner *et al.* et Bassat *et al.*.

Cette technique largement utilisée au laboratoire depuis 1998 est détaillée ci-dessous.

Principe de la technique d'échange isotopique :

Le choix de l'utilisation de l'oxygène ^{18}O comme marqueur pour les céramiques repose, d'une part, sur le fait que sa présence naturelle sur Terre soit extrêmement faible (abondance de 0,2%) et, d'autre part, qu'il soit facilement détectable par SIMS. La préparation des échantillons doit être minutieuse car les valeurs de D^* et k dépendent respectivement de la densité des matériaux et de leur état de surface. Les matériaux sont préparés sous forme de pastilles denses (une densité minimale de 94% est requise de manière à ce que le matériau soit étanche aux gaz) puis polis. Les pastilles sont tout d'abord chauffées jusqu'à la température désirée sous une pression de 0,21 atm d'oxygène ^{16}O pendant un temps long de manière à équilibrer la composition chimique du matériau avec la pression partielle d'oxygène à la température d'échange. Elles sont ensuite trempées à température ambiante puis chauffées à nouveau à la même température et sous la même pression partielle d'oxygène ^{18}O . Après une nouvelle trempe, l'échantillon est coupé en deux parties perpendiculairement aux surfaces polies. Les tranches sont alors analysées (Fig. III.9).

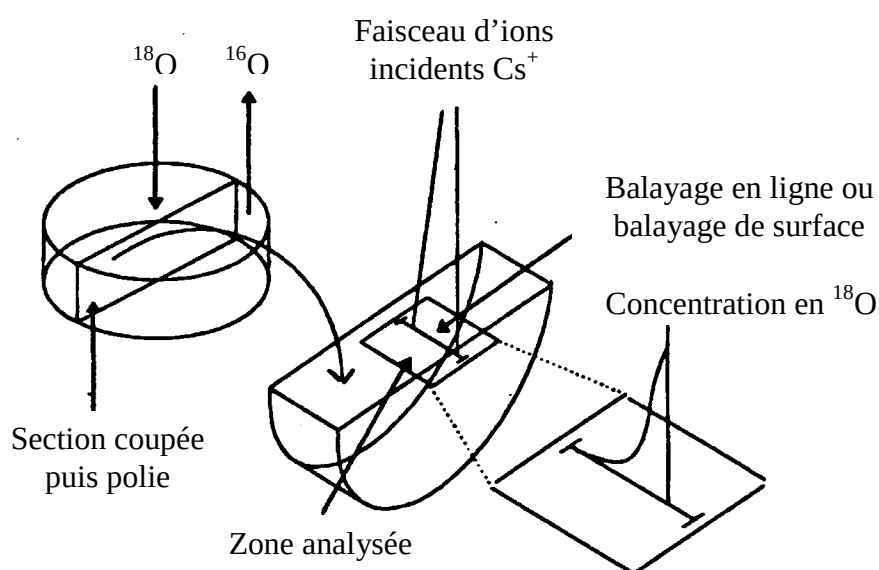


Fig. III.9 Etapes de la préparation des céramiques afin de réaliser l'analyse par SIMS

Analyse par SIMS :

Cette analyse réalisée à l'aide d'un spectromètre de type Cameca[®] IMS 6F utilisant une source d'ions incidents Cs^+ permet de déterminer les profils de diffusion de l'oxygène ^{18}O (profil de concentration de la surface vers le cœur de la céramique). L'analyse est faite soit en mode "balayage en ligne" par pas de 10 μm (pour les échantillons dont la profondeur de pénétration de l'oxygène ^{18}O est supérieure à 250 μm), soit en mode "balayage de surface" (méthode d'imagerie dans le cas où la profondeur de pénétration est inférieure à 250 μm). Les

différents types de profils mesurés sur une céramique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ après échange à 500°C pendant 2 heures sont représentés aux Figures III.10 et III.11.

Les résultats obtenus sont bien identiques pour les deux types de mesure, mais la précision des mesures et la vitesse d'acquisition des points est supérieure dans le cas des images obtenues par balayage de surface.

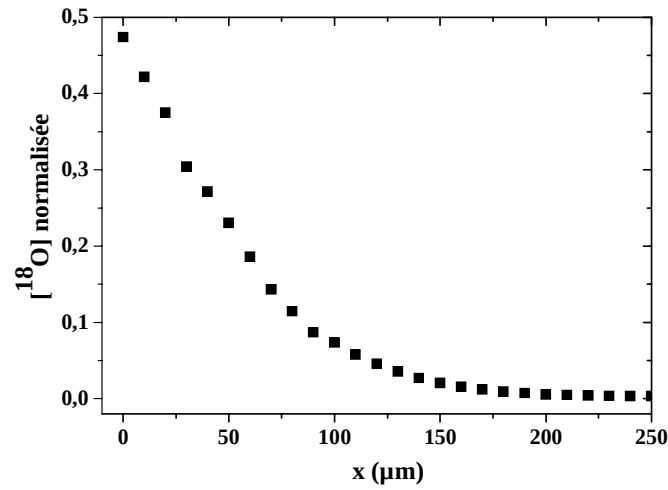


Fig. III.10 Profil de diffusion de l'oxygène ^{18}O obtenu par balayage en ligne [1]

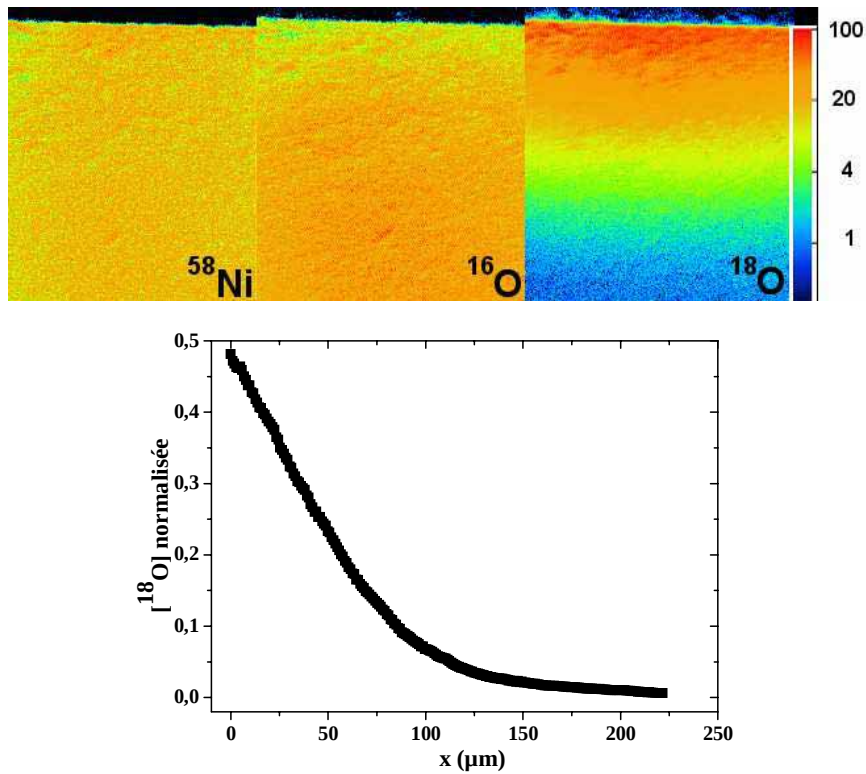


Fig. III.11 Images SIMS (^{58}Ni , ^{16}O , ^{18}O) obtenues par balayage de surface et profil de diffusion de l'oxygène ^{18}O obtenu sur une céramique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [1]

Détermination des coefficients D^* et k :

Les profils mesurés peuvent être décrits par la solution d'une équation issue de la deuxième loi de Fick appliquée à un milieu semi-infini, solution proposée par Crank.

La concentration en ^{18}O est donnée par la relation suivante :

$$[^{18}\text{O}] = C(x) = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp\left(\frac{k}{D^*}x + \frac{k^2}{D^*}t\right) \operatorname{erfc}\left\{\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) + \left(\frac{k}{D^*}\sqrt{D^*t}\right)\right\}$$

avec $\operatorname{erfc}(x) = \int_x^\infty \exp(-x^2) dx$ et t le temps d'échange en s.

En toute rigueur, un terme lié à la diffusion aux joints de grains devrait également intervenir, mais des mesures précédemment réalisées au laboratoire ont montré qu'il pouvait être négligé, en particulier à haute température.

Les profils de diffusion expérimentaux sont alors affinés selon cette équation par la méthode des moindres carrés. La Figure III.12 montre l'exemple d'une étude réalisée au laboratoire, les points expérimentaux étant représentés par les symboles ■ et l'affinement par la courbe en traits pleins. On remarquera que deux profils symétriques sont bien entendu obtenus.

D^* et k étant les paramètres de l'équation de Crank, ils sont obtenus après l'affinement par calcul des données expérimentales.

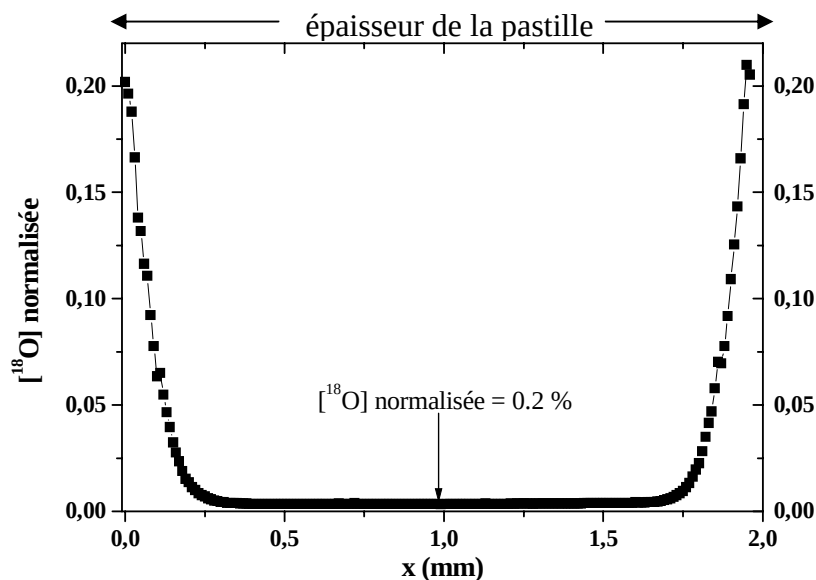


Fig. III.12 Exemple de profil de diffusion affiné

iii. Tableau bibliographique relatif aux matériaux de type $A_2MO_{4+\delta}$

Les méthodes de caractérisation précédemment décrites ont été utilisées par les divers groupes de recherches. Dans le même esprit que le travail effectué pour les perovskites (cf. Tableau 3), le Tableau 5 proposé ci-dessous rassemble un grand nombre de mesures réalisées à **700°C**.

Composition	σ totale $S.cm^{-1}$	σ ionique $S.cm^{-1}$	D^* $cm^2.s^{-1}$	J_{O_2} - $mol.s^{-1}.cm^{-2}$	ASR, polarisation	[Réf]
$La_2NiO_{4+\delta}$			$3,38.10^{-8}$			[98]
$La_2NiO_{4+\delta}$	$100 < \sigma < 200$			4.10^{-8}		[99]
$La_2NiO_{4+\delta}$	50					[100]
$La_2NiO_{4+\delta}$		0,015	5.10^{-8}			[101]
$La_2NiO_{4+\delta}$	50	$1,6.10^{-2}$	$4,7.10^{-8}$			[1]
$La_2NiO_{4+\delta}$			$2,8.10^{-8}$		ASR= $2,5\Omega.cm^2$	[102]
$La_2NiO_{4+\delta}$				$3,4.10^{-7}$		[103]
$Nd_2NiO_{4+\delta}$		0,015	-			[101]
$Nd_2NiO_{4+\delta}$					ASR= $1,6\Omega.cm^2$	[104]
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	35	$1,6.10^{-2}$	$4,6.10^{-8}$		ASR= $5\Omega.cm^2$	[1]
$Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$	100	$1,6.10^{-2}$	5.10^{-8}			[1]
$Nd_{1,9}NiO_{4+\delta}$	80		5.10^{-8}			[1]
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	100	$2,6.10^{-2}$	7.10^{-8}		ASR= $0,4\Omega.cm^2$	[1]
$Pr_2NiO_{4+\delta}$		0,025	-			[101]
$La_2CuO_{4+\delta}$	15	4.10^{-3}	$1,5.10^{-8}$			[1]
$Pr_2CuO_{4+\delta}$	126					[2]
$La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_{4+\delta}$			$2,5.10^{-8}$		ASR= $12\Omega.cm^2$	[3, 102]
$La_2Ni_{0,8}Co_{0,2}O_{4+\delta}$			$3,2.10^{-8}$		ASR= $8,4\Omega.cm^2$	[3, 102]
$La_2Ni_{0,5}Co_{0,5}O_{4+\delta}$			$4,8.10^{-8}$			[3, 102]
$La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_{4+\delta}$	47,3					[105]
$La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_{4+\delta}$	54,9 600°C			$1,23.10^{-9}$ 700°C		[106]
$La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_{4+\delta}$	37,3			$1,38.10^{-9}$		[107]
$La_2Ni_{0,8}Co_{0,2}O_{4+\delta}$	72			$1,38.10^{-9}$		
$La_2Ni_{0,98}Fe_{0,02}O_{4+\delta}$	46,4			$1,74.10^{-8}$		[2]
$La_2Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_{4+\delta}$				$8,9.10^{-9}$		[2]
$La_2Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_{4+\delta}$				1.10^{-6}		[108]
$La_2Ni_{0,75}Cu_{0,25}O_{4+\delta}$	50		3.10^{-8}			[1]
$La_2Ni_{0,5}Cu_{0,5}O_{4+\delta}$	40	7.10^{-3}	$2,2.10^{-8}$		ASR= $10\Omega.cm^2$	[1]
$La_2Ni_{0,25}Cu_{0,75}O_{4+\delta}$	25		$1,8.10^{-8}$			[1]
$La_2Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}$				$1,48.10^{-9}$	$\eta=100mV$ à $i=40mA/cm^2$	[109]
$La_2Cu_{0,9}Co_{0,1}O_{4+\delta}$				$2,5.10^{-8}$		[2]
$La_2Cu_{0,98}Co_{0,02}O_{4+\delta}$	14,7			$1,27.10^{-8}$		[2]
$La_2Cu_{0,7}Co_{0,3}O_{4+\delta}$	5,6			$5,87.10^{-9}$		[2]
$La_2Ni_{0,88}Fe_{0,02}Cu_{0,1}O_{4+\delta}$	43			2.10^{-8}		[2]
$LaSrNiO_{4-\delta}$	135					[99]
$La_{1,7}Sr_{0,3}NiO_{4+\delta}$	90					[100]
$La_{1,4}Sr_{0,6}NiO_{4+\delta}$	100					[100]
$La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4+\delta}$			1.10^{-8}			[98]
$La_{0,8}Sr_{1,2}FeO_{4+\delta}$	25					[100]

LaSrFeO _{4+δ}	0,8					[100]
La _{0,6} Sr _{1,4} FeO _{4+δ}	0,6					[100]
La _{0,7} Sr _{1,3} FeO _{4+δ}	25					[100]
La _{0,9} Sr _{1,1} FeO _{4+δ}	2					[100]
La _{0,7} Sr _{1,3} FeO _{4+δ}	25					[100]
La _{0,6} Sr _{1,4} FeO _{4+δ}	20					[110]
LaSrCoO _{4+δ}	135					[110]
LaSrCoO _{4+δ}	150					[100]
La _{1,3} Sr _{0,7} CoO _{4+δ}	65					[100]
La _{1,4} Sr _{0,6} CoO _{4+δ}	15					[100]
LaSrAlO ₄	5,4.10 ⁻⁴					[111]
La _{0,5} Sr _{1,5} MnO _{4+δ}	7					[100]
La _{1,9} Sr _{0,1} Ni _{0,98} Fe _{0,02} O _{4+δ}	82,5			1,52.10 ⁻⁸		[2]
La _{1,9} Sr _{0,1} Ni _{0,9} Fe _{0,1} O _{4+δ}	63			1,13.10 ⁻⁸		[2]
La _{0,5} Sr _{1,5} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O _{4+δ}	0,4					[100]
Nd _{1,9} Ca _{0,1} NiO _{4+δ}	80		3.10 ⁻⁸			[1]
Nd _{1,8} Ca _{0,2} NiO _{4+δ}	80		1.10 ⁻⁸			[1]

Tableau 5 Matériaux de cathode de type A₂MO_{4+δ} étudiés comme cathode

La composition la plus étudiée est le nickelate La₂NiO_{4+δ}. La conductivité des ions oxygène est particulièrement élevée au sein de cette phase et les coefficients D* et k sont généralement meilleurs que ceux des compositions dérivées La_{2-x}A'_xNi_{1-y}M'_yO_{4+δ} [1, 98, 99]. Les composés préparés à base de néodyme ou de praséodyme possèdent des caractéristiques comparables, avec un coefficient de diffusion de l'oxygène D* légèrement plus important dans le cas du praséodyme [101]. Il a cependant été démontré que la cathode Pr₂NiO_{4+δ} et l'électrolyte YSZ réagissaient après vieillissement en température [1]. La phase sous-stœchiométrique en terre rare Nd_{1,95}NiO_{4+δ}, préparée au laboratoire, présente quant à elle une conductivité électronique de 100 S.cm⁻¹ (alors qu'elle n'est que de 35 S.cm⁻¹ pour la composition Nd₂NiO_{4+δ}) et une résistance spécifique de surface, ASR cathodique (*cf.* chapitre V), plus faible que celle des compositions stœchiométriques [1].

Ainsi qu'annoncé plus haut, les composés substitués possèdent généralement de moins bonnes caractéristiques : La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} a un coefficient D* et un flux d'oxygène J_{O2} plus faibles que la phase non substituée [98, 99]. Il en est de même avec le praséodyme : le flux d'oxygène mesuré est plus faible pour le composé LaPrNiO_{4+δ} [2]. Selon Fisher *et al.* [112], la diffusion est favorisée dans les phases A₂MO_{4+δ} lorsque dans l'environnement direct de l'ion oxygène mobile, la terre rare est en partie substituée par un ion présentant un degré d'oxydation plus faible, mais un rayon ionique proche. Or le strontium possède un rayon ionique de 1,31 Å alors que celui du lanthane est de 1,22 Å.

Outres les nickelates, des cobaltites, ferrites et manganites ont été synthétisés. Dans le cas des perovskites, la substitution d'une partie du nickel par le cobalt permet d'améliorer la conductivité électronique et les propriétés de transport de l'oxygène [35, 88]. Il semble que ce ne soit pas le cas pour les oxydes $A_2MO_{4+\delta}$ [1, 3]. Cependant, alors que le coefficient D^* est peu affecté par la substitution, les propriétés électrocatalytiques sont améliorées lorsque la concentration en cobalt augmente [3, 102].

La conductivité électronique mesurée pour les ferrites est faible [100, 110], et le flux d'oxygène J_{O_2} diminue lorsque la concentration en fer augmente [2]. Seule une mesure de flux réalisée par Li *et al.* sur le composé $La_2Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_{4+\delta}$ indique un gain d'un ordre de grandeur par rapport à $La_2NiO_{4+\delta}$ [108]. De la même manière, les manganites ne conduisent pas à des résultats satisfaisants [100].

En accord avec les résultats précédents, il a pu être établi par Boehm *et al.* et Kilner *et al.* que la nature chimique de la terre rare A^{3+} a une grande influence sur le coefficient D^* , et donc sur les propriétés de diffusion de l'oxygène, alors que la nature du métal de transition M^{n+} joue un rôle important au niveau des propriétés électrocatalytiques (coefficient d'échange de surface k) [1, 3].

Concernant le coefficient d'expansion thermique, il est plus faible pour les phases $A_2MO_{4+\delta}$ que pour les perovskites $AMO_{3-\delta}$ [1, 2, 100, 106] (les valeurs mesurées sont plus proches de celle de l'électrolyte YSZ). De telles mesures, valorisant l'emploi des phases $A_2MO_{4+\delta}$ comme cathode de pile, ne sont que rarement accompagnées de test de réactivité. Seuls les travaux de Boehm *et al.* relatent des études réalisées sur mélanges de poudres cathode/électrolyte portés en température [1]. Les phases à base de néodyme et de lanthane sont chimiquement stables vis-à-vis de la zircone yttrée YSZ et de la cérine gadolinée CGO après 5 semaines à 650°C. La cathode $Pr_2NiO_{4+\delta}$ est quant à elle décomposée en oxydes Pr_6O_{11} et $Pr_4Ni_3O_{10}$.

Dans les travaux listés ci-dessus (Tableau 5), les mesures réalisées sont généralement comparées à celles obtenues pour les perovskites classiquement utilisées : LSM, LSC, LSF... La conductivité électronique dans les oxydes $A_2MO_{4+\delta}$, qui n'excède pas $100\text{-}150\text{ S.cm}^{-1}$, est généralement inférieure à celle des perovskites qui peut atteindre 1000 S.cm^{-1} à 700°C pour certains composés $AMO_{3-\delta}$. Cependant, une conductivité électronique de 100 S.cm^{-1} est suffisante selon le cahier des charges (*cf.* §. II.3). En revanche, quels que soient les paramètres mesurés pour caractériser la conductivité ionique (D^* , k , $ASR_{\text{cathodique}}$, conductivité ionique...), les composés $A_2MO_{4+\delta}$ conduisent toujours à de meilleurs résultats [1, 98, 100,

101, 104]. On peut citer en particulier les travaux réalisés au laboratoire. Des mesures de D^* ont en effet été réalisées sur les composés $A_2MO_{4+\delta}$ durant la thèse de E. Boehm [1] ainsi que sur certaines perovskites durant celle de N. Audinot [91]. Les principaux résultats sont reportés dans les figures ci-dessous : l'évolution thermique des coefficients de diffusion de l'oxygène est donnée pour les phases de type $A_2MO_{4+\delta}$ ($A=La, Nd, Pr$) (cf. Fig. III.13) ainsi que pour les compositions sous-stœchiométriques en néodyme $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ ($x=0; 0,05$ et $0,1$) (cf. Fig. III.14). Les caractéristiques obtenues pour les perovskites $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ et $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ (respectivement LSFC et LSFN) ont été systématiquement reportées pour comparaison.

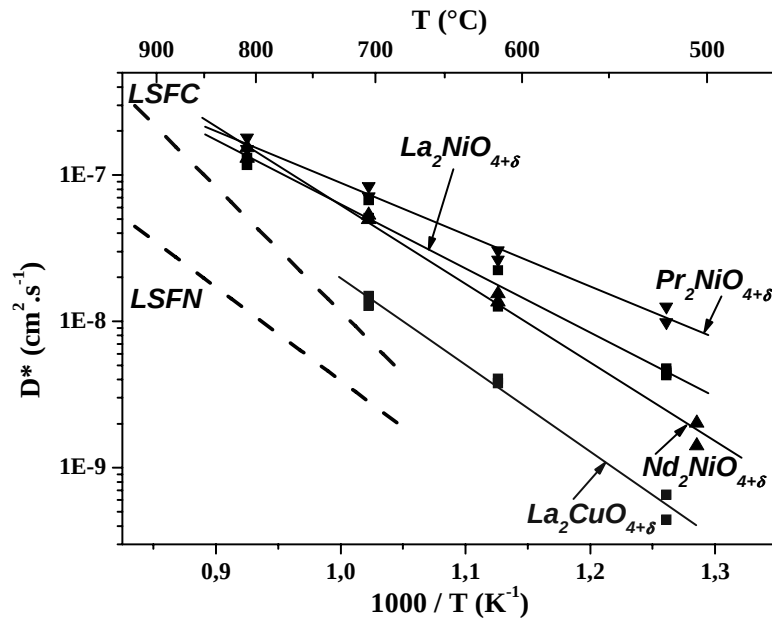


Fig. III.13 Evolution thermique des coefficients de diffusion de l'oxygène D^* des compositions $A_2MO_{4+\delta}$ ($A=La, Nd, Pr; M=Ni,Cu$) et des perovskites $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (LSFC) et $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ (LSFN)

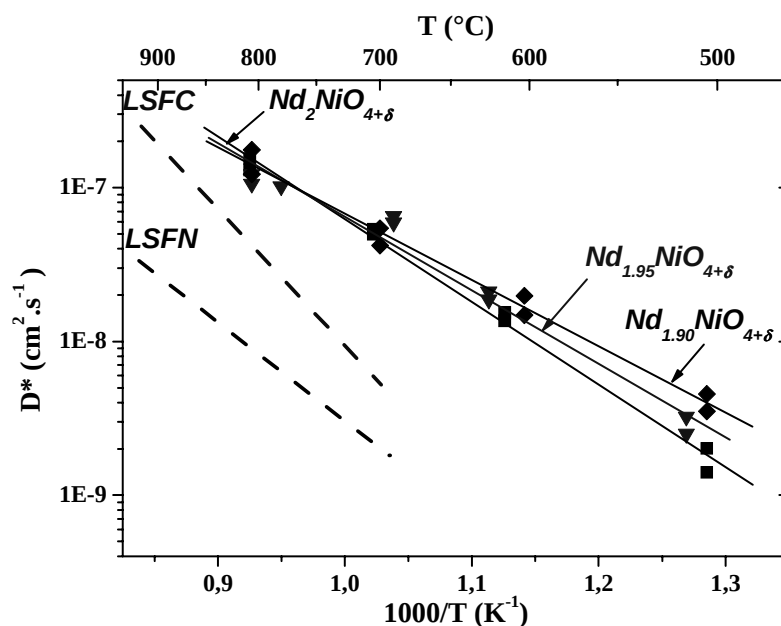


Fig. III.14 Evolution thermique des coefficients de diffusion de l'oxygène D^* des compositions $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0$; 0,05 et 0,1) et des perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC) et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN)

On constate que pour une température de 700°C (température intermédiaire visée pour le fonctionnement des piles), l'utilisation des matériaux de structure K_2NiF_4 permet un gain d'un ordre de grandeur en moyenne pour la diffusion de l'oxygène (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), les meilleures performances ayant été mesurées pour la composition $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. On note par ailleurs que les nickelates possèdent de meilleurs coefficients de diffusion que le cuprate. Pour les compositions sous-stœchiométriques en lanthanide ($\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$), l'effet de l'introduction de lacunes ne semble pas significatif.

En outre, on peut souligner que l'énergie d'activation de D^* pour les phases de type $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ est plus faible que celle de la perovskite LSFC et comparable à celle de LSFN.

Concernant les propriétés électrocatalytiques de ces phases, les Figures III.15 et III.16 rapportent respectivement les résultats obtenus pour les phases de type $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ ($A = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) et $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0$; 0,05 et 0,1), les caractéristiques des perovskites LSFC et LSFN ayant été superposées. De même que pour le coefficient de diffusion de l'oxygène, la valeur du coefficient d'échange de surface k est systématiquement plus importante pour les matériaux de type $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ que pour les perovskites. Notons que les meilleures performances pour les phases stœchiométriques sont obtenues pour les compositions à base de lanthane et

de praséodyme. Concernant les phases sous-stœchiométriques, la phase faiblement déficitaire $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ possède les meilleures propriétés électrocatalytiques.

Ces résultats, particulièrement intéressants, ont conforté l'axe de recherches choisi par le groupe PCOC au début des années 2000 qui a consisté à développer ce type de matériau, alors que la majorité des recherches étaient consacrées aux phases perovskites.

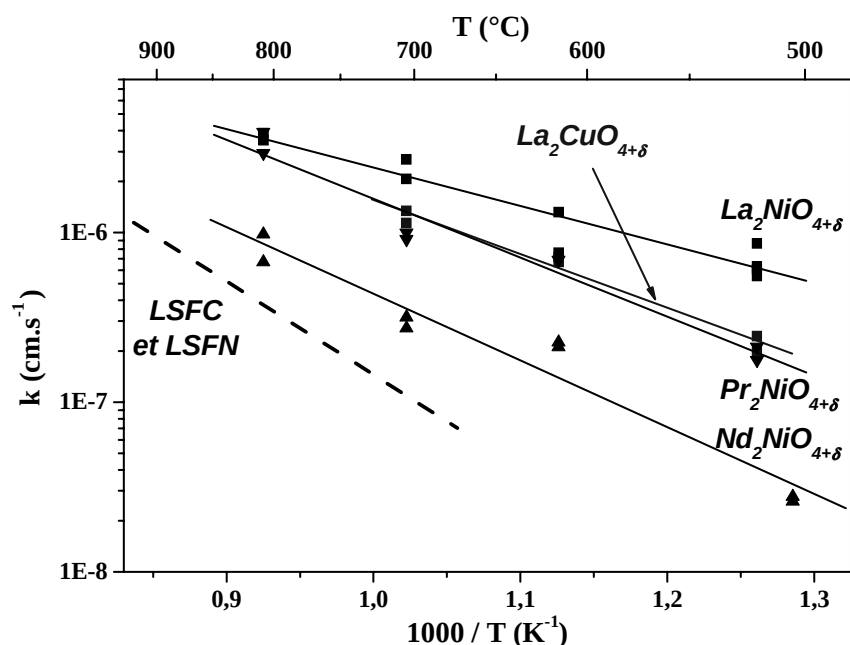
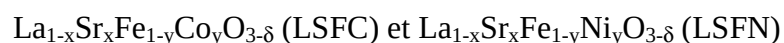


Fig. III.15 Evolution thermique des coefficients d'échange de surface k des composés $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ et $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$) et des perovskites



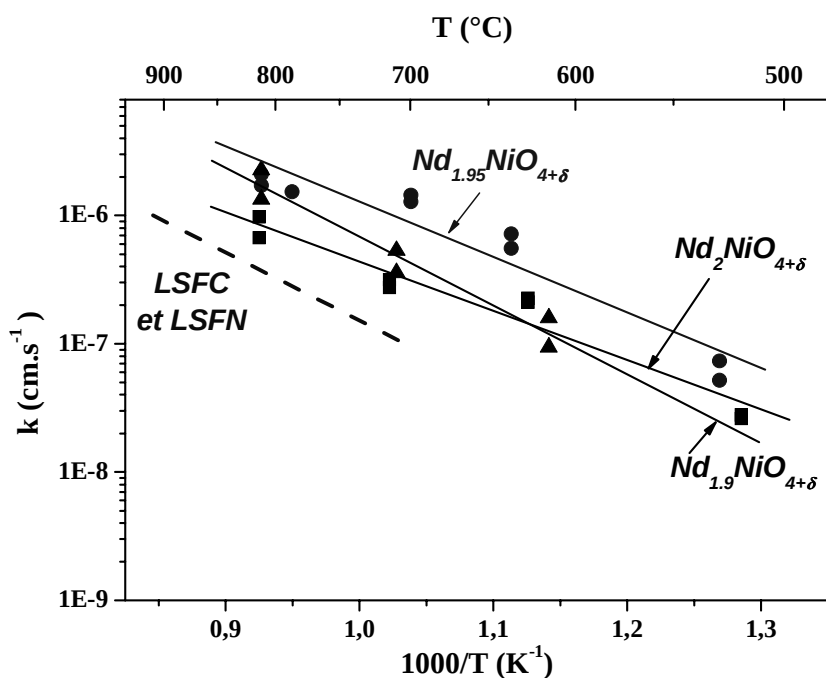


Fig. III.16 Evolution thermique des coefficients d'échange de surface k des composés $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0; 0,05$ et $0,1$) et des perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC) et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN)

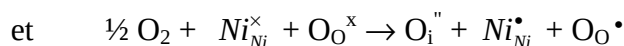
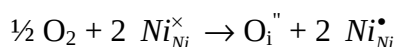
III.3.3 Mécanismes de diffusion dans les matériaux $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$

Afin d'espérer expliquer l'origine de l'amélioration des propriétés de transport ionique dans les phases $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ comparativement aux phases perovskites, certains groupes de recherches ont étudié les différents chemins et mécanismes de diffusion possibles. De nombreux paramètres semblent influents (rayons atomiques des cations, valeur de la sur-stœchiométrie δ ...). Plusieurs modèles ont été proposés et sont résumés au paragraphe suivant.

L'intercalation d'oxygène excédentaire dans le réseau A_2MO_4 peut impliquer divers phénomènes d'oxydo-réduction, soit principalement :

- augmentation des charges des cations A ou M comme par exemple (et habituellement) la formation de trous électroniques $h^\bullet$ sur le cation M^{n+} : $\text{M}_\text{M}^\bullet \equiv \text{M}^{(n+1)+}$
- la formation de trous électroniques $h^\bullet$ sur les ions oxygène en sites interstitiels (O_i'') ou en sites normaux du réseau V_O'' .

Aux valeurs assez élevées de δ , les trous positifs peuvent être plus facilement dispersés sur les sites de nickel et les sites d'oxygène de sorte que les réactions suivantes constituent les réactions de plus basse énergie :



Ce type de discussion a donné lieu à de nombreuses controverses depuis plusieurs années, notamment au sujet de l'oxygène interstitiel pour lequel diverses entités plus ou moins "exotiques" ont été proposées (O^- , O_2^{2-} , O_2^- , O_3^{5-}) [113-118]. Les mécanismes de diffusion se sont souvent appuyés sur ces hypothèses pas toujours fondées sur des résultats expérimentaux fiables.

Les études réalisées concernent généralement la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Contrairement au cas des structures de type perovskite $\text{AMO}_{3-\delta}$ ou fluorine $\text{AO}_{2-\delta}$ pour lesquelles le mécanisme de diffusion est unique (saut d'atomes d'oxygène dans les sites lacunaires adjacents), le cheminement des ions oxygène dans la structure $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est plus complexe (plusieurs chemins de diffusion sont possibles) et n'est pas parfaitement établi. Divers modèles ont été proposés par Tranquada *et al.* [119], Minervini *et al.* [117], Bassat *et al.* [101], Kharton *et al.* [2], Paulus *et al.* [120], et très récemment par Frayret *et al.* [121]. Chacun de ces modèles s'appuie sur des techniques d'étude différentes : diffraction des neutrons, calculs atomistiques, analyse spectroscopique SIMS après échange isotopique sur monocristaux ou encore méthode de flux de semi-perméabilité de l'oxygène. Les mécanismes de conduction proposés ont de larges points communs, mais comportent quelques divergences pour certains d'entre eux.

i. Tranquada *et al.* [119] :

Selon Tranquada *et al.*, l'introduction des ions oxygène interstitiels associés à la sur-stœchiométrie δ entraîne un basculement coopératif des octaèdres NiO_6 ("tilting") qui se produit alternativement dans deux directions opposées (Fig. III.17). La fréquence de cette alternance est directement liée à la valeur du coefficient de sur-stœchiométrie δ et génère des plans d'antiphase correspondant aux plans délimitant deux blocs de même nature. Un composé est dit de "stade n " s'il est caractérisé par un enchaînement de n couches La_2O_2 de même direction de basculement. Le stade n est donc dépendant de la valeur de δ . À titre d'exemple, la structure de stade 3 est représentée à la Figure III.17. Ce basculement coopératif

et la formation des plans d'antiphase permettent la création de sites tétraédriques élargis qu'occupent les ions interstitiels O^{2-} (file de tétraèdres le long d'un axe cristallographique). De ce fait, ces espèces O^{2-} seraient responsables de la conduction ionique dans le plan (a,b) via ces sites "élargis" des couches La_2O_2 .

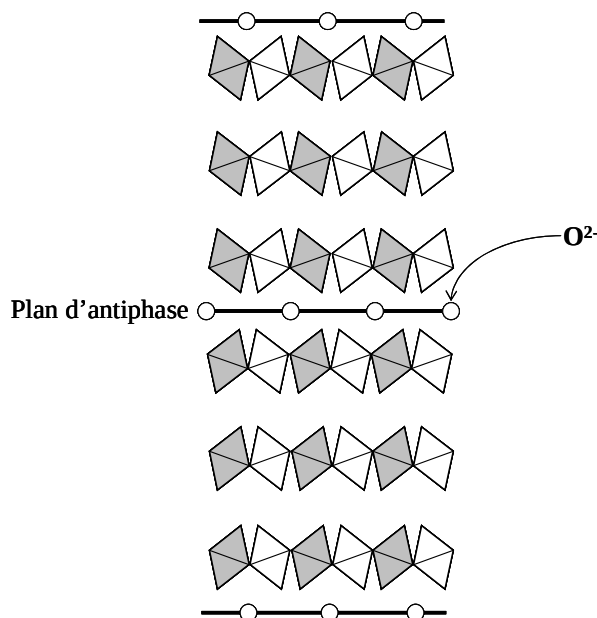


Fig. III.17 Représentation de la structure $La_2NiO_{4+\delta}$ dans le cas d'un composé de stade 3 selon Tranquada *et al.*

ii. Paulus et al. [120] :

Ces études concernent des cristaux de La_2NiO_4 oxydés par voie électrochimique à température ambiante pendant plusieurs mois, puis analysés par diffraction des neutrons en fonction de la température ($\rightarrow 673$ K). Appliquant la méthode de calcul dite de "l'entropie maximale", ces auteurs décrivent l'interaction entre l'oxygène interstitiel et l'oxygène apical, confirmant l'existence de sites élargis pour l'oxygène additionnel, ce jusqu'à $400^\circ C$. Les études de Paulus *et al.* donnent donc un poids supplémentaire aux résultats obtenus par Tranquada *et al.*.

iii. Kharton et al. [2] :

De nombreuses compositions de type $A_2MO_{4+\delta}$ ont été préparées par ce groupe de recherches. Les phases étudiées ont été caractérisées systématiquement par la méthode de flux de semi-perméabilité de l'oxygène (*cf.* § III.4.2) [95].

Sur la base des résultats obtenus, ces auteurs avancent différents mécanismes de conduction selon la pression partielle d'oxygène en jeu. Selon eux, le terme de conductivité

ionique est composé des deux contributions suivantes : une diffusion concernant l'oxygène interstitiel des couches A_2O_2 (espèces O''_i) et diffusion de type lacunaire au sein des couches de type MO_2 (espèces V_o''). Ceci est explicité par le graphe reporté à la Figure III.18 où l'évolution des contributions "lacunaire" et "interstitielle" est représentée en fonction de la pression partielle de l'oxygène.

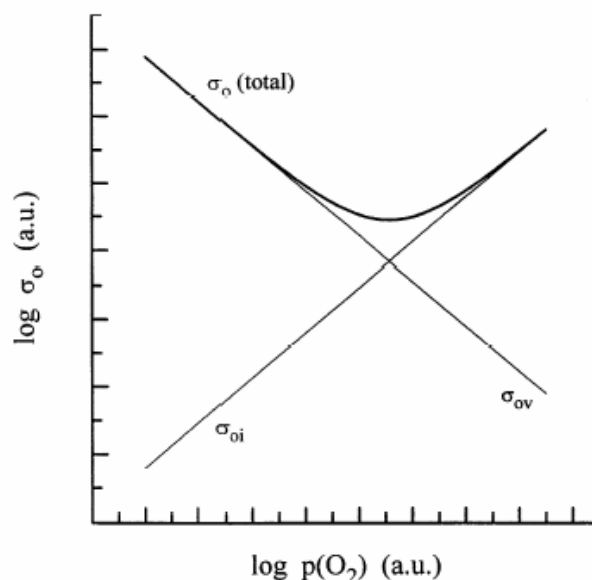


Fig. III.18 Dépendance théorique de la conductivité ionique (unités arbitraires) en fonction de la pression partielle d'oxygène pour un matériau de type $A_2MO_{4+\delta}$ selon Kharton *et al.* (σ_o : conductivité totale, σ_{oi} : conductivité des oxygènes interstitiels et σ_{ov} : conductivité via les lacunes) [2]

Il apparaît ainsi que la conductivité concernant l'oxygène interstitiel prédomine pour les hautes pressions partielles d'oxygène alors que le mécanisme lacunaire primerait pour les faibles pressions partielles. De plus, ces auteurs concluent que la diffusion due à la migration des ions oxygène interstitiels O''_i augmente avec la température alors que celle de type lacunaire augmente lorsque la température diminue.

iv. Minervini *et al.* [117] :

Sur la base de calculs atomistiques, Minervini *et al.* ont proposé un modèle de conduction faisant intervenir les espèces O^{2-} et O^- dans le processus diffusionnel. Les mouvements impliqués sont de type "push-pull" et font intervenir plusieurs atomes d'oxygène. Les mouvements possibles sont les suivants (Fig. III.19) :

- dans le plan (a,b), l'atome interstitiel pousse un atome "apical" voisin qui se retrouve dans le site interstitiel vacant le plus proche (chemin **a**).

- le long de l'axe c, un atome interstitiel pousse un atome apical qui lui-même pousse un atome équatorial. Ce dernier prend la place d'un atome apical qui rejoint un site interstitiel vacant (chemin **b**).

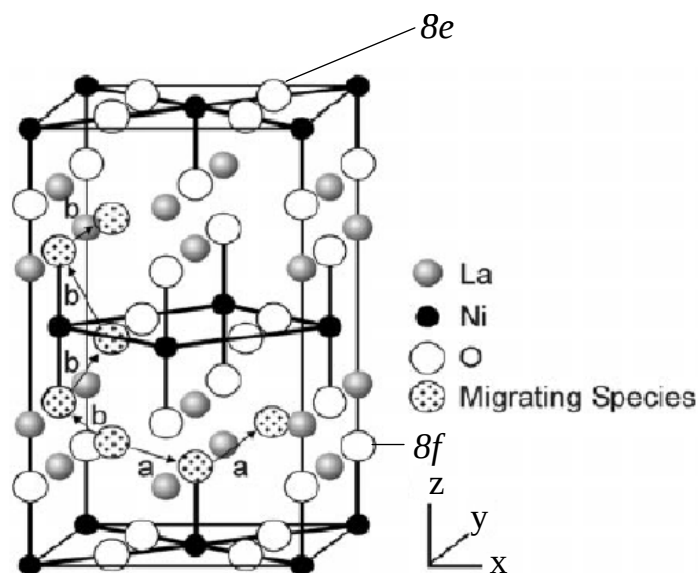


Fig. III.19 Mécanisme de diffusion dans le plan (a,b) (chemin **a**) et le long de l'axe c chemin **b**) pour le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, selon Minervini *et al.*

Quelle que soit l'espèce ionique O^{2-} ou O^- considérée, les résultats montrent une anisotropie marquée de la diffusion, les énergies d'activation calculées étant nettement plus favorables pour une diffusion dans le plan (a,b) plutôt que le long de l'axe c. De plus, ainsi qu'attendu, la diffusion est nettement plus favorable dans le cas de l'ion O^- , moins volumineux et de charge plus faible. Selon Minervini *et al.*, les ions diffusant seraient les ions O^- , ceux du réseau demeurant les espèces O^{2-} .

v. Bassat *et al.* [101] :

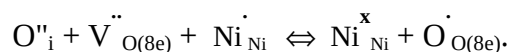
L'étude a été réalisée par spectroscopie SIMS sur monocristaux de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta=0,14$ à 300K) [101]. En utilisant plusieurs monocristaux et découpes adéquates de façon à pouvoir recouper les informations, le coefficient de diffusion D^* a pu être déterminé selon les trois axes cristallographiques principaux : [100], [010] et [001].

Les valeurs de D^* mesurées montrent aussi une grande anisotropie de la diffusion; les valeurs obtenues pour le plan (a, b) (la diffusion de l'oxygène étant au demeurant isotrope

dans ce plan) sont 150 fois plus élevées que celles mesurées selon l'axe c et sont proches de celles mesurées pour la céramique de composition correspondante (Fig. III.20). En revanche, les évolutions thermiques du coefficient D^* dans le plan (a,b) et selon la direction c sont très différentes, la valeur la plus faible de l'énergie d'activation E_a étant mesurée pour la direction c. Selon le plan (a,b), E_a est, de façon intéressante, proche à la fois de la valeur mesurée pour la céramique et de celle théorique calculée par Minervini *et al.* [117]. Le modèle de conduction dans le plan (a,b) semble donc conforté : mécanisme interstitiel indirect non colinéaire (*cf.* §. III.3.2.iv).

Selon Bassat *et al.*, ces résultats démontreraient que les mécanismes de diffusion dans le plan (a,b) et selon l'axe c soient très différents. Le mécanisme de conduction dans le plan (a,b) est conforme à celui de Tranquada *et al.*. En revanche, la diffusion selon l'axe c fait appel à la formation de lacunes sur les atomes d'oxygène (8e) et au transfert de charge oxygène-nickel, $O^{2-} + Ni^{2+} \leftrightarrow O^- + Ni^{3+}$. L'espèce diffusant selon c serait un ion O^- (soit encore un ion O^{2-} possédant un trou électronique), espèce de petite taille ayant donc une grande mobilité qui justifierait la faible valeur de l'énergie d'activation selon l'axe c. La concentration en oxygène étant par ailleurs faible le long de l'axe c, le coefficient de diffusion D^* est moindre.

L'équilibre mis en jeu le long de l'axe c serait le suivant :



Finalement ces auteurs concluent que la diffusion de l'oxygène dans la phase $La_2NiO_{4+\delta}$ serait donc majoritairement liée à la diffusion dans le plan (a, b) d'espèces ioniques O^{2-} , la contribution de la migration selon la direction c étant bien plus faible mais non nulle (espèces ioniques O^-).

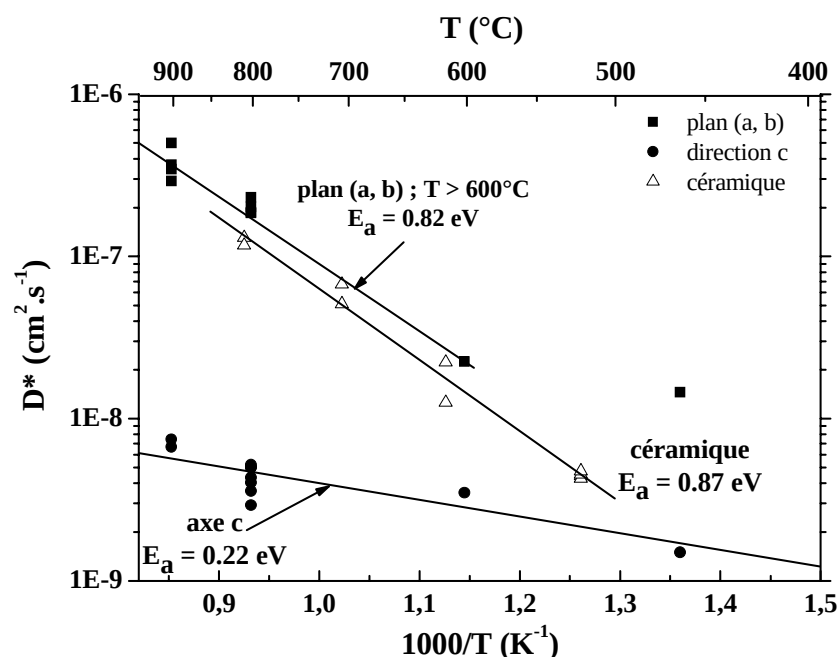


Fig. III.20 Evolution thermique du coefficient D^* dans le plan (ab) et selon la direction c dans un cristal $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et comparaison avec les valeurs obtenues sur une céramique

vi. Frayret et al. [121] :

Dans un travail très récent, C. Frayret *et al.* ont proposé une modélisation basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et l'analyse topologique de la densité électronique. Cette approche nouvelle par rapport aux calculs atomistiques classiques a permis d'apporter un éclairage nouveau pour l'étude des mécanismes de diffusion dans ces matériaux, notamment concernant les phénomènes de relaxation du réseau hôte autour des défauts ponctuels O_i'' , et la définition des enveloppes atomiques rendant compte du caractère déformable de l'oxygène lors de la migration.

Ces calculs ont permis de préciser le modèle structural et notamment le basculement des octaèdres NiO_6 occasionnés par l'insertion d'oxygène dans le plan La_2O_2 . Cependant ce basculement autour de l'axe [100] est différent de celui proposé par Tranquada [110] et plutôt proche des résultats d'Axe [121]. Les déplacements atomiques des oxygènes apicaux mais aussi équatoriaux conduisent aussi à former un site élargi pour l'oxygène interstitiel.

De plus, les défauts de Frenkel prédominants sont bien ceux issus des oxygènes (8e) équatoriaux.

La migration de l'oxygène dans le plan La_2O_2 est la plus aisée; elle implique notamment un déplacement significatif des ions La ($\approx 0.2 \text{ \AA}$) et l'énergie de migration est de l'ordre de 1.22 eV. Enfin, il est établi que l'oxygène migrant est un ion O^{2-} ayant perdu 0.19 électrons reportés essentiellement sur les atomes de Ni seconds voisins.

vii. Conclusion :

Les modèles de diffusion de l'oxygène proposés par ces divers auteurs présentent des similitudes dans la mesure où tous montrent et concluent :

- que l'insertion d'oxygène dans le plan La_2O_2 provoque une distorsion locale, sinon coopérative, de la structure avec formation de sites élargis.
- qu'il existe une forte anisotropie de la diffusion dans ces matériaux, celle-ci s'effectuant majoritairement dans le plan (a,b), La_2O_2 . Le caractère 2D de la diffusion est incontestable et constitue une différence majeure avec les composés de type perovskite.
- le transport ionique comporte une deuxième composante le long de l'axe c du fait de la formation assez aisée de défauts de Frenkel sous forme de lacunes anioniques dans le plan NiO_2 .
- il est quasiment acquis que c'est un ion chargé $2e$, O^{2-} , qui diffuse même s'il comporte quelques trous électroniques, et non un ion réellement $\text{O}^\cdot$.

La conclusion la plus importante de ces études est le caractère anisotrope de la diffusion de l'oxygène au sein de la structure de type K_2NiF_4 alors qu'elle est isotrope 3D dans les composés perovskites. Le caractère bidimensionnel 2D de cette structure (*cf.* Tableau 4) est vraisemblablement à l'origine des propriétés remarquables de conductivité de ces matériaux.

Le travail de thèse réalisé par E. Boehm a permis de sélectionner dans cette famille de matériaux les compositions les plus intéressantes pour l'application cathode de pile à combustible [1].

Le composé sous-stœchiométrique en terre rare $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ possède une conductivité électronique de 100 S.cm^{-1} à 700°C , un coefficient D^* comparable aux autres phases $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ et les meilleures propriétés électrocatalytiques (coefficient d'échange de surface le plus important). Les premiers tests de réactivité avec l'électrolyte YSZ ne révèlent à 700°C aucune réaction chimique significative et ses propriétés thermomécaniques sont

proches de celle de la zircone yttrée et de la cérite gadolinée (son coefficient d'expansion thermique est de $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1]).

Ces raisons nous ont conduit à choisir cette composition pour la synthèse et la mise en forme d'échantillons cathode / électrolyte / cathode (*cf.* chapitre IV) et de monocellules cathode / YSZ / Ni-YSZ, nous permettant ainsi de caractériser la réduction de l'oxygène au sein du nickelate (*cf.* chapitre V) et de réaliser les premiers tests en configuration de pile complète (*cf.* chapitre VI).

Chapitre IV

Préparation et mise en forme des matériaux de cathode

Ce chapitre relate les travaux concernant la préparation des poudres de matériaux de cathode par différentes voies de synthèse ainsi que les méthodes qui ont été employées pour la réalisation des dépôts sur électrolyte dense.

Deux raisons principales sont à l'origine de ce travail.

i) tout d'abord, il est connu que la méthode de synthèse peut avoir une influence non négligeable sur la taille moyenne des grains et des particules, mais aussi sur leur morphologie propre, paramètres qui peuvent jouer un rôle important vis-à-vis de l'adsorption et de la réduction de l'oxygène à la surface de la cathode. Les diverses méthodes de synthèse utilisées seront tout d'abord détaillées ainsi que les méthodes de caractérisation des poudres préparées ; l'influence de la méthode de préparation sur les propriétés électrochimiques sera ensuite étudiée (*cf.* chapitre V, §.V.2.3).

ii) par ailleurs, la production d'importantes quantités de poudre de manière reproductible s'est avérée nécessaire en vue de tests des matériaux en pile complète ou demi-cellules. Il était donc important de trouver la méthode de synthèse la plus adéquate.

Outre la méthode de synthèse employée, la mise en forme du dépôt de cathode sur l'électrolyte est une étape essentielle dans la préparation des échantillons. La technique de dépôt utilisée et le cycle thermique requis pour "l'accrochage" du matériau poreux sur un électrolyte dense ont une influence considérable sur les propriétés électrochimiques du système [122]. Les dépôts ont été principalement réalisés par peinture : les paramètres de mise en forme (notamment le cycle thermique d'accrochage) ont été optimisés pour chacune des méthodes de synthèse. Par ailleurs, d'autres techniques de dépôts ont été réalisées en collaboration avec divers groupes de recherche extérieurs; elles seront présentées dans ce chapitre et la caractérisation électrochimique de ces dépôts sera détaillée au chapitre V.

IV.1. Méthodes de synthèse mises en œuvre pour la préparation de la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$

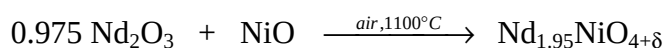
Afin de pouvoir évaluer l'influence de la voie de synthèse, les méthodes suivantes ont été utilisées pour la préparation de poudre :

- une voie solide : la méthode solide-solide
- une voie liquide : la co-précipitation des hydroxydes
- deux méthodes faisant intervenir la "chélation des cations" :
 - la première est basée sur une complexation des cations par un agent chélatant (voie nitrate - citrate),
 - la seconde est basée sur la formation d'un gel : les cations sont également complexés par un agent chélatant mais, en outre, les cations chélatés sont "emprisonnés" dans un réseau polymère (aucune réaction ne se produit entre le polymère et les cations, le polymère ne servant que de "piège" stérique (voie gel polyacrylamide)).

De plus, compte tenu des différentes collaborations initiées dans le cadre de ce travail (test de pile complète par exemple : cf. chapitre VI) et de l'acquisition d'un appareillage de sérigraphie, les paramètres des quatre principales méthodes de synthèse étudiées ont été optimisés dans le but de produire un ou plusieurs lots d'une centaine de grammes.

IV.1.1 La voie solide-solide

Les oxydes de départ Nd_2O_3 et NiO (Aldrich® 99,9%) sont préalablement recuits à 900°C pendant 12h afin d'éliminer toute trace d'impuretés (eau, carbonate...). Pris en proportion stœchiométrique, ils sont mélangés et manuellement broyés dans un mortier d'agate. La réaction bilan est la suivante :



La phase est généralement obtenue pure au sens des rayons X après avoir été calcinée à 1100°C à l'air pendant 36 heures avec des étapes de broyage intermédiaires. Notons que la température de calcination peut être supérieure lorsque les quantités préparées sont importantes : 1200°C au-delà de 10 grammes (ceci étant dû à l'inhomogénéité thermique au sein de la poudre).

IV.1.2 La co-précipitation des hydroxydes

Cette méthode est basée sur la précipitation simultanée de deux sels précurseurs, l'objectif étant d'obtenir un co-précipité homogène; une agitation soutenue est donc nécessaire pour réaliser une répartition aléatoire des deux précurseurs dans le précipité. Dans ces expériences, nous avons choisi de précipiter les hydroxydes par la soude, NaOH. En effet, dans le cas de solutions contenant du nickel, l'utilisation d'ammoniaque ne conduit pas au résultat escompté en raison de la formation du complexe très soluble $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

▪ Protocole expérimental :

- 1) Les produits de départ utilisés sont l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 (Aldrich[®]) et le nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Acros organics[®]). Le premier est dissous en milieu nitrique, le second dans de l'eau.
- 2) Les deux produits sont mélangés, le pH de la solution est alors proche de 0.5.
- 3) Une solution de soude très concentrée (12N) est diluée puis ajoutée au mélange afin de co-précipiter les hydroxydes $Nd(OH)_3$ et $Ni(OH)_2$. La quantité de soude ajoutée est en léger excès par rapport au nombre de moles de cations présentes.
- 4) Le pH de co-précipitation est généralement déterminé à partir des courbes de spéciation des cations utilisés. Elles indiquent l'évolution de la concentration en solution des différentes espèces hydroxylées pour un cation donné en fonction du pH. Dans notre cas, il s'agit de choisir une zone de pH où $Nd(OH)_3$ et $Ni(OH)_2$ précipitent. Les données concernant le nickel et le néodyme ont été trouvées dans le livre "The hydrolysis of cations" de Baes et Mesmer [123]. La courbe de spéciation du nickel (Fig. IV.1) montre la distribution des produits d'hydrolyse dans une solution saturée en $Ni(OH)_2$. Le pH recherché est celui où la concentration des espèces dissoutes est minimale; au vu du diagramme, pour $pH \approx 10.1$, la concentration totale est inférieure à 10^{-8} mol/L. En revanche, la courbe de spéciation du néodyme n'est, à notre connaissance, pas parfaitement définie à ce jour. Cependant, on apprend dans ce livre [123] que le cation Nd^{3+} s'hydrolyse très faiblement en solution avant la précipitation de l'hydroxyde pour des pH supérieurs à 6.

Sur la base des données précédentes, le choix du pH de co-précipitation des hydroxydes $Nd(OH)_3$ et $Ni(OH)_2$ a donc été fixé à **10.1**.

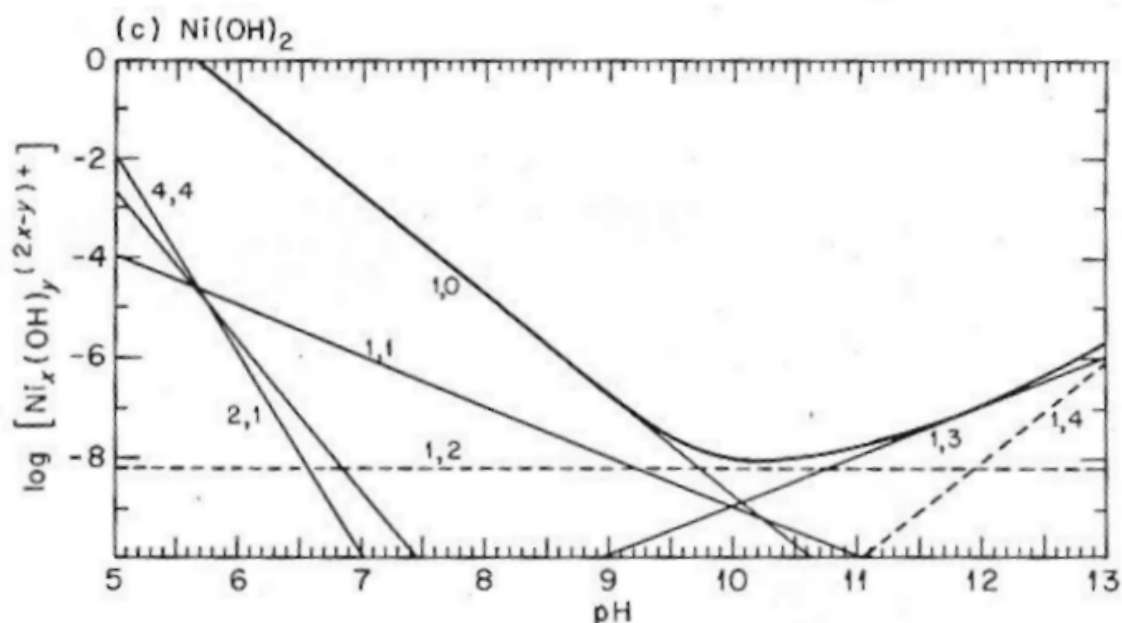


Fig. IV.1 Distribution des produits de l'hydrolyse dans une solution saturée en Ni(OH)_2

les courbes notées x,y sont représentatives des concentrations des espèces $\text{Ni}_x(\text{OH})_y$,
la courbe en gras représente la concentration totale en Ni (II)

- 5) Lors de co-précipitations, l'agent précipitant est généralement ajouté à la solution des réactifs. Cependant, l'opération inverse consistant à ajouter la solution de nitrates goutte à goutte dans la soude a été privilégiée en supposant que chaque espèce ajoutée trouverait instantanément face à elle un ion HO^- pour précipiter immédiatement. Le pH du mélange soude - solution de précurseurs est alors voisin de 7.5, un ajout progressif de soude a permis de le ré-ajuster à la valeur souhaitée (10.1).
- 6) Après une heure d'agitation ("mûrissement" du précipité), la solution est filtrée de façon à éliminer le surnageant, le co-précipité est ensuite lavé à l'éthanol à deux reprises.
- 7) Le précipité est séché à 80°C dans une étuve durant une nuit. La poudre obtenue, de consistance très dure, doit être broyée à l'aide d'un broyeur à boules d'agate, puis tamisée.

À titre d'exemple, cette méthode a permis d'obtenir en une semaine, environ 600 g d'hydroxyde double, précurseur de l'oxyde final.

- Optimisation du cycle de recuit :

Après plusieurs types de recuits réalisés au laboratoire et au CIRIMAT de Toulouse (équipé d'un four à balayage de gaz), il est apparu essentiel de réaliser cette étape sous balayage d'air qui permet d'améliorer la cinétique de formation de l'oxyde; la phase est obtenue pure après un cycle thermique à 1050°C pendant 6 heures. Les recuits réalisés sans balayage d'air nécessitent une température de recuit de 1200°C, pour obtenir la phase pure, température que l'on souhaite éviter car elle conduit à un début de frittage des grains.

Une analyse réalisée à l'ICMCB par microsonde de Castaing sur un échantillon dont le diffractogramme RX correspondait à la phase attendue, a permis de déterminer un rapport Nd/Ni (molaire) égal à 2.15 ± 0.02 . Cette valeur est supérieure à 2 alors que le rapport molaire attendu est de 1.95.

Après analyse des eaux mères, des traces de nickel ont été relevées. Le choix du pH de co-précipitation (10.1) pourrait conduire à la formation d'espèces en solution indésirables. En effet, selon la Figure IV.1, l'espèce majoritairement présente à pH 10.1 est bien le précipité Ni(OH)_2 mais d'autres formes en solution pourraient être présentes : Ni^{2+} , Ni(OH)_3^- et Ni(OH)^+ . Dans ce cas, la co-précipitation ne serait pas rigoureusement quantitative. C'est d'ailleurs un écueil connu de cette méthode de synthèse.

La solution que nous avons adoptée a consisté à ajuster le rapport cationique initial de façon à obtenir le rapport final désiré, c'est-à-dire mettre un excès de nickel en solution pour pallier le fait que la co-précipitation ne soit pas complètement quantitative. Ainsi, en utilisant un rapport cationique Nd/Ni initial égal à 1,77 au lieu de 1.95, la phase obtenue est bien de composition chimique $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Les méthodes nitrate-citrate et gel polyacrylamide développées dans ce travail, mettent en jeu des réactions d'oxydo-réduction exothermiques, dégageant une énergie importante. Comparées aux voies classiques (par exemple solide-solide), ces méthodes permettent en principe d'utiliser des températures de recuit plus basses, des temps de réaction plus courts et d'obtenir de plus grandes surfaces spécifiques des poudres. Elles conduisent à des composés plus réactifs.

IV.1.3 La voie nitrate-citrate

Le but est de préparer une solution initiale dans laquelle le ou les cations sont complexés de manière la plus stable possible. Il est en effet essentiel d'éviter toute précipitation de sels durant la synthèse. Les complexes que nous souhaitons former sont des "chélates". Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les polyphosphates ou les acides carboxyliques, comme par exemple l'acide citrique. Dans ce cas, le ligand déplace certaines molécules de la sphère de coordination du métal pour établir des liaisons de coordination beaucoup plus stables [124]. Pour une solution de nitrates, l'acide citrique se comporte comme un réducteur vis-à-vis des ions nitrates qui constituent la source d'oxydant.

Un premier objectif est d'obtenir, par déshydratation, une solution concentrée et visqueuse. La viscosité élevée empêche la précipitation, à condition que la solution soit concentrée rapidement par ébullition. Lorsque la viscosité augmente, des bulles se forment, la masse gonfle et l'on observe la formation d'une mousse rigide qui constitue un précurseur d'aspect vitreux. La dernière étape est l'auto-combustion du précurseur, elle s'opère spontanément et conduit à la formation d'une "meringue" bien aérée. Cette dernière doit être broyée puis calcinée en creuset de platine afin d'éliminer les nitrates résiduels.

Pour obtenir la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$, un mélange en proportions stœchiométriques des oxydes Nd_2O_3 et NiO préalablement recuits à 900°C pendant 12h, est dissous en milieu nitrique. L'acide citrique est ensuite ajouté dans le rapport suivant : 1,1 mole d'acide citrique pour 1 mole de cations présents en solution. Après évaporation, l'auto-combustion spontanée des précipités se produit. Une calcination à l'air à 1000°C pendant 12 heures permet d'obtenir le composé désiré, pur au sens des rayons X.

Les deux méthodes de synthèse solide-solide et nitrate-citrate sont classiquement utilisées en chimie du solide pour la préparation de nouvelles phases mais les quantités produites sont faibles. La mise en œuvre de telles techniques pour la production de grandes quantités n'est pas aisée à l'échelle du laboratoire. La voie nitrate-citrate est par exemple limitée par l'auto-combustion qui n'est pas uniforme. Des zones sont partiellement calcinées, générant des inhomogénéités de composition et des variations de granulométrie de la poudre.

La voie gel polyacrylamide permet de pallier ces problèmes.

IV.1.4 La voie gel polyacrylamide

Une voie dérivée de la précédente consiste, toujours à partir d'une solution chélatée, à gélifier cette solution aqueuse par un réseau polymérique organique chimiquement indépendant des espèces minérales en solution.

L'intérêt majeur de cette méthode est d'une part d'augmenter encore l'homogénéité du précurseur par dispersion des cations dans le réseau organique, et d'autre part d'éviter l'auto-combustion (toujours en raison de la dispersion du précurseur). Cette dernière peut en effet conduire localement à des températures très élevées, parfois supérieures à celles souhaitées pour la synthèse, ce qui dans ce dernier cas n'est pas un facteur favorable (synthèse non contrôlée).

De grandes quantités de poudres peuvent être préparées en peu de temps (au laboratoire, 25 grammes de poudre synthétisés par lot) [125, 126].

- Protocole expérimental :

- 1) Étape de complexation des précurseurs d'oxydes :

Après mise en solution nitrique de Nd_2O_3 et NiO , les nitrates sont complexés afin d'obtenir une solution stable, homogène d'un point de vue chimique, d'éviter les phénomènes d'hydrolyse et de condensation et, enfin, de minimiser les interactions directes entre les cations. Le monomère utilisé est l'acrylamide et l'agent chélatant l'EDTA ou le groupement citrate. Lors de l'utilisation d'agent complexant, le rapport molaire agent complexant/cation dépend directement de la charge du cation. Dans le cas de l'EDTA, le rapport molaire EDTA/ Nd^{3+} doit être de 3/2 alors qu'il est de 1/1 pour le nickel Ni^{2+} . Il dépend directement de la structure et de l'agencement des complexes formés. Dans le cas du citrate, pour un cation M^{n+} , ce rapport est systématiquement pris égal à n .

Le pH de la solution complexée est stabilisé autour de 7.0, valeur de pH qui permet non seulement une bonne complexation des cations mais aussi une polymérisation homogène de la solution. Avec l'EDTA, on utilise à cet effet l'ammoniaque; avec le groupement citrate, nous avons choisi le citrate d'ammonium qui permet à la fois de stabiliser le pH tout en complexant les cations sans ajout supplémentaire d'ammoniaque. Les gels obtenus avec le citrate

d'ammonium sont manifestement plus stables (dessèchement moins rapide et couleur du gel persistante avec le temps).

Après quelques essais, tous les gels ont été formés à partir de complexes issus du citrate d'ammonium.

2) Piégeage des précurseurs par le gel :

Le gel polyacrylamide permet d'augmenter l'homogénéité chimique en limitant les ségrégations durant le passage de la solution à la poudre. Il est constitué de longues chaînes polymères organisées en un réseau à trois dimensions et devient alors « un piège stérique » pour les cations. Ceci permet d'obtenir un mélange amorphe contenant les cations métalliques avec une homogénéité encore améliorée. Le monomère utilisé est l'acrylamide : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$. Il est monofonctionnel et polymérise en chaînes linéaires très solubles dans l'eau. Il est ajouté dans un rapport d'environ 10 g pour 100 mL de solution. Le réticulant est le N,N'-méthylène bis-acrylamide : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Il est bifonctionnel et permet de réticuler entre elles les chaînes de polymère. Il est ajouté dans un rapport d'environ 1 g pour 100 mL de solution. L'amorceur de polymérisation utilisé est l'AIBN : $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$. La dissociation thermique de l'AIBN permet la libération de radicaux libres. La polymérisation est alors initiée.

3) Cycle thermique :

Après un traitement thermique à haute température, le gel est décomposé en une poudre fine et nanométrique d'oxyde. Le cycle thermique de recuit est un paramètre important qui influence la microstructure de la poudre finale. Un premier recuit est réalisé à 800°C dans un four ventilé de façon à éliminer et évacuer toutes les molécules organiques. Une meringue très aérée est alors obtenue (xérogel). Après un léger broyage au mortier, la phase pure est obtenue dès le premier cycle à 1000°C. Cependant, dans le cas de la synthèse d'importantes quantités de poudre, plusieurs recuits à cette température ont été nécessaires. En effet, plus la quantité de poudre est importante, plus le contact poudre - atmosphère est réduit (taille du four et des creusets disponibles limitantes). Ceci entraîne une inhomogénéité lors du recuit et implique plusieurs étapes intermédiaires de broyages et de recuits à 1000°C.

La voie de synthèse par gel acrylamide nous a par exemple permis de synthétiser plus de 100 g d'oxyde $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ en un mois.

IV.1.5 Production de poudre "industrielle"

En parallèle aux travaux de synthèse menés au laboratoire, la production industrielle de poudre de $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ a été recherchée à la fois pour élaborer le matériau de cathode à l'échelle "industrielle" et pour répondre à une demande de nombreuses collaborations.

1) Synthèse par voie pyrosol : DGTec® :

Une collaboration avait été initiée au début de l'année 2004 avec la société DGTec localisée à Moirans (38). Les premiers essais réalisés par voie pyrosol n'ont pas été concluants, aucune phase n'ayant été obtenue pure. Afin de connaître les raisons de cet échec, des lots de poudre de précurseurs préparés par DGTec ont été étudiés à l'ICMCB. Il semblerait que le traitement thermique réalisé (un recuit à 1000°C pendant 4h) soit inadapté : après deux traitements thermiques à 1100°C avec broyage intermédiaire, la phase a pu être obtenue pure au laboratoire. Ce traitement thermique a cependant entraîné un accroissement important de la taille des particules. Aucune nouvelle commande n'a à ce jour été effectuée.

2) Synthèse par co-précipitation des oxalates :

Après cette première expérience décevante, une deuxième société a été contactée. Cette petite société est spécialisée dans la synthèse d'oxydes en quantités quasi industrielles par co-précipitation des oxalates. Un premier lot de 500 g a été reçu mais les conditions de cette synthèse ne nous ont pas été communiquées. La diffraction X révèle une phase pure. Cette poudre a été caractérisée par granulométrie laser : la taille moyenne des particules est de 0.5 μm (cf. IV.3.2). La poudre sera prochainement caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique (cf. chapitre V).

IV.1.6 Synthèse en milieu fluide supercritique : premiers essais

Une étude de faisabilité a été réalisée pour élaborer de la poudre d'oxyde $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ à partir du procédé fluide supercritique. Ces travaux ont été réalisés par C. Girardot dans le

cadre de son stage de Master. Cette méthode de synthèse permet généralement l'obtention de particules très fines (nano-particules), tailles difficilement accessibles par d'autres méthodes. Elle a notamment été utilisée au laboratoire pour synthétiser des particules d'oxyde bimétalliques : BaTiO_3 aux propriétés remarquables [127].

Les essais ont été réalisés dans deux types de réacteurs : 1- synthèse en mode fermé : il s'agit d'un réservoir de volume fini dans lequel la température et la pression peuvent être contrôlées, 2- synthèse en mode continu : les réactifs sont introduits de façon continue dans un réacteur de forme tubulaire et mesurant huit mètres de long.

Dans un premier temps, à la suite d'une étude bibliographique, le choix des précurseurs s'est porté sur les acétates, soit $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ et $\text{Nd}(\text{Ac})_3$. Dans le cas de l'utilisation du réacteur fermé, la formation d'un acétate double $\text{Nd,Ni}(\text{Ac})_5$ n'a pas été mise en évidence comme espéré. Au contraire, les espèces NiO , $\text{Nd}(\text{OH})_3$ et $\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$ se sont formées. Il semble que cette carbonatation de l'acétate de néodyme soit une étape bloquante vis-à-vis de la formation de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ qui n'a pu être obtenu par recuits ultérieurs. Au contraire, pour la synthèse en mode continu, l'hydrolyse est favorisée par rapport à la carbonatation de l'acétate de néodyme. Les produits formés, NiO et $\text{Nd}(\text{OH})_3$, ont été recuits à haute température (1350°C) et ont conduit en une étape à l'obtention de la phase $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

La synthèse en mode continu a donc permis d'obtenir les résultats les plus probants. Elle permet en effet un contrôle plus rigoureux des paramètres de synthèse : pH, concentration, température, pression... De plus, les particules obtenues possèdent une plus faible taille que dans le cas du réacteur fermé, le temps de séjour nécessaire étant plus faible.

Un travail important d'optimisation devra être réalisé concernant la température et la durée du recuit des produits de la synthèse. La poudre alors obtenue pourra être caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Par ailleurs, l'utilisation d'autres réactifs tels que nitrates ou citrates sera mise en œuvre afin de viser l'obtention d'un précurseur organique mixte de nickel et de néodyme.

IV.2. Attrition des poudres

La taille de particule des poudres ainsi préparées a été caractérisée par granulométrie laser. Selon la méthode de synthèse utilisée et les divers traitements thermiques imposés, le

diamètre moyen des particules varie de 2 à plus de 10 μm . L'ensemble des mesures est reporté au Tableau 6. Ces tailles sont relativement importantes.

On rappelle ici que les travaux de synthèse ont été engagés afin de pouvoir comparer l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés électrochimiques d'une part et, d'autre part, de pouvoir honorer les nombreuses collaborations initiées en fournissant des lots de poudre dont les caractéristiques soient les plus reproductibles possibles (*cf.* chapitre V).

Une des premières difficultés auxquelles nous nous sommes confrontées concerne l'agglomération des poudres; elle est en effet grandement facilitée dans le cas de particules issues de synthèse par voie liquide, et nous a fortement gêné par exemple pour les études initiales de granulométrie.

Par ailleurs, le recuit des différents lots de poudre n'a pu, dans le cadre de ce développement en laboratoire, être réalisé qu'à l'aide d'un four à chambre de volume restreint. Une limitation immédiate du manque de renouvellement de l'air est que, sur des quantités importantes, le nombre et la température des cycles de recuit / broyage augmente rapidement. Une illustration de ce problème a été donnée lors des études réalisées sur le pilote du CIRIMAT de Toulouse (synthèses par co-précipitation) : un recuit réalisé sous balayage d'air augmente notablement la cinétique de la réaction et permet de gagner 200°C sur la température du recuit (*cf.* §.IV.1.2).

Nos étapes de recuit successives entraînent inmanquablement un accroissement de la taille des grains, qui plus est non identique d'un type de synthèse à l'autre. Dans ces conditions, et même s'il ne s'agit pas d'un traitement idéal (risque de pollution, réduction artificielle de la taille des grains et modification de leur morphologie), le seul outil qui était à notre disposition pour tenter d'homogénéiser des granulométries est le broyage par attrition.

Notons qu'afin de pallier ce problème, le groupe PCOC s'équippa dans un avenir proche d'un four à balayage de gaz.

Le broyeur par attrition (Netzsch® PE 0.75) est composé d'un bol de broyage en polyéthylène et d'un arbre équipé de trois disques en polyamide. 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 afin de limiter l'échauffement dû au broyage, en présence de billes dures (zircone). Un système de refroidissement équipe également le bol. Les paramètres de broyage ont été optimisés pour la phase Nd_{1.95}NiO_{4+ δ} par E.Boehm lors de sa thèse : il s'agit d'obtenir

un compromis entre un temps minimal de broyage permettant d'atteindre une faible taille de particule et la non pollution de la poudre, soit 1200 tours.min⁻¹ pendant 3 heures.

Les caractérisations structurale et texturale des poudres attritées et non attritées sont présentées au paragraphe §. IV.3. Il est par ailleurs important de préciser qu'une analyse semi-quantitative par microsonde de Castaing a été réalisée afin de déceler la présence éventuelle de ZrO₂ issue des billes d'attrition. Aucune trace de zircone ou d'autre phase étrangère n'a été détectée.

L'effet de l'attrition sur les performances de ce matériau de cathode a été étudié par mesures électrochimiques réalisées sur différents échantillons. Les résultats obtenus pour la voie nitrate-citrate sont reportés au chapitre V.

IV.3. Caractérisations structurale et texturale des poudres obtenues par les diverses voies de synthèse

IV.3.1 Diffraction des rayons X

L'appareillage utilisé est de type Philips PW1050 à géométrie de Bragg Brentano $\theta - 2\theta$ équipé d'un monochromateur graphite. L'anti-cathode est en cuivre, la tension de travail est de 40 kV et l'intensité de 40 mA.

Les diffractogrammes obtenus ont été affinés par la méthode de Rietveld grâce au logiciel Fullprof [128]. La phase Nd_{1,95}NiO_{4+δ} appartient au groupe d'espace Bmab de symétrie orthorhombique. Les paramètres cristallins sont les suivants : $a = 5,366 \text{ \AA}$, $b = 5,458 \text{ \AA}$ et $c = 12,373 \text{ \AA}$.

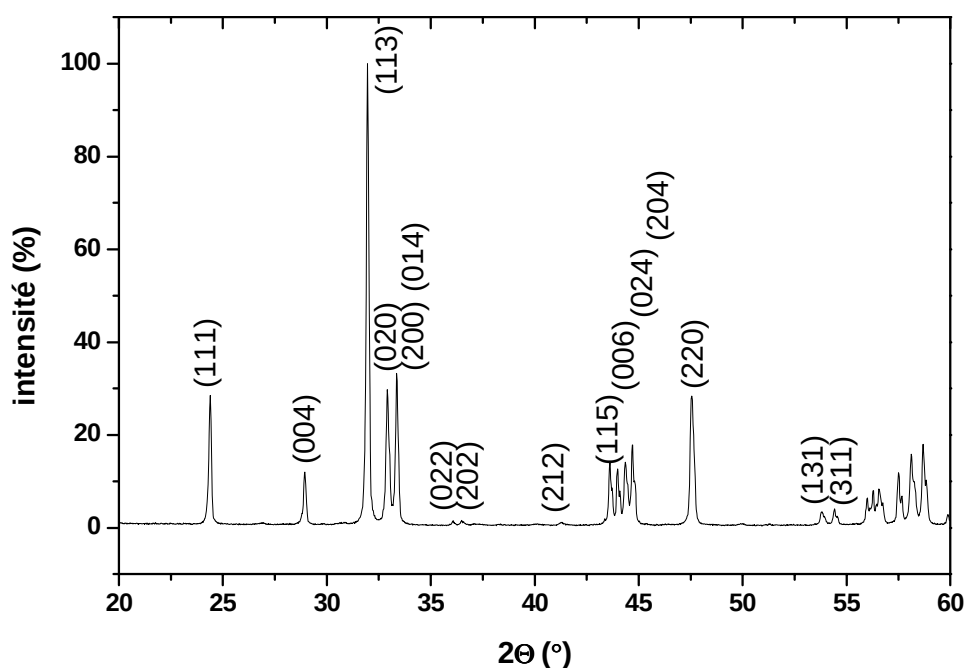


Fig. IV.2. Diffractogramme Rayons X de la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$

IV.3.2 Microscopie électronique à balayage et granulométrie laser

Afin de caractériser la microstructure des diverses poudres préparées, la taille des particules a été évaluée par granulométrie laser (Malvern®) (Fig.IV.3). De plus, une analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée (Fig. IV.4). L'appareillage utilisé est de type JEOL JSM 6360 A.

Les tailles moyennes des particules (en volume et en nombre) ont été mesurées pour chacune des poudres : les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6.

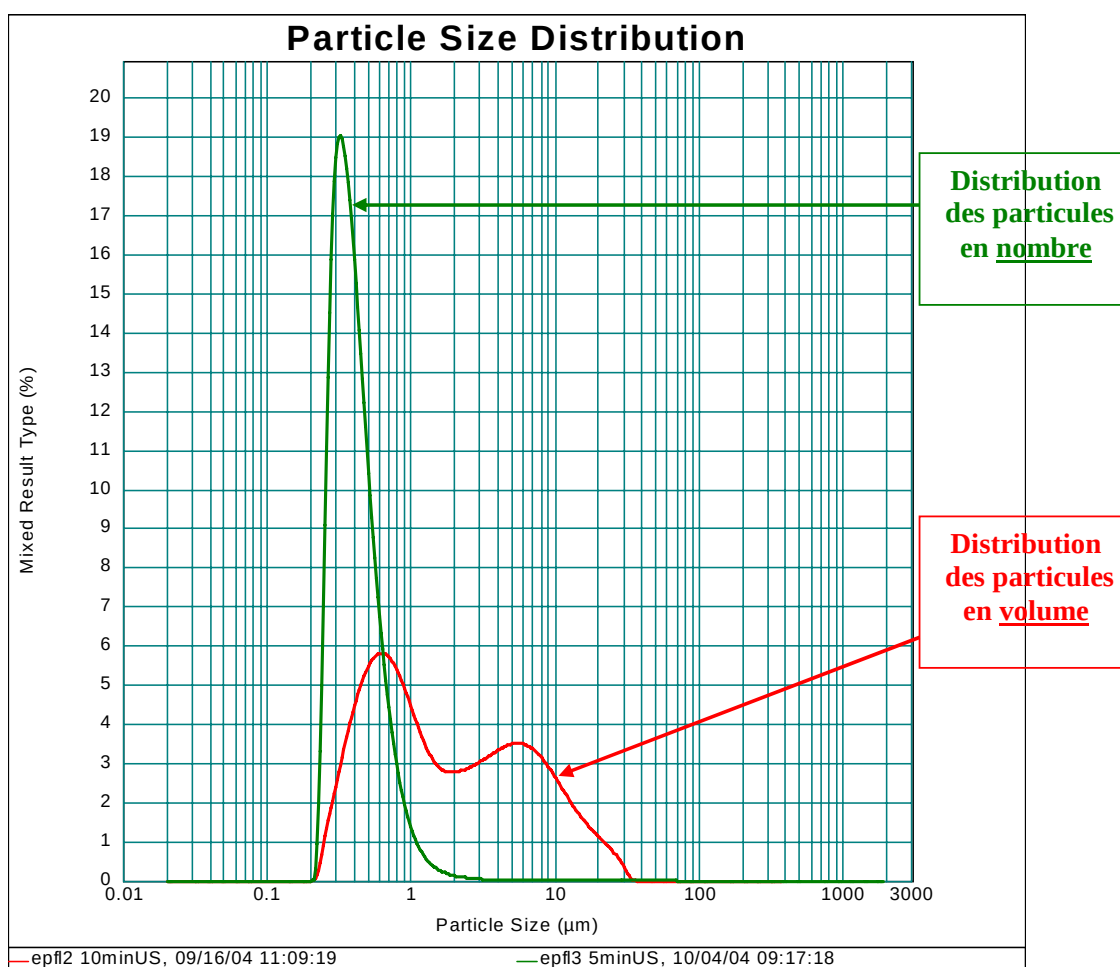


Fig. IV.3. Exemple de distribution en tailles de particules

$D(0.5)_{\text{nombre}} = 0.36 \mu\text{m}$ signifie que 50% des particules de la poudre analysée ont une taille inférieure ou égale à $0.36 \mu\text{m}$; $D(0.5)_{\text{volume}} = 1.25 \mu\text{m}$ signifie que 50% du volume de la poudre est occupé par des particules ayant une taille inférieure ou égale à $1.25 \mu\text{m}$.

méthode de synthèse :	poudre non attritée	poudre attritée
Solide-solide	$D(0,5)_V = 10 \mu\text{m}$	$D(0,5)_V = 1,1 \mu\text{m}$ $D(0,5)_N = 0,34 \mu\text{m}$
Nitrate citrate-	$D(0,5)_V = 10 \mu\text{m}$	$D(0,5)_V = 1 \mu\text{m}$ $D(0,5)_N = 0,38 \mu\text{m}$
Gel	$D(0,5)_V = 2,8 \mu\text{m}$	$D(0,5)_V = 0,6 \mu\text{m}$ $D(0,5)_N = 0,32 \mu\text{m}$
Co-précipitation	$D(0,5)_N = 0,58 \mu\text{m}$	$D(0,5)_V = 1 \mu\text{m}$ $D(0,5)_N = 0,37 \mu\text{m}$

Tableau 6 Taille moyenne des particules des poudres issues des diverses voies de synthèse

Les clichés MEB reportés à la Figure IV.4. correspondent aux poudres préparées par voies nitrate-citrate, solide-solide et gel polyacrylamide (même grossissement $\times 100000$).

Les mesures réalisées par granulométrie laser montrent que tailles de particule (de l'ordre de $0.35\ \mu\text{m}$) sont proches quelle que soit la méthode de synthèse après l'étape d'attrition. En outre, les clichés réalisés par microscopie électronique à balayage semblent donner des informations plus précises : la voie nitrate-citrate conduirait aux plus petites particules ($< 200\ \text{nm}$), la voie gel à des particules de $200\ \text{nm}$, et enfin, les particules issues de la voie solide-solide aurait un diamètre de l'ordre de $500\ \text{nm}$.

Concernant la forme des particules, les poudres ayant été attritées, il est difficile de déceler des différences entre les poudres issues des diverses voies de synthèse

L'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés électrochimiques sera discutée au chapitre V.

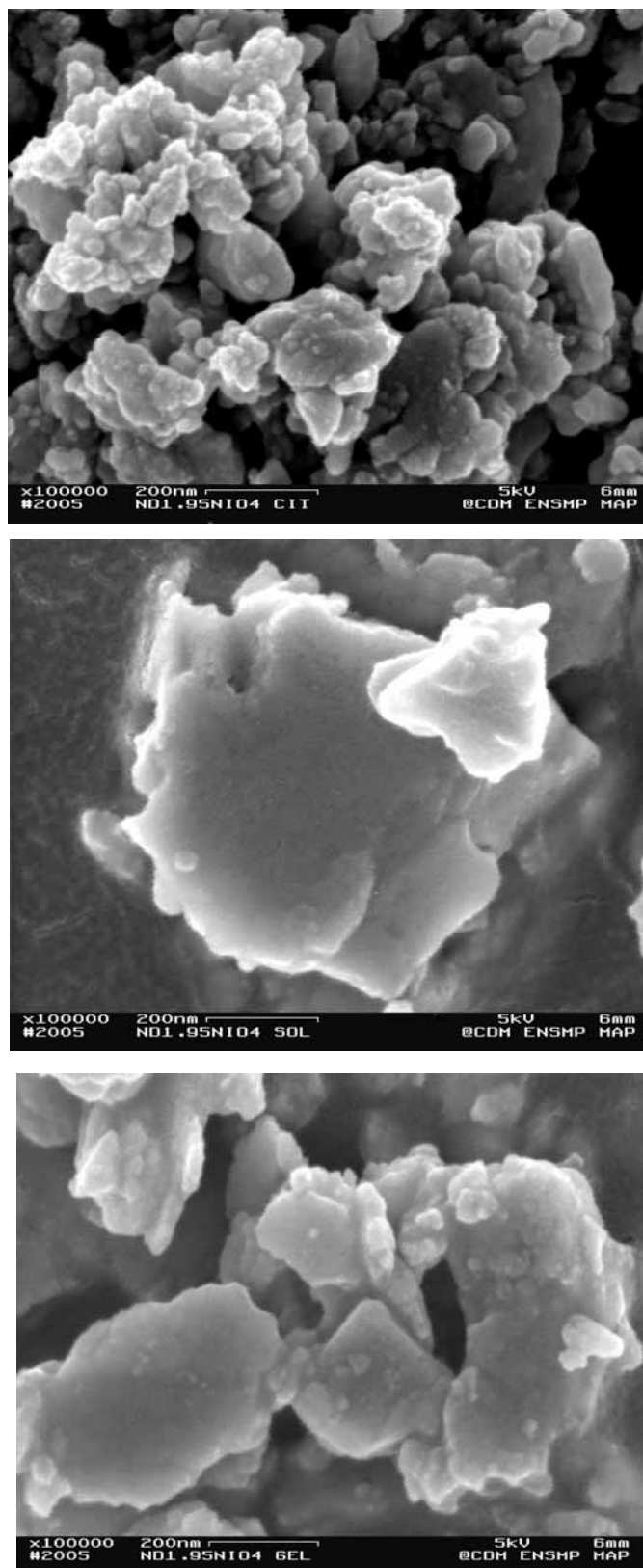


Fig. IV.4. Clichés des poudres obtenus par Microscopie Electronique à Balayage sur 1) nitrate-citrate, 2) solide-solide et 3) gel polyacrylamide (même grossissement x 100000)

IV.4. Méthodes de dépôts étudiées

La mise en forme du dépôt de cathode sur l'électrolyte est une étape essentielle dans la préparation des échantillons. La méthode de dépôt utilisée et le cycle thermique requis pour l'accrochage du matériau poreux sur un électrolyte dense ont une influence considérable sur les propriétés électrochimiques du système.

La description des différentes méthodes de dépôt est présentée ci-après. Les résultats du travail d'optimisation du cycle thermique d'accrochage de la couche d'électrode sont reportés au chapitre V (cf. §V.2.3). La comparaison des performances électrochimiques des couches déposées par les diverses méthodes sont également présentées au chapitre V (cf. §V.2.6).

Durant la majeure partie des travaux présentés dans ce mémoire, aucun appareillage spécifique n'était disponible au laboratoire. Les matériaux d'électrode ont été principalement déposés manuellement par peinture (cf. §.IV.4.1). C'est une méthode souple, bas coût, et qui ne nécessite que peu de poudre.

Par ailleurs, des collaborations ont été initiées dans le but de fabriquer des objets à l'aide d'autres méthodes de dépôt : d'une part, des cathodes mises en forme par spin-coating ont été préparées en collaboration avec le CEA Le Ripault (cf. §.IV.4.3) et, d'autre part, la réalisation de couches d'interface de nickelate de même composition chimique a été développée au CIRIMAT de Toulouse par dip-coating (cf. §.IV.4.2).

Ces différentes techniques de dépôt sont brièvement présentées ci-dessous. Les caractérisations des couches obtenues ont été réalisées principalement par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces résultats seront présentés au chapitre V.

IV.4.1 Dépôts réalisés par peinture

L'encre est composée de la poudre à déposer et d'éthylène glycol (par la suite noté EG) (Aldrich®). Le rapport poudre/EG est généralement d'une goutte d'EG pour 100 mg de poudre. Cependant, il varie légèrement selon la méthode de synthèse utilisée pour préparer le matériau de cathode : en effet, les diverses poudres préparées ne possèdent pas toutes les mêmes propriétés de mouillabilité et il est ainsi parfois nécessaire d'ajouter du solvant. Le coefficient de mouillabilité n'a pas été mesuré, mais grâce au cumul des expériences, nous

avons pu appréhender de manière qualitative ce paramètre. Le mélange est ensuite broyé dans un mortier d'agate et l'encre finale est déposée le plus uniformément possible sur une pastille d'électrolyte à l'aide d'un pinceau fin. Les pastilles d'électrolyte fabriquées au laboratoire ne sont que légèrement polies afin de conserver une importante rugosité de leur surface favorable à l'accrochage de la couche cathodique.

Les couches ont été observées par MEB : elles possèdent une épaisseur généralement comprise entre 20 et 30 μm (cf. Fig. IV.5).

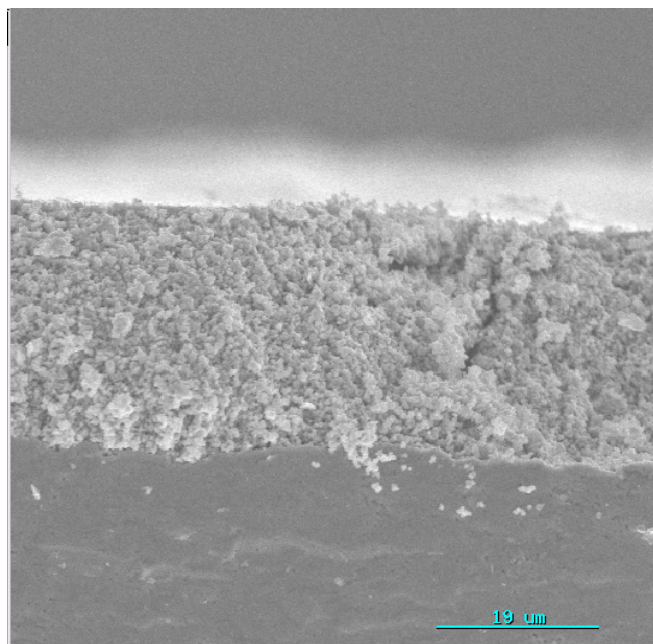


Fig. IV.5 Couche de cathode déposée par peinture (puis recuite à 1200°C - cf. §V.2.3) observée par microscopie électronique à balayage

IV.4.2 Méthode de trempage-retrait ou dip-coating

Cette méthode consiste à déposer des films à partir d'un sol sur des substrats dont l'état de surface est contrôlé. Le substrat est trempé dans le sol puis retiré à vitesse contrôlée.

Cette méthode de dépôt a été développée et largement employée au CIRIMAT de Toulouse [129] pour la fabrication de couches minces de matériaux de cathode $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ (avec $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}$) sur substrats YSZ. La difficulté réside dans la formulation du sol (composition chimique, viscosité...) et l'optimisation du traitement thermique de décomposition. La couche ainsi déposée étant particulièrement fine (de l'ordre d'une centaine de nanomètres), elle ne peut constituer à elle seule une électrode mais peut être utilisée pour

tenter d'améliorer l'interface électrode / électrolyte. Un dépôt épais du même matériau de cathode a été ajouté par peinture au laboratoire pour la réalisation des tests électrochimique.

Les facteurs principaux permettant de contrôler les propriétés physico-chimiques des couches d'interface ainsi préparées sont, d'une part, les rapports initiaux agent complexant / métaux de transition et lanthanide / nickel et, d'autre part, la température et la pression partielle d'oxygène lors des recuits des couches. Deux types de sols issus de solvants aqueux (acide citrique + éthylène glycol) ou organique (acide acétique + hexaméthylènetétramine + acétylacétone) ont été préparés au CIRIMAT et conduisent à l'obtention de phases pures de type $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ [129].

Des cellules symétriques ainsi préparées ont été analysées par spectroscopie d'impédance au laboratoire. Les résultats ont pu être comparés aux performances d'une cellule ne possédant pas de couche d'interface (*cf.* §.V.2.6).

IV.4.3 Spin-coating

En collaboration avec le CEA Le Ripault, des couches cathodiques ont été réalisées par spin-coating sur des pastilles d'électrolyte YSZ. La barbotine a été préparée par analogie avec une encre dont la composition avait été précédemment déterminée dans ce laboratoire.

Le protocole de préparation est le suivant :

- préparation du solvant : MEK (MéthylÉthylKétone) + terpinéol (50/50 massique)
- ajout de la poudre $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ issue de la voie gel
- ajout d'un dispersant organique : C213 (Cerampilot®), dilué dans du MEK ($\approx 0.5\%$ massique de dispersant par rapport à la poudre)
- ajout d'un liant : PolyVinylButiral PVB ($\approx 0.5\%$ massique de liant par rapport à la poudre)

La poudre est ajoutée petit à petit toutes les heures puis le liant est dissous le lendemain dans la barbotine et l'agitation est maintenue pendant une semaine. L'encre ainsi fabriquée est stable (aucune décantation). Le dépôt est ensuite réalisé par spin-coating (*cf.* Fig. IV.6) : la pastille de zircone est "collée" sur un support en rotation (vitesse réglable), quelques gouttes d'encre sont déposées sur la pastille à l'aide d'une pipette pasteur. La force centrifuge induite par la rotation du support permet à l'encre de mouiller toute la surface de la pastille

d'électrolyte. La viscosité de l'encre et la vitesse de rotation, paramètres importants, doivent être ajustées de manière à ce que la surface soit uniformément couverte, et les effets de bords minimisés.

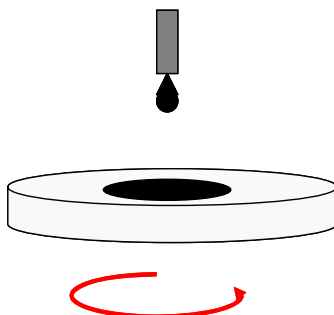


Fig. IV.6. Principe de la technique de dépôt par spin-coating

IV.4.4 Sérigraphie

Il s'agit de réaliser des couches par un procédé d'impression à travers un écran : une toile d'inox est préalablement tendue sur un support de type cadre métallique. La totalité de la surface de la toile est tout d'abord imprégnée par une émulsion photoréticulable aux UltraViolets. Cette émulsion est ensuite partiellement réticulée : les zones polymérisées par action des UV se "plastifient" et deviennent étanches à l'encre alors que les zones non polymérisées laisseront passer l'encre. Finalement, seul l'équivalent de la surface géométrique des futurs dépôts est sérigraphié sur la surface du support (électrolyte dans notre cas) grâce à ce "masque" de sérigraphie.

Le groupe PCOC s'est récemment équipé d'un appareillage de sérigraphie (Aurel[®] C890). Les barbotines sont réalisées au laboratoire à partir de composants "commerciaux" : un composé organique (ESL 400 Electro-Science[®]), un solvant permettant d'abaisser la viscosité (ESL 401 Electro-Science[®]) et la poudre de cathode. La réalisation des dépôts a été mise en oeuvre en collaboration avec A. Grosjean, post-doctorant au laboratoire.

Les propriétés des couches cathodiques ainsi préparées ont été évaluées par spectroscopie d'impédance et comparées à celles des dépôts réalisés par simple peinture (*cf.* §.V.6).

IV.5. Tests de réactivité chimique du matériau de cathode $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ vis-à-vis des divers électrolytes

En vue d'une application éventuelle du matériau $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ comme cathode de pile à combustible SOFC, il était indispensable de vérifier sa compatibilité chimique avec les électrolytes les plus couramment utilisés.

Deux types d'études ont été menés à cet effet :

- réactivité sur poudres : les poudres de cathode et d'électrolyte ont été mélangées par broyage, pastillées et portées à haute température pendant une durée déterminée. L'analyse du mélange de poudres par diffraction X avant et après le vieillissement permet de détecter l'éventuelle formation d'une phase secondaire,

- vieillessement de cellule symétrique : le matériau de cathode est déposé par peinture sur une pastille d'électrolyte dense selon le protocole détaillé au paragraphe §.IV.4.1, l'échantillon est alors porté en température pendant une durée déterminée. Après refroidissement, l'interface cathode / électrolyte est analysée par microsonde de Castaing afin de détecter une éventuelle migration des cations ou encore la formation d'une phase secondaire.

IV.5.1 Réactivité chimique sur poudres

Les matériaux d'électrolyte les plus fréquemment utilisés sont la zircone yttrée YSZ et la cérite gadolinée CGO (cf. §.II.3.1). Par ailleurs, les matériaux de structure apatite $\text{Me}_{10-x}(\text{XO}_4)_6\text{O}_{2-x}$ (avec $\text{Me}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}\dots, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}\dots$; $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{P}$) constituent de nouveaux électrolytes dont les propriétés de conduction ionique sont particulièrement intéressantes. La compatibilité chimique entre ces matériaux d'électrolyte et la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparée au laboratoire a été étudiée.

La zircone yttrée utilisée est la poudre commerciale Tosoh[®], la cérite gadolinée provient du centre de recherches Rhodia[®]. Deux poudres d'apatite nous ont été fournies de compositions suivantes : $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ fabriquée au CIRIMAT de Toulouse et $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ préparée au CEA Le Ripault.

La Figure IV.7 ci-dessous représente une série de pastilles "cathode + électrolyte" ayant subi un traitement thermique pendant un mois aux diverses températures mentionnées. Notons immédiatement que ce type de test correspond volontairement à des conditions de réactivité chimique très sévères.

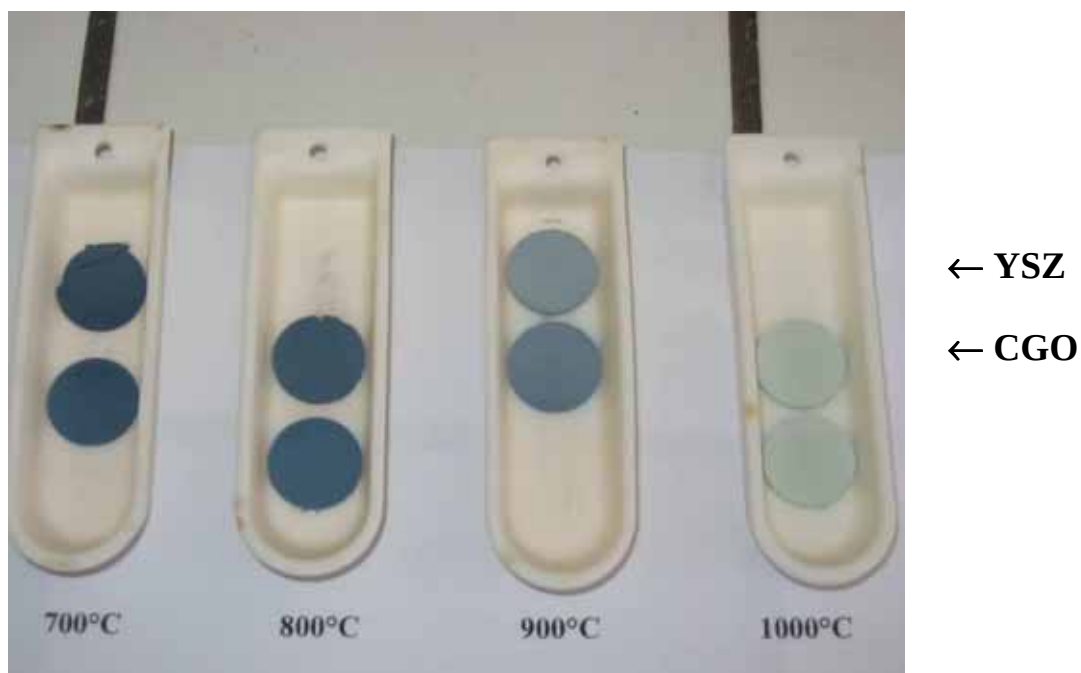


Fig. IV.7. Photographie des mélanges de poudres après traitement thermique durant un mois à différentes températures :
pastilles $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ + YSZ (partie haute) et $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ + CGO (partie basse)

Les résultats obtenus par analyse DRX pour l'ensemble des tests réalisés avec la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Les zones du tableau qui ont été grisées montrent les cas où l'analyse a révélé une réaction chimique entre les matériaux de cathode et d'électrolyte.

	traitement thermique durant 1 mois :	YSZ	$\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$	CGO
Réactivité avec $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$	700° :	pas de réaction	pas de réaction	pas de réaction	pas de réaction
	800°C :	infime réaction (légères traces de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$)	pas de réaction	pas de réaction	réaction ($\text{NdNiO}_{3-\delta}$)
	900°C :	réaction ($\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ + YSZ + $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ + $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)	pas de réaction	?	réaction
	1000°C :	réaction ($\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)	réaction	?	réaction

Tableau 7 Analyse par diffraction X des mélanges de poudres après vieillissement (dans les cases grisées et entre parenthèses figure la nature des produits de réaction chimique)

➤ **Analyse des résultats obtenus :**

i)- $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ :

Certaines raies de diffraction de la phase de structure perovskite $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ semblent apparaître après vieillissement à 800°C (pics d'intensité très faible de l'ordre de quelques pourcents). Cependant, la phase perovskite possédant une bonne conductivité électronique, l'emploi de la zircone comme matériau d'électrolyte associé avec la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ est envisageable pour des températures de fonctionnement de 600 à 800°C.

Afin de confirmer une possible utilisation de cet électrolyte avec le nickelate, une expérience a été réalisée dans des conditions plus proches de l'application pile à combustible (vieillissement de cellules symétriques). Le protocole utilisé et les résultats sont reportés au paragraphe §.IV.5.2.

ii)- $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / CGO :

Après un vieillissement de 1 mois à 700°C, on retrouve sur le diffractogramme X les raies appartenant aux phases $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et CGO. Cependant, l'analyse des mélanges portés à des températures supérieures (800, 900 et 1000°C) révèle une réaction chimique entre l'électrolyte et la cathode avec apparition d'impuretés comme par exemple la perovskite

$\text{NdNiO}_{3-\delta}$ à 800°C et la disparition des pics caractéristiques de la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$. Les phases formées dans les mélanges ayant subi un traitement à 900 et 1000°C sont difficilement identifiables.

Il est cependant nécessaire de préciser que l'utilisation de la cérite gadolinée comme électrolyte pour pile SOFC ne peut être envisagée que pour des températures inférieures ou égales à 600°C (température au-delà de laquelle une partie du cérium se réduit induisant une conductivité électronique dans l'électrolyte). Le fait que le mélange $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / CGO soit chimiquement stable après avoir subi un traitement de un mois à 700°C indique que l'utilisation de ce couple cathode / électrolyte est tout à fait envisageable dans la gamme $500^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$.

iii)- $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$:

Pour les températures de vieillissement de 700 à 900°C, aucun pic supplémentaire n'a été observé sur les diffractogrammes. Ce n'est qu'à partir de 1000°C qu'apparaît un nombre important de pics n'appartenant à aucun des matériaux de départ. Leur identification est complexe : certains d'entre eux sembleraient correspondre aux phases Nd_2SiO_5 et $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

Ce résultat est encourageant puisque la température de fonctionnement d'une pile ITSOFC est bien inférieure à 1000°C et dans ces conditions, aucune réaction chimique n'apparaît entre les phases $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

iv)- $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$:

Les seules conditions de vieillissement qui ont pu être réalisées sont les suivantes : trois semaines à 800°C. Le mélange des deux phases est chimiquement stable : l'absence de pic supplémentaire a pu être vérifiée par analyse du diffractogramme RX après test.

IV.5.2 Vieillissement de cellules symétriques

La seconde méthode utilisée au laboratoire pour évaluer la compatibilité chimique entre un matériau de cathode et un électrolyte est le vieillissement de cellules symétriques. Cette expérience a été réalisée avec l'électrolyte le plus couramment utilisé : la zircone yttrée. Pour cela, un échantillon $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ a été placé dans un four à 800°C,

durant plus de 2600 heures (4 mois), sous polarisation : un potentiel de -1V/air a été appliqué au système.

Pour étudier les conséquences de ce traitement sur l'interface cathode/électrolyte et déceler d'éventuelles zones de réactivité, une analyse par microsonde de Castaing a été effectuée à la suite du vieillissement. En premier lieu, des images X ont été réalisées à l'aide de la microsonde afin de visualiser les concentrations en cations. La Figure IV.8 est un exemple d'image obtenue par cette méthode d'analyse pour les cations Nd^{3+} (la zone est blanche lorsque le cation est détecté). On constate sur ce cliché qu'aucune trace de cations Nd^{3+} n'est observable dans la partie électrolytique. De plus, les taux des cations Nd, Ni et Zr ont été quantifiés sur des "sections" de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ centrées sur la ligne d'interface $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ}$.

La Figure IV.9 montre l'évolution du pourcentage atomique de chacun des cations sondés le long de la section (les atomes d'oxygène ne peuvent être sondés par cette technique,

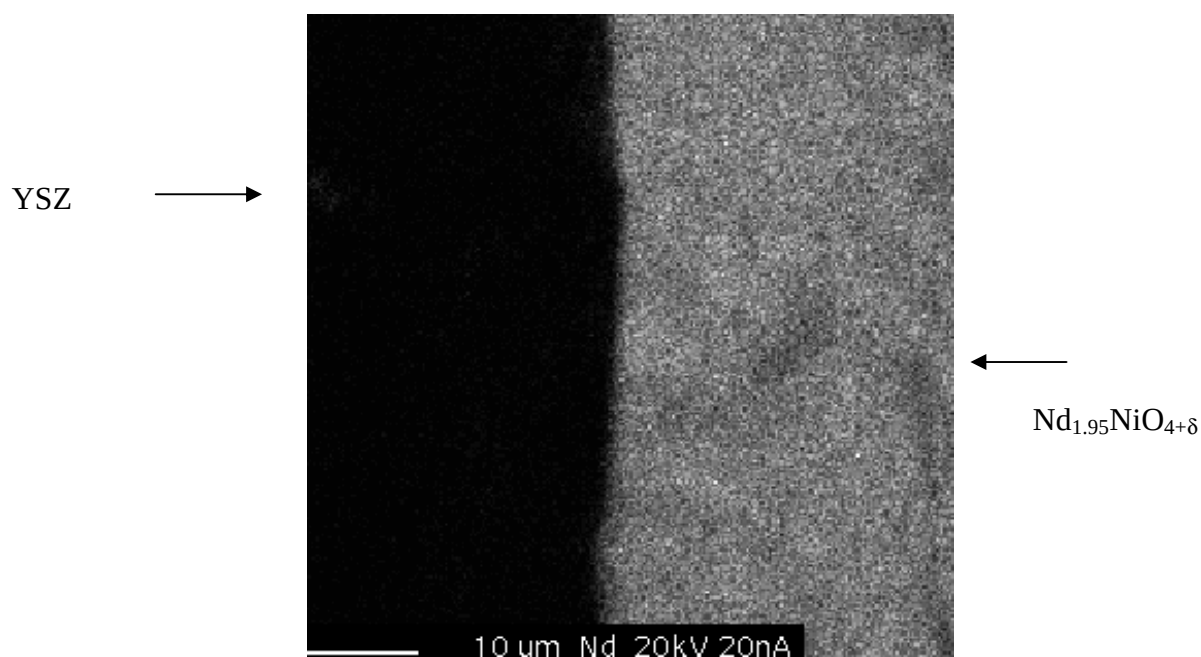


Fig. IV.8. Détection des cations Nd^{3+} par microsonde de Castaing à l'interface $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ}$

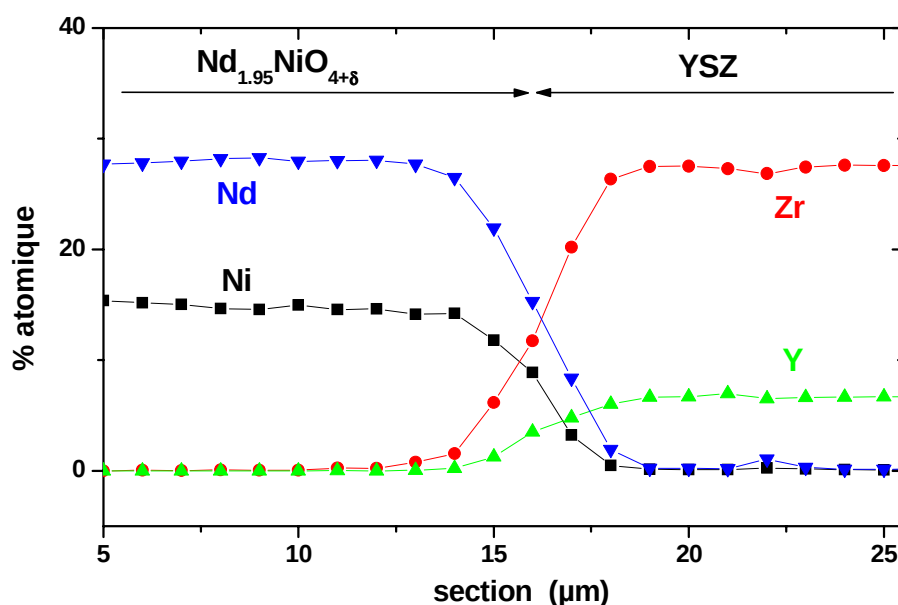


Fig. IV.9. Interface $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ après un vieillissement de 4 mois à 800°C sous une polarisation de -1V/air

Les conclusions suivantes ont pu être formulées après l'analyse des mesures effectuées : *i)* aucune migration significative de cations n'a pu être décelée; *ii)* les phases $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (isolante) et $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ (perovskite) ne se sont pas formées à l'interface $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ. En effet, les pourcentages atomiques de Nd et Zr étant égaux pour ces deux compositions chimiques, la présence éventuelle de l'une de ces phases se traduirait par un plateau à l'interface correspondant à environ 20% atomique. Ce plateau étant absent sur le diagramme, cette expérience permet de conclure à la compatibilité chimique entre l'électrolyte YSZ et la cathode $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ pour une éventuelle utilisation dans un cœur de pile à combustible SOFC.

Les travaux réalisés sur la réactivité chimique du matériau de cathode $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ vis-à-vis des divers électrolytes, les expériences ont permis de démontrer la compatibilité chimique entre le matériau de cathode et les électrolytes suivants : zircone yttrée YSZ, apatite non dopée $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et cérine yttrée CGO (avec une température de travail avoisinant les 500-600°C pour cette dernière).

Les résultats obtenus pour l'échantillon $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ convergent pour les deux types de test : réactivité chimique sur poudre et vieillissement de cellules symétriques.

Les conditions de vieillissement sous polarisation en température devront être mises en œuvre pour les autres électrolytes (apatite et CGO).

En conclusion, ce chapitre a permis de décrire les méthodes de synthèse mises en œuvre au laboratoire, la caractérisation texturale des poudres obtenues et les méthodes de dépôt employées.

Les oxydes préparés par les diverses voies de synthèse ont été mis sous forme de couches poreuses par peinture. Ces dernières ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'intégralité des résultats est présentée au chapitre V.

Des couches ont par ailleurs été préparées par les différentes méthodes de dépôt décrites ci-dessus. Il s'agit des premiers essais de dépôts réalisés par les méthodes classiquement employées dans le domaine des piles à combustible (sérigraphie, spin-coating, dip-coating) à partir de la poudre de matériau $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

De plus, des tests de réactivité chimique ont été effectués avec les électrolytes suivants : zircone yttrée YSZ, céline gadolinée CGO et les phases de structure apatitique : $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$. Une grande stabilité chimique a été observée avec l'ensemble de ces phases pour les températures d'utilisation requises (de 700 à 900°C pour YSZ et $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, et de 500 à 600°C pour CGO).

Chapitre V

Caractérisations électrochimiques des matériaux de cathode

Le but de cette étude est de caractériser les matériaux de cathode, plus particulièrement la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$, mise sous forme de couches poreuses au contact d'un électrolyte dense. Pour cela, les méthodes classiques de l'électrochimie ont été utilisées : la voltamétrie et la spectroscopie d'impédance complexe. Cette dernière technique a été mise en œuvre à courant nul et sous polarisation. Dans tous les cas, les mesures ont été effectuées après des temps d'attente suffisamment longs, à une température donnée, pour considérer l'échantillon dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique.

Avant de rapporter les résultats issus de ces caractérisations, les techniques utilisées sont dans un premier temps décrites (spectroscopie d'impédance électrochimique et voltamétrie), de même que les travaux réalisés afin de déterminer les conditions de mesure (géométrie des échantillons, méthode de mesure...).

Les résultats expérimentaux sont ensuite présentés : les spectres d'impédance obtenus pour la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ déposée sur l'électrolyte dense YSZ sont analysés afin d'identifier les étapes du processus de réduction de l'oxygène (identification des divers phénomènes électrochimiques); une étude est alors effectuée afin de déterminer l'étape limitante. Les résistances surfaciques (ASR) sont calculées et comparées à celles d'un matériau de type conducteur électronique (TPB) : le manganite de lanthane LSM.

Après avoir reporté les premières caractéristiques intensité-potentiel, un paragraphe rassemble les travaux réalisés pour l'optimisation des paramètres de mise en forme (influences de la méthode de synthèse et du cycle thermique de recuit de la couche...). Les caractéristiques mesurées pour la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ après optimisation sont également comparées à celles obtenues avec LSM.

De plus, deux expériences complémentaires ont été réalisées afin de valoriser l'utilisation du composé $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ comme cathode : vieillissement sous polarisation de l'interface $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ}$ et étude de la compatibilité entre le matériau de cathode étudié et un électrolyte de structure apatite.

Enfin, les premières caractérisations réalisées sur de nouvelles phases de type $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ln}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ (avec $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) sont présentées.

Rappelons tout d'abord que la caractéristique courant-tension des électrodes d'une pile à combustible SOFC est la suivante :

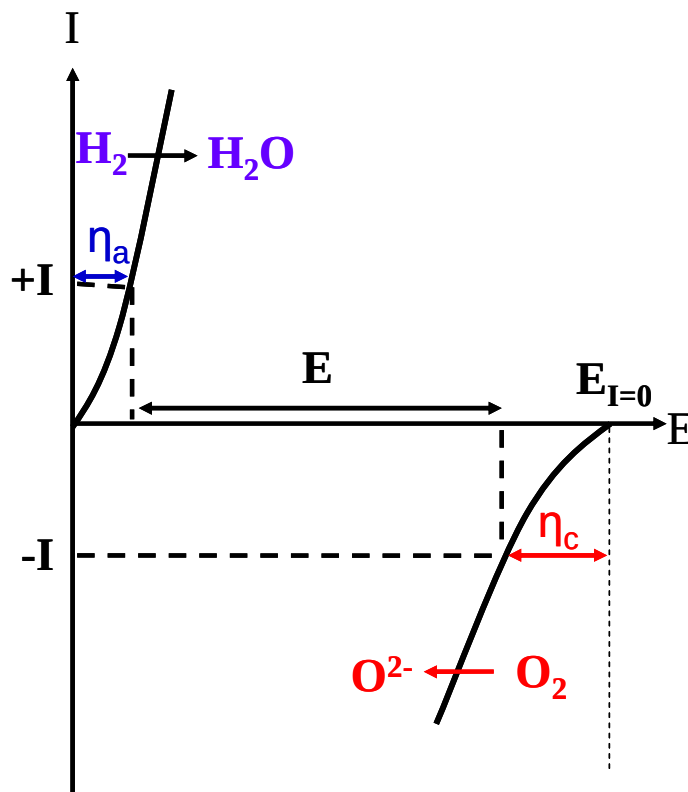


Fig. V.1 Caractéristique $I = f(E)$ des électrodes d'une pile à combustible SOFC
(avec η_c et η_a les surtensions cathodique et anodique)

La tension (ou E) aux bornes d'une pile complète est donnée par la relation :

$$E = E_{i=0} - rI + \eta_c(I) - \eta_a(I) \quad [1]$$

avec $r = R_e + R_c + R_a$ et $\eta_c \leq 0$ et $\eta_a \geq 0$ (cf. §.chapitre II).

Sur le diagramme (Fig. V.1), deux courbes $I = f(E)$ ont été tracées simultanément. Dans le cadran positif, le graphe décrit l'évolution du courant anodique en fonction du

potentiel de l'anode; dans le second cadran ($I < 0$ et $E > 0$), c'est l'évolution du courant cathodique qui est tracée en fonction du potentiel de la cathode.

Pour la suite, seule la réduction de l'oxygène sera étudiée. À cet effet, les échantillons sont analysés dans **une cellule de mesure à chambre unique (air)** ce qui correspond à une force électromotrice de la cellule proche de zéro. Deux types de conditions expérimentales sont employés :

- $I \approx 0$:

La polarisation appliquée lors des mesures par spectroscopie d'impédance est extrêmement faible : le courant qui circule à travers la cellule est globalement nul. L'impédance associée est la suivante : $Z(\omega) = U(\omega)/I(\omega)$ avec $Z(\omega)$: impédance complexe pour la pulsation $\omega = 2\pi f$, $I(\omega)$: courant alternatif et $U(\omega)$: tension alternative (il s'agit de la loi d'Ohm en mode alternatif). La résistance cathodique surfacique caractéristique peut être alors mesurée : on la dénomme le plus souvent ASR pour *Area Surface Resistance* (Fig. V.7).

- $I \neq 0$:

La surtension cathodique est non négligeable ($\eta_{\text{cathodique}}/\text{air}$). Dans le cas d'un échantillon cathode/électrolyte/contre-électrode, le matériau de contre-électrode permet "d'évacuer" les charges vers le circuit extérieur : à cette électrode, les ions O^{2-} sont réoxydés en molécules d'oxygène. Dans le cas où la contre-électrode n'est pas limitante, sa surtension peut être considérée comme nulle. Le paragraphe §. V.1.5 présente les travaux qui ont été réalisés afin de déterminer la nature chimique du matériau permettant de remplir au mieux cette fonction ainsi que les géométries des échantillons testées pour obtenir des caractéristiques pertinentes de l'électrode de travail. La surtension anodique étant considérée comme nulle, la relation [1] devient alors : $E = -rI + \eta_c(I)$.

Cependant, dans ce type de mesure, la résistance de la cathode R_c est négligeable devant celle de l'électrolyte R_e . En effet, la conductivité de l'électrolyte est, d'une part, bien plus faible que celle du matériau de cathode et son épaisseur est d'autre part, nettement plus élevée que celle du dépôt de cathode (en moyenne 1mm pour nos échantillons alors que la couche de cathode n'excède pas les 30 μm). La relation peut donc s'écrire : $E = -R_e I + \eta_c(I)$.

Afin de connaître la correction de chute ohmique dans l'électrolyte, une mesure d'impédance en trois électrodes est systématiquement réalisée dans les conditions température-potentiel identiques aux mesures voltamétriques.

Les paramètres caractéristiques étudiés dans ce chapitre sont la résistance spécifique du matériau de cathode (ASR cathodique) et l'évolution de la surtension cathodique $\eta_{\text{cathodique}}$ (mV / air) en fonction du courant.

V.1. Les "outils" utilisés

Pour caractériser les systèmes électrochimiques, les méthodes voltampérométriques sont classiquement utilisées. Le signal imposé est un potentiel d'électrode d'amplitude suffisante pour donner naissance à un courant continu mesurable avec précision (réponse du système). L'analyse de la variation de ce courant en fonction de la valeur du potentiel d'électrode imposé permet d'analyser les caractéristiques électrochimiques du système. Cependant, l'utilisation d'une polarisation continue ne permet généralement pas de séparer les différentes contributions (électrolyte, interfaces, réactions d'électrode,...). De plus, elle provoque lors des mesures en deux électrodes des surtensions de concentration et de polarisation de charges d'espace aux électrodes qui modifient le comportement électrochimique des matériaux.

Une perturbation de faible amplitude en courant alternatif évite ces difficultés dans la mesure où les courants traversant l'échantillon sont faibles. De plus, pour les fréquences élevées, les effets de polarisation des électrodes sont négligeables. La spectroscopie d'impédance autorise de telles conditions de mesure et permet également de séparer ou *déconvoluer* les différentes contributions résistives d'une réponse électrochimique. Ainsi, les caractéristiques propres des matériaux d'électrolyte et d'électrode peuvent être analysées et les différents processus électrochimiques étudiés séparément.

V.1.1 La spectroscopie d'impédance

L'obtention des caractéristiques électrochimiques du système est basée sur l'analyse point par point de la réponse du courant alternatif en fonction de la fréquence du signal d'excitation (ce qui a conduit à désigner la méthode par le terme de "spectroscopie" d'impédance) [130].

- Principe :

L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un élément de circuit (dans notre cas un échantillon céramique placé entre deux électrodes) est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée $U(\omega) = U_0 \exp(j\omega t)$ au courant résultant $I(\omega) = I_0 \exp(j\omega t + \Phi)$. $Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase Φ ou en coordonnées cartésiennes par : $Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) = Z' + jZ''$. L'impédance est généralement représentée dans le plan complexe de Nyquist $-\text{Im}(Z) = f[\text{Re}(Z)]$. Si la pulsation ω varie, l'extrémité du vecteur ($\overrightarrow{OM}$) de l'impédance Z décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié (Fig. V.2).

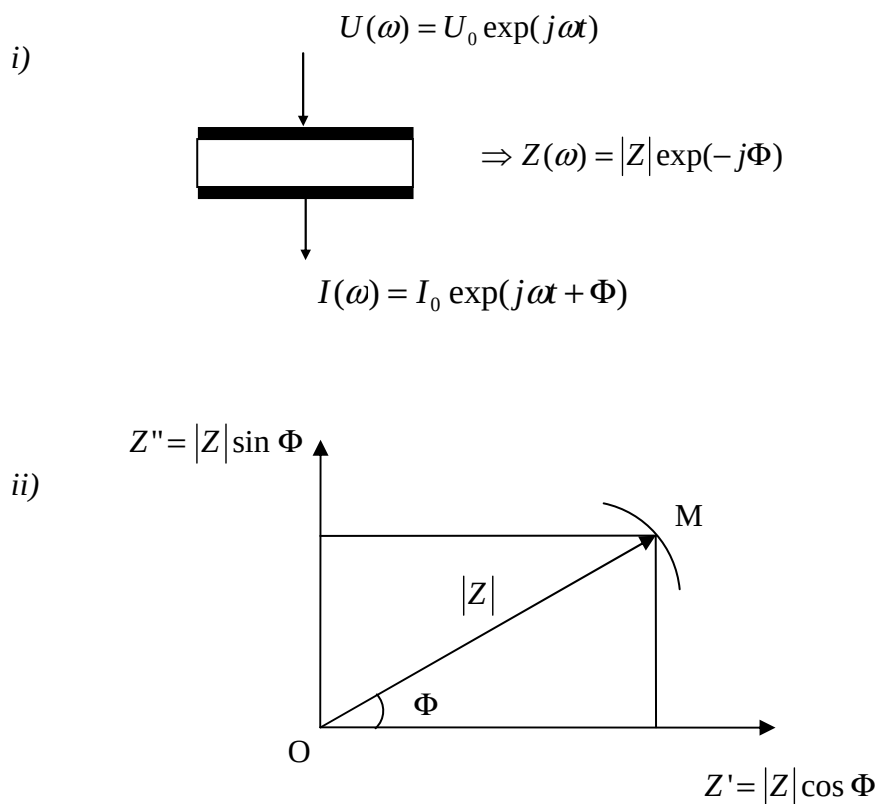


Fig. V.2 i) principe de la spectroscopie d'impédance (V : tension appliquée
 I : réponse en courant Z : impédance ω : pulsation avec $\omega = 2\pi f$ (f : fréquence)
 Φ : déphasage)

ii) composantes réelle Z' et imaginaire Z'' du vecteur impédance dans le plan complexe

- Exemple :

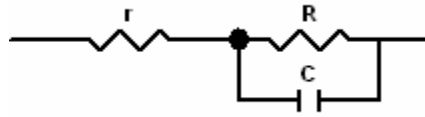


Fig. V.3 Exemple de circuit électrique : $r + (R//C)$

Le circuit simple composé d'une résistante r et d'un circuit parallèle RC (Fig. V.3) en série possède l'impédance suivante :

$$Z(\omega) = \left[r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \right] - j \left[\frac{R^2\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \quad \text{où } \tau = RC \text{ constante de temps du circuit}$$

RC.

$$\text{Cette relation peut aussi s'écrire sous la forme : } \left[(Z' - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2.$$

Elle correspond à l'équation d'un **cercle** de rayon $R/2$ centré en $(r+R/2)$ sur l'axe réel. Ce demi-cercle coupe l'axe réel à r lorsque $\omega \rightarrow \infty$ et à $(r + R)$ lorsque $\omega \rightarrow 0$ (Fig. V.4).

La détermination de la pulsation caractéristique ω_0 au sommet du demi-cercle permet de calculer la capacité C_0 du circuit : $C_0 = \frac{1}{\omega_0 R} = \frac{1}{2\pi f_0 R}$ avec $\omega_0 = 2\pi f_0$.

L'impédance de ce circuit est représentée dans le plan complexe de Nyquist paramétré en fréquence à la Figure V.4.

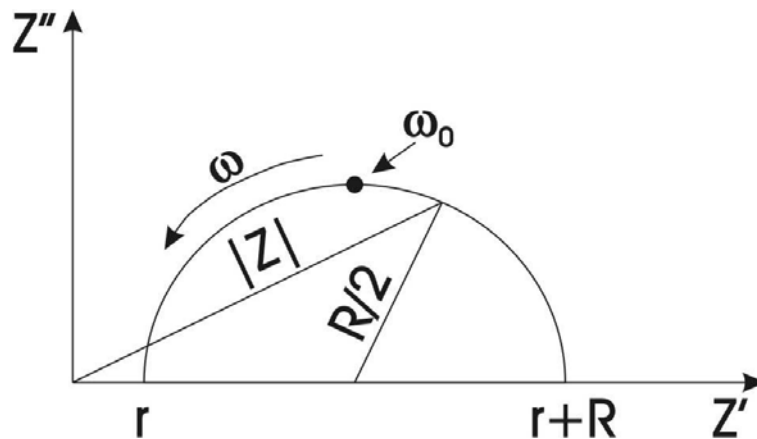


Fig. V.4 Diagramme d'impédance complexe correspondant au circuit électrique de la Fig.

V.3 avec $Z' = \text{Re}(Z)$ et $Z'' = -\text{Im}(Z)$

- Appareillage :

Le groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs possède deux appareillages :

i) Solartron 1260 (Schlumberger®), capable de fonctionner dans la gamme de fréquences 10^{-3} Hz-1 MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 1 V.

ii) Autolab® PGSTAT30, capable de fonctionner dans la gamme de fréquences 10^{-3} Hz-1 MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV.

Les cellules de mesure ont été conçues et réalisées à l'Institut (Fig. V.5). Les tubes porteurs sont en alumine, les collecteurs et les divers contacts sont en platine. Un thermocouple est systématiquement placé à côté de l'échantillon afin de mesurer sa température. Les montages utilisés au laboratoire permettent de réaliser des mesures dans une gamme de température allant de l'ambiante à 900°C. L'une des cellules est étanche de manière à pouvoir travailler sous pression partielle d'oxygène contrôlée ($10^{-25} < p_{O_2} < 1$ atm). La pression partielle d'oxygène est mesurée in-situ à l'aide d'une micro-jauge à membrane zircone (SETNAG®). Dans le cadre de ce travail, on s'intéressera aux pressions p_{O_2} comprises entre 10^{-5} et 1 atm.

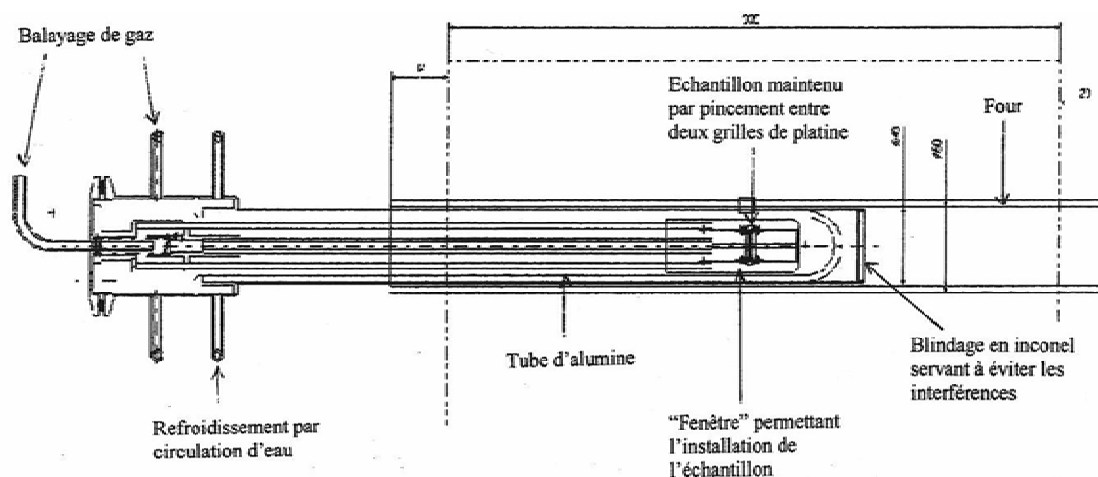


Fig. V.5 Cellule d'électrochimie

V.1.2 Le montage deux électrodes

Dans la configuration "deux électrodes", la caractérisation des échantillons est réalisée dans des conditions proches du courant nul (signal alternatif d'amplitude 50 mV imposé). Les cellules à caractériser sont constituées de dépôts de matériau de cathode symétriques sur les deux faces d'une pastille de zircon (Ø = 15 mm). Les pastilles d'électrolyte sont fabriquées au laboratoire à partir de la poudre de zircon stabilisée à l'oxyde d'yttrium de marque Tosoh® ((ZrO₂)_{0,92}(Y₂O₃)_{0,08}) pressée sous 1 tonne/cm². Le frittage est ensuite effectué à 1400°C pendant 4 heures de manière à obtenir une densité supérieure à 94%.

Les dépôts de cathode peuvent être réalisés par différentes méthodes (*cf.* §. IV.4). Le cycle thermique d'accrochage de la couche a pu être optimisé en fonction de plusieurs paramètres : nature chimique de la phase, méthode de synthèse utilisée et méthode de dépôt employée (*cf.* §. V.2.3). Une représentation schématique des cellules analysées est présentée à la Figure V.6.

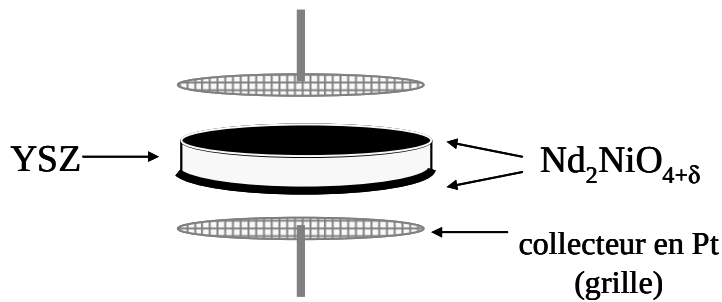


Fig. V.6 Exemple de cellule symétrique matériau de cathode/électrolyte/matériau de cathode mécaniquement pressée entre deux électrodes de platine collectrices du courant.

Les spectres d'impédance mesurés sont affinés à l'aide du programme ZView2. Un exemple de spectre affiné est donné à la Figure V.7. Les paramètres résistance de l'électrolyte (R_{YSZ}) et résistance de polarisation (R_p) sont reportés. Ils seront largement utilisés dans la suite des travaux. La résistance spécifique de la cathode est donnée par la relation suivante :

$$ASR = \frac{R_p \times S}{2} \quad (ASR : \text{Area Specific Resistance, } S : \text{surface du dépôt de cathode}).$$

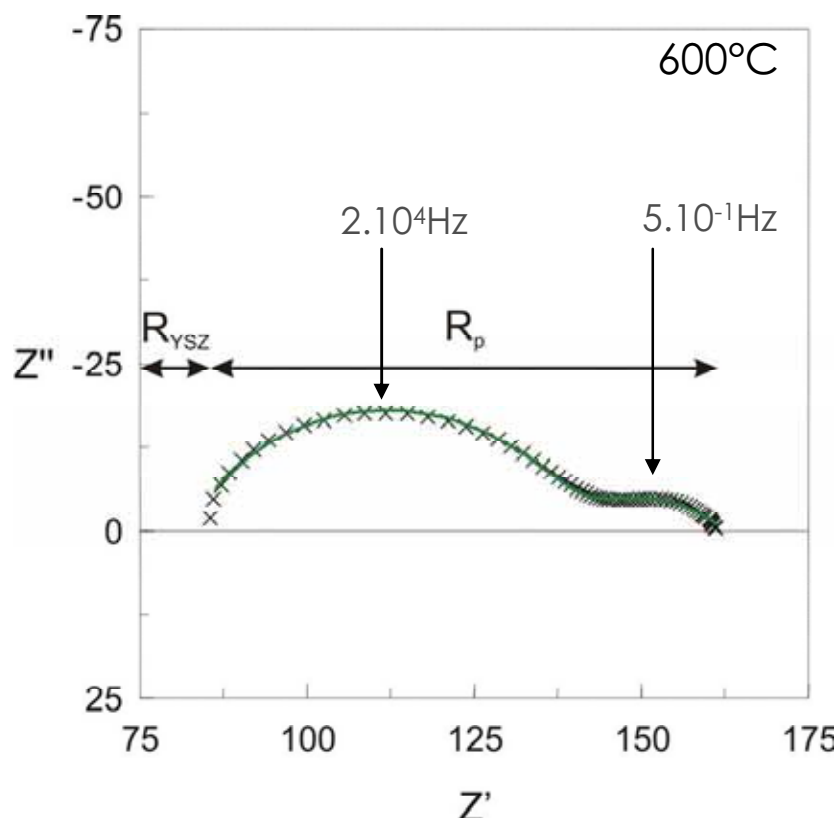


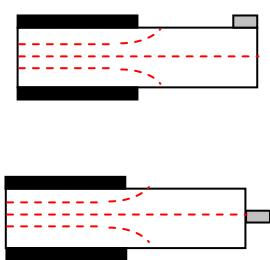
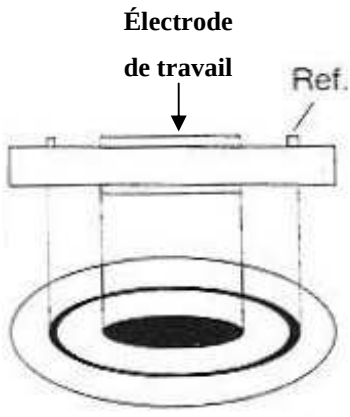
Fig. V.7 Exemple de spectre affiné à l'aide du programme Zview

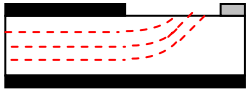
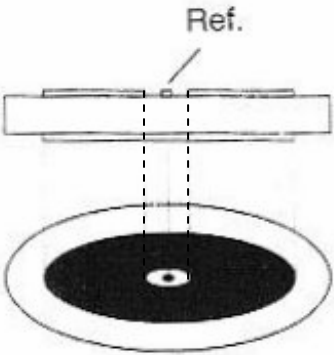
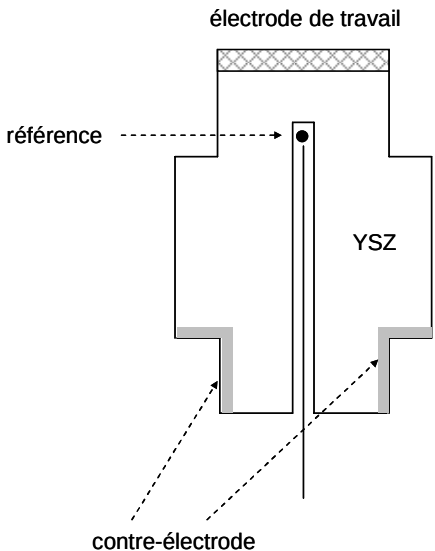
V.1.3 Le montage trois électrodes

L'utilisation d'un montage trois électrodes a pour but de caractériser les phénomènes cinétiques de réduction de l'oxygène, sous air, sous polarisation continue ($I \neq 0$), en fonction de la température.

Une troisième électrode *-dite de référence-* est ajoutée; elle permet d'étudier spécifiquement le comportement d'une électrode par rapport à un point de potentiel considéré comme fixe. L'électrode de référence peut être placée sur l'une des faces contenant l'électrode de travail ou la contre-électrode, ou bien sur la tranche de la pastille d'électrolyte lorsque cela est techniquement possible ou bien encore à l'intérieur même de la membrane d'électrolyte (cf. Tableau 8). De nombreuses études ont été réalisées dans la littérature afin de déterminer la géométrie la plus adéquate pour les mesures sous polarisation [131-134].

Les montages les plus utilisés sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

--- lignes équipotentielles a)  b)  c) 	<u>Configurations symétriques :</u> a) - la référence est un point de platine placé sur la face contenant l'électrode de travail ou sur la tranche de l'électrolyte - la nature des dépôts de la contre-électrode et de l'électrode de travail sont identiques (oxyde) <u>Configuration utilisée à l'IWE-Karlsruhe [134] :</u> b) – la surface de l'électrode de travail (oxyde) et de la contre-électrode (platine) en regard sont identiques - la référence (platine) est placée sur la face contenant l'électrode de travail - la nature chimique des électrodes n'est pas la même (contre-électrode de platine) c) <u>Configuration "annulaire" [132] :</u> l'électrode de référence (platine) est un anneau concentrique déposé sur la face contenant l'électrode de travail
--	---

a)  b)  c) 	<u>Configurations asymétriques :</u> a) - la contre-électrode (oxyde) recouvre la totalité de la surface afin d'être non limitante b) - la contre-électrode (oxyde ou platine) a une plus grande surface que l'électrode de travail afin d'être non limitante - contre-électrode et électrode de travail sont concentriques c) - l'électrode de référence est placée au centre d'un large anneau constituant le dépôt d'électrode de travail - la contre-électrode (oxyde) recouvre la totalité de la surface [132]
	<u>Configuration à électrolyte très épais :</u> a) <u>Configuration utilisée au Risø [131] :</u> - électrolyte très épais : les lignes équipotentiels sont stables quelle que soit la fréquence utilisée

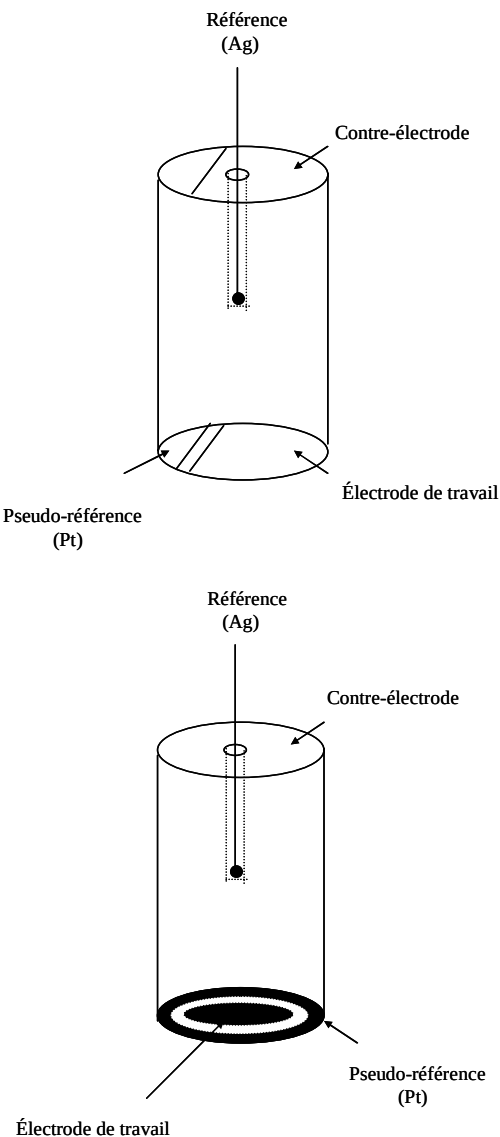
 The figure contains two schematic diagrams of electrochemical cells. The top diagram shows a cylindrical cell with a central vertical electrode labeled 'Référence (Ag)'. At the top of the cell, there is a 'Contre-électrode' (counter-electrode). At the bottom of the cell, there is a 'Pseudo-référence (Pt)' (pseudo-reference electrode). The bottom diagram shows a similar cylindrical cell. It has a central vertical electrode labeled 'Référence (Ag)'. At the top, there is a 'Contre-électrode'. At the bottom, there is a 'Pseudo-référence (Pt)' ring. In the center of the cell, there is an 'Électrode de travail' (working electrode).	<u>b) Configuration proposée par Hseih [133] :</u> choix issus de calculs par simulation : - électrolyte très épais - utilisation de 2 références, montage à 4 électrodes : une référence "intégrée" placée au centre de l'électrolyte et une "pseudo" référence (dépôt sur la face contenant l'électrode de travail) (la "pseudo" référence peut recouvrir une partie de la surface contenant l'électrode de travail ou être déposée sous forme d'un anneau concentrique)
---	--

Tableau 8 Principales configurations utilisées pour les montages à plusieurs électrodes

Les expériences réalisées par les divers auteurs ainsi que des résultats issus de calculs par simulation apportent les indications suivantes :

- la mesure d'une surtension est sous estimée en utilisant une configuration dissymétrique [132];
- l'électrode de référence doit être placée suffisamment loin de l'électrode de travail [132, 133] : aucun courant ne doit en effet circuler à travers la référence de manière à ne pas perturber la mesure du potentiel.
- lorsque l'électrode de travail et la contre-électrode ont des surfaces différentes, la densité de courant est surestimée et il existe une non-uniformité de polarisation au voisinage de ces électrodes [133];

- l'utilisation d'un électrolyte mince conduit à l'existence d'un décalage vers les hautes fréquences du spectre d'impédance. Selon Hsieh *et al.*, l'erreur de mesure sur l'impédance de l'électrode de travail diminue quand le rapport entre la distance contre-électrode/électrode de référence et l'épaisseur de l'électrolyte est inférieur ou égal à 0.5 [133].

Finalement, les conclusions les plus importantes sont :

1) les cellules possédant un **électrolyte très épais** (pastilles d'épaisseur $\geq 1\text{mm}$ ou bien configurations originales proposées par Mogensen *et al.* et Hsieh *et al.*) sont les mieux adaptées aux mesures électrochimiques : les simulations effectuées montrent que la ligne équipotentielle traversant la référence n'est que très faiblement perturbée au cours des mesures.

2) des expériences et simulations réalisées par Mogensen *et al.* et Hsieh *et al.* montrent que dans le cas d'une **configuration symétrique** (électrodes de même surface déposées de manière concentrique), la référence doit être disposée à mi-parcours entre l'électrode de travail et la contre-électrode afin que l'erreur sur l'impédance de l'électrode de travail soit négligeable.

3) toutes les lignes de courant traversant l'électrode de travail doivent être collectées dans le circuit de la contre-électrode, cette dernière ne doit pas être limitante (grande surface, stabilité...).

Très récemment, des travaux de modélisation et de simulation réalisés par J. Deseure au LEPMI [135, 136] confirment ces conclusions.

Le choix d'une configuration "idéale" répondant aux conditions décrites ci-dessus n'est pas trivial; elle pourrait être schématiquement représentée de la manière suivante :

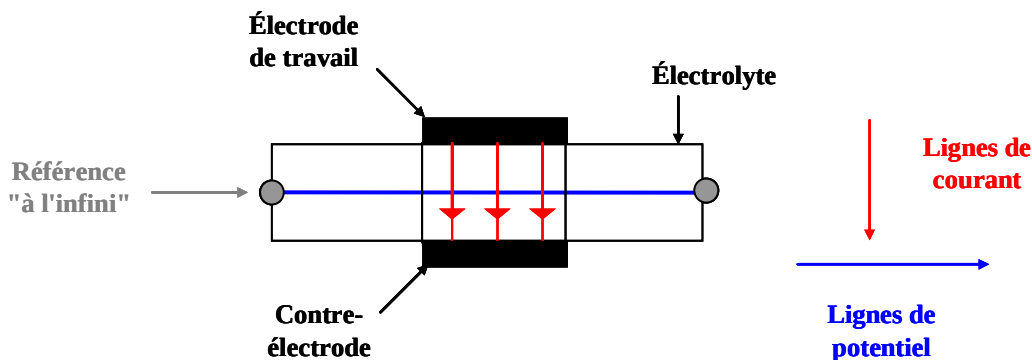


Fig. V.8 Électrode de référence placée à l'infini dans un montage trois électrodes (vue en coupe)

Cette configuration nécessite la mise en place d'une électrode de référence autour de la pastille d'électrolyte sous la forme d'un anneau et nécessite un usinage particulier de l'électrolyte, techniquement difficile à mettre en œuvre.

Afin de s'approcher le plus possible de cette configuration, nous avons opté pour les conditions de travail suivantes : l'électrode de travail et la contre-électrode sont déposées de manière symétrique sur les deux faces d'une pastille d'électrolyte (seules les demi-surfaces sont recouvertes). La référence est une électrode de platine (métal chimiquement stable), placée sous air, positionnée suffisamment "loin" des deux autres électrodes. A cet effet, un fil de platine est collé à l'aide d'une laque de platine à l'extrémité de la face de l'électrode de travail et recuit à 800°C. Le rapport des surfaces entre les électrodes de référence et de travail est environ 1 / 100. Comme dans le cas de la cellule à deux électrodes, les collecteurs de courant sont des grilles de platine placées au contact des électrodes (Fig. V.9).

La cellule est introduite dans un four pouvant atteindre 900°C et reliée au spectromètre Autolab®. Pour les mesures sous polarisation de longue durée, un potentiostat (Tacussel® PRT-20-2) est utilisé; il permet de maintenir une différence de potentiel constante entre deux points d'un circuit quelles que soient les modifications éventuelles de l'impédance (donc du courant) entre ces deux points.

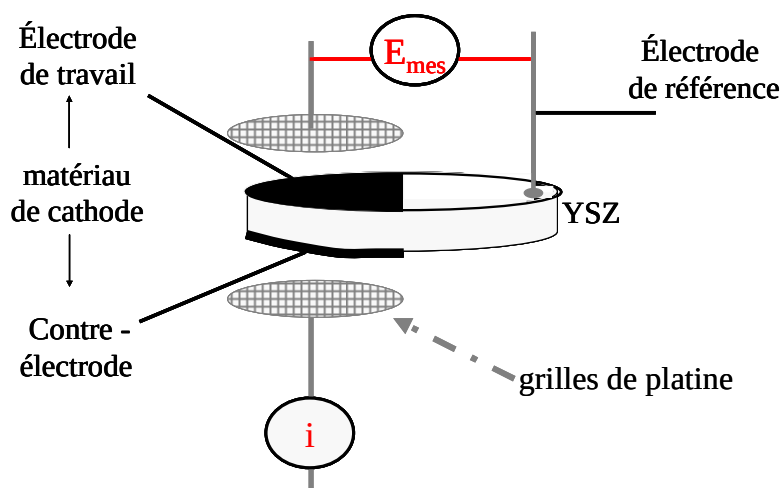


Fig. V.9 Cellule de polarisation à trois électrodes

Deux méthodes de voltamétrie ont été utilisées : la méthode stationnaire (point par point) et la méthode à balayage linéaire lent. Dans le premier cas, la cellule est reliée à un potentiostat et un ampèremètre est utilisé pour mesurer le courant traversant le montage. Dans

la deuxième configuration, c'est l'appareillage Autolab[®] qui fait fonction de potentiostat. La caractéristique $I = f(E)$ est obtenue automatiquement en faisant subir un cycle voltamétrique lent à l'échantillon.

Le paragraphe §. V.1.6 relate les résultats obtenus et les différences majeures entre ces deux techniques.

Les paragraphes suivants concernent d'une part la caractérisation de l'électrolyte systématiquement utilisé, YSZ (*cf.* § V.1.3), et d'autre part la méthodologie des mesures de voltamétrie, c'est-à-dire le choix de la nature chimique de la contre-électrode, la détermination de la méthode de mesure (à balayage ou stationnaire) et enfin la sélection du mode de mesure (galvanostatique ou potentiostatique).

V.1.4 Caractérisation de l'électrolyte utilisé

L'épaisseur moyenne des pastilles préparées est relativement élevée (de l'ordre de 1mm); elle confère des propriétés mécaniques satisfaisantes, notamment pour la mise en place de l'échantillon dans la cellule (objet facilement manipulable, résistant à la pression de contact de la cellule). Cependant, cette épaisseur n'est pas pénalisante pour l'étude de la réduction de l'oxygène à la surface du matériau de cathode dans la mesure où la correction de chute ohmique est systématiquement effectuée.

Les propriétés de conduction des pastilles d'électrolyte ainsi préparées ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance. Un exemple de spectre mesuré à 300°C sous air est reporté à la Figure V.10. Les demi-cercles obtenus à hautes fréquences (entre 10^6 et 10^2 Hz) correspondent aux propriétés du cœur et des joints de grain de la zircone yttrée. En effet, les capacités associées à ces deux contributions sont typiques : de l'ordre de 10^{-11} Farad et 10^{-8} Farad [137, 138]. La contribution localisée aux basses fréquences est la signature de l'électrode de platine utilisée pour cette mesure.

La conductivité ionique (égale à $\sigma = \frac{1}{R_{YSZ}} \times \frac{l}{S}$, avec l : épaisseur de la pastille et S

sa surface) et l'énergie d'activation mesurées pour YSZ ont été reportées à la Figure V.11. Ces résultats sont en parfait accord avec la littérature [19] et permettent de valider le mode d'élaboration et l'utilisation de ces pastilles comme électrolyte.

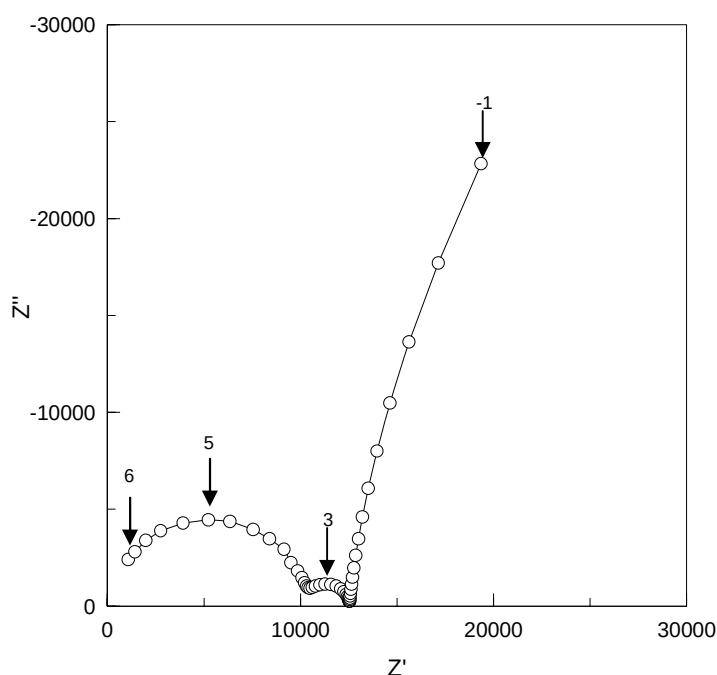


Fig. V.10 Spectre d'impédance mesuré sur l'échantillon Pt/YSZ/Pt à 300°C
(les chiffres reportés sur le spectre représentent le logarithme des fréquences typiques)

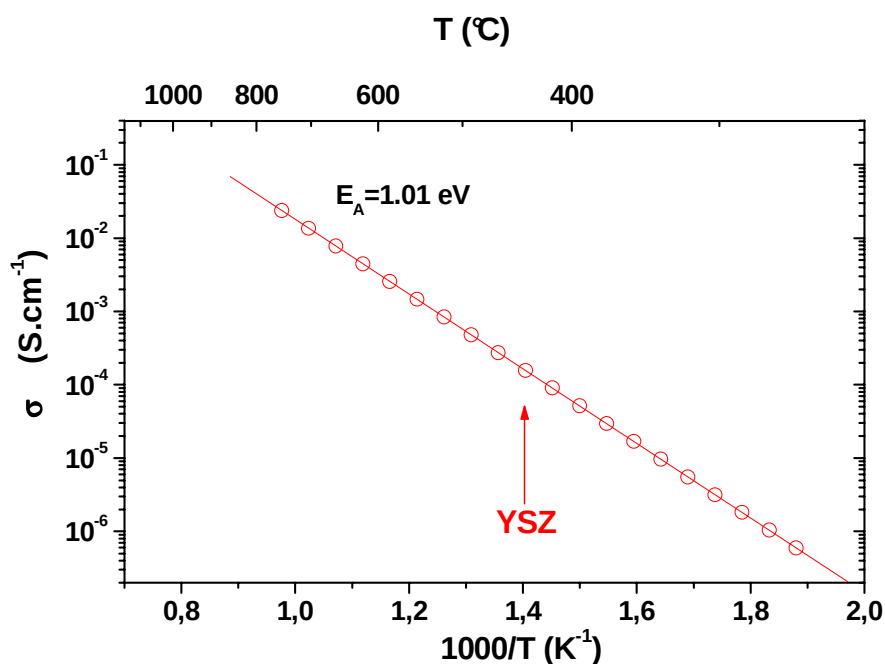


Fig. V.11 Évolution thermique de la conductivité des pastilles de zircone préparées au laboratoire à partir de la poudre Tosoh®

Les paragraphes suivants (§.V.1.5 et §.V.1.6) relatent les expériences qui ont été réalisées afin de déterminer la nature chimique de la contre-électrode la plus adaptée et la méthode de mesure à utiliser. Bien que ces travaux aient été menés simultanément, les résultats sont présentés séparément ci-dessous pour une meilleure lisibilité.

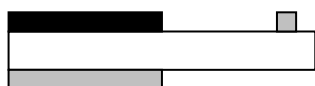
V.1.5 Choix de la nature chimique de la contre-électrode pour les mesures voltamétriques

La littérature concernant ce sujet préconise les deux configurations suivantes (Fig. V.12) :

- a) la contre électrode est constituée d'un métal noble tel que le platine [80, 139],
- b) la contre électrode est constituée du même matériau que celui de l'électrode de travail [140, 141].

Des mesures ont été réalisées afin de sélectionner l'une ou l'autre des contre-électrodes. Pour cela, deux cellules de type a) et b) ont été préparées. Cette étude a été mise en œuvre pour le matériau de cathode $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ déposé sur l'électrolyte YSZ.

Dans les deux cas, il est indispensable que les surfaces géométriques de l'électrode de travail et de la contre électrode soient identiques.



a) Contre-électrode de platine



b) Cellule symétrique ($\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$)

Fig. V.12 Configurations utilisées pour les mesures électrochimiques trois électrodes

Les caractéristiques $I = f(E)$ des deux cellules de dimensions identiques ont été mesurées sous air à trois températures, 627, 716 et 817°C, après recuit des couches à 900°C pendant 2 heures.

Deux types de mesures ont été réalisés :

- i) voltamétrie cyclique de 0 à -1,0 V avec une vitesse de balayage de 0.1mV/s (durée totale d'environ 6 h) (Fig. V.13 *haut*).
- ii) voltamétrie stationnaire aux potentiels suivants : 0, -0.1, -0.5 et -1,0V (spectres d'impédance réalisés après équilibre en potentiel pour chaque point) (Fig. V.13 *bas*).

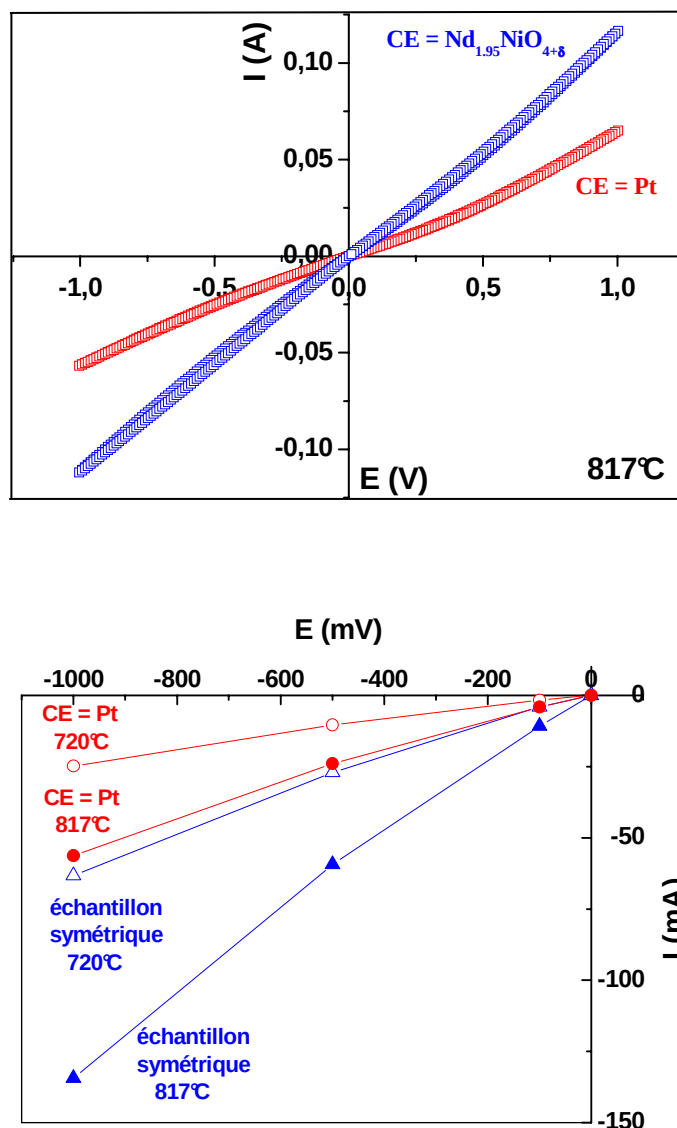


Fig. V.13 Exemples de caractéristiques $I(E)$ réalisées à 817°C, voltamétrie cyclique (haut) et stationnaire (bas).

Quels que soient la température, le potentiel appliqué et la méthode de mesure, le courant mesuré est plus élevé dans le cas de la contre électrode de $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Le résultat de ces études nous a donc conduit à choisir une configuration symétrique, le même matériau sera utilisé pour l'électrode de travail et la contre-électrode, le platine semblant en effet présenter une limitation cinétique par rapport à une contre-électrode réalisée avec un oxyde du type de ceux étudiés lors de ce travail.

Ces mesures voltampérométriques comportent une forte composante de chute ohmique $R_{el}I$ devant la surtension $\eta(I)$. C'est pourquoi, dans la suite de ce chapitre, la

surtension d'électrode ($\eta(I)$) sera systématiquement calculée de manière à s'affranchir de la forte composante de chute ohmique $R_{el}I$. De plus, les courants seront normalisés par rapport à la surface géométrique de l'électrode afin de comparer les cellules : $i = \frac{I}{S}$ (A/cm²).

V.1.6 Mesures voltamétriques : choix de la méthode

Le problème rencontré lors de ces expériences est l'obtention d'un état d'équilibre stable du couple potentiel / courant. Des mesures ont été réalisées par les deux méthodes de voltamétrie pour un même échantillon : Nd_{1.95}NiO_{4+δ} / YSZ / Nd_{1.95}NiO_{4+δ+δ} en mode stationnaire ou avec un balayage linéaire lent.

i) Mesure en mode stationnaire :

Le courant a été jugé stable lorsque $\Delta i/i < 1\%$ sur une durée de 1 heure, ce qui pour nos expériences nécessite en moyenne une durée de stabilisation comprise entre 1h30 et 4h selon la température de travail et le potentiel imposé. Afin de vérifier que l'échantillon n'évolue pas au cours du temps lorsqu'il est soumis aux différents potentiels et à la température, deux cycles thermiques consécutifs ont été réalisés. Les résultats sont reportés à la Figure V.14 (mesures indiquées par le symbole ■ pour le premier cycle thermique et par le symbole ○ pour le second) après correction de chute ohmique.

Les résultats quasi identiques obtenus lors de la montée et de la descente en température montrent une reproductibilité des mesures et une stabilité de l'échantillon qui a subi deux cycles en température.

Cependant, ces mesures sont contraignantes du point de vue du temps et nécessitent de plus un contrôle "manuel" de l'expérimentateur (mesures non automatisées). Une seconde méthode a de ce fait été mise en œuvre : le balayage linéaire lent.

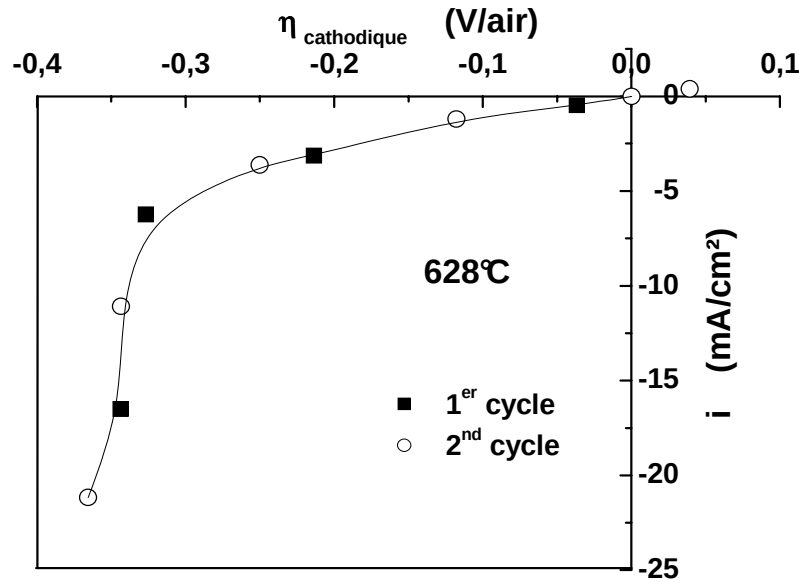


Fig. V.14 Surtensions cathodiques mesurées pour la $\frac{1}{2}$ cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{YSZ}$ à 628°C : vérification de la reproductibilité de la mesure.

ii) Voltamétrie à balayage linéaire lent :

Pour cette série d'expériences, un potentiostat Autolab[®] PGSTAT30 a été utilisé. Il permet d'obtenir la caractéristique $I = f(E)$ de l'échantillon en lui faisant subir un cycle voltamétrique lent ; une mesure de la résistance de l'électrolyte à $I = 0$ est ensuite réalisée afin d'accéder à la chute ohmique de l'électrolyte et de déterminer la surtension cathodique.

Les paramètres de la mesure sont les suivants : E_{initial} , durée de stabilisation initiale, E_{final} , vitesse de balayage (en V/sec), nombre de cycles, pas de la mesure (en V).

Diverses vitesses de balayage ont été utilisées : $0,15 \text{ mV/sec}$, 5.10^{-2} mV/sec et $2,5.10^{-2} \text{ mV/sec}$ correspondant respectivement à des cycles de 4, 12 et 24 h. Les résultats obtenus sont reportés à la Figure V.15, la mesure effectuée en mode stationnaire a été superposée pour comparaison (courbe représentée par le symbole ■).

Pour les caractéristiques $I = f(E)$ obtenues par balayage linéaire lent, une vitesse de 5.10^{-2} mV/sec semble être la mieux adaptée (résultats proches pour les mesures en 12 et 24 h), alors que le balayage réalisé en 4 heures avec une vitesse $0,14 \text{ mV/sec}$ ne suffit pas pour atteindre l'état satisfaisant du système.

Un écart important est cependant constaté entre les caractéristiques obtenues par les deux méthodes de mesure, excepté pour les forts potentiels. De plus, pour calculer la surtension, il est nécessaire de connaître avec précision la résistance de l'électrolyte R_{el} . Or,

celle-ci ne peut pas être mesurée pour toutes les valeurs de polarisation lors de l'acquisition en mode dynamique où elle est uniquement mesurée au point $E = 0$ mV/air. Une correction de chute ohmique à l'aide de cette seule valeur de R_{el} est une approximation car la valeur de la résistance évolue légèrement au cours du cycle voltamétrique en raison de l'échauffement induit aux fortes polarisations par effet Joule.

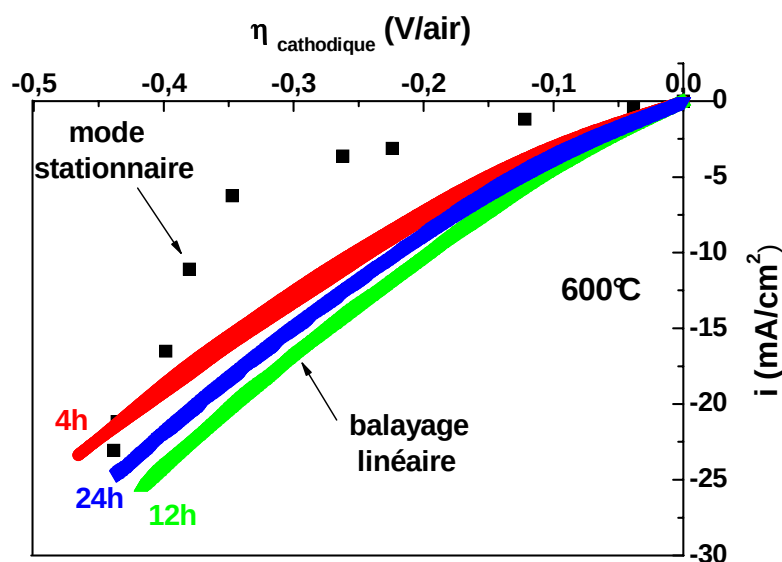


Fig. V.15 Comparaison des résultats obtenus pour le mode balayage (avec différentes vitesses de balayage) et pour le mode stationnaire

Suite à ces travaux, les caractérisations par voltamétrie ont été systématiquement effectuées en mode stationnaire.

Par ailleurs, les mesures voltamétriques peuvent être réalisées en mode galvanostatique ou potentiostatique. La courbe reportée ci-dessous montre par exemple une mesure faite en mode balayage linéaire lent sur un échantillon $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{YSZ}/\text{Pt}$ *i*) en mode potentiostatique (balayage de -5V à +5V à 3mV/s) et *ii*) en mode galvanostatique (balayage de -70mA à +70mA à 0,15mA/s)

Bien que les résultats obtenus soient concordants, nous avons privilégié le mode potentiostatique qui conduit à une meilleure résolution des spectres d'impédance mesurés (plutôt que $\Delta I(\omega)$).

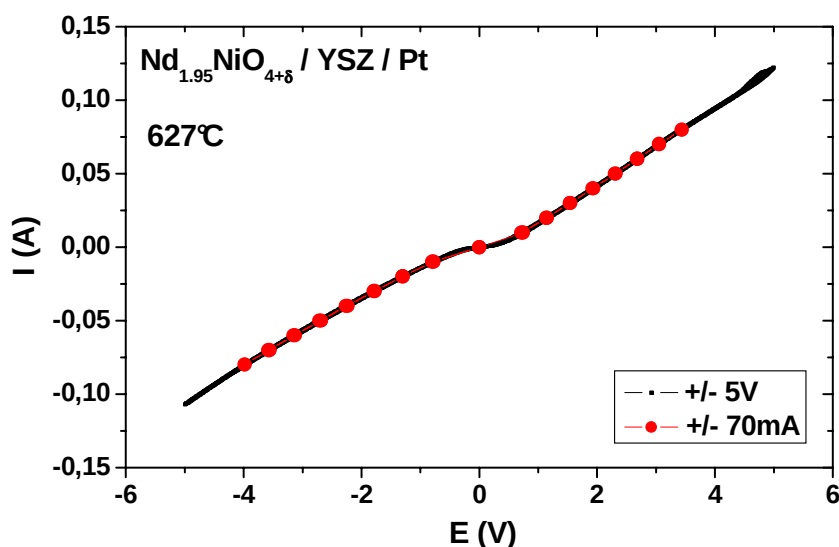


Fig. V.16 Comparaison des résultats obtenus en mode galvanostatique et potentiostatique pour l'échantillon $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ} / \text{Pt}$ à 627°C

En conclusion, ces expériences préliminaires nous ont conduit à travailler dans les conditions suivantes :

- les échantillons analysés sont préparés de manière symétrique ($\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ} / \text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$);
- les caractérisations voltamétriques sont réalisées en mode stationnaire ("pas à pas") afin de pouvoir déterminer les valeurs des différentes résistances aux points de fonctionnement considérés;
- la polarisation des échantillons est effectuée en mode potentiostatique.

V.2. Résultats expérimentaux

Les outils précédemment présentés ont été utilisés pour caractériser les dépôts de nickelates $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$. Le premier travail a consisté à séparer et tenter d'identifier les diverses contributions résistives.

Les performances électrochimiques ont ensuite été évaluées de la manière suivante : mesure des ASR cathodiques et des densités de courant à diverses températures; ces résultats ont pu être confrontés à ceux mesurés pour la perovskite LSM.

Les caractéristiques des poudres issues des diverses méthodes de synthèse décrites au chapitre IV ont été comparées, ainsi que les différentes techniques de dépôts.

Enfin, de nouvelles phases ont été préparées et caractérisées par spectroscopie d'impédance.

V.2.1 Analyse des spectres d'impédance mesurés

Les spectres mesurés sur la cellule à deux ou trois électrodes ont été analysés afin de séparer les différentes contributions et de tenter d'identifier les divers phénomènes se produisant au sein de la cathode composée du matériau étudié.

Dans la gamme de fréquence utilisée et selon la température à laquelle la mesure est réalisée, les contributions observables changent : les demi-cercles caractéristiques de l'électrolyte sont plutôt visibles aux basses températures (de 200 à 400°C) alors que les phénomènes relatifs à la cathode (processus d'interface, réactions d'électrode...) sont mieux séparés à plus haute température. Un exemple de spectre obtenu à 628°C et pour lequel seulement deux contributions apparaissent, est reporté à la Figure V.17.

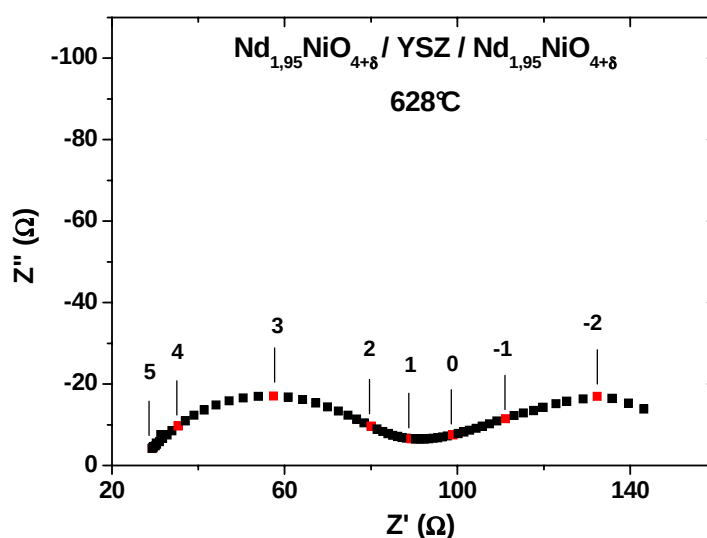


Fig. V.17 Spectre d'impédance (2 électrodes) mesuré à 628°C
sur la cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ} / \text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$

L'analyse et l'interprétation des spectres peuvent être faites de diverses façons en faisant appel à diverses stratégies.

Le modèle proposé par Adler *et al.* [142] apparaît être le plus adapté à l'étude d'électrodes poreuses mais les paramètres nécessaires à son exploitation sont difficilement mesurables avec précision (rugosité, tortuosité...). Pour contourner ces difficultés, des essais de dépôts denses ont donc été réalisés dans le but d'obtenir des objets "plus simples".

Cependant, aucune technique (pulvérisation cathodique, ablation laser) n'a permis à ce jour d'obtenir des dépôts bien cristallisés, ayant la composition désirée. Une nouvelle collaboration a dernièrement été initiée avec A. Billard du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces.

Nous avons donc choisi de travailler en faisant varier les paramètres physiques suivants : température, pression partielle d'oxygène et géométrie des échantillons (deux et trois électrodes).

En outre, la méthodologie proposée par Schouler *et al.* [137] a été utilisée. Ces auteurs ont montré que l'évolution thermique de la fréquence de relaxation f_0 , indépendante des caractéristiques géométriques de l'échantillon, peut constituer une "signature d'identification" des différentes contributions observées.

La Figure V.18 reporte les fréquences de relaxation f_0 des différentes contributions (*i.e.* des phénomènes) en fonction de la température (mesures réalisées sous air dans la gamme de température 200-800°C). Les résultats obtenus avec les montages comprenant deux ou trois électrodes sont quasiment identiques attestant d'une bonne reproductibilité. Ceci a permis de vérifier que les conditions de mesure autour de $i = 0$ sont comparables pour les deux types de cellule malgré la différence de géométrie des échantillons. L'évolution thermique des capacités associées aux différentes contributions a également été reportée.

Quatre contributions ont pu être déconvoluées : deux pour les hautes fréquences observables à basse température (HF^+ et HF^-), une aux moyennes fréquences (MF) et une dernière aux basses fréquences (BF).

Les capacités Hautes Fréquences (HF^+ et HF^-) sont identiques à celles qui ont été mesurées sur l'échantillon Pt / YSZ / Pt (*cf.* §. V.1.4) : la contribution HF^+ correspond à la conduction intra-granulaire des ions O^{2-} (conduction de type "bulk"), la résistance HF^- est relative à la conduction liée aux joints de grains (contribution inter-granulaire) de l'électrolyte.

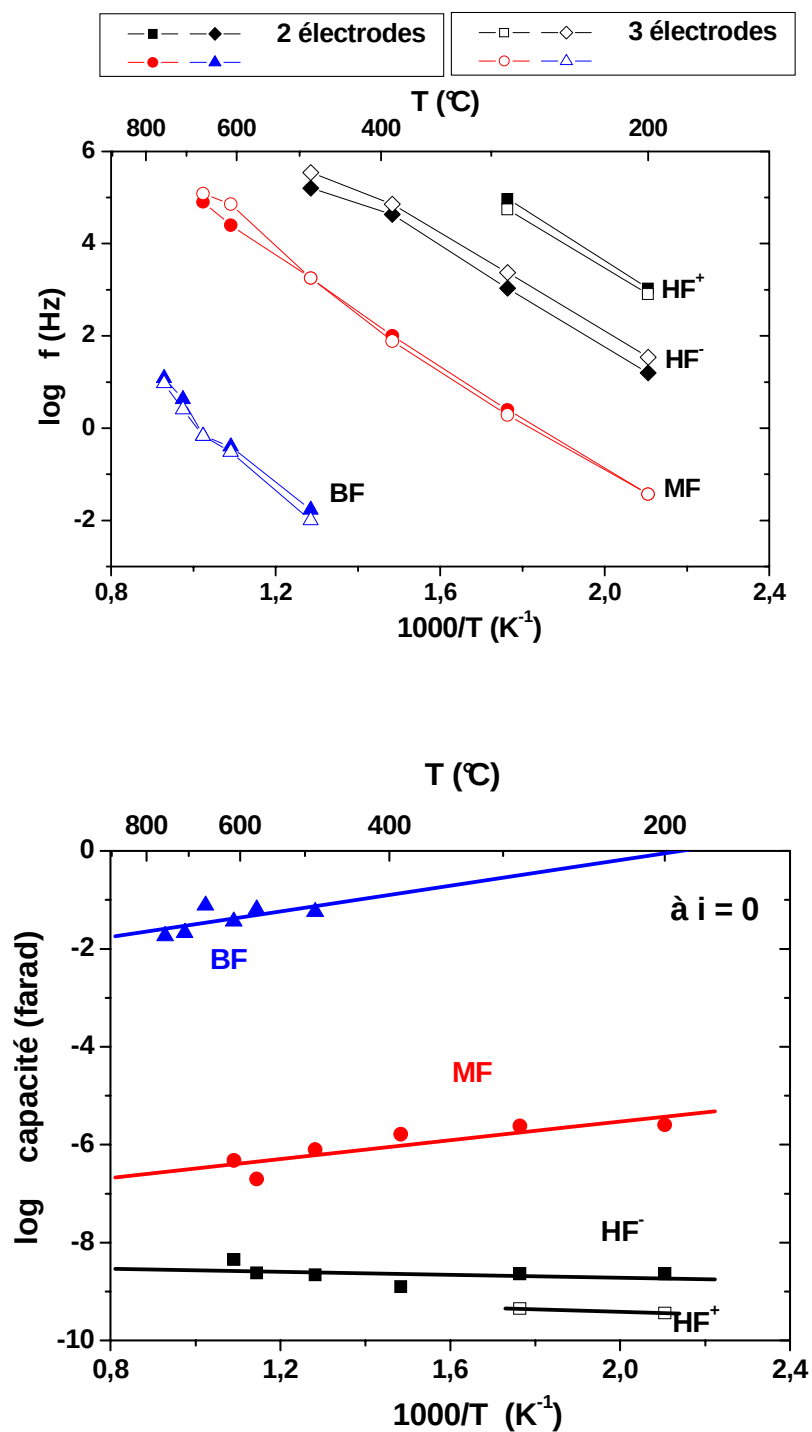


Fig. V.18 Diagramme de type Arrhenius des fréquences de relaxation et des capacités des diverses contributions, hautes fréquences (HF^{+} et HF^{-}), moyennes fréquences (MF) et basses fréquences (BF) : mesures réalisées pour une cellule $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$ / YSZ / $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$ avec des montages deux et trois électrodes

Afin de pouvoir identifier les phénomènes se produisant aux moyennes et basses fréquences, les investigations suivantes ont été menées :

1)- des caractérisations électrochimiques par spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur une cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ à différentes pressions partielles d'oxygène;

2)- des mesures identiques ont été effectuées sous polarisation afin d'évaluer l'influence de la surtension cathodique sous air;

3)- les caractéristiques obtenues ont été comparées avec celles de travaux antérieurs; ces derniers ont été réalisés sur des matériaux conducteurs mixtes mais uniquement de type perovskite.

1) Influence de la pression partielle d'oxygène p_{O_2} :

La pression partielle d'oxygène du gaz introduit dans la cellule de mesure est obtenue par mélange d'oxygène et d'argon. Les flux injectés sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques étalonnés pour chacun des gaz.

La pression partielle d'oxygène est mesurée in situ à l'aide d'un capteur à membrane de zircone. Les jauges utilisées possèdent un système de référence interne solide de type palladium (Pd/PdO). La gamme de pressions partielles d'oxygène étudiée est la suivante : de 0,21 atm à 1.10^{-5} atm.

Les mesures d'impédance sont réalisées en deux électrodes autour de $i \approx 0$. Des spectres d'impédance typiques sont reportés ci-dessous à la Figure V.19.

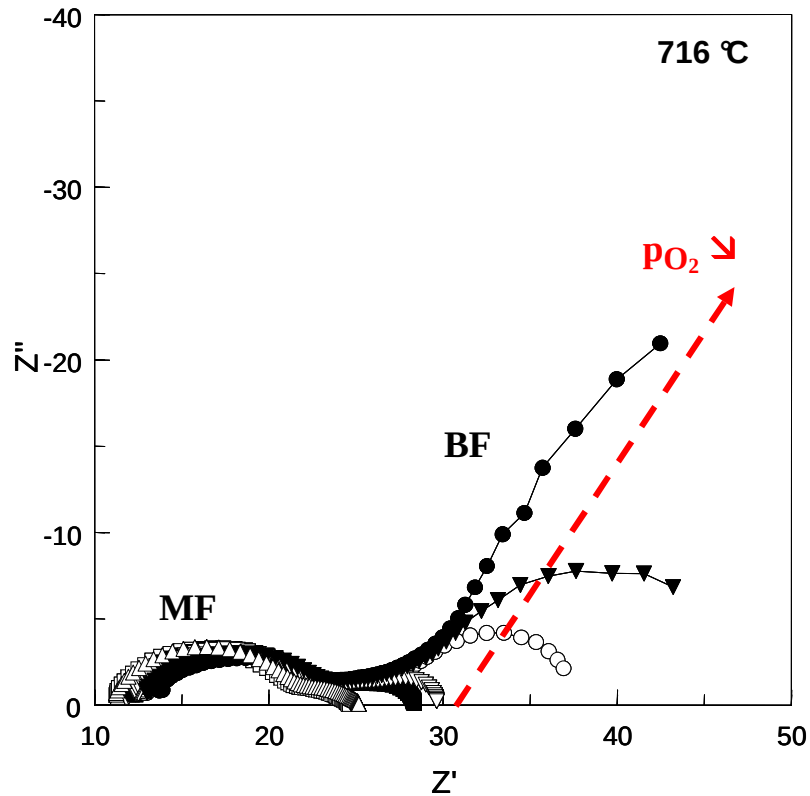


Fig. V.19 Spectres d'impédance mesurés en fonction de la pression partielle d'oxygène pour une cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ à 716°C

$\triangle$: air, $\blacksquare$: 10^{-2} atm, ∇ : $5 \cdot 10^{-3}$ atm, $\circ$: 10^{-3} atm, $\blacktriangledown$: $5 \cdot 10^{-4}$ atm et $\bullet$: 10^{-4} atm

À 716°C, nous avons pu déconvoluer les spectres en deux demi-cercles. Chaque demi-cercle représente une étape réactionnelle avec une constante de temps propre. On constate que :

- la résistance de polarisation totale R_p augmente lorsque p_{O_2} diminue,
- la contribution MF évolue très faiblement avec la pression partielle d'oxygène alors que la résistance BF augmente fortement lorsque la pression diminue,
- pour les fortes p_{O_2} , c'est la résistance MF qui est la plus importante alors que la contribution BF devient prédominante pour les faibles p_{O_2} .

L'évolution des résistances, des capacités et des fréquences de relaxation des phénomènes MF et BF a été tracée en fonction de la pression partielle d'oxygène (les évolutions sont identiques pour les températures de 600 et 700°C).

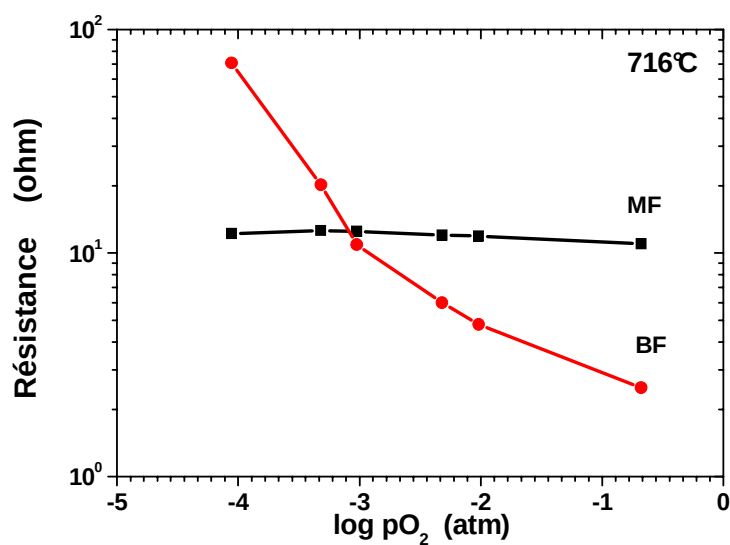


Fig. V.20 Évolution des résistances MF et BF à 718°C en fonction de la pression partielle d'oxygène

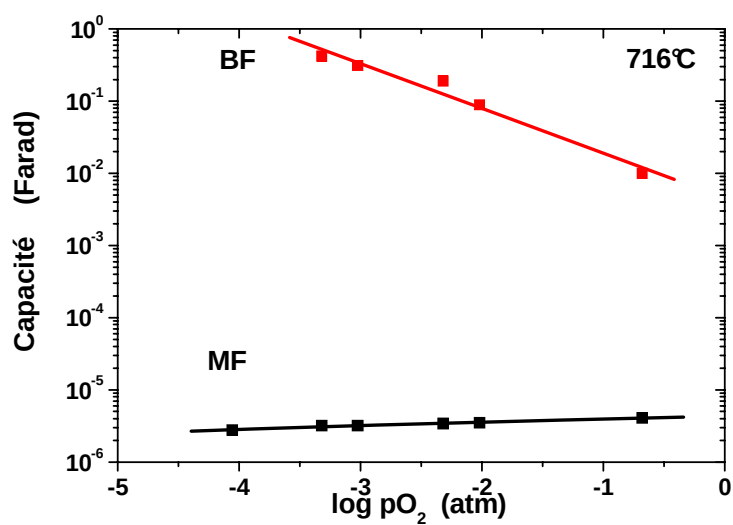


Fig. V.21 Évolution des capacités MF et BF à 716°C en fonction de la pression partielle d'oxygène

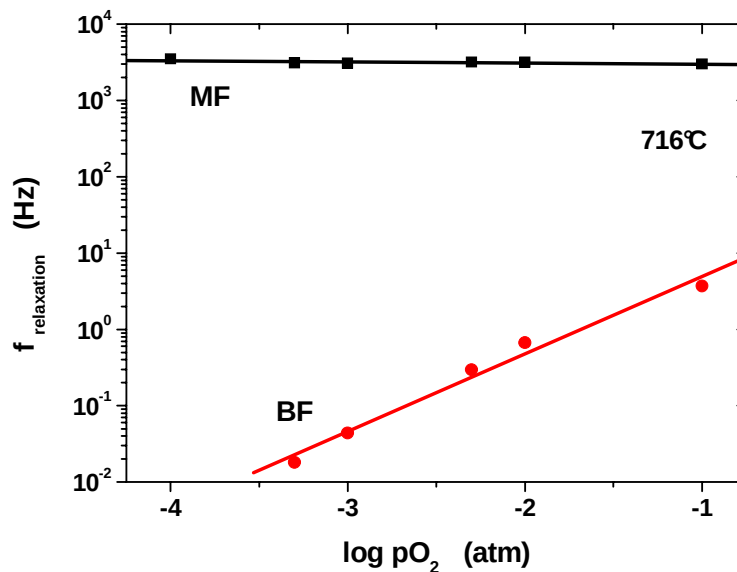


Fig. V.22 Évolution des fréquences de relaxation MF et BF à 716°C en fonction de la pression partielle d'oxygène

On constate que :

- les paramètres résistance, capacité et fréquence de relaxation de la contribution MF sont stables en fonction de la pression partielle d'oxygène;
- ces mêmes paramètres évoluent avec la pression partielle d'oxygène pour la contribution BF : augmentation de la résistance et de la capacité et diminution de la fréquence lorsque la pression chute.

2) Influence de la surtension cathodique :

La Figure V.23 rassemble les spectres mesurés à 628°C pour des polarisations $-1000 \leq \Delta U_{\text{travail/référence}} \leq 50 \text{ mV/air}$.

La résistance associée à l'électrolyte est stable en fonction du potentiel. En revanche, les résistances associées aux phénomènes Moyennes et Basses Fréquences diminuent lorsque le potentiel appliqué croît. Par ailleurs, il apparaît que la contribution BF diminue plus fortement que la contribution MF sous l'effet du potentiel

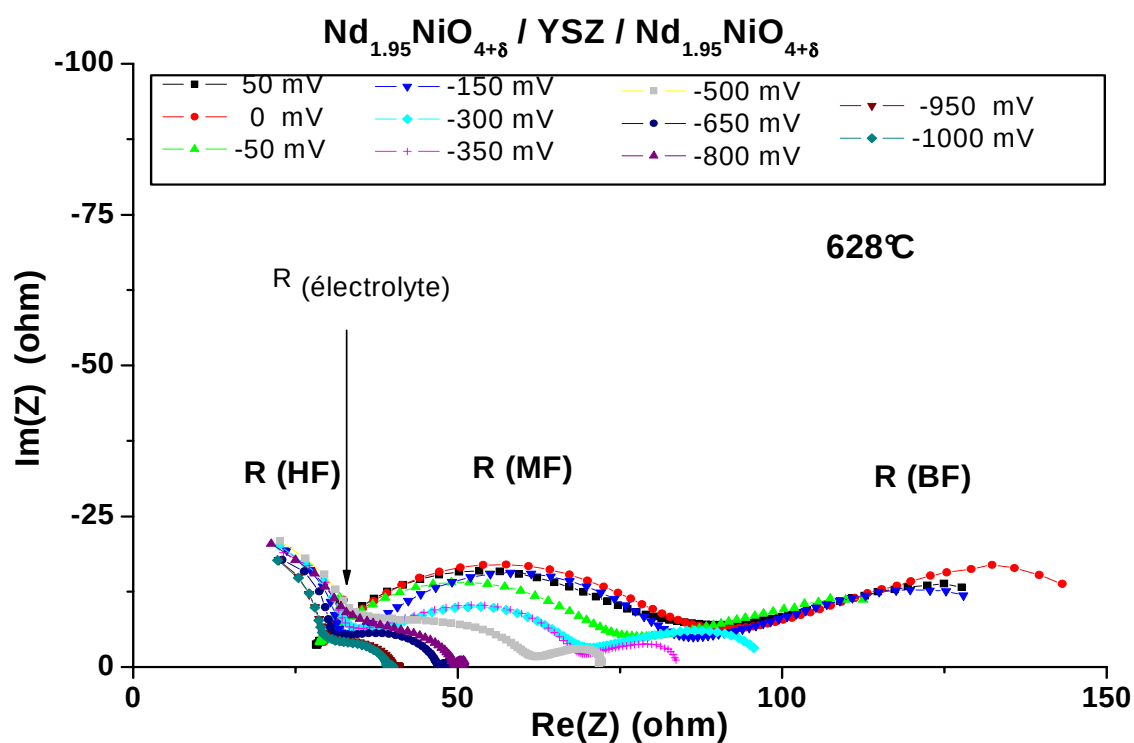


Fig. V.23 Spectres d'impédance mesurés sur la cellule trois électrodes
Nd_{1.95}NiO_{4+δ} / YSZ / Nd_{1.95}NiO_{4+δ} à 628°C

L'évolution des résistances associées aux différentes contributions est reportée à la Figure V.24 en fonction de la surtension cathodique.

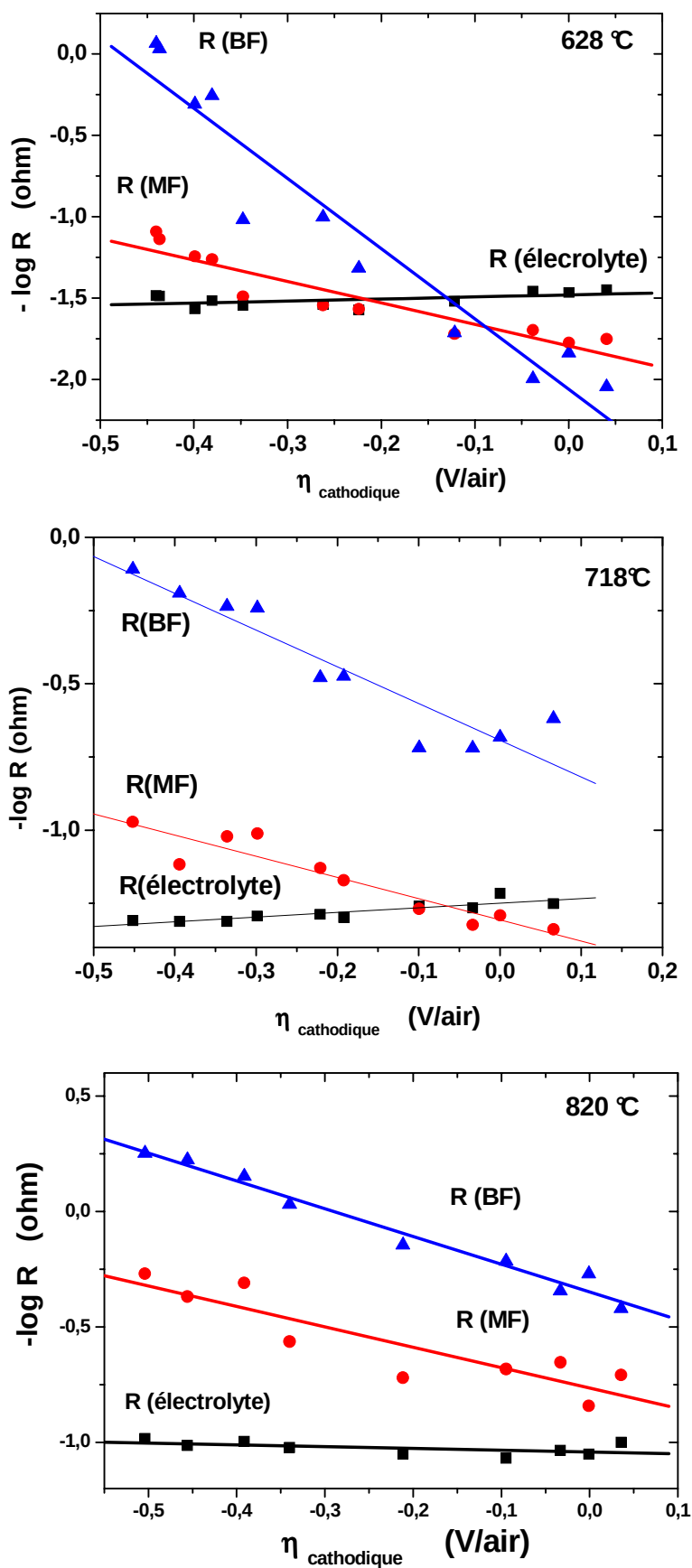


Fig. V.24 Évolution des résistances en fonction de la surtension cathodique à 628, 718 et 820 °C

- Évolution de la résistance de l'électrolyte :

Comme attendu, la résistance de l'électrolyte diminue quand la température augmente. On constate par ailleurs sur les graphes que la résistance associée à l'électrolyte est stable quelle que soit la surtension. En réalité, l'échelle logarithmique atténue les écarts mesurés pour la valeur de la résistance : celle-ci évolue légèrement entre les mesures réalisées à $i \approx 0$ et à $i \neq 0$. Cependant, dans le cas de l'étude de l'influence de la contribution électrolytique, cet écart est faible comparé à l'évolution des résistances des phénomènes Moyennes et Basses Fréquences (MF et BF respectivement).

- Évolution de la résistance MF :

Lorsque la température augmente (de 516 à 820°C), on constate que cette résistance diminue. Les phénomènes associés sont donc thermiquement activés.

Par ailleurs, en ce qui concerne l'influence du champ électrique, la résistance MF diminue lorsque la polarisation augmente. Les phénomènes associés semblent donc être à la fois activés par la température et par la polarisation de l'échantillon.

- Évolution de la résistance BF :

De même que pour la contribution MF, cette résistance diminue lorsque la température et le potentiel imposés augmentent.

Si on compare l'évolution des résistances MF et BF, la contribution BF est plus sensible à la surtension quelle que soit la température.

Par ailleurs, l'évolution de la fréquence de relaxation des contributions MF et BF est donnée à la Figure V.25 en fonction de la surtension cathodique à 718°C. La Figure V.26 reporte l'évolution des capacités associées.

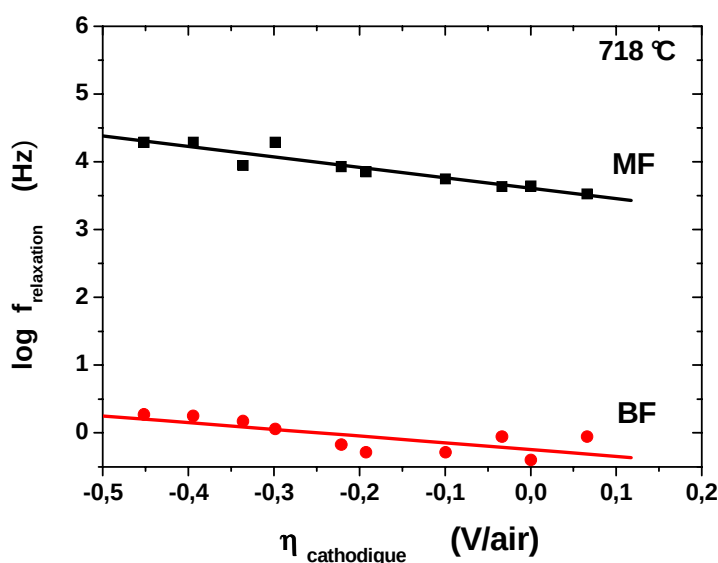


Fig. V.25 Évolution de la fréquence de relaxation en fonction de la surtension cathodique

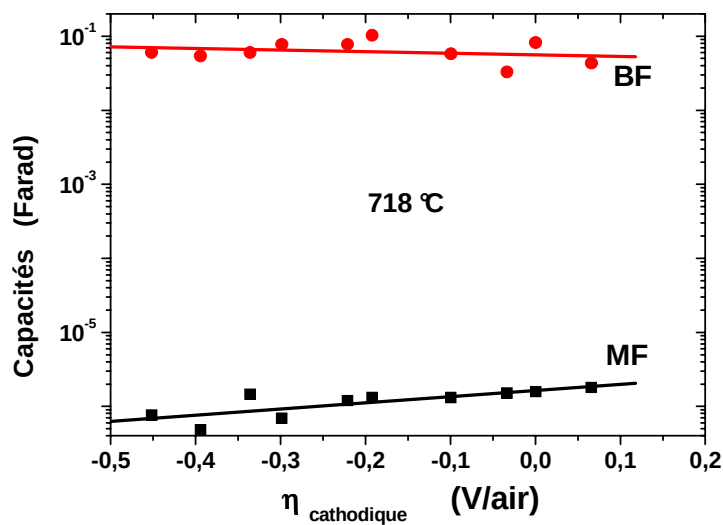


Fig. V.26 Évolution des capacités en fonction de la surtension cathodique

Les fréquences caractéristiques MF et BF augmentent légèrement avec la surtension. Concernant l'évolution des capacités, la contribution BF est quasi constante alors que la capacité MF diminue légèrement.

Concernant l'influence de la surtension cathodique, on peut donc conclure que :

- dans le système $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ étudié, la résistance propre à l'électrolyte est généralement la plus forte (excepté pour les très faibles polarisations à 628°C). Ceci résulte de l'épaisseur importante de l'électrolyte (de l'ordre de 1mm); ainsi que précisé précédemment, la correction de chute ohmique a été systématiquement effectuée.
- Les fréquences de relaxation augmentent légèrement avec la surtension cathodique de manière monotone.
 - à 628°C : i) pour les faibles surtensions ($\eta_{\text{cathodique}} \leq -0.2\text{V/air}$), la résistance MF est prédominante, ii) pour les plus fortes surtensions ($\eta_{\text{cathodique}} \geq -0.2\text{V/air}$), la résistance BF est la plus élevée des deux.
 - à 718 et 820°C : la contribution BF est toujours inférieure à la résistance MF quelle que soit la surtension.

En conclusion, l'étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène et de la surtension cathodique sur les paramètres électriques (résistance, capacité et fréquence de relaxation) ont permis de tirer les enseignements suivants :

- contribution Moyennes Fréquences :

Elle n'est pas influencée par la pression partielle d'oxygène. Les phénomènes associés sont à la fois activés par la température et par la polarisation. Les évolutions des paramètres étant monotones, il n'y a pas de changement de régime pour cette contribution.

- contribution Basses Fréquences :

Elle est fortement dépendante de la pression partielle d'oxygène. Comme pour la contribution MF, les phénomènes associés sont à la fois activés par la température et par la polarisation et aucun changement de régime n'a été observé.

Suite à ces conclusions, une comparaison a été réalisée avec des résultats issus de la littérature afin de pouvoir attribuer des phénomènes électrochimiques à ces contributions.

3) Comparaison avec les résultats issus de la littérature :

Des études comparables ont été récemment réalisées sur des dépôts d'électrode denses de cobaltite (Ringuedé *et al.* ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ [143, 144])) et Fukunaga *et al.* ($\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ [145])). De plus, Dusastre *et al.* [146] ont analysés des électrodes poreuses de LSCF sur CGO par spectroscopie d'impédance. Outre la contribution de l'électrolyte, les spectres mesurés par ces trois auteurs comportent deux arcs de cercle similaires aux contributions MF et BF précédemment observées.

Comme constaté pour le matériau $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$, la contribution MF ne varie pas avec la pression partielle d'oxygène. Ringuedé *et al.* attribuent cette résistance au "transfert d'espèces oxygène à l'interface cathode/YSZ". Cette attribution est justifiée par les travaux antérieurs de Jerdal *et al.* [147] et Waller *et al.* [148] concluant que l'arc de cercle MF ne variant pas avec la pression partielle d'oxygène, il ne peut être attribué à une réaction chimique ou électrochimique.

Concernant la contribution BF, Ringuedé *et al.* démontrent l'existence d'un élément de type Warburg limité qui indique que la diffusion de l'oxygène est une étape limitante dans la réduction de l'oxygène sur les cobaltites de lanthane. De plus, *contrairement aux observations effectuées sur la couche poreuse de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$* , ces auteurs notent une rupture de pente dans l'évolution de la résistance BF en fonction de la température et en fonction de la pression partielle d'oxygène [143]. Ce phénomène indiquerait une modification de la nature du processus dominant. Les étapes limitantes du mécanisme réactionnel mises en évidence sont les suivantes : adsorption non dissociative du dioxygène pour $p_{\text{O}_2} < 6.10^{-3}$ atm et diffusion de l'oxygène atomique pour $p_{\text{O}_2} > 6.10^{-3}$ atm (résultats issus des lois de dépendance avec p_{O_2}).

Dans les travaux de Fukunaga *et al.* réalisés sur dépôts denses de $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, l'arc de cercle MF ne varie pas avec la pression partielle d'oxygène alors que la résistance du second arc BF augmente quand p_{O_2} diminue. L'attribution phénoménologique des arcs de cercle n'a pas été justifiée; cependant, cette étude a permis de montrer que l'étape d'adsorption-désorption à la surface de l'électrode est le processus limitant de la réduction de l'oxygène, la conductivité liée à l'arc BF étant proportionnelle $p_{\text{O}_2}^{1/2}$.

Les spectres caractéristiques observés par Dusastre *et al.* [146] montrent deux contributions à 600 °C : la première qui possède une capacité caractéristique de 10^{-5} Farad est

attribuée au "transfert de charges des ions O^{2-} entre l'électrode et l'électrolyte". L'arc Basses Fréquences, caractérisé par une capacité de 10^{-4} Farads, résulte des phénomènes de "polarisation d'électrode due à la diffusion et l'échange d'espèces oxygène". Ces travaux ne présentent pas de mesures en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Les capacités MF et BF mesurées par les divers auteurs sont reportées dans le tableau ci-dessous; certaines valeurs ont été normalisées $\left(C = \frac{2 * C_{mesurée}}{S} (F.cm^{-2}) \right)$, d'autres sont les données brutes.

Mesures sous air	Capacité MF	Capacité BF
LSFC Dusastre <i>et al.</i> [146]	10^{-5} F	10^{-4} F
LSC dense Ringuedé <i>et al.</i> [143]	10^{-2} - 10^{-3} F.cm ⁻²	-
Pt Schouler <i>et al.</i> [137]	10^{-6} F	10^{-2} - 10^{-4} F
Pt Dessemond <i>et al.</i> [138]	10^{-6} F.cm ⁻²	10^{-2} - 10^{-4} F.cm ⁻²
La ₂ NiO _{4+δ} Boehm <i>et al.</i> [1]	10^{-6} F.cm ⁻²	10^{-2} F.cm ⁻²
Nd _{1.95} NiO _{4+δ} <i>cette étude</i>	10^{-6} - 10^{-7} F.cm ⁻²	10^{-2} - 10^{-1} F.cm ⁻²

Tableau 9 Comparaison des capacités caractéristiques des phénomènes Moyennes et Basses Fréquences mesurées par divers auteurs.

Pour la majorité des auteurs, les capacités mesurées sont assez proches :

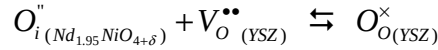
$$C(MF) \approx 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$$

et $C(BF)$ comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} F.cm⁻².

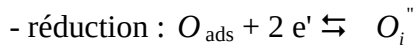
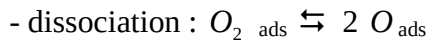
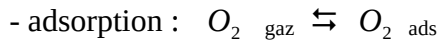
Seule la capacité Moyennes Fréquences mesurée par Ringuedé *et al.* diffère avec une valeur plus faible de 10^{-2} - 10^{-3} F.cm⁻² mais ces résultats sont relatifs à des couches denses.

La comparaison des mesures réalisées sur la cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ avec celles issues de la littérature permet de proposer l'attribution suivante :

- le demi-cercle Moyennes Fréquences ($C \approx 10^{-6}$ F/cm²) est relatif aux phénomènes d'interface électrolyte / cathode, et notamment au **transfert des espèces O^{2-}** , que l'on peut schématiser sous la forme suivante :



- le demi-cercle Basses Fréquences ($C < 10^{-2}$ F/cm²) serait associé aux **réactions d'électrode** : réduction de l'oxygène (adsorption-desorption, dissociation...) et diffusion des ions O^{2-} . Ces réactions peuvent être décomposées selon les étapes suivantes :



Il apparaît par ailleurs que pour les échantillons $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ , la résistance MF est dominante dans une large gamme de conditions expérimentales (Fig. V.20 et V.24); les phénomènes d'interface associés à cette contribution constituent donc **l'étape limitante** du processus cathodique.

C'est seulement dans le cas d'une forte polarisation à basse température ($\leq 600^\circ\text{C}$) que cette étape n'est plus limitante puisque la résistance associée aux réactions d'électrode prédomine alors ou encore lorsque la pression partielle d'oxygène est faible ($p_{\text{O}_2} < 10^{-3}$ atm).

V.2.2 Courbes de polarisation

Comme justifié dans le paragraphe §.V.1.6, les mesures ont été réalisées par la méthode de voltamétrie stationnaire. Les cellules étudiées sont de type $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$, le matériau de cathode ayant été préparé par la méthode nitrate-citrate, déposé par peinture et recuit à 900°C pendant 1h. Le potentiel imposé est compris dans la gamme : $-1000 \leq \Delta U_{\text{travail/référence}} \leq +50\text{mV/air}$. La courbe $\eta_{\text{cathodique}} = f(\log i_{\text{cathodique}})$ permet d'estimer les performances de ce type d'échantillon : un courant maximal est recherché pour une surtension donnée (Fig. V.27).

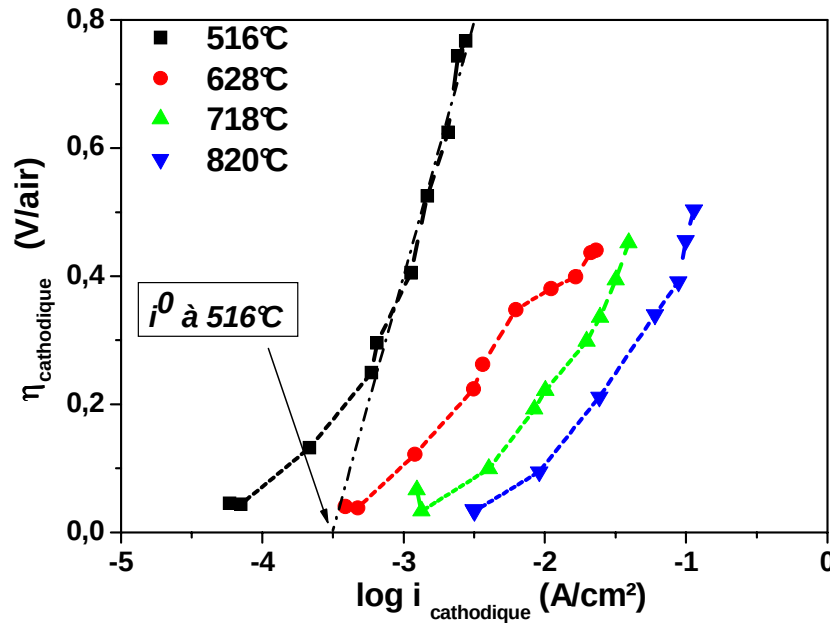


Fig. V.27 Surtensions cathodiques mesurées en fonction du courant à différentes températures pour l'échantillon $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ} / \text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$

Les mesures obtenues sont reportées sur un graphe de type Tafel. La valeur du courant d'échange i^0 peut être déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe $\eta = f(\log i)$: le logarithme de i^0 est alors l'intersection de cette droite avec l'abscisse pour la valeur $\eta = 0$. La valeur des courants d'échange i^0 augmente avec la température : de 0,3 mA/cm^2 à 516°C jusqu'à 5,6 mA/cm^2 à 820°C. Ces valeurs seront comparées plus loin à celles de la perovskite LSM (cf. §.V.2.4).

Les courants mesurés pour une surtension de -100 mV/air sont reportés dans le tableau 10 pour différentes températures (valeur classiquement choisie pour la surtension cathodique d'une pile SOFC à 800-850°C [30]).

Ces densités de courant sont relativement faibles. Afin d'améliorer ces performances, un travail d'optimisation de préparation de la poudre et de sa mise en forme a été accompli.

Pour cela, la poudre a tout d'abord été préparée par diverses méthodes de synthèse, puis attritée (cf. Chapitre IV).

Par ailleurs, des études concernant l'optimisation du cycle thermique d'accrochage d'une part, et la mise en forme du dépôt cathodique d'autre part, ont été réalisées dans la perspective de réduire la contribution résistive de l'interface $\text{YSZ} / \text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

V.2.3 Optimisation des paramètres de mise en forme

▪ Effet de l'attrition :

La poudre de $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparée par voie nitrate-citrate a été attritée (cf. §.IV.2). La taille moyenne des grains est de 1 μm alors que celle de la poudre non attritée est de l'ordre de 5 μm . Des cellules ont été préparées à l'aide de cette poudre attritée, leur réponse électrochimique sous polarisation a été étudiée et comparée à celle des échantillons précédemment préparés (poudre non attritée) (Fig. V.28).

Les densités de courant mesurées pour la poudre attritée de $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ sont plus élevées comme le montrent la Figure V.28 ainsi que le Tableau 10 qui énumère les valeurs mesurées aux différentes températures de travail pour une surtension de -100 mV/air. Cet écart est d'autant plus grand que la température de travail est élevée.

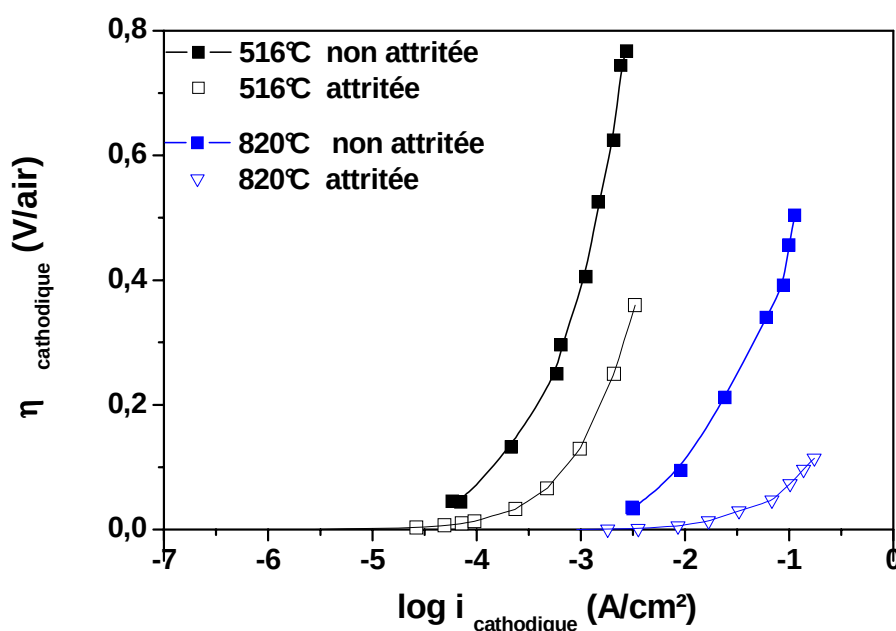


Fig. V.28 Surtensions cathodiques mesurées en fonction du courant à différentes températures pour des cellules $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparées à partir de poudres attritées ($\square$ et ∇) et non attritées ($\blacksquare$ et $\blacktriangledown$)

	Poudre non attritée	Poudre attritée
628 °C	8.10^{-4} A/cm^2	$1,6.10^{-3} \text{ A/cm}^2$
718 °C	$3,2.10^{-3} \text{ A/cm}^2$	$0,03 \text{ A/cm}^2$
820 °C	10^{-2} A/cm^2	$0,13 \text{ A/cm}^2$

Tableau 10 Comparaison des densités de courant mesurées pour la poudre attritée et la poudre non attritée pour $\eta = -100 \text{ mV/air}$.

Les courants d'échanges i^0 évoluent de la même manière :

Température (°C)	i^0 poudre non attritée	i^0 poudre attritée
516 °C	$0,3 \text{ mA/cm}^2$	$0,5 \text{ mA/cm}^2$
820 °C	$5,6 \text{ mA/cm}^2$	31 mA/cm^2

Il nous est par ailleurs apparu intéressant de mesurer les fréquences de relaxation des contributions moyennes et basses fréquences pour les deux échantillons (Fig. V.29). La fréquence de relaxation augmente pour une poudre attritée : la différence notable entre les valeurs obtenues semble témoigner d'une forte influence de la taille des particules sur les deux contributions résistives (les phénomènes d'interface et les réactions d'électrode à gaz).

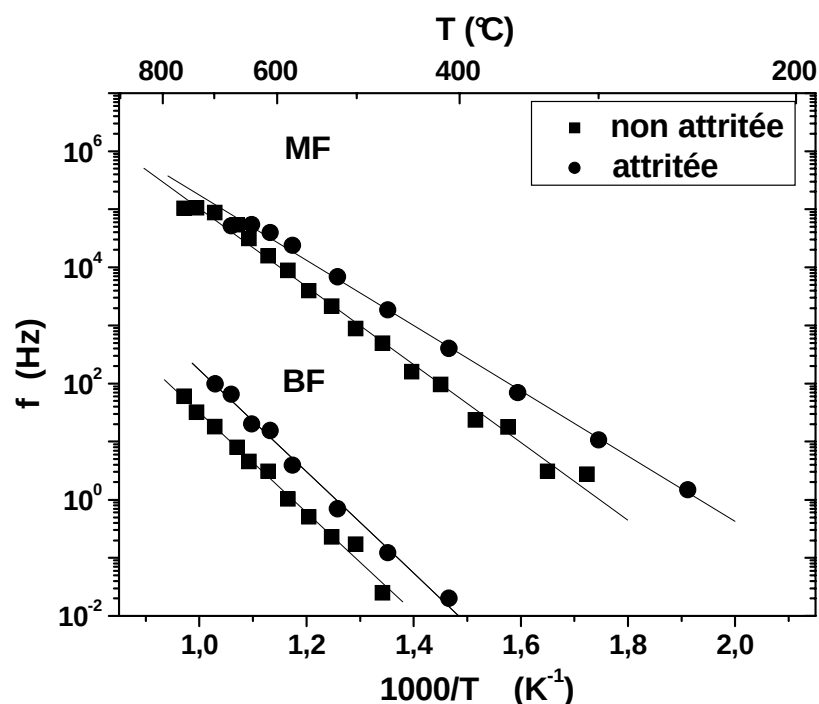


Fig. V.29 Diagramme d'Arrhenius des fréquences de relaxation mesurées pour des cellules $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / 8YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparées à l'aide de la poudre attritée (●) et de la poudre non attritée (■)

■ Influence de la méthode de synthèse :

Afin de comparer les électrodes dont la poudre est issue des diverses méthodes de synthèse, les résistances surfaciques (ASR) ont été mesurées sur des dépôts réalisés selon le même protocole.

Les poudres utilisées sont issues des méthodes de préparation suivantes : la voie solide-solide, la voie nitrate-citrate et la voie gel polyacrylamide (les détails des protocoles de synthèse ont été décrits au paragraphe IV.1).

Les ASR cathodiques ont été mesurées sur des échantillons dont les dépôts ont été effectués par peinture, à partir de poudres attritées, recuits à 900°C.

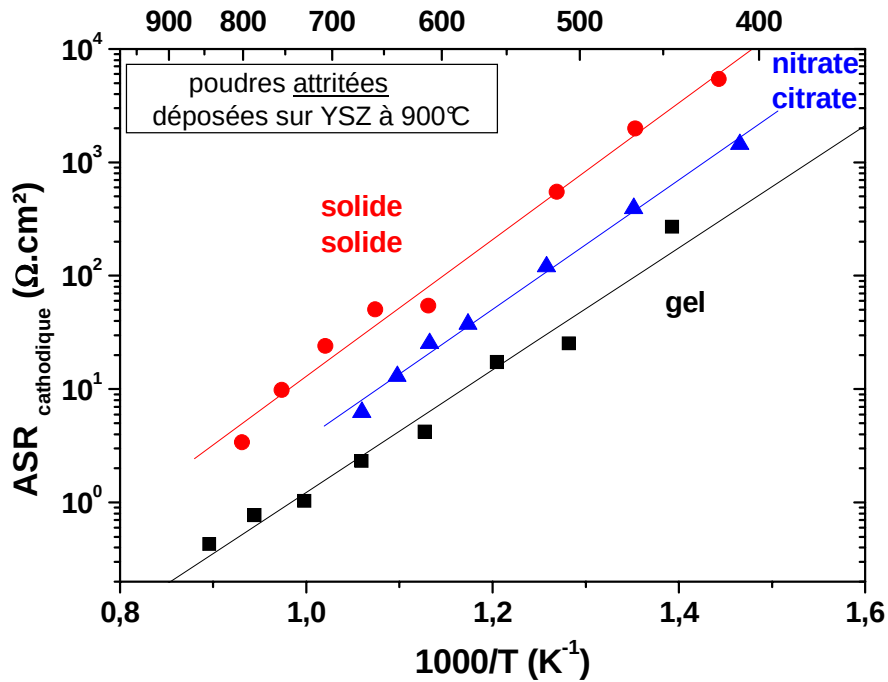


Fig. V.30 Évolution thermique des résistances surfaciques mesurées sur des cellules $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparées à partir de poudres issues de diverses méthodes de synthèse (taille moyenne des particules $\approx 1 \mu\text{m}$).

Les plus faibles ASR ont été mesurées pour la poudre issue de la voie gel polyacrylamide. Dans ce cas, la taille des particules est en moyenne légèrement inférieure à celle des autres poudres. Cependant, cette différence ne peut être la seule origine des écarts mesurés : on constate quasiment un gain d'un ordre de grandeur entre les méthodes solide-solide et gel polyacrylamide.

Afin que cette comparaison soit la plus juste possible, les températures d'accrochage des couches cathodiques ont ensuite été optimisées pour chacune des méthodes de synthèse. Les résultats de cette étude sont reportés dans le paragraphe suivant.

▪ Optimisation de la température d'accrochage sur l'électrolyte YSZ :

Les dépôts ont été réalisés par peinture (poudre + éthylène glycol) avec une reproductibilité suffisante. En effet, il a été vérifié que les ASR cathodiques étaient identiques pour des échantillons préparés dans les mêmes conditions dans la limite de 5 à 10%.

Le cycle thermique permettant d'accrocher la couche sur l'électrolyte a été optimisé pour la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparée par les voies de synthèse : solide-solide, nitrate-citrate et gel acrylamide. Après divers essais, les paramètres suivants ont été choisis (Fig. V.31) :

- une première rampe à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 400°C afin d'éliminer les solvants organiques
- une vitesse de rampe à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température maximale
- une durée limitée à 3 heures au-delà de 700°C pour limiter la réactivité cathode/électrolyte
- une température de palier supérieure ou égale à 900°C (température minimale pour obtenir une adhérence suffisante du dépôt).

Il faut rappeler que le choix de la température d'accrochage doit être le compromis entre une température suffisamment élevée pour permettre une bonne adhérence du dépôt sur le substrat et une durée suffisamment courte pour éviter les problèmes de dégradation à l'interface par réaction chimique avec l'électrolyte (formation d'une nouvelle phase) à des températures aussi élevées.

Température d'accrochage	Durée du palier
900°C	1,3 h (≈ 80 min)
1100°C	0,7 h (≈ 40 min)
1200°C	0,3 h (≈ 20 min)
1300°C	0,1 h (≈ 10 min)

Tableau 11 Durée du palier haute température pour les différents cycles thermiques testés

La Figure V.32 décrit l'évolution des ASR cathodiques en fonction de la température d'accrochage pour la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparée par les différentes méthodes de synthèse et pour une température de travail de 700°C (les résultats obtenus à 600°C présentent les mêmes évolutions).

Il est à noter que les résultats obtenus pour les échantillons dont les dépôts ont été réalisés à 1000°C n'ont pas été reportés suite à problème survenu lors de leur préparation.

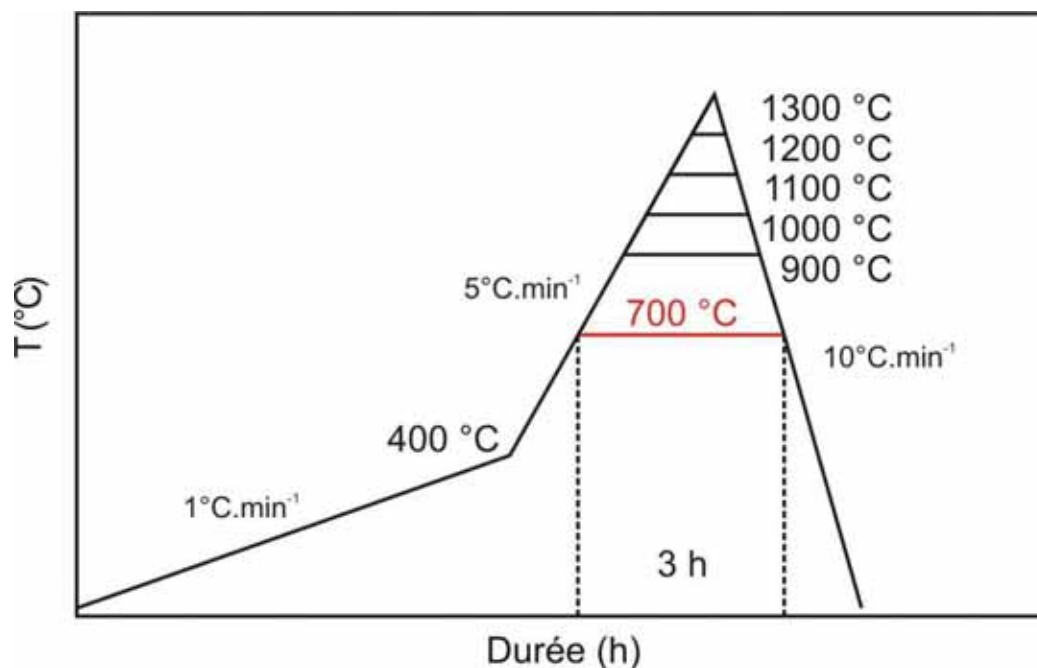


Fig. V.31 Cycles thermiques d'accrochage des matériaux de cathode sur YSZ

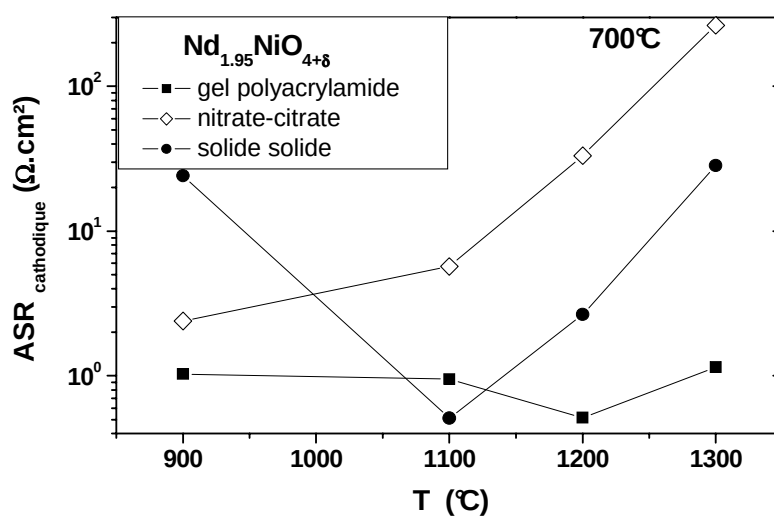


Fig. V.32 ASR cathodiques mesurées à 700°C en fonction de la température d'accrochage

La température d'accrochage permettant l'obtention d'une valeur de résistance spécifique minimale n'est pas la même selon la méthode de synthèse employée : 900°C pour la méthode nitrate-citrate, 1100°C pour la synthèse solide-solide et enfin 1200°C pour la voie gel polyacrylamide.

Les dépôts ont alors été réalisés selon les divers cycles thermiques optimisés. La Figure V.33 présente les évolutions thermiques des ASR mesurées.

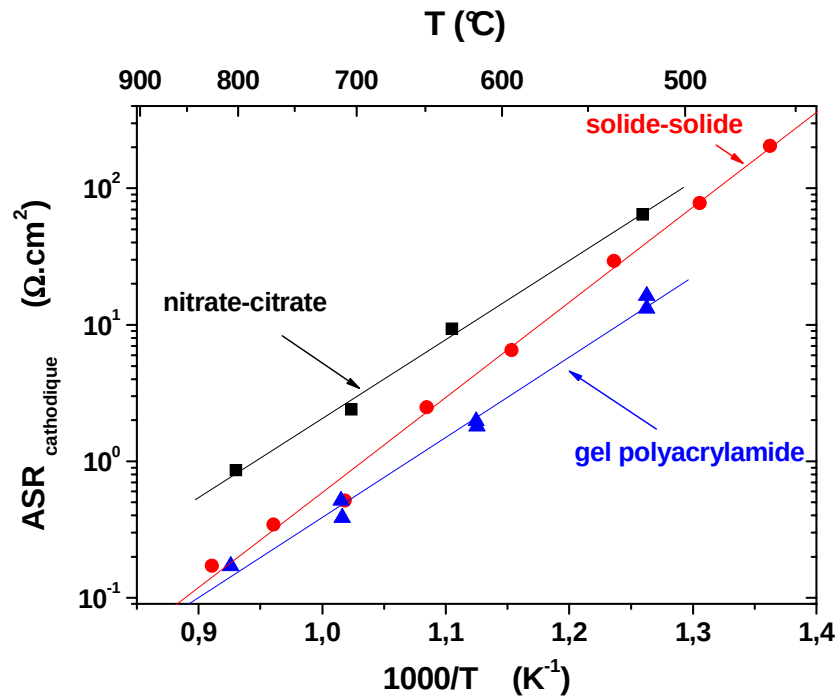


Fig. V.33 Évolution thermique des résistances surfaciques mesurées sur les cellules $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ} / \text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparées à partir de poudres issues de différentes méthodes de synthèse.

Les dépôts ont été recuits selon les cycles thermiques respectivement optimisés.

Bien que l'accrochage des couches ait été optimisé pour tous les dépôts préparés, les performances électrochimiques restent meilleures lorsque le matériau de cathode est préparé par la voie gel polyacrylamide. Les résultats obtenus par la méthode solide-solide sont cependant assez proches, surtout à 700°C.

Afin d'identifier l'origine de l'amélioration des propriétés électrochimiques, les spectres d'impédance mesurés sur les cellules optimisées (poudre $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparée par voie gel polyacrylamide et attritée, dépôt recuit à 1200°C) ont été analysés.

Ces résultats montrent que la contribution résistive BF a été réduite alors que la contribution MF évolue faiblement. Ceci semble indiquer que la diminution de l'ASR cathodique est principalement liée à une amélioration de la cinétique de la réaction d'électrode plutôt qu'aux propriétés d'interface YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Outre les travaux réalisés dans le but de comparer l'influence des diverses méthodes de synthèse, l'un de nos objectifs était d'obtenir une poudre ayant de bonnes propriétés électrochimiques et susceptible d'être produite en grande quantité.

La co-précipitation des hydroxydes est la méthode développée au laboratoire pour la production de poudre $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ permettant de produire d'importantes quantités à bas coût (cf. chapitre IV).

Les premiers dépôts ont été réalisés par la même technique que précédemment et recuits à 1000 et 1200°C. Ils ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance (Fig. V.34 ci-dessous).

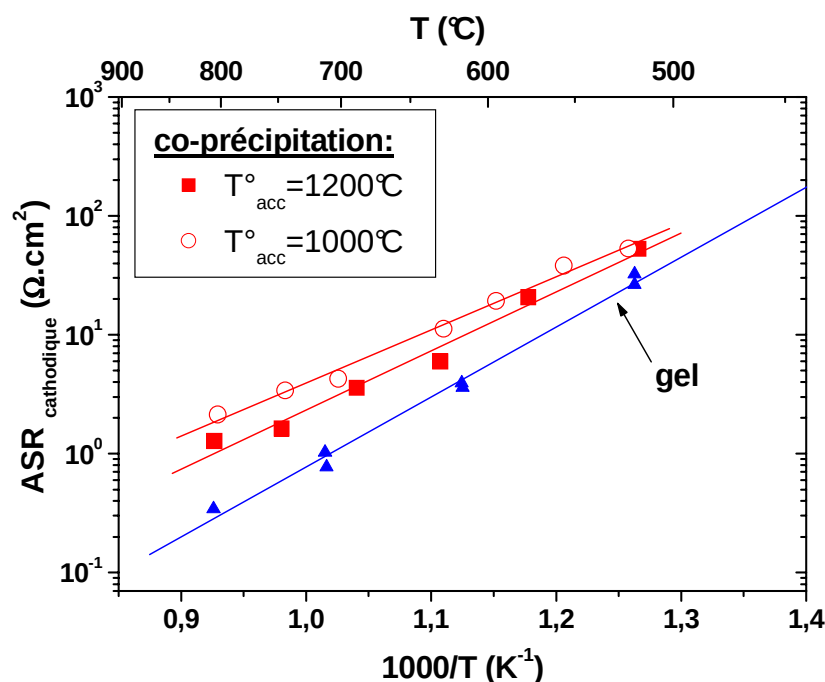


Fig. V.34 ASR cathodiques mesurées sur des dépôts de poudre de $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparée par co-précipitation des hydroxydes

Les ASR mesurées pour la phase préparée par voie gel polyacrylamide ont été reportées pour comparaison. On peut constater que la voie gel reste la plus performante avec un écart d'environ un demi-ordre de grandeur à 700°C. La caractéristique obtenue pour la co-précipitation des hydroxydes est en fait comparable à celle mesurée pour la voie solide-solide.

Ces résultats correspondent aux premiers essais réalisés et une optimisation de la mise en forme de la poudre (préparation de l'encre, température de recuit...) devraient permettre d'abaisser les résistances cathodiques. Des efforts seront réalisés dans cette optique avec l'espoir d'obtenir des performances satisfaisantes pour une poudre qui serait produite de manière simple et à bas coût.

De même seront aussi étudiés les échantillons provenant d'une production quasi industrielle (cf. chapitre IV).

En conclusion, les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de montrer que les dépôts réalisés à partir de la poudre préparée par voie gel polyacrylamide conduisaient aux résistances surfaciques les plus faibles pour les températures étudiées : 600, 700 et 800°C.

Ce résultat n'a pas reçu d'explication bien claire. En effet, il est évident que plusieurs paramètres ont une influence non négligeable sur les propriétés électrochimiques des couches et notamment sur les propriétés interfaciales : la taille des particules (avec une éventuelle présence d'agrégats), la forme des particules ou encore la rugosité ou la tortuosité de leur surface... De même, il est difficile d'expliquer que les températures d'accrochage optimisées soient différentes selon les modes de synthèse.

Finalement, la voie gel polyacrylamide conduisant aux meilleurs résultats, on peut penser que la surface des grains soit électrochimiquement plus "active" : certaines étapes de la réduction de l'oxygène pourraient alors être favorisées.

Une étude plus approfondie devra être menée sur l'influence des paramètres suivants :

- contrôle de la viscosité des encres :
le taux d'éthylène glycol nécessaire à la préparation des peintures est un paramètre qui peut varier selon les poudres utilisées, les propriétés de mouillabilité n'étant pas les mêmes pour chacune d'entre elles; une mesure systématique de la viscosité de l'encre serait une première étape permettant de préparer des encres de manière plus contrôlée.
- évaluation et comparaison de la porosité (porosimétrie à mercure), de la microstructure (MEB) et de la surface spécifique (BET) des couches préparées.
- caractérisation fine de l'interface après optimisation de l'accrochage de la couche avant et après mesures électrochimiques.

V.2.4 Comparaison des performances électrochimiques entre le nickelate $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et la perovskite LSM

Il était important de comparer les caractéristiques obtenues pour le nickelate avec celles de matériaux de type perovskite classiquement utilisés.

Dans un premier temps, des comparaisons ont été réalisées avec les données brutes de la littérature, notamment les caractéristiques $\log i = f(\eta)$ à différentes températures sous air [46, 149, 150]. L'analyse des résultats obtenus a montré que le nickelate était plus

performant que les perovskites classiquement utilisées (un gain d'un ordre de grandeur sur le courant peut être observé). Cependant, ces comparaisons sont délicates compte tenu de la diversité des expériences et des auteurs. Les conditions de mesure diffèrent d'un groupe à l'autre : méthode de dépôt utilisée, conditions d'équilibre thermodynamique, méthode de voltamétrie utilisée, géométrie de la cellule de mesure...

Afin de remédier à ce problème, les performances électrochimiques des matériaux de cathode $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et LSM ont été comparées dans des conditions de mesure les plus similaires possible au laboratoire. Pour cela, nous avons utilisé une poudre commerciale de LSM (NexTechMaterial[®]) et les conditions de mesure habituelles, c'est-à-dire une cellule symétrique matériau de cathode/électrolyte/ matériau de cathode. La taille des particules a été mesurée par granulométrie laser : la taille moyenne en volume est égale 0,5 μm et la taille moyenne en nombre est de 0,14 μm (définitions cf. §.IV.3.2).

Le protocole utilisé pour réaliser les cellules a été le suivant :

- dépôt sur des pastilles de YSZ fabriquées au laboratoire dont la densité est supérieure ou égale à 94%
- optimisation de la température d'accrochage de la couche de cathode sur YSZ pour les deux phases
- caractérisations électrochimiques réalisées dans la même cellule de mesure pour les deux phases (même collecteur de courant, même pression de contact...).

Le cycle d'accrochage du matériau de cathode LSM a été optimisé de la même manière que dans le cas de $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ (cf. §. V.2.3). La Figure V.35 montre l'évolution des ASR cathodiques en fonction de la température d'accrochage pour la perovskite LSM (NexTech Material[®]) et pour la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparée par voie gel polyacrylamide pour les températures de 600 et 700°C, sous air.

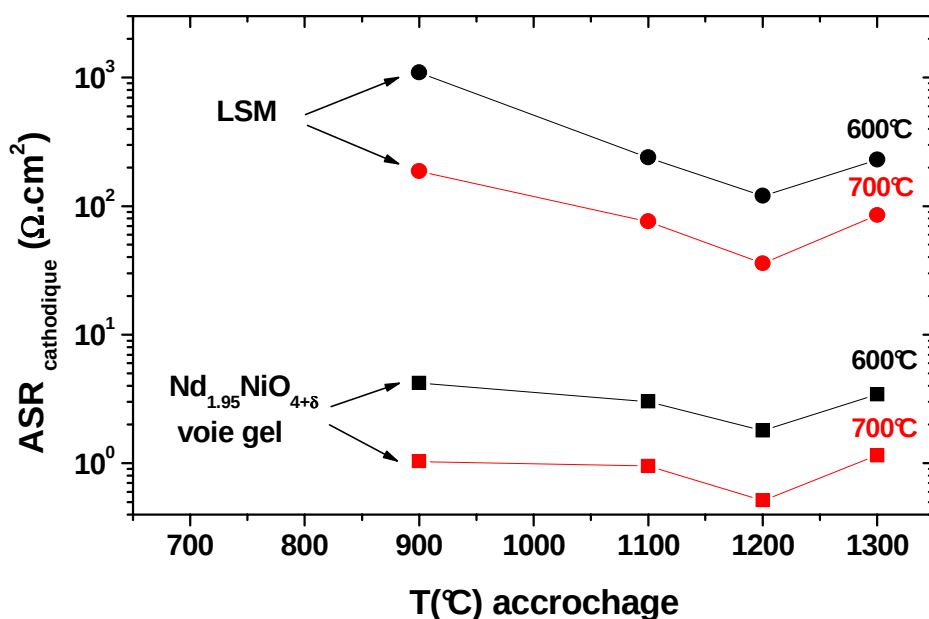


Fig. V.35 ASR cathodiques mesurées à 600 et 700 $^\circ\text{C}$ pour les cellules LSM/YSZ/LSM et Nd_{1.95}NiO_{4+δ}/YSZ/ Nd_{1.95}NiO_{4+δ} en fonction de la température d'accrochage.

Avec la technique de dépôt par peinture utilisée au laboratoire, on constate que les matériaux de cathode LSM et Nd_{1.95}NiO_{4+δ} préparé par voie gel polyacrylamide ont tous deux une température d'accrochage optimale autour de 1200 $^\circ\text{C}$. Les performances électrochimiques ont donc été étudiées à $i = 0$ puis sous polarisation continue sur des échantillons dont les couches ont préalablement subi un traitement thermique à cette température.

La Figure V.36 montre l'évolution des ASR cathodiques mesurées en fonction de la température autour de $i = 0$. Comme pour la Figure V.35, on constate un abaissement de presque *deux ordres de grandeur* pour la phase Nd_{1.95}NiO_{4+δ} en comparaison de la poudre commerciale LSM, quelle que soit la température de travail.

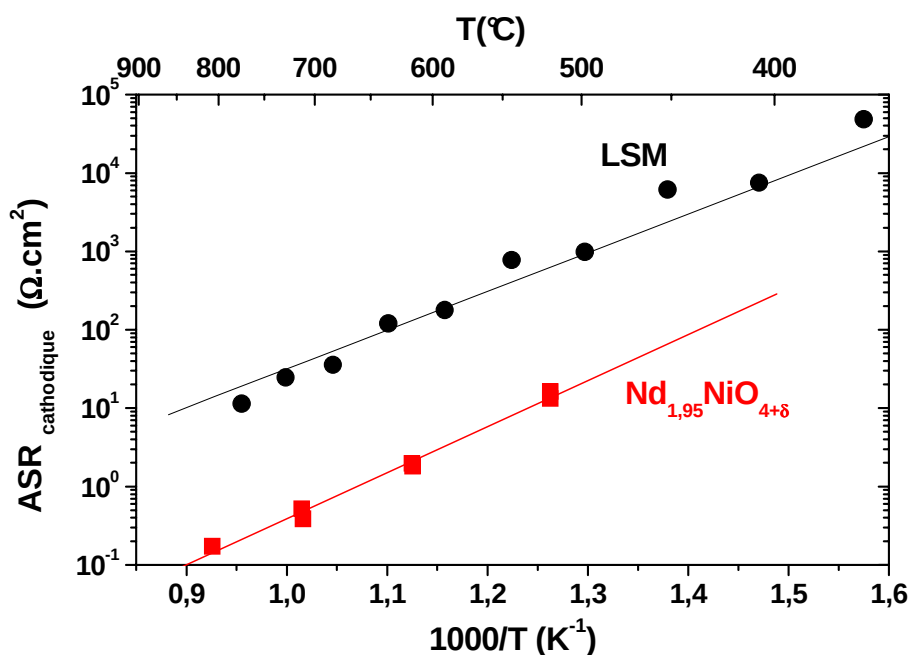


Fig. V.36 Évolution thermique des ASR cathodiques pour les phases LSM et $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ déposées à 1200°C sur des supports YSZ

Les matériaux ont ensuite été soumis à une polarisation cathodique, la mesure a été réalisée en mode potentiostatique stationnaire. La Figure V.37 représente l'évolution de la densité de courant en fonction de la surtension cathodique pour chacun des matériaux de cathode à des températures de 700 et 800°C, sous air.

Il apparaît clairement que, quels que soient le potentiel et la température imposés, la phase de type nickellate révèle de meilleures propriétés électrochimiques que la perovskite LSM. À 700°C par exemple, pour une surtension cathodique de -100 mV/air, la densité de courant est de -52 mA/cm² pour $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{YSZ}$ alors qu'elle n'atteint que -12 mA/cm² pour LSM/YSZ.

La valeur du courant d'échange i_0 est également différente pour les deux types d'échantillons : à 700°C, elle est de 0,28 mA/cm² pour la perovskite alors qu'elle atteint 20,9 mA/cm² pour le nickellate.

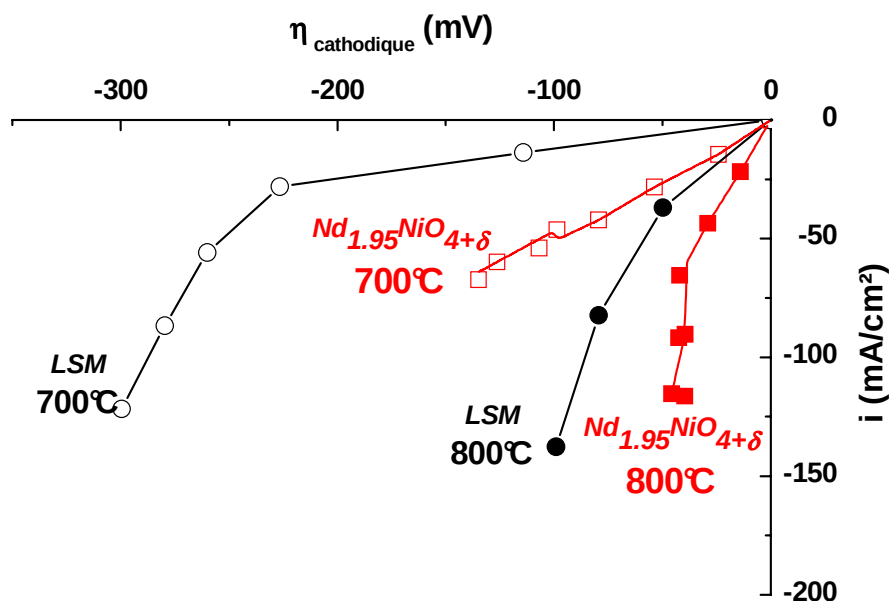


Fig. V.37 Densité de courant en fonction de la surtension cathodique de $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{YSZ}$ et LSM/YSZ, mesurée sous air à 700 et 800°C

Le Tableau 12 ci-dessous illustre la différence de comportement électrochimique entre ces deux matériaux de cathode. Dans la partie gauche du tableau sont reportés l'allure du spectre d'impédance et le circuit équivalent correspondant pour le matériau LSM, il en est de même dans la partie droite du tableau pour le matériau $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$. Les circuits utilisés pour identifier les spectres d'impédance sont différents pour les deux types d'électrodes.

Pour la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$, une résistance pure (R_{YSZ}) associée à deux éléments $R//\text{CPE}$ en série rendent possible le lissage des spectres. L'évolution des capacités équivalentes des CPE en fonction de la température et du potentiel a permis d'attribuer $R//\text{CPE1}$ aux phénomènes d'interface (MF) cathode/électrolyte et $R//\text{CPE2}$ aux réactions d'électrode (BF) (adsorption, diffusion de l'oxygène...) (cf. § V.2.1). Pour la phase LSM, un élément $R//\text{CPE}$ et un élément de type Warburg en série ont été utilisés [151]. Ce dernier traduit la diffusion dans une couche d'épaisseur finie. Cependant, il ne permet pas de décrire les spectres expérimentaux obtenus avec $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

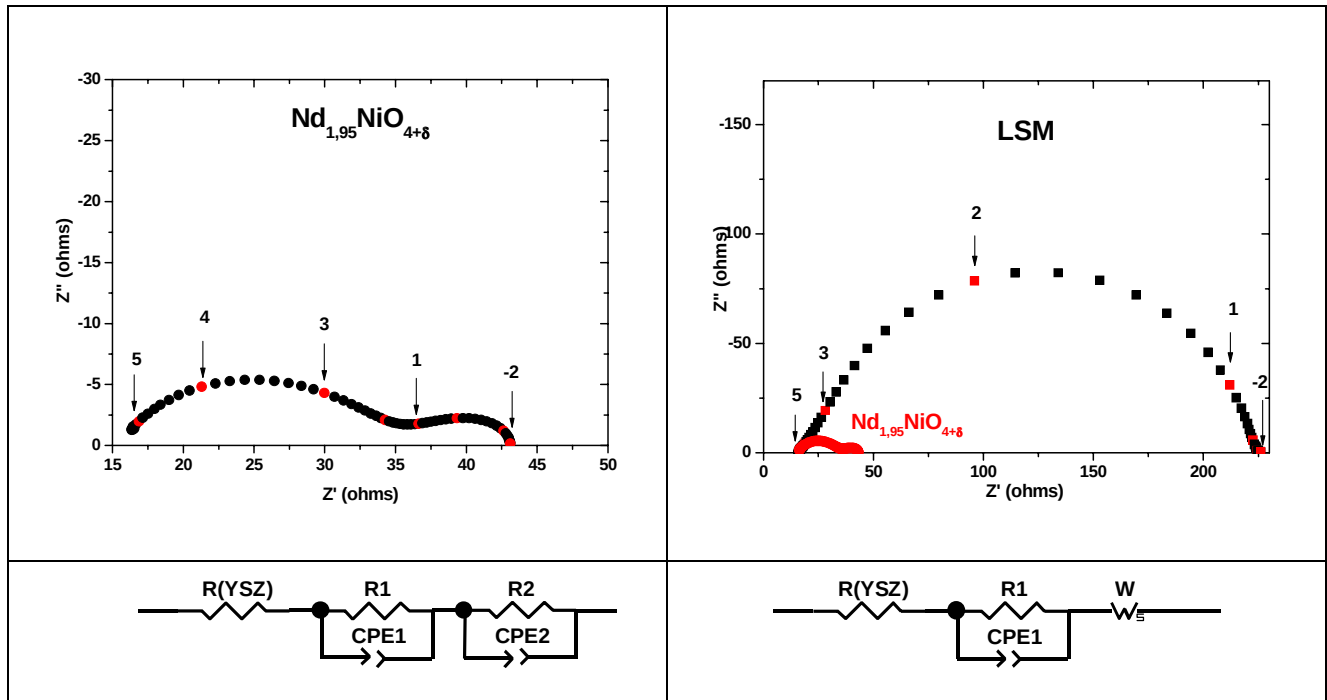


Tableau 12 Comparaison des spectres d'impédance obtenus à 600°C pour chacune des deux cellules et circuits équivalents utilisés pour l'affinement des spectres

Le détail du mécanisme de la réduction de l'oxygène dans les matériaux de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ n'est pas parfaitement élucidé à ce jour, mais l'allure des spectres d'impédance et les circuits utilisés pour les identifier semblent montrer une différence importante de comportement électrochimique entre ce type de matériau et LSM.

L'hypothèse actuellement avancée afin d'expliquer cette différence de comportement est basée sur les propriétés de transport qui régissent la conduction ionique au sein de ces matériaux. En effet, LSM est un conducteur essentiellement électronique alors que $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ est un conducteur mixte (électronique et ionique). La cinétique de réduction de l'oxygène serait donc privilégiée dans les matériaux de type nickellate, ceci conduisant à des caractéristiques $i = f(\eta_{\text{cathodique}})$ plus favorables dans le cas du nickellate (plus fort courant pour une surtension donnée).

Le graphe de la Figure V.38 est un diagramme d'Arrhenius des fréquences de relaxation des contributions résistives moyennes et basses fréquences relevées pour les échantillons suivants :

- Pt / YSZ / Pt,
- LSM / YSZ / LSM,
- LSCF / YSZ / LSCF ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$: perovskite à conduction mixte)
- $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Ces mesures ont été réalisées au laboratoire en collaboration avec H. Zhao, post-doctorant.

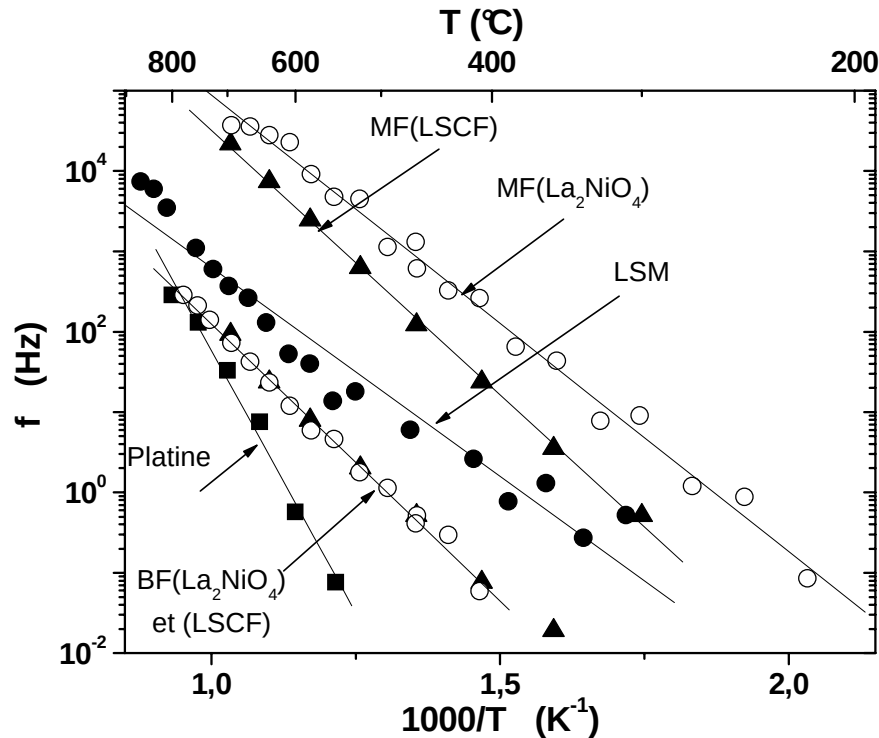


Fig. V.38 Diagramme d'Arrhenius fréquences de relaxation pour des échantillons de type électrode / YSZ / électrode : ■ : Pt ; ● : LSM ; ▲ : LSCF ; ○ : La_2NiO_4

Diverses constatations peuvent être faites :

- les résultats obtenus pour l'échantillon Pt / YSZ / Pt sont similaires à ceux de la littérature [138];
- la fréquence de relaxation mesurée pour le platine est faible, en accord avec le fait que ce dernier est une électrode moins performante pour la réduction de l'oxygène,
- le comportement des conducteurs mixtes LSCF et $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont proches : deux contributions MF et BF ont été déconvoluées. Les fréquences de relaxation BF sont superposables alors que la contribution MF est plus faible dans le cas de LSCF,
- la contribution Moyennes Fréquences est absente pour les électrode Pt et LSM,
- la contribution de LSM se situe entre les fréquences MF et BF des conducteurs mixtes, ce qui pourrait résulter d'une faible conduction ionique dans ce composé.

Le comportement des électrodes MIEC (LSCF et $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) est différent de celui des métaux (Pt) et de celui des oxydes essentiellement conducteurs électroniques (LSM). Ces derniers sont des électrodes essentiellement à TPB (Triple Phase Boundary) alors que les premiers appartiennent à la famille des électrodes à double interface (*cf.* chapitre III). La conduction mixte ionique-électronique de ces matériaux favorise à l'évidence la cinétique de réduction de l'oxygène : les résistances surfaciques sont plus faibles et les performances relevées sur les courbes de polarisation mesurées sous air entre 600 et 800°C sont bien meilleures comparées à celle du matériau de cathode classiquement utilisé, LSM.

Ces résultats sont en accord avec la mesure des coefficients de diffusion de l'oxygène D^* et d'échange de surface k qui sont meilleurs pour les phases nickelates (*cf.* chapitre III).

Par ailleurs, comme nous l'avons développé au chapitre III, les nickelates possèdent une structure de type bidimensionnelle K_2NiF_4 . Cette **anisotropie** structurale semble conférer des propriétés de conduction des ions oxygène bien plus favorables que dans le cas de la structure tridimensionnelle **isotrope** des perovskites.

V.2.5 Résultats obtenus avec diverses méthodes de dépôts

En parallèle au travail d'optimisation qui a été réalisé concernant les dépôts effectués par peinture, des collaborations ont été initiées afin de mettre en forme le matériau de cathode $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ (poudre issue de la voie gel polyacrylamide) par diverses méthodes de dépôts sur des substrats de zircone YSZ.

Les premiers essais qui ont pu être réalisés sont les suivants :

- dépôt par spin-coating au CEA Le Ripault
- dépôt d'une couche interfaciale par dip-coating au CIRIMAT
- dépôt par sérigraphie à l'ICMCB.

Les ASR cathodiques mesurées sont reportées à la figure ci-dessous. Les résultats obtenus par peinture ont été reportés pour comparaison.

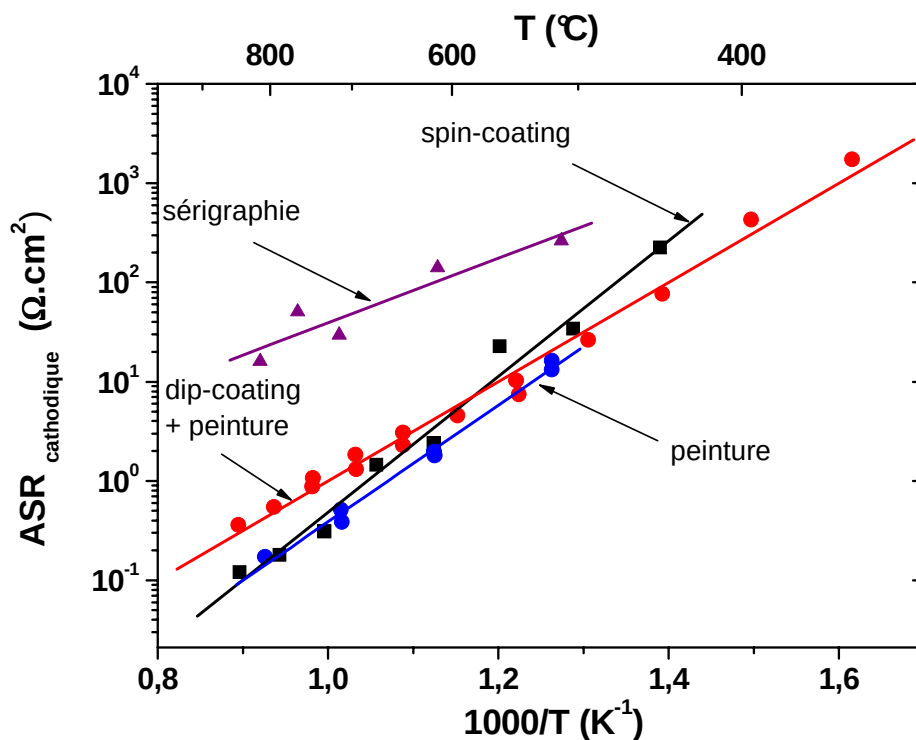


Fig. V.39 Évolution thermique des ASR cathodiques de la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ déposée sur YSZ par diverses méthodes de dépôt : 1- peinture, 2- spin-coating, 3- couche interfaciale par dip-coating puis peinture et 4- sérigraphie

Les épaisseurs des différents dépôts sont comprises entre 20 et 30 μm . Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur pour les échantillons préparés par peinture (avec ou sans couche interfaciale déposée par dip-coating) et par spin-coating. Pour une température de 700°C, les ASR les plus faibles sont mesurées pour la couche déposée par simple peinture ($0,4 \Omega\cdot\text{cm}^2$).

Les divers échantillons préparés lors des collaborations sont le résultat d'essais préliminaires. Les températures de recuit des couches pourront être optimisées ainsi que la préparation des diverses barbotines.

Seule la cathode préparée par sérigraphie est caractérisée par une forte résistance spécifique. Il s'agit d'un premier essai réalisé à partir d'une encre chargée à 40% (pourcentage massique de poudre). Les futurs travaux tendront à optimiser la préparation de cette encre afin de diminuer les ASR cathodiques et obtenir des résultats comparables à ceux des dépôts réalisés par peinture.

En conclusion, la poudre $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparée par voie gel polyacrylamide a pu être mise en forme par diverses méthodes de dépôt. Les caractéristiques des couches préparées

étant assez similaires, on peut imaginer que chacune de ces techniques puisse être utilisée pour la préparation systématique de couches de cathode.

Les premiers essais ne conduisent pas à des ASR inférieures à celles mesurées pour le dépôt par peinture. Les paramètres de mise en forme et de recuit des couches devront donc être optimisés afin d'espérer obtenir une ASR inférieure à $0,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C .

V.3. Vieillissement du système $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ

Afin de connaître l'évolution de la caractéristique cathodique du système $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ au cours du temps, une étude a été réalisée à l'aide du montage trois électrodes permettant de maintenir la cellule étudiée sous polarisation (1V/air) en température. Les conditions expérimentales sont brièvement décrites au Tableau 13 :

poudre :	solide-solide attritée
température de vieillissement :	800°C
polarisation :	1V/air
durée :	2600h

Tableau 13 Conditions de mesure utilisées lors du vieillissement de la cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ

Les densités de courant mesurées au cours du temps sont reportées à la Figure V.40. Deux événements ont cependant "perturbé" la stabilité de la mesure au cours des quatre mois : le premier est à ce jour inexplicable (peut-être un problème de contact), le second correspond à un changement de potentiostat et donc un bref arrêt de la mesure. Pour cette raison, seules les mille premières heures de mesure ont été reportées. Cependant, après chacune des coupures, le courant a retrouvé sa valeur initiale après quelques heures.

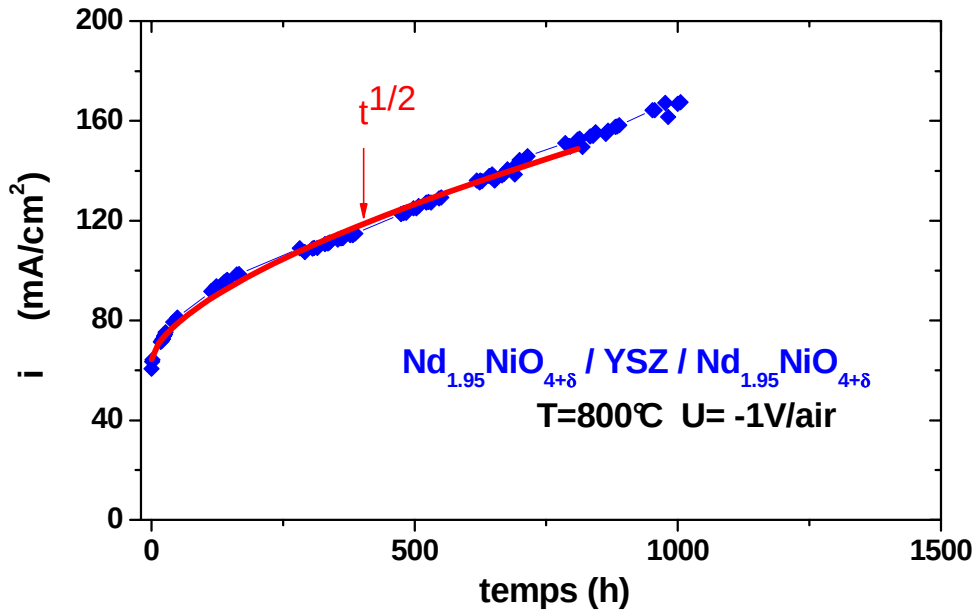


Fig. V.40 Évolution du courant traversant la cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ} / \text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ soumise à une polarisation de $-1\text{V}/\text{air}$

Les résultats sont les suivants :

- une augmentation du courant traversant l'échantillon a été constatée : il est initialement de $-60 \text{ mA}/\text{cm}^2$ et atteint une valeur de $-163 \text{ mA}/\text{cm}^2$ après 4 mois;
- l'analyse du spectre d'impédance réalisé sur la cellule après vieillissement donne de faibles valeurs de :

$$R (\text{électrolyte}) = 8.6 \, \Omega/\text{cm}^2$$

$$R (\text{phénomènes d'interface}) = 1,0 \, \Omega/\text{cm}^2$$

$$R (\text{réactions d'électrode}) = 0,16 \, \Omega/\text{cm}^2.$$

L'allure de l'évolution de la densité de courant est difficile à interpréter à ce jour. On peut en effet constater qu'elle suit une loi en $t^{1/2}$ dans les 1000 premières heures (courbe rouge). Ceci signifie habituellement que l'évolution du courant est régie par des phénomènes de diffusion.

L'hypothèse de la diffusion de particules de platine provenant du collecteur de courant a alors été émise. Une analyse par microsonde de Castaing (EPMA) a été réalisée sur le dépôt de cathode après vieillissement. Elle révèle la présence de platine en surface de la couche de cathode (rapport atomique Pt/Nd) ≈ 0.15); en revanche aucune trace de platine n'est observée au sein de la couche. De telles particules en surface pourraient participer au

phénomène d'adsorption de l'oxygène (de tels résultats ont déjà été rapportés dans la littérature [152]), mais ne peuvent cependant pas expliquer l'augmentation de la densité de courant et l'allure de la courbe ($t^{1/2}$).

Par ailleurs, la cellule ayant été cassée assez "brutalement" pour les besoins de l'analyse microsonde, aucune image correcte n'a pu être réalisée par Microscopie Électronique à Balayage sur les fragments restants (couche détériorée). Ceci aurait permis de vérifier l'état de la microstructure de la couche d'oxyde après vieillissement (un phénomène proche du frittage a pu se produire entre les grains de cathode et/ou à l'interface cathode/électrolyte induisant une augmentation du courant).

Une expérience similaire a été renouvelée à une température de vieillissement de 700°C (et non plus 800°C) : elle est en cours depuis le mois de Juin 2005. La densité de courant initiale était de 93 mA/cm² et a légèrement augmenté (5%) au cours des 500 premières heures. Il est à noter que l'allure de la courbe n'est pas de type diffusionnel ($t^{1/2}$) comme lors de la première mesure.

Ces premiers résultats paraissent encourageants : l'augmentation de la densité de courant avec le temps confirme qu'aucune dégradation n'est apparue après vieillissement (aucune phase isolante de type pyrochlore ne semble s'être formée).

La seconde cellule testée devra être caractérisée par microscopie électronique à balayage afin d'observer la microstructure de la couche cathodique après vieillissement.

V.4. Utilisation du nickelate avec l'électrolyte apatite : $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$

Dans le cadre du Réseau PACo [8], l'un des enjeux du projet SOFC-BT ("*SOFC Basse Température*") était d'étudier la compatibilité chimique entre le matériau de cathode $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ proposé par l'ICMCB et l'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ élaborée par le CEA Le Ripault. Dans ce cadre, une cellule symétrique $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ a été conçue (collaboration avec A. Brisse). La caractérisation électrochimique de cet échantillon par spectroscopie d'impédance a été réalisée à l'ICMCB (configuration 2 électrodes, mesures autour de $i = 0$ sous air).

La Figure V.41 rassemble les caractéristiques électrochimiques mesurées pour cet échantillon et pour la cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ pour comparaison.

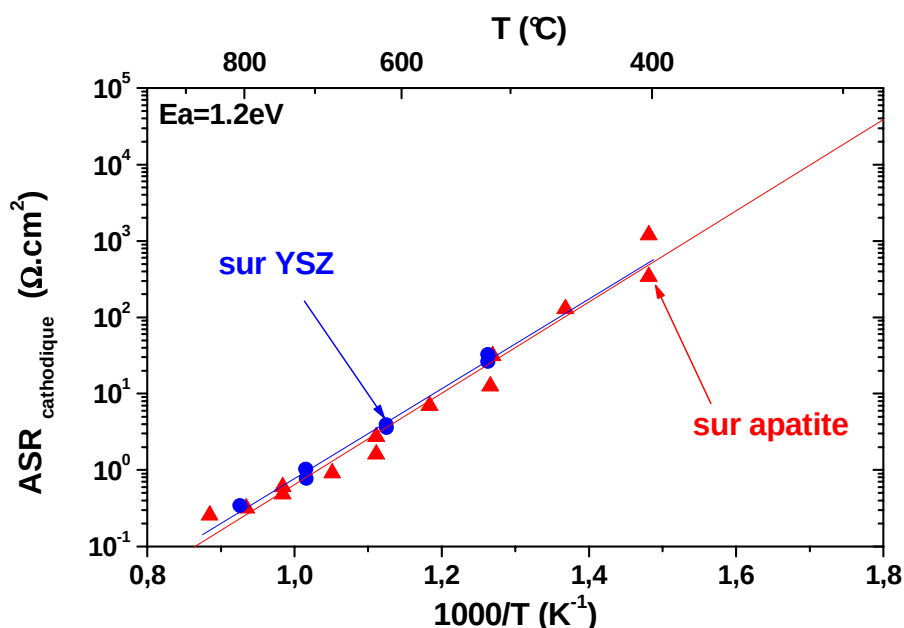


Fig. V.41 Diagramme d'Arrhenius des ASR cathodiques des échantillons

$\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$

Dans un premier temps, nous avons vérifié que l'évolution thermique de la conductivité de l'apatite était bien conforme aux résultats rapportés antérieurement [23]. La Figure V.41 montre que la courbe $\text{ASR} = f(1000/T)$ mesurée pour la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ étudiée au laboratoire est identique quelle que soit la nature chimique de l'électrolyte. Ceci signifie que le matériau $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ pourra être utilisé avantageusement dans un cœur de pile contenant l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$, d'autant plus que nous avons aussi vérifié la compatibilité chimique des deux matériaux.

V.5. Nouvelles phases de type nickellate

Les compositions de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ synthétisées lors de la thèse de E. Boehm contenaient un seul cation lanthanide ($\text{Ln} = \text{La}$ ou Nd ou Pr). Aucune phase de type $\text{Ln}_{(2-y)}\text{Ln}'_y\text{NiO}_{4+\delta}$ (où Ln et Ln' sont deux lanthanides de nature chimique différente) n'avait été étudiée.

Dans un premier temps, les compositions $(\text{Nd}_{(2-y)}\text{La}_y)_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $y = 0.5, 1, 1.5$ et $x = 0,05$ ont été synthétisées par voie gel polyacrylamide. La sous-stœchiométrie sur le site

de la terre rare (symbolisée par le symbole La) a été conservée afin de limiter au maximum la réactivité avec la zircone [1].

Les performances électrochimiques du matériau $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avaient été mesurées lors de la thèse de Boehm *et al.*, elles étaient meilleures que celles des phases à base de lanthane ou de néodyme. Cependant, il a été démontré que la phase $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et l'électrolyte YSZ réagissent après vieillissement en température. Une composition contenant du praséodyme a donc été préparée : $(\text{Nd}_{(2-y)}\text{Pr}_y)_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $y=1$ et $x=0,05$, en limitant la quantité de praséodyme substitué par crainte d'accroître la réactivité chimique de cette phase avec l'électrolyte.

La caractérisation électrochimique de l'ensemble de ces matériaux a été réalisée par spectroscopie d'impédance en configuration deux électrodes symétriques, sous air, autour de $i=0$. Les poudres ont été déposées au préalable sur des pastilles d'électrolyte YSZ selon le cycle thermique optimisé (*i.e.* 1200°C pendant 20 min, *cf.* §.V.2.3). Les poudres préparées n'ont pas été attritées : il est en effet nécessaire de synthétiser une importante quantité de poudre pour cela. Les caractéristiques $\text{ASR}=f(1000/T)$ mesurées ont donc été comparées à celle de la phase $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ non attritée.

V.5.1 Substitution par le lanthane : $(\text{Nd}_{2-y}\text{La}_y)_{0,975}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($y = 0.5, 1$ et 1.5)

Ces matériaux ont été préparés à 1050°C (recuit de 12h). Aucune trace des oxydes de départ ou d'une phase perovskite n'a été décelée dans les diffractogrammes.

Les caractérisations électrochimiques sont reportées à la Figure V.42. On constate un écart non négligeable entre les ASR mesurées : une différence d'environ un ordre de grandeur est observée, par exemple, entre les compositions $(\text{Nd}_{0,5}\text{La}_{1,5})_{0,975}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Il semblerait que les résistances surfaciques augmentent avec le taux de lanthane substitué.

La Figure V.43, qui représente l'évolution des ASR à 730°C en fonction du pourcentage atomique de lanthane, permet de vérifier cette conclusion.

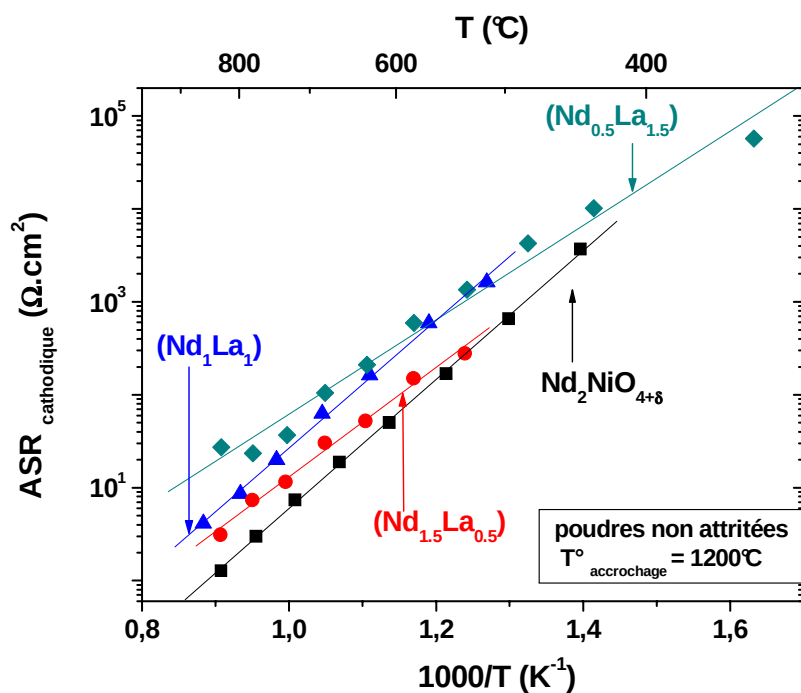


Fig. V.42 Caractérisation électrochimique des phases $(\text{Nd}_{2-y}\text{La}_y)_{0.975}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($y = 0.5, 1, 1.5$)

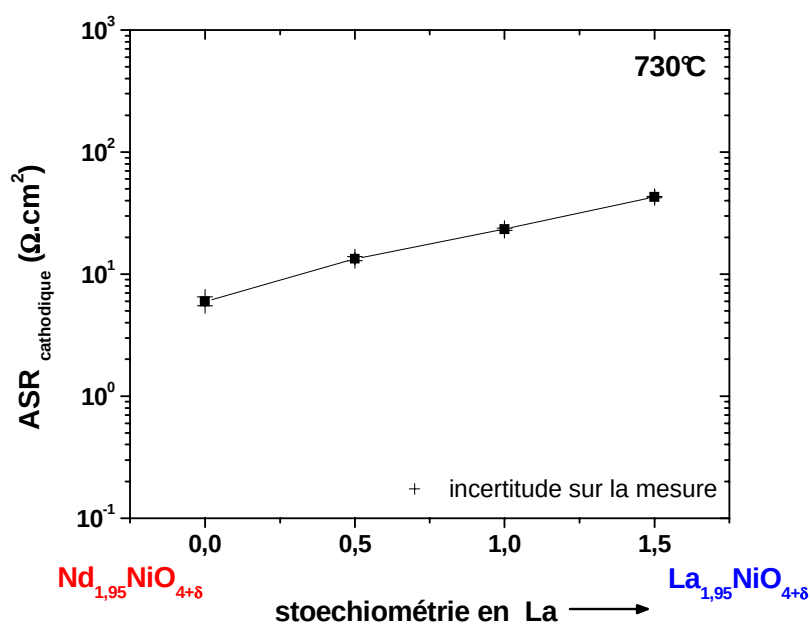


Fig. V.43 Évolution des ASR à 730°C en fonction du taux de substitution du néodyme par le lanthane dans les phases de type $(\text{Nd}_{2-y}\text{La}_y)_{0.975}\text{NiO}_{4+\delta}$

Il apparaît sur cette figure que la composition chimique sous-stœchiométrique $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ possède les meilleures performances électrochimiques.

Comme les coefficients de diffusion de l'oxygène D^* sont quasiment identiques pour les phases $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ à 700°C [1] et le coefficient d'échange de surface k supérieur pour la phase au lanthane, nous n'avons à ce jour pas d'explication permettant d'interpréter ces résultats.

En conclusion, la composition à base de néodyme semblant induire des résistances surfaciques plus faibles que les autres compositions préparées, on peut imaginer que les propriétés d'interface soient favorisées dans le cas du néodyme.

V.5.2 Substitution par le praséodyme : $(\text{Nd}_1\text{Pr}_1)_{0,975}\text{NiO}_{4+\delta}$

La phase contenant du praséodyme a également été préparée par voie gel polyacrylamide. Un recuit de 12h à 1050°C conduit à l'obtention de la phase pure. Le diffractogramme de cette phase est très semblable à celui de la phase au néodyme non substituée.

L'évolution thermique des résistances surfaciques cathodiques de la phase préparée est représentée à la Figure V.44. Comme précédemment (Fig. V.42), la caractéristique $\text{ASR} = f(1000/T)$ du composé $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ étudié dans les mêmes conditions a été reportée sur le graphe. Les ASR cathodiques mesurées ont des valeurs très proches de celles de la phase non substituée par le praséodyme. La phase $(\text{Nd}_1\text{Pr}_1)_{0,975}\text{NiO}_{4+\delta}$ possède cependant une énergie d'activation légèrement plus faible.

Il semblerait donc que la substitution d'une partie du néodyme par le praséodyme ne favorise pas autant qu'attendu les performances électrochimiques de la couche cathodique. D'autres compositions de la solution solide $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ - $\text{Pr}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ devront être préparées, notamment des phases contenant un taux de praséodyme plus faible.

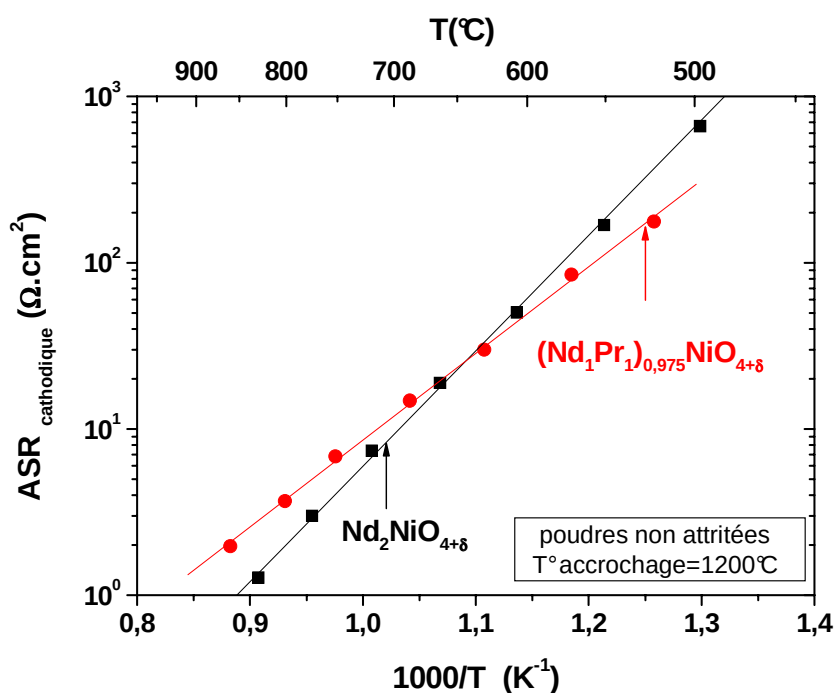


Fig. V.44 Caractérisation électrochimique de la phase $(\text{Nd}_1\text{Pr}_1)_{0.975}\text{NiO}_{4+\delta}$

Conclusion générale

Le matériau de cathode $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ a été caractérisé en configuration symétrique matériau de cathode / électrolyte / matériau de cathode par spectroscopie d'impédance ainsi que par voltamétrie. Les résultats issus de l'affinement des spectres d'impédance et les densités de courant mesurées représentent la première étude approfondie réalisée sur une phase de type $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ en vue d'une utilisation pour cathode de pile à combustible.

L'analyse des spectres d'impédance mesurés pour diverses températures, dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ou encore sous différentes polarisations, a permis de proposer une identification des divers processus intervenant lors de la réduction de l'oxygène. Outre la contribution électrolytique, deux demi-cercles ont pu être séparés. Les comparaisons avec les résultats issus de la littérature nous ont conduit aux conclusions suivantes : la première contribution caractérisée par une capacité de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-7} F.cm⁻² a été attribuée aux phénomènes d'interface cathode/électrolyte. Le second demi-cercle ayant une capacité caractéristique de 10^{-2} - 10^{-1} F.cm⁻² rassemble les réactions d'électrodes

(phénomènes de sorption des espèces oxygène, dissociation-réduction de la molécule O_2 , diffusion au sein du matériau de cathode...).

La résistance la plus élevée est celle de la contribution des phénomènes d'interface quelles que soient la température, la polarisation et la pression partielle d'oxygène (à condition que celle-ci soit supérieure à 10^{-3} atm). Elle représente l'étape limitante du processus de réduction de l'oxygène pour le matériau de cathode $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$. Un travail d'optimisation devra donc être prochainement réalisé afin de diminuer cette résistance interfaciale : dépôt d'une couche supplémentaire à l'interface (de plus faible granulométrie par exemple) ou encore préparation d'encres plus sophistiquées qui permettraient une meilleure adhésion de la couche cathodique lors du recuit.

En terme de performances, les caractéristiques obtenues sont les suivantes : une résistance spécifique de $0,4 \Omega \cdot cm^2$ à $700^\circ C$ et une densité de courant est de $-52 mA/cm^2$ pour une surtension cathodique de $-100 mV/air$ à la même température. Ces résultats ont été mesurés pour le composé préparé par voie gel polyacrylamide, poudre qui donne à ce jour les meilleures caractéristiques. Les caractérisations similaires mises en oeuvre sur une poudre commerciale de manganite de lanthane LSM conduisent à des valeurs plus faibles.

La cinétique de réduction de l'oxygène serait privilégiée dans les matériaux de type nickelate $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$ qui sont des conducteurs mixtes (délocalisation de la zone de la de réduction de l'oxygène à toute la surface du matériau de cathode).

Cette différence de comportement semble être basée sur les caractéristiques de transport ionique et les propriétés électrocatalytiques de ces matériaux : l'ASR cathodique et les coefficients D^* et k sont en effet meilleurs pour les oxydes $A_2MO_{4+\delta}$, alors que la conductivité électronique est généralement moins élevée.

Les résultats qui ont été par la suite exposés tendent à démontrer la possible utilisation de la poudre de nickelate dans des conditions différentes de celles classiquement utilisées au laboratoire : *i*) la caractérisation de dépôts réalisés sur un électrolyte de structure apatite semble montrer la nouvelle compatibilité chimique du nickelate avec ce type d'électrolyte, *ii*) les diverses techniques de dépôt ont conduit dès les premiers essais à des couches couvrantes ayant une bonne tenue mécanique et dont les valeurs des résistances surfaciques sont proches, *iii*) les travaux ont permis de montrer par ailleurs qu'il était possible de préparer la poudre par différentes méthodes de synthèse : bien que les résistances

surfiques soient les plus faibles pour la voie gel polyacrylamide, les résultats obtenus pour toutes les poudres sont du même ordre de grandeur et donc intéressants.

Enfin, il semblerait que la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ non substituée sur le site de la terre rare possède les meilleures propriétés électrochimiques. Les substitutions à ce jour réalisées n'améliorent pas les caractéristiques électrochimiques. Des mesures sous polarisation devront être effectuées pour confirmer ces résultats.

Cette composition a été utilisée pour réaliser les premiers tests en configuration de piles complètes : ces expériences ont été effectuées au LEPMI de Grenoble ainsi qu'à l'EPFL de Lausanne. Le chapitre suivant présente les résultats obtenus.

Chapitre VI

Tests de piles complètes

Les travaux présentés dans ce dernier chapitre sont particulièrement innovants puisqu'il s'agit des premiers tests réalisés avec un matériau de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ comme cathode en configuration de pile complète. Il s'agissait là de l'un des objectifs majeurs de ce travail de thèse, aussi trois collaborations ont été initiées avec les groupes suivants :

- E. Siebert *et al.* du LEPMI de Grenoble - *Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces*- avec la participation du CIRIMAT de Toulouse, - *Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux*;

- J. Van Herle *et al.* de l'EPFL -*École Polytechnique de Lausanne*- , avec la participation de la société HTCeramix® (ces travaux ont été réalisés lors d'un stage que j'ai pu effectuer au sein de leur laboratoire);

- T. Napporn *et al.* de l'École Polytechnique de Montréal.

Ces groupes de recherches sont connus pour leur expérience dans le domaine des tests de pile SOFC. Néanmoins, le nombre réduit de tels équipements dans les laboratoires français et européens rend la disponibilité des appareillages faible. De plus, il faut souligner la lourdeur de la mise en œuvre de telles expériences (préparation et mise en forme des échantillons, gestion des gaz, durée des mesures,...). Ces paramètres ont limité le nombre de tests que nous avons pu réaliser. Les résultats obtenus représentent donc des essais partiels qui seront prochainement complétés par des études plus approfondies, en particulier à l'EPFL de Lausanne (séjour post-doctoral).

L'intérêt principal de la multiplicité des tests est d'avoir pu réaliser les mesures dans des conditions de gestion des gaz différentes selon les bancs utilisés. En effet, dans le premier cas, les atmosphères sont isolées le plus parfaitement possible à l'aide de joints métalliques; dans le second montage, les compartiments cathodique et anodique ne sont pas étanches mais simplement séparés par une laine d'alumine et enfin, la troisième cellule de test est une

chambre à atmosphère unique. Les conditions de mesures spécifiques et les divers résultats obtenus sont décrits dans les trois paragraphes suivants.

VI.1. Test dans le montage trois atmosphères du LEPMI

Pour ce test, deux couches de cathode ont été déposées sur une demi-pile InDec à anode support d'un diamètre de 36 mm (cermet Ni-YSZ de 400-600 μm + YSZ dense de 5 μm) : la première est une couche mince interfaciale déposée par dip-coating au CIRIMAT, la seconde est une couche déposée par peinture au laboratoire. Les recuits réalisés sont les suivants :

- couche déposée par dip-coating : calcination à 1000°C 2h (épaisseur $\approx$ 300 nm)
- couche déposée par peinture : calcination à 1200°C 20min (épaisseur $\approx$ 30 μm)

La surface cathodique considérée est égale à 3,8 cm². Une photo de l'échantillon est reportée ci-dessous (Fig. VI.1).

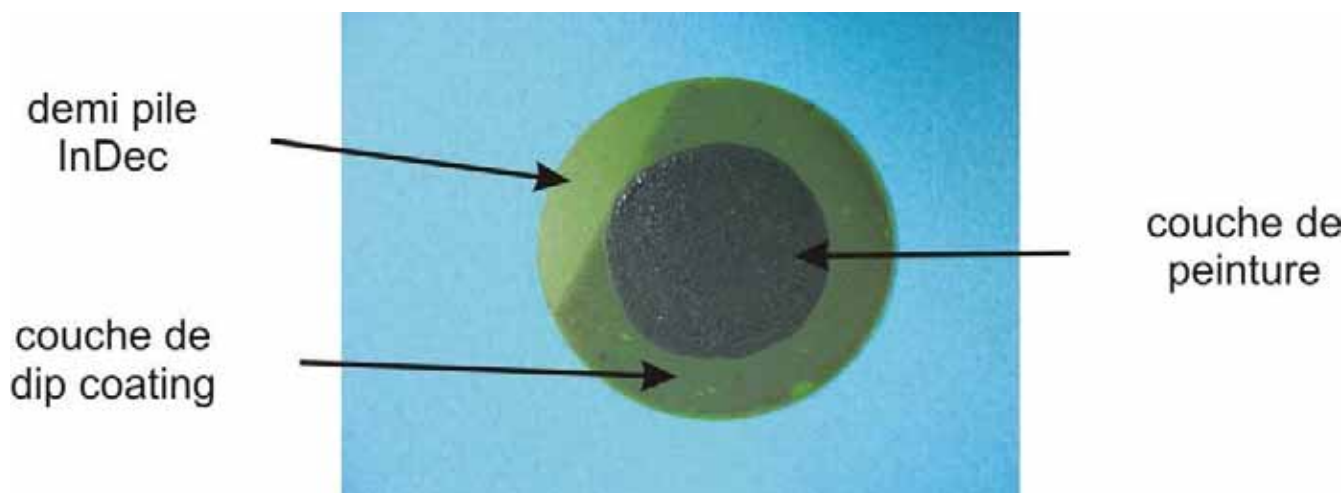


Fig. VI.1 Photographie de la cellule Indec-Nd_{1.95}NiO_{4+ δ} (diamètre : 36 mm) : la zone grisâtre a été déposée par dip-coating, la surface noire par peinture

Le banc de test trois atmosphères du LEPMI est schématisé à la Figure VI.2. Il est constitué d'un compartiment cathodique alimenté par un flux d'air, d'un compartiment anodique alimenté par un mélange H₂ – Ar et d'une chambre de garde sous balayage d'argon.

Les conditions opératoires sont les suivantes [153] :

- les collecteurs de courant sont des grilles d'or soudées à des fils de platine (le contact électrique entre les électrodes et les grilles d'or est assuré par serrage mécanique; par ailleurs, un système de double fil permet d'évaluer la résistance des fils de Pt et de la grille;
- l'étanchéité entre les compartiments anodique (partie supérieure) et cathodique (partie inférieure) est assurée par collage à l'aide d'un verre;
- l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique et la chambre de garde (concentrique) est assurée par deux joints d'or au niveau du porte-échantillon en céramique (alumine);
- l'étanchéité entre les différents compartiments est réalisée en chauffant la cellule jusqu'à 900°C. L'étanchéité est obtenue par serrage.

La température de la cellule est ensuite fixée à 800°C. Dans un premier temps, une circulation d'argon est mise en route dans le compartiment de garde. Ensuite, la réduction du cermet est effectuée selon le protocole proposé par InDec qui consiste à faire circuler dans le compartiment anodique un mélange Ar + H₂ de plus en plus concentré en hydrogène.

Les paramètres expérimentaux sont les suivantes :

- compartiment cathodique sous air, débit : 70 ml/min
- compartiment anodique sous H₂ (sec) pur, débit : 30 ml/min
- température de la cellule successivement égale à 800, 750, 700, 650°C.

La courbe de polarisation est obtenue en faisant débiter la cellule sur des résistances variables. L'impédance de la cellule lorsqu'elle débite sur la charge est mesurée à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250 et d'un potentiostat Solartron 1287.

Dans un premier temps, la tension à l'abandon de la cellule (OCV) a été mesurée aux alentours de 1,1 V. Elle est en bon accord avec la valeur théorique attendue qui est fonction des conditions opératoires choisies (pressions partielles des gaz et température).

Afin d'évaluer les performances de la cellule élémentaire, la courbe de polarisation a été corrigée de la contribution résistive liée aux fils de connexion du montage ($R_{\text{fils}} \approx 1,3 \Omega$). Les courbes corrigées de polarisation et de puissance sont reportées à la Figure VI.3 pour trois températures : 675, 700 et 750°C.

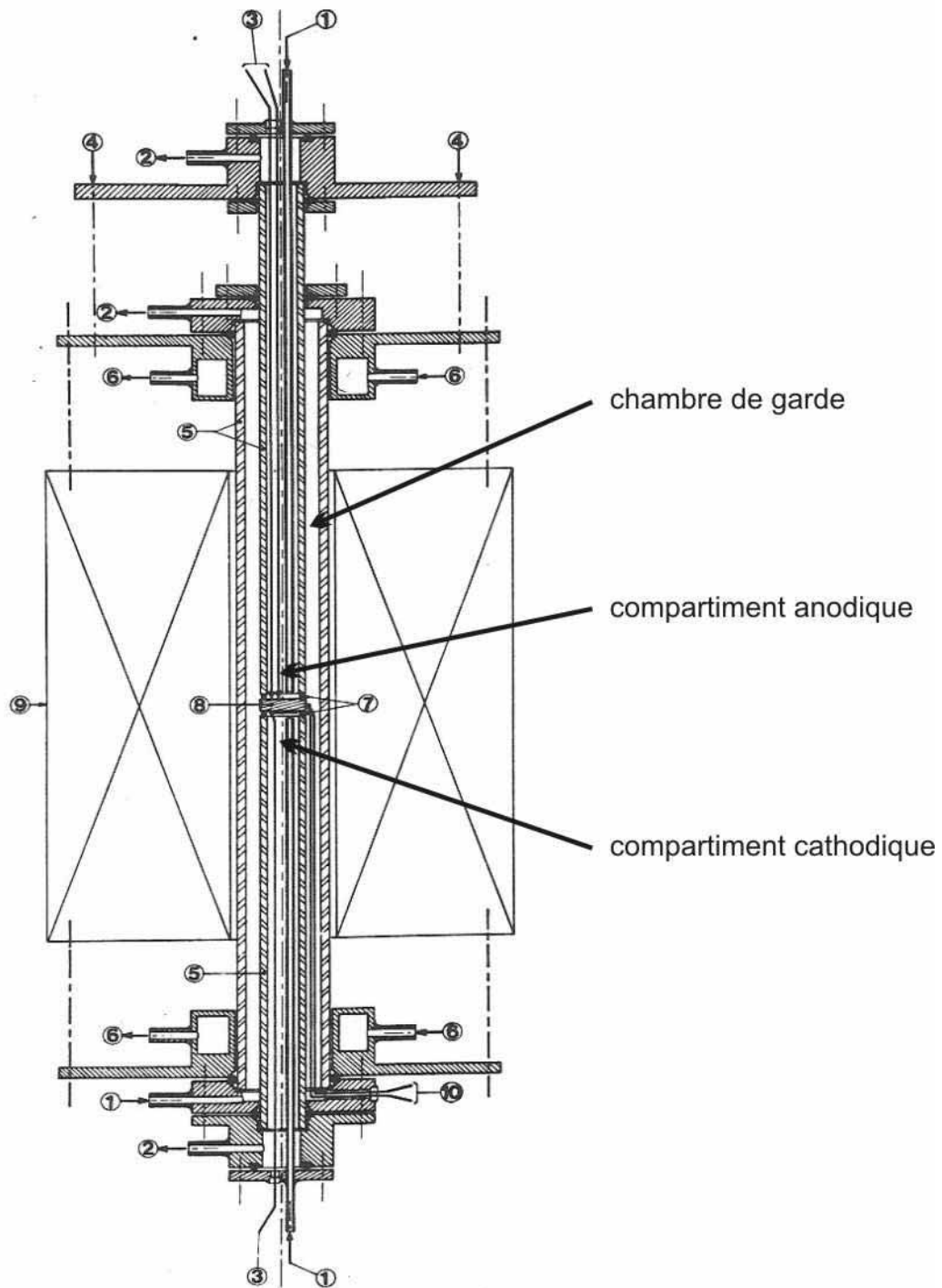


Fig. VI.2 Schéma de principe du montage à trois atmosphères du LEPMI

- (1) entrées des gaz (2) sorties de gaz (3) amenées de courant (4) système de pression
des joints (5) tubes en alumine (6) circuit d'eau (7) joints (8) échantillon
(9) four (10) thermocouple

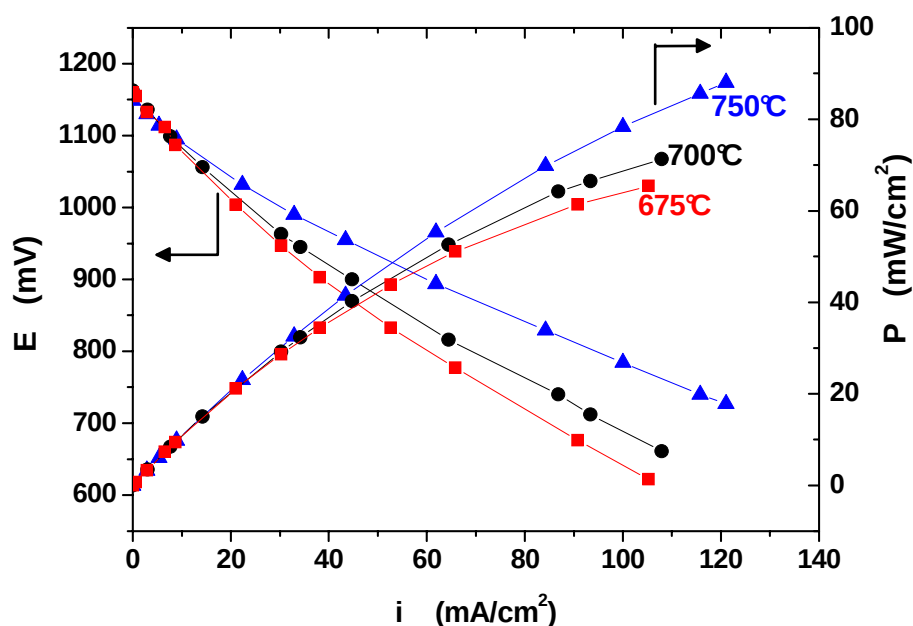


Fig. VI.3 Courbes de polarisation et de puissance de la mono-cellule cermet YSZ-Ni / YSZ / $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ mesurées à 675, 700 et 750°C (corrigées de la résistance liée aux fils de connexion)

Si l'on s'intéresse à un point classique de fonctionnement, soit par exemple, une température de 700°C et un potentiel de **700 mV**, la densité de courant mesurée est de **100 mA/cm²**.

Toutefois, après avoir mesuré l'impédance de la cellule, on constate que la "résistance de contact" du montage est proche de 0.5Ω (cf. Fig. VI.4). En circuit ouvert, le diagramme d'impédance est constitué d'une partie selfique, d'une résistance série (R_s) et de deux boucles capacitives (a et b). La résistance série HF a été corrigée de la résistance des fils de connexion. On constate que cette résistance série contribue majoritairement à l'impédance de la cellule élémentaire. Cependant, elle n'est pas à ce jour clairement identifiée. Elle pourrait être attribuée aux contacts insuffisants entre la cellule et les grilles de mesure. En effet, la pression mécanique appliquée lors de nos mesures est plus faible que celle conseillée par InDEC dans le protocole de mesure des cellules à anode support. L'une des solutions envisagées pour réduire cette résistance propre au montage est d'augmenter la pression mécanique au niveau du montage.

En ce qui concerne les deux boucles capacitives, elles sont attribuées aux phénomènes d'électrodes à l'anode et à la cathode car les résistances R_a et R_b diminuent avec la polarisation. Ce résultat indique que ces deux contributions représentent bien les résistances

de polarisation de l'anode et la cathode. De plus, les effets capacitifs associés aux deux boucles a et b sont élevés : $C_a = 10^{-3}$ F et $C_b = 0.01$ F. À ce stade, nous ne sommes pas en mesure d'attribuer anode et cathode.

Par ailleurs, une étude de vieillissement a ensuite été réalisée pendant 25 jours à une température de fonctionnement de 700°C. La courbe de polarisation (sous H_2 pur) a été mesurée chaque jour. Pendant la journée, la cellule débite dans une charge de 0.1Ω alors que durant la nuit, le compartiment anodique est placé sous 5% H_2 / Ar et la pile ne débite plus.

La Figure VI.5 montre l'évolution des courbes de polarisation au cours du temps.

Après 25 jours, la densité de courant mesurée est restée particulièrement stable. Ce résultat est très encourageant et montre en particulier la stabilité chimique du système YSZ / $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$ au cours du temps. Une photographie de la cellule a été réalisée après cette étude (Fig. VI.6).

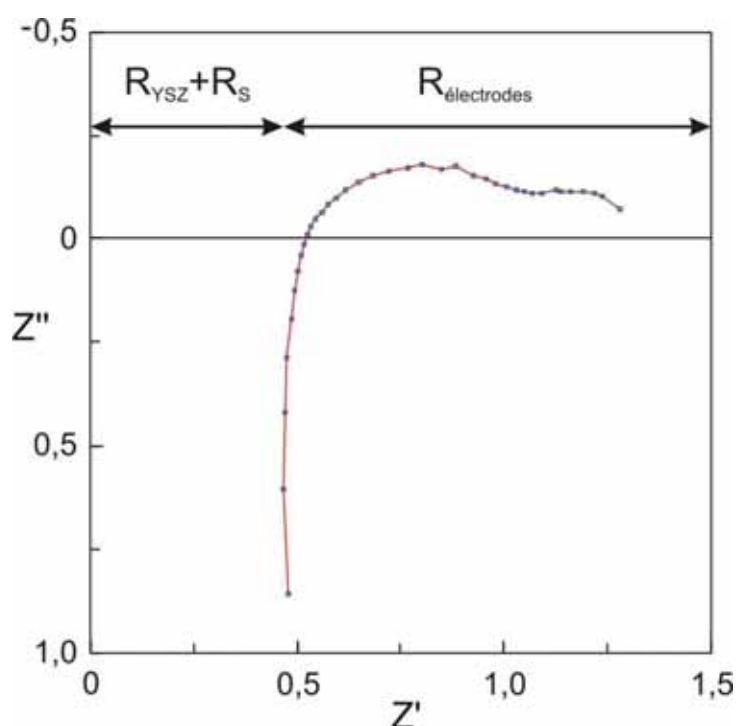


Fig. VI.4 Spectre d'impédance de la cellule mesuré à 650°C

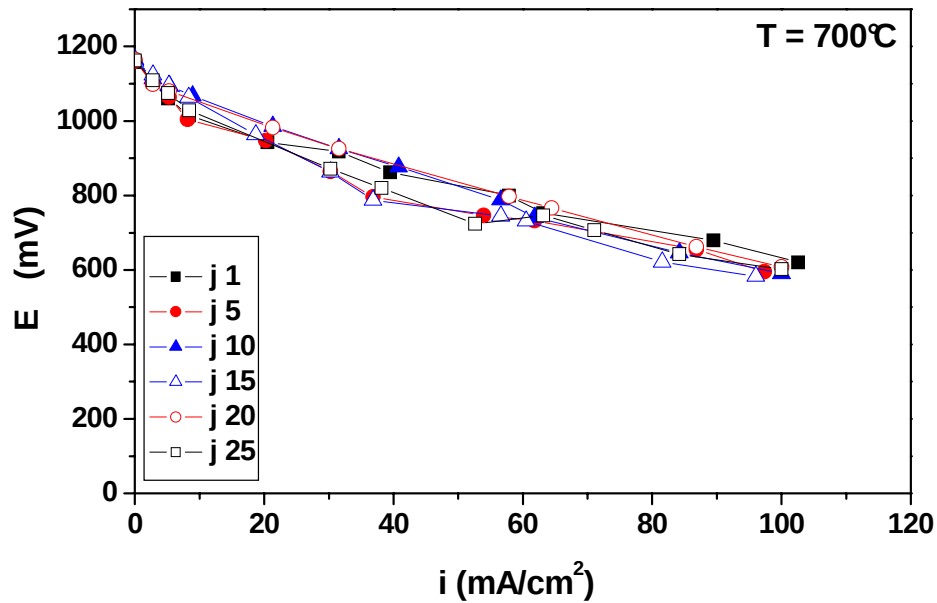
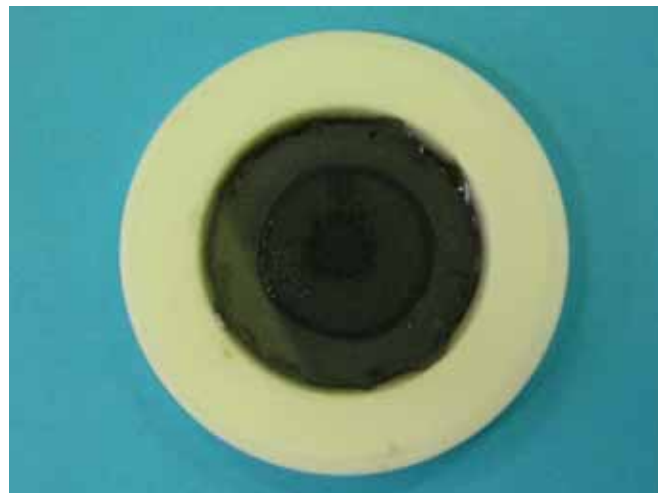


Fig. VI.5 Étude du vieillissement de la cellule élémentaire

Fig. VI.6 Cellule Indec- $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ après mesure

VI.2. Test de pile en collaboration avec l'EPFL : utilisation de la technologie SOFCONNEX[®]

Des cellules anode / électrolyte / cathode avec $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ comme matériau de cathode ont été testées à l'EPFL. Deux types de mesures ont été réalisées : sur mono-cellules, ayant une surface cathodique de 1 cm^2 , puis en configuration de stack (surface cathodique totale de 250 cm^2) à l'aide de la technologie *SOFCONNEX*TM mise au point et brevetée par la société HTceramix [154] et l'EPFL.

VI.2.1 Mesures réalisées sur mono-cellules : préparation des cellules et description du banc de test

Un lot de poudre de composition $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ synthétisé par voie gel polyacrylamide et attrité a été utilisé pour ces travaux (cf.§.IV.1.4).

Les cellules élémentaires utilisées pour les tests ont une dimension de $4 \times 4 \text{ cm}^2$. Il s'agit de cellules à anode-support : cermet Ni-YSZ / YSZ (épaisseur de l'ordre de $220 \mu\text{m}$). Le matériau de cathode est déposé sur une surface de 1 cm^2 (Fig. VI.7) par sérigraphie (la composition complète de l'encre ne nous a pas été communiquée). L'épaisseur de cette dernière couche est de l'ordre de $30 \mu\text{m}$.

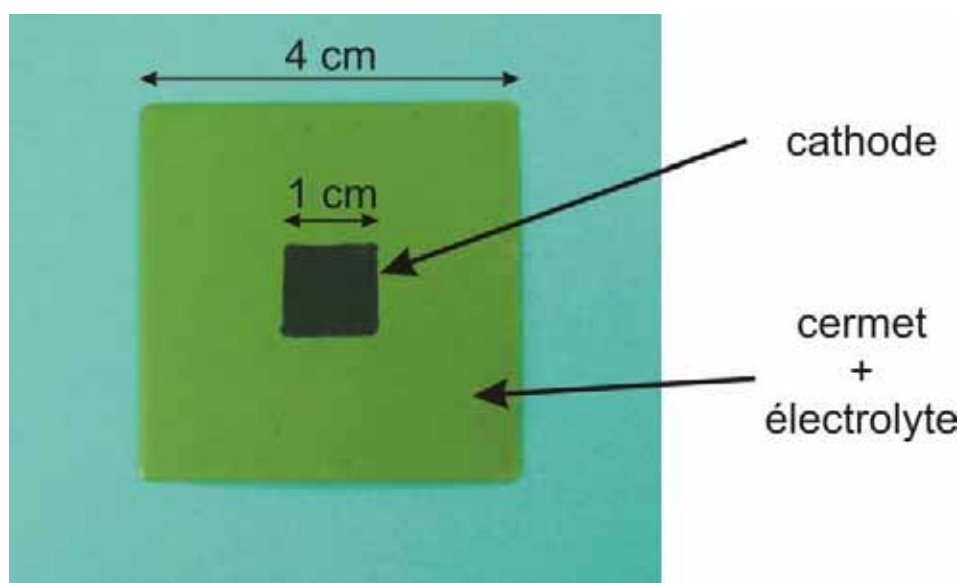


Fig. VI.7 Mono-cellule étudiée à l'EPFL

Les mono-cellules sont placées entre deux feutres d'alumine poreuse qui jouent le rôle d'isolant électrique et de diffuseurs de gaz. L'ensemble est pressé entre deux plaques d'Inconel; les deux compartiments (anodique et cathodique) ne sont pas scellés permettant ainsi à l'excès de combustible de brûler à la périphérie de la cellule (cf. Fig. VI.8). Les débits de gaz (air comprimé à la cathode et mélange hydrogène-argon à l'anode) sont contrôlés par des débitmètres. La ligne d'hydrogène est maintenue à une température suffisante de manière à éviter toute condensation d'eau. Les débits utilisés sont les suivants : air : 250 mL/min , H_2 : 120 mL/min , Ar : 100 mL/min . L'intégralité du système est placée dans un four et protégée par une cage de Faraday. Le courant est collecté grâce à des grilles de platine mises en contact avec les électrodes à l'aide d'une "pâte de collection" (dont la composition chimique ne nous a pas été divulguée).

La cellule est initialement placée sous balayage d'air. La température est alors élevée jusqu'à 700 ou 800°C selon le test. Après stabilisation de la température, l'argon est introduit puis l'hydrogène (quinze minutes après).

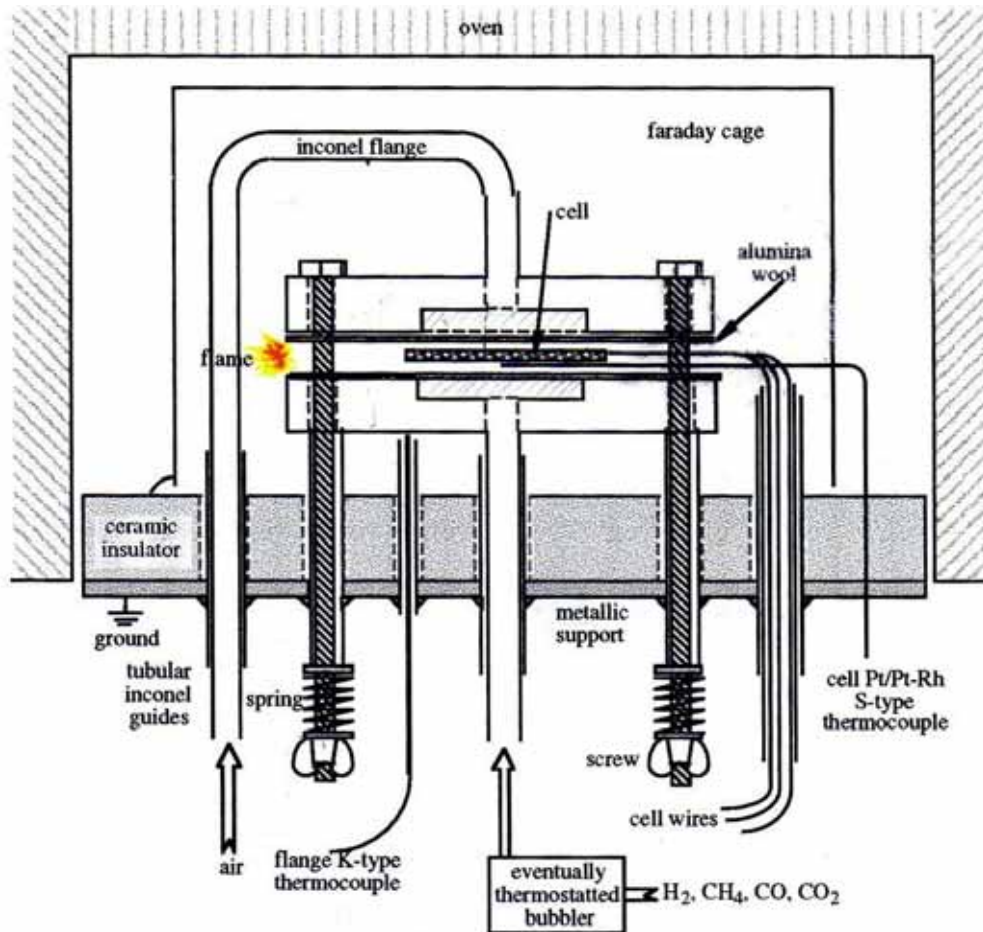


Fig. VI.8 Schéma de principe du banc de test de l'EPFL [155]

Deux séries de mesures ont été réalisées : la première en décembre 2004, la seconde en Avril 2005.

VI.2.2 Résultats obtenus sur mono-cellules

Durant les premiers travaux, deux températures d'accrochage de la couche cathodique ont été testées : 1000 et 1200°C.

Afin de mesurer les performances d'une mono-cellule, une polarisation continue est appliquée (dans notre cas un courant de 0.5 ou 1 A/cm²) et la réponse -en potentiel- est automatiquement relevée au cours du temps. Un exemple de mesure est reporté à la Figure

VI.9 (cathode recuite à 1000°C). Les courbes de polarisation et de puissance sont mesurées toutes les 24 heures.

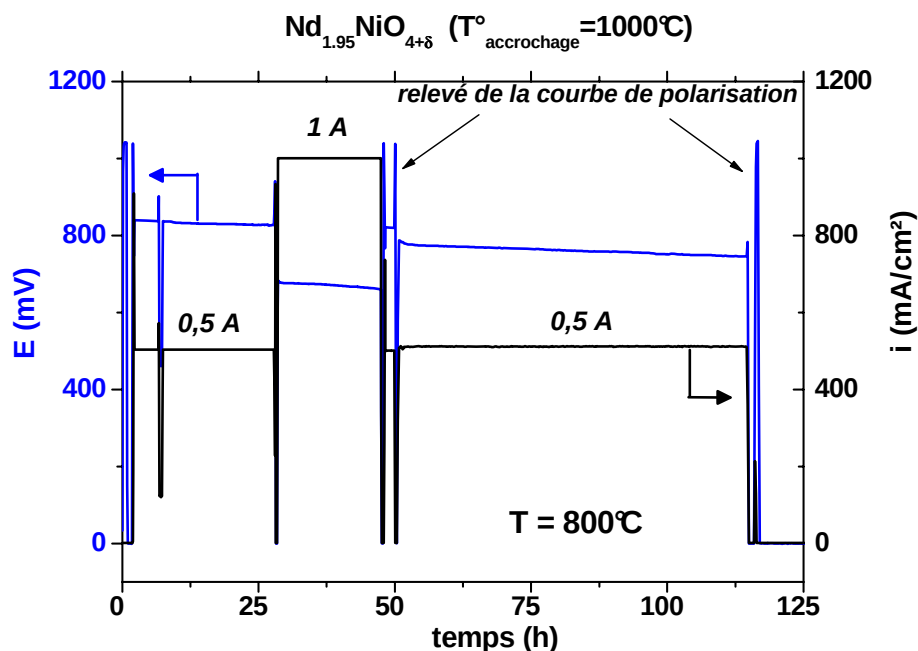


Fig. VI.9 Exemple de polarisation d'une cellule à 800°C au cours du temps

Lors de cette première série de mesures, le dépôt cathodique réalisé à 1000°C adhérait difficilement à la surface de l'électrolyte et les performances mesurées étaient faibles. Frittée à 1200°C, la cathode a montré une meilleure adhérence, mais sa surface examinée est apparue craquelée : les fissures décelées dans la couche de cathode recouvraient plus de 30% de la surface et étaient particulièrement larges ($>50\text{ }\mu\text{m}$) (observation réalisée au microscope électronique à balayage). Toutefois, au démarrage, la performance de la pile était très appréciable avec une puissance mesurée supérieure à **1.0 W/cm² à 800°C soit 1500 mA/cm² sous 0.7 V**. Les performances se sont rapidement dégradées par la suite (deux jours). Les résultats correspondant à cette mesure sont représentés dans le graphe ci-dessous (Fig. VI.10). Il faut ici préciser que nous n'avons pas cherché à atteindre le régime de courant limite afin de limiter la dégradation des cellules.

L'analyse des données semble montrer que la pâte de collection utilisée a "coulé" dans les fissures. La dégradation rapide pourrait être, selon nous, due en grande partie à l'interaction couche de collection / électrolyte, ainsi qu'à la puissance élevée (1,5 A à 0,7 V) qui provoque certainement des échauffements locaux.

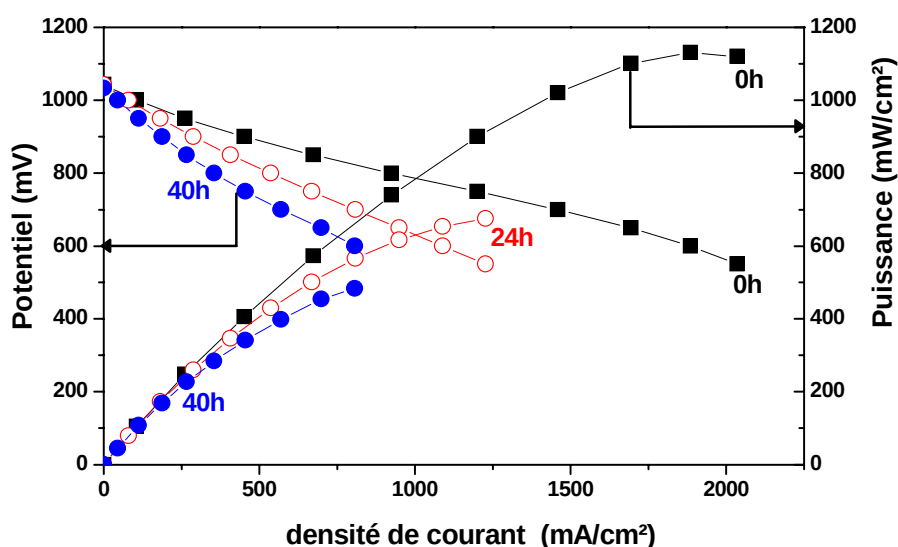


Fig. VI.10 Courbes de puissance mesurées à 800°C sur une mono-cellule dont la couche cathodique a été recuite à 1200°C

Durant la seconde série de mesures (Avril 2005), la composition de l'encre a été améliorée afin de limiter au maximum l'apparition de fissures dans la couche cathodique. Trois températures de recuit ont été mises en œuvre : 1000, 1050 et 1100°C. La durée de chacun des tests a été de **100 h**.

Comme pour les tests précédents, une polarisation est maintenue au cours du temps à 800°C. Nous avons pu constater une grande différence de comportement pour chacune des cellules (*cf.* Fig. VI.11) :

- Les performances de la cellule dont la couche cathodique a été recuite à 1000°C n'ont cessé de diminuer au cours du temps; la puissance maximale ($\approx 1.0 \text{ W/cm}^2$) a été mesurée au temps initial;
- Dans le cas de la cathode recuite à 1050°C, les performances évoluent initialement pour atteindre un maximum après 24h de polarisation ($\approx 0.9 \text{ W/cm}^2$);
- Enfin, les performances de la dernière cellule (recuit de la cathode à 1100°C) ont constamment augmenté au cours des 100 h ($>1.0 \text{ W/cm}^2$).

La Figure VI.11 rassemble les meilleures performances mesurées pour chacune des cellules : à 0 h dans le cas de la cathode déposée à 1000°C, après 24 h pour le dépôt réalisé à 1050°C et après 96 h pour la dernière cellule.

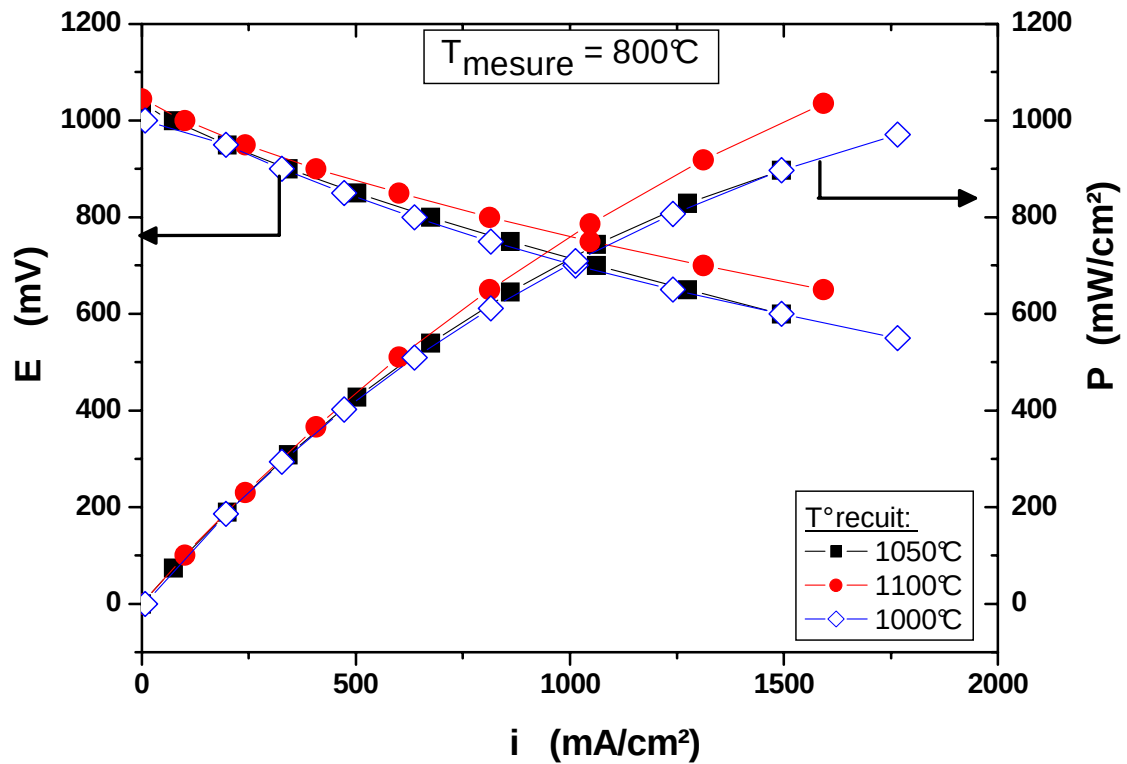


Fig. VI.11 Courbes de polarisation et de puissance mesurées à 800°C pour différentes températures de recuit de la couche cathodique

Il paraît important de souligner la stabilité de la puissance délivrée après 100 h de fonctionnement pour la mono-cellule possédant la couche cathodique recuite à 1100°C , celle-ci étant supérieure à $1 \text{ W}/\text{cm}^2$ après 96 h de test. Il semblerait donc que cette température soit optimale. Toutefois, des températures supérieures seront prochainement étudiées.

Afin d'obtenir des éléments permettant d'analyser ces résultats, les échantillons dont les couches cathodiques ont été recuites à 1000 et 1100°C ont été observées par Microscopie à Balayage Électronique après test (cf. Fig. VI.12).

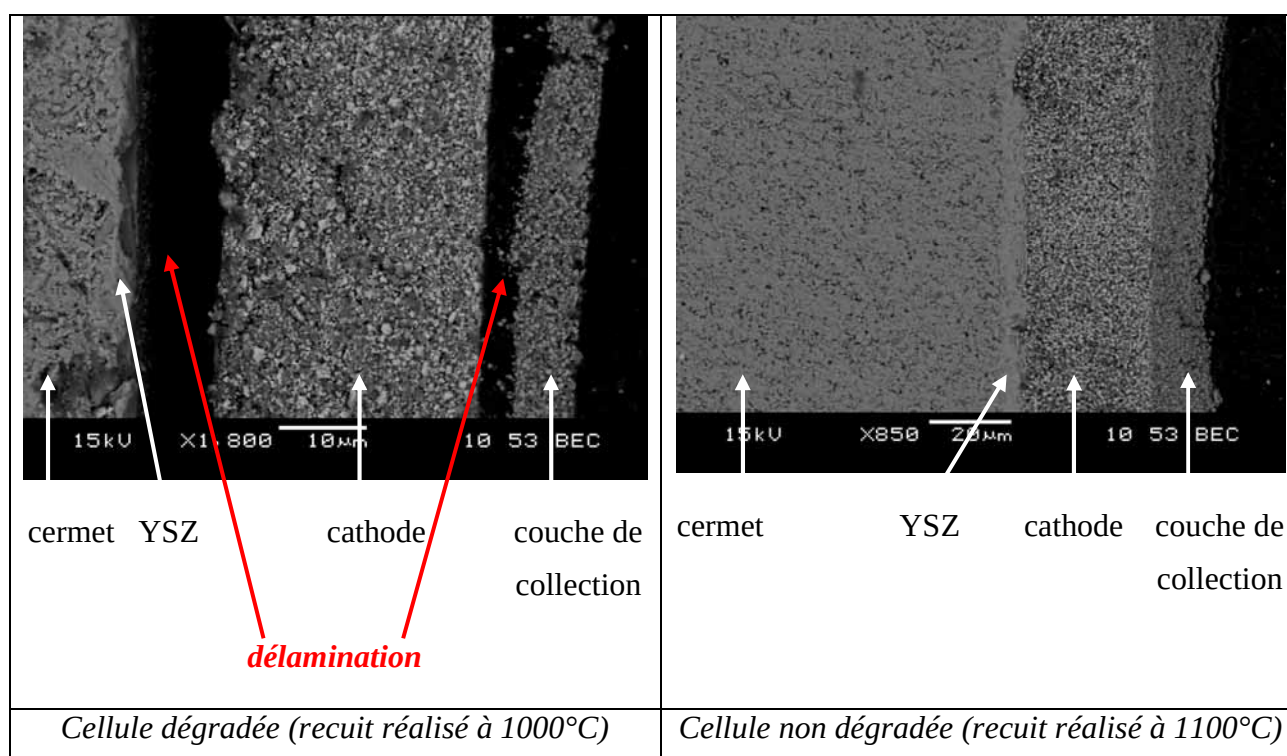


Fig. VI.12 Clichés de Microscopie Électronique à Balayage réalisés sur les mono-cellules recuites à 1000 et 1100°C après mesure (les photos sont orientées de manière à voir l'anode – l'électrolyte – la cathode – la couche de collection de gauche à droite)

On constate une délamination très importante aux interfaces électrolyte / cathode et cathode / couche de collection dans le cas de l'échantillon recuit à 1000°C et pour lequel les performances se sont rapidement dégradées. À l'inverse, la mono-cellule préparée à 1100°C ne présente pas de dégradation mécanique.

VI.2.3 Description du banc de la technologie SOFCONNEXTM

L'EPFL et la société HTceramix [154] ont mis au point et breveté une technologie particulière de collectage du courant et de distribution des gaz nommée SOFCONNEXTM.

Dans ce montage, les gaz sont amenés aux électrodes grâce à deux couches Sofconnex (nom référencé du produit). La nature chimique exacte de ces couches ne peut être divulguée. Les interconnecteurs utilisés sont des plaques en acier (Fe, Cr).

Les avantages de cette technologie sont les suivants :

- les défauts ou irrégularités des cellules sont absorbés par la déformation de l'interface en Sofconnex
- la porosité de l'interface en Sofconnex permet l'intégration de catalyseurs
- la densité de courant rapportée au nombre de canaux de distribution de gaz reste inégalée par les autres technologies [156]
- l'interface en Sofconnex protège les électrodes des vapeurs de chrome.

Cependant, pour des raisons de confidentialité, tous les détails de la cellule de test (nature chimique des matériaux d'électrolyte, d'anode et des couches de collection SOFCONNEX) ne peuvent être fournis.

La Figure VI.13 représente la coupe d'un élément de répétition de cette pile.

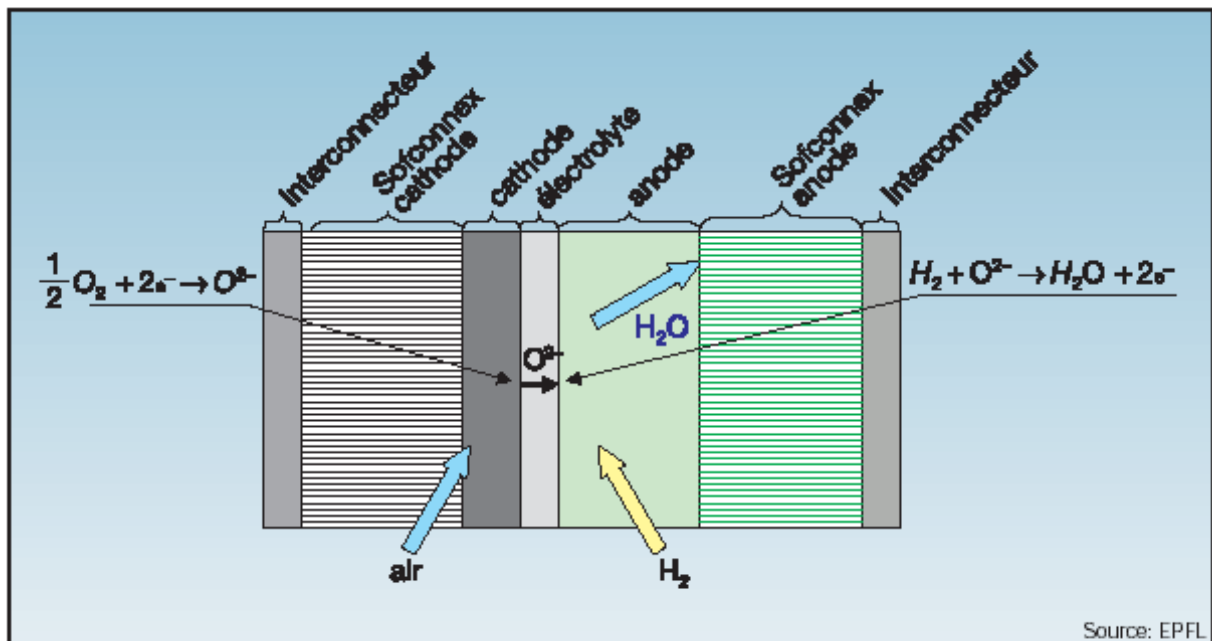


Fig. VI.13 Principe de la cellule de technologie **SOFCONNEX**TM

VI.2.4 Résultats obtenus à l'échelle du stack

Le stack est composé de cinq cellules élémentaires associées en série. La surface cathodique totale est de 250 cm² (5x50 cm²). Les conditions expérimentales sont les suivantes : la température est de 750°C, le débit d'hydrogène est fixé à 250 mL/min par cellule (débit total de 1.25 L/min). L'étude réalisée sur mono-cellule et la mise en œuvre de ce stack

ayant été réalisées simultanément, la température de recuit de la couche cathodique déposée n'a été que de 1000°C.

La courbe mesurée à l'instant initial est donnée à la Figure VI.14 et montre une puissance de 80 watts, ce qui correspond à une densité de puissance de 320 mW/cm^2 . Le rendement électrique total a été évalué à 35%.

La réalisation d'un stack d'une telle dimension étant technologiquement complexe, cette première mesure est particulièrement encourageante.

Une dégradation des performances a cependant été observée après quelques jours de test : un décollement de l'ensemble des couches cathodiques a pu être mis en évidence après examen (microscope optique). Nous espérons pouvoir éviter ce problème en utilisant une température plus élevée de recuit du dépôt cathodique ($\geq 1100^\circ\text{C}$).

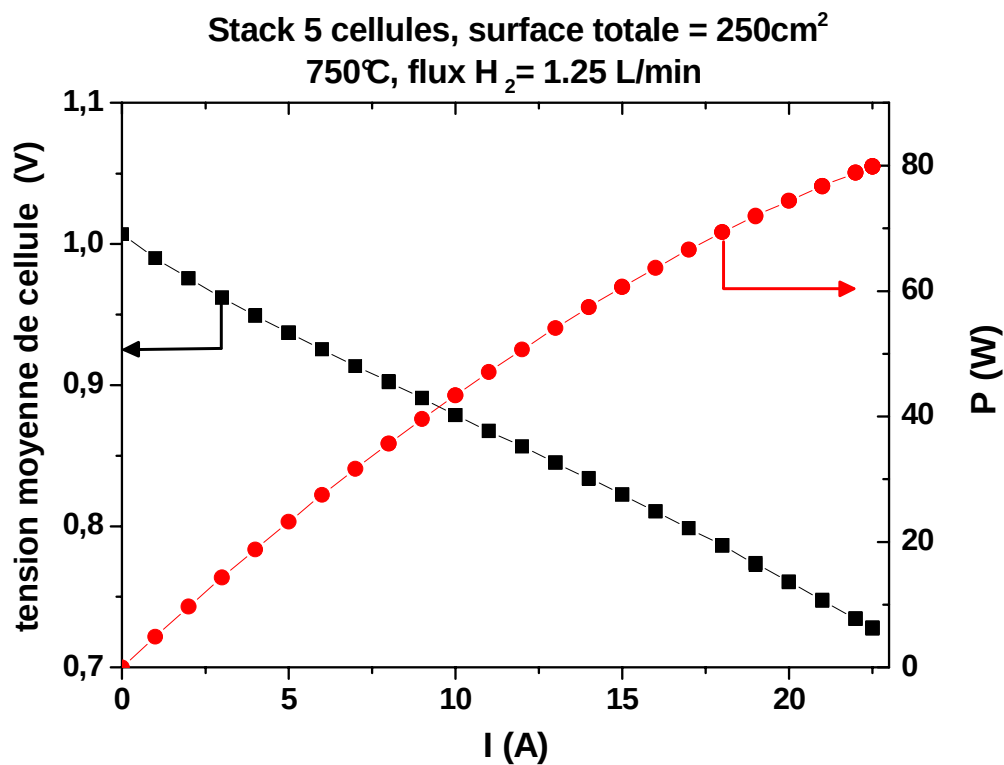


Fig. VI.14 Courbes de puissance et de polarisation mesurées sur le stack à 5 cellules à 750°C

VI.3. Test dans la cellule à chambre unique de l'école polytechnique de Montréal

Les premiers développements de la pile SOFC à chambre unique, nommée "mono-chambre" ou SCFC pour Single Chamber Fuel Cell, ont été conduits par l'équipe d'Hibino *et al.* [157, 158] à partir de 1993. Cette technologie est désormais étudiée par divers groupes de recherches [157-164]. Il s'agit d'une technologie radicalement différente de celle utilisée à l'EPFL et au LEPMI. Les électrodes sont en effet exposées à un mélange de combustible et de comburant (le plus souvent CH_4 et O_2). Ce type de pile devrait permettre de réduire de manière significative les coûts de production par une simplification de la distribution des gaz et élimination du processus de scellement. Le principe de fonctionnement est basé sur la sélectivité catalytique des électrodes vis-à-vis de deux gaz. Du point de vue électrochimique, la nature des matériaux d'anode et de cathode est particulièrement importante. En revanche, le critère de densification de l'électrolyte devient moins fondamental que dans le cas de la pile SOFC classique [162].

Le montage utilisé dans ce travail est schématisé à la Figure VI.15.

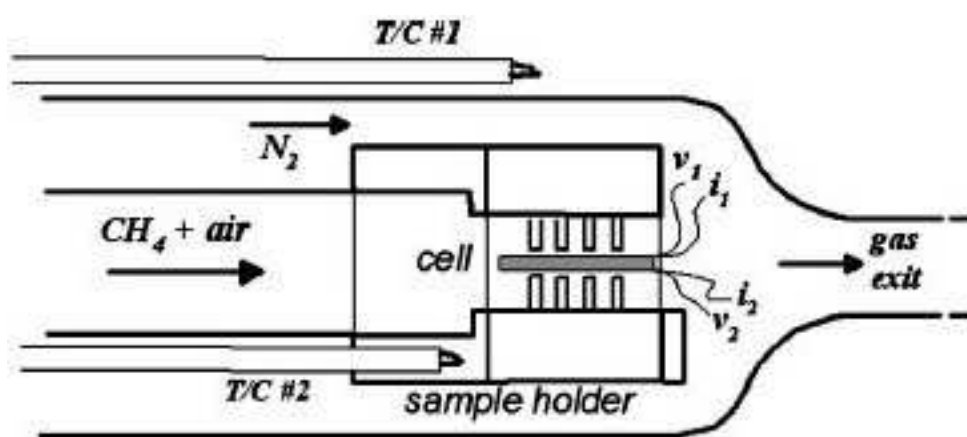
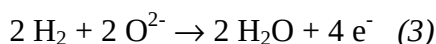
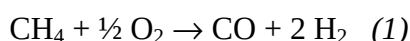


Fig. VI.15 Principe de fonctionnement de la pile haute température mono-chambre du groupe Napporn *et al.* [164]

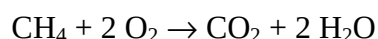
Les réactions suivantes permettent de résumer le comportement électrochimique de chacune des électrodes dans un mélange CH_4 / air.

Les réactions principales sont:

- à l'anode :



La réaction bilan est la suivante :



Notons que deux réactions secondaires peuvent se produire à la cathode mais elles sont largement minoritaires :



Il est à noter que l'identification des réactions mises en jeu dans le système est complexe. Elle a été possible grâce au couplage du montage avec un spectromètre de masse. En effet, en faisant varier les paramètres opératoires (proportion des gaz, débits, polarisation de la cellule,...), il est possible de déterminer les réactions prédominantes.

La consommation d'oxygène à l'anode génère un gradient de potentiel chimique de l'oxygène entre les deux électrodes qui induit alors une force électromotrice.

Lorsque tous les réactifs sont consommés de manière stœchiométrique, le rapport méthane / oxygène est égal à 2 (selon la réaction (1) de conversion du méthane en hydrogène et monoxyde de carbone par oxydation partielle) :



Cependant, après avoir réalisé des expériences exploratoires avec le nickelate comme cathode, il a été pris supérieur à la stœchiométrie. En effet, les performances de la pile ont été mesurées avec divers rapports méthane/air et c'est le rapport 2,6 qui conduit aux meilleurs résultats.

Ce paramètre est essentiel. Le rapport méthane / oxygène doit être suffisamment élevé à l'anode pour permettre la réaction d'oxydation partielle du méthane (1) soit favorisée vis-à-vis de l'oxydation complète (réaction (5)) qui n'engendre pas d'hydrogène.

Il est encore difficile d'expliquer à ce jour ce résultat; on peut noter que le rapport optimal varie selon la nature chimique de la cathode (il est par exemple égal à 2 pour LSM).

Au-delà de ce rapport optimal, un dépôt de carbone se forme et nuit aux performances.

Les conditions de mesure utilisées pour tester le composé $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ ont été les suivantes :

- échantillon : $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ (20 μm) / YSZ (200 μm) / Ni-YSZ (20 μm)
- surface des électrodes : 7x7mm²
- température : 700°C
- débit total : 350 cm³/min ($\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$)
- rapport méthane/oxygène : R=2,6

La Figure VI.16 montre les courbes de polarisation et de puissance mesurées pour la pile $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / Ni-YSZ à 700°C. Les performances obtenues pour le matériau de cathode LSM mesurées dans les mêmes conditions ont été reportées pour comparaison. On constate que la puissance mesurée est nettement plus importante dans le cas du nickelate : 55 mW.cm⁻² alors que la puissance atteinte pour la perovskite est de 34 mW.cm⁻². Cependant, les performances se dégradent très rapidement comme le montre la Figure VI.17.

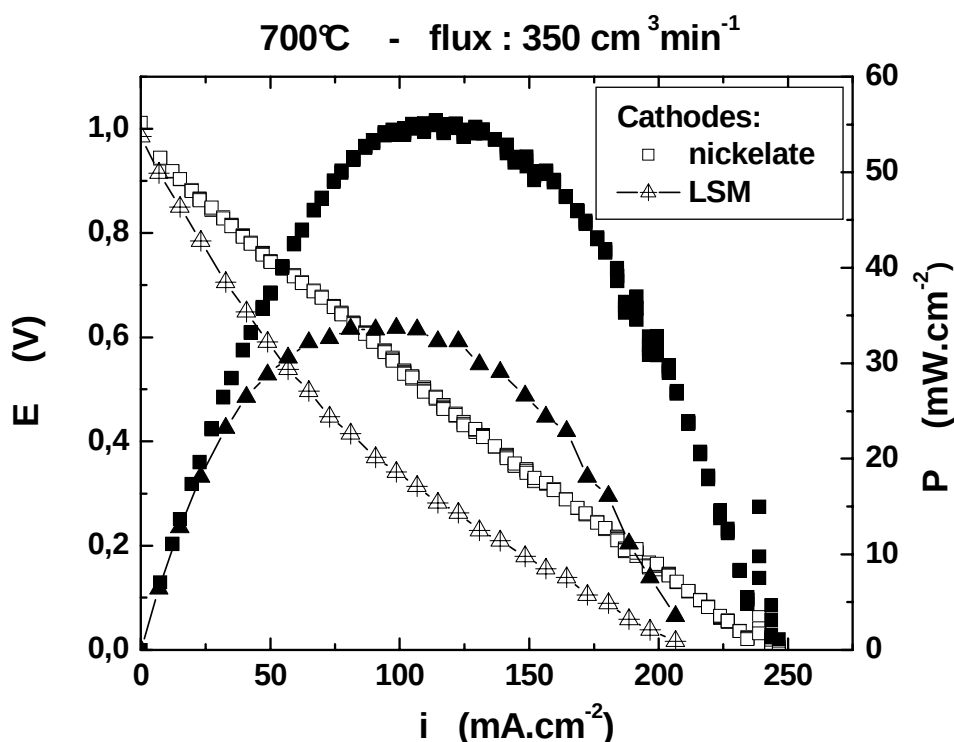


Fig. VI.16 Comparaison des courbes de puissance et de polarisation obtenues avec les piles LSM20 / YSZ / Ni-YSZ et $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / Ni-YSZ à 700°C

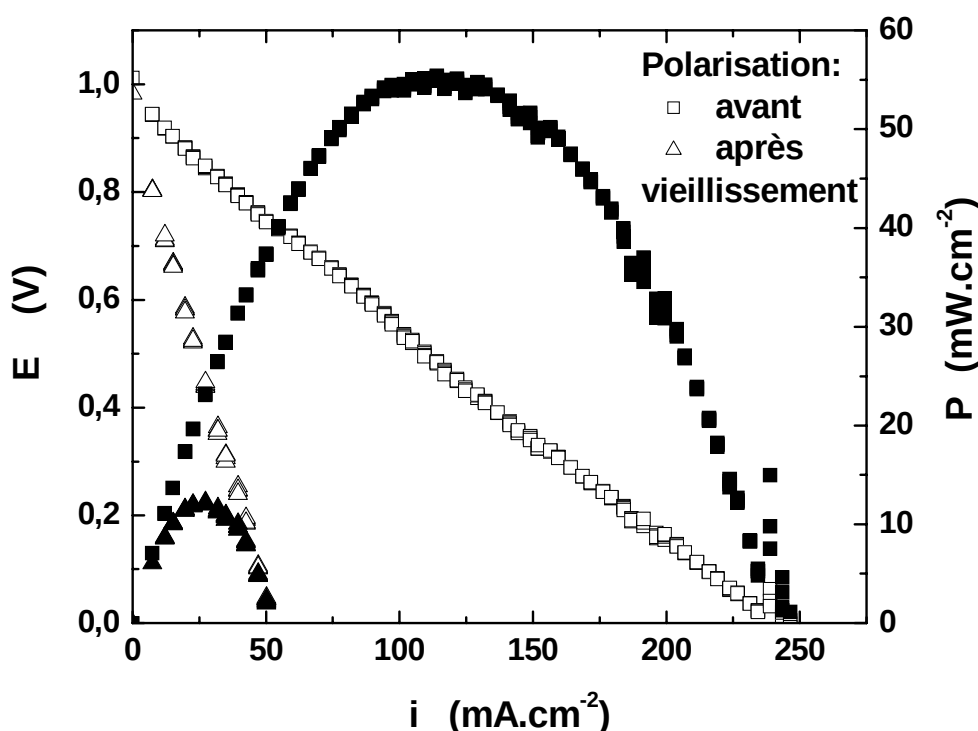


Fig. VI.17 Comparaison des courbes de puissance et de polarisation mesurées sur la cellule piles $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ} / \text{Ni-YSZ}$ à 700°C à l'instant initial et après 3h de test

Selon Napporn *et al.*, le problème essentiel pourrait provenir de la stabilité de l'anode. En effet, la volatilisation d'une partie du nickel sous forme d'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ avait déjà été mise en évidence à l'aide du spectromètre de masse dans le cas de l'utilisation de la cathode de LSM.

Les prochains travaux seront consacrés en premier lieu à une optimisation de l'anode, avec notamment un épaissement de la couche. Dès lors, les paramètres expérimentaux seront ajustés (débit gazeux, rapport méthane/air, température) afin de trouver les conditions les plus favorables à l'utilisation du nickelate. Les travaux ici présentés relatent en effet les essais préliminaires qui ont pu être réalisés à l'école polytechnique de Montréal, la collaboration initiée débouchera sur des travaux plus approfondis selon le souhait conjoint des deux équipes.

Conclusion générale

L'ensemble de ces mesures représentent donc les premiers tests de pile réalisés à partir d'une mono-cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ / Ni-YSZ, et plus généralement les premières courbes de polarisation et de puissance pour un matériau de cathode de type $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$.

Ces travaux, qui reposent à ce jour sur des essais préliminaires, ont conduit à des résultats satisfaisants avec une puissance maximale mesurée de 1 W/cm^2 à 800°C (soit 1500 mA/cm^2 sous 0.7V) sur le montage de l'EPFL.

L'abaissement des performances observé après vieillissement sur les bancs de tests de l'EPFL et de l'Ecole Polytechnique de Montréal ne semble pas être attribué à la dégradation de la cathode selon les experts des laboratoires concernés.

D'importants travaux doivent cependant être accomplis afin d'optimiser la mise en forme de la couche cathodique et pouvoir tirer le meilleur parti possible des bonnes caractéristiques intrinsèques de l'oxyde $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et améliorer ainsi les performances mesurées.

C'est dans cette optique qu'une collaboration étroite sera établie entre l'ICMCB de Bordeaux et l'EPFL de Lausanne dès le mois de novembre 2005.

Conclusion

L'ensemble des travaux réalisés a permis de démontrer que les nickelates de type $A_2MO_{4+\delta}$ sont des matériaux particulièrement intéressants pour une utilisation comme cathode de pile à combustible.

Leur taux d'oxygène excédentaire (sur-stœchiométrie δ) les distingue de la grande majorité des matériaux de cathode aujourd'hui étudiés, les perovskites $AMO_{3-\delta}$, ces derniers présentant un déficit en oxygène. Les propriétés électrocatalytiques et de transport au sein de ces oxydes avaient été antérieurement étudiées par E. Boehm [1]. Les coefficients D^* et k avaient alors été mis en avant pour la sélection de compositions particulières. Les analyses et caractérisations présentées dans ce mémoire montrent *a posteriori* que cette méthodologie est satisfaisante et que ces paramètres sont particulièrement pertinents pour le choix ultérieur de nouveaux matériaux de cathode. L'ensemble des travaux reportés dans ce mémoire concerne une composition chimique particulière, sous-stœchiométrique en terre rare, $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$, sélectionnée pour ses bonnes propriétés (conductivité électronique, ionique, propriétés électrocatalytiques, coefficient d'expansion thermique...). En effet, d'autres composés de type nickelate ont été étudiés : les travaux effectués par d'autres équipes de recherches ainsi que les compositions préparées au laboratoire n'ont pas conduit à une amélioration significative.

Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées sur des cellules symétriques $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta} / YSZ / Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$, sous air, dans une gamme de température de 300 à 800°C. Les dépôts ont, dans un premier temps, systématiquement été mis en forme par peinture, l'encre étant simplement composée d'un mélange d'éthylène glycol et de poudre. Les mesures ont été effectuées, 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*) est mesurée par spectroscopie d'impédance; dans le second cas, la densité de courant est mesurée en fonction de la surtension cathodique (η *cathodique/air*).

Les premiers travaux ont démontré que les caractéristiques mesurées étaient bien meilleures que celles obtenues avec la perovskite LSM (gain initial de plus d'un ordre de grandeur à 700°C). Les spectres d'impédance mesurés ont alors été analysés. Deux principales contributions semblent caractériser les phénomènes électrochimiques se produisant au sein du matériau de cathode. L'évolution de ces résistances en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène ont permis de distinguer les phénomènes d'interface interne ($\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ) de la réaction d'électrode proprement dite (comprenant la sorption des espèces oxygène, la dissociation-réduction de la molécule O_2 , la diffusion au sein du matériau de cathode...). Les effets capacitifs associés sont stables dans une large gamme de température et de pression partielle d'oxygène. Quelles que soient la température et la polarisation, et pour toute pression partielle d'oxygène supérieure à 10^{-3} atm, l'étape limitante du processus de réduction de l'oxygène pour le matériau de cathode $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ a été attribuée aux phénomènes d'interface interne (la contribution résistive associée est systématiquement prédominante devant la contribution de la réaction d'électrode).

Les efforts ont alors été concentrés vers une amélioration de cette interface. En effet, outre les propriétés intrinsèques de l'oxyde $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$, la préparation et la mise en forme du matériau de cathode influent sur les propriétés électrochimiques. Diverses méthodes de synthèse ont tout d'abord été employées : solide-solide, nitrate-citrate, co-précipitation des hydroxydes et enfin, voie gel polymère. Les poudres ont ensuite été systématiquement attritées. Les résistances surfaciques mesurées sont améliorées par l'étape d'attrition quelle que soit la méthode utilisée. La température de recuit de la couche sur l'électrolyte YSZ a également été optimisée pour chacune des voies de synthèse.

Bien que la taille des particules mesurée par granulométrie laser soit comparable pour toutes les poudres après attrition (de 0,6 à 1 μm), les ASR cathodiques diffèrent quelque peu : une résistance spécifique de 0,4 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ a été mesurée à 700°C pour le composé préparé par voie gel, poudre qui donne à ce jour les meilleures caractéristiques dans la gamme de température 500-800°C.

Par la suite, nous avons étudié l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés électrochimiques. En premier lieu, il est à noter que la température de recuit de la couche cathodique conduisant aux ASR les plus faibles est différente selon la voie de synthèse utilisée; par ailleurs, les ASR mesurées ne sont pas identiques pour chacune des poudres (de 0,4 à 3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 700°C). Outre la taille des particules, il semblerait donc que la forme des particules, ou encore la rugosité et/ou la tortuosité de leur surface puissent avoir

une influence non négligeable sur les propriétés électrochimiques des couches et notamment sur les propriétés interfaciales (électrode / électrolyte). Finalement, la voie gel polymère conduisant aux meilleurs résultats, on peut penser que la surface des grains est électrochimiquement plus "active". Ceci devra être précisé dans l'avenir.

Les travaux menés dans le but de diminuer la résistance spécifique ont conduit à une réduction de l'ASR cathodique. Cependant, seule la contribution associée à la réaction d'électrode a été améliorée. La résistance associée aux phénomènes d'interface est restée majoritaire. Une investigation importante devra être menée afin de caractériser le plus finement possible la microstructure de l'interface avant et après mesure électrochimique par microscopie électronique à balayage en particulier. De plus, une étude approfondie devra être menée sur l'influence des paramètres suivants : contrôle de la viscosité des encres, évaluation de la porosité et de la surface spécifique des couches préparées.

Outre le choix de la méthode de synthèse et l'optimisation de la température de recuit, l'influence de la technique de dépôt a été abordée. Les dépôts réalisés par spin-coating, dip-coating ou encore par sérigraphie ne permettent pas, assez curieusement, d'améliorer notablement les résistances surfaciques comparées à celles obtenues par peinture. Il s'agit cependant d'essais préliminaires qui devront être poursuivis : il est notamment prévu de développer la méthode de sérigraphie au laboratoire afin de réaliser des dépôts de manière plus reproductible, cette méthode étant par ailleurs transposable à l'échelle industrielle.

Concernant les mesures sous polarisation, les résultats sont plutôt satisfaisants. En effet, il est possible d'atteindre une densité de courant de -52 mA/cm^2 pour une surtension cathodique de -100 mV/air à 700°C , alors qu'elle n'atteint que -12 mA/cm^2 dans des conditions similaires pour LSM. Ce résultat semble confirmer que la cinétique de réduction de l'oxygène est privilégiée dans les matériaux conducteurs mixtes de type nickelate. La différence de comportement entre les oxydes $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et LSM semble résulter des caractéristiques de transport ionique et des propriétés électrocatalytiques : les coefficients D^* et k sont en effet bien meilleurs pour les oxydes $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, alors que la conductivité électronique est généralement moins élevée.

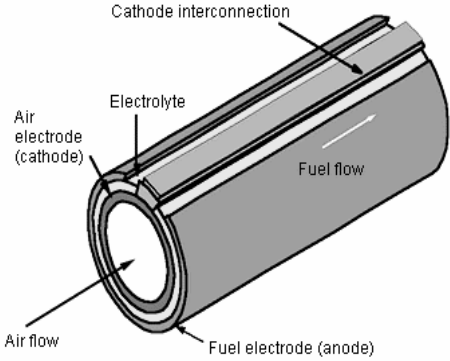
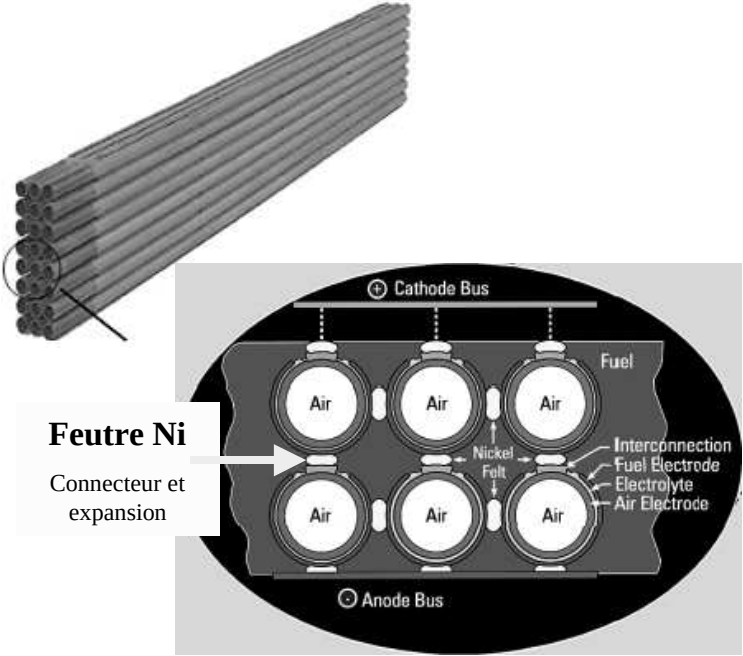
La réactivité chimique du nickelate avec les électrolytes suivants a été évaluée sur mélange de poudres : zircone yttrée YSZ, cérite gadolinée CGO et les phases de structure apatitique $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$. Une grande stabilité chimique a été observée avec

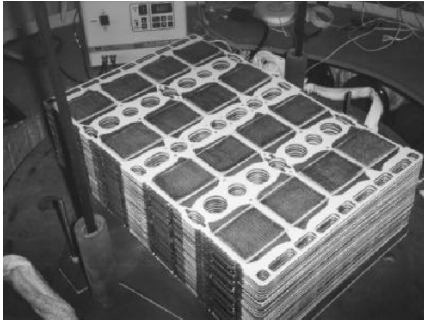
l'ensemble de ces phases pour les températures d'utilisation requises (de 700 à 900°C pour YSZ et $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, et de 500 à 600°C pour CGO). Une analyse a par ailleurs été menée sur l'interface d'une cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ après un vieillissement de quatre mois sous polarisation à 800°C. Aucune phase ne semble s'être formée à l'interface cathode / électrolyte. La stabilité du nickelate avec les divers électrolytes est un atout majeur. L'expérience menée sur la cellule $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ / YSZ devra être reproduite avec la cérine gadoliniée et les phases de structure apatitique.

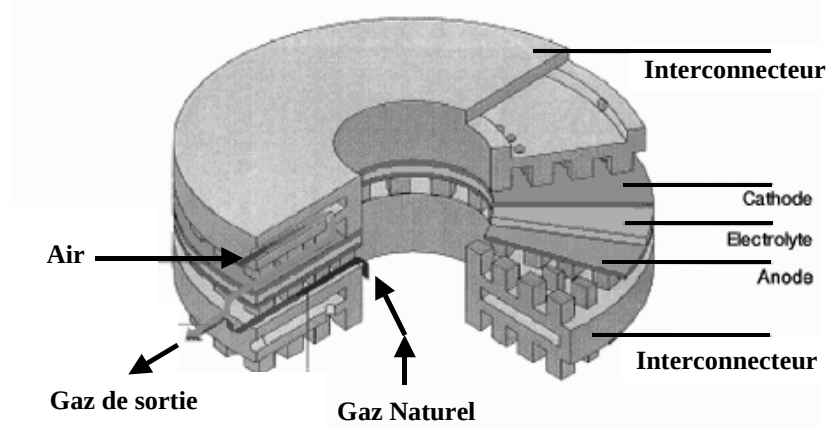
L'ensemble de ces résultats nous ont conduit à établir des collaborations avec des groupes de recherches compétents dans le domaine des tests de piles complètes : l'EPFL, le LEPMI et l'École Polytechnique de Montréal. Ces mesures constituent les premiers tests jamais réalisés avec des oxydes de type $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$. De plus, les conditions de mesure étant quelque peu différentes selon les bancs de tests (cellule étanche aux gaz, semi-étanche et mono-chambre avec mélange comburant /combustible), l'intérêt de multiplier les collaborations était d'autant plus important. Les premiers résultats sont particulièrement encourageants : la meilleure performance a été mesurée à l'EPFL avec une puissance enregistrée supérieure à 1.0 W/cm² à 800°C. De plus, les autres groupes de travail ont pu confirmer que les caractéristiques mesurées étaient meilleures que celles obtenues avec les perovskites classiquement utilisées. Du point de vue technologique, un stack de cinq cellules (surface totale de 250 cm²) a pu être mis en forme et testé à l'EPFL : le rendement électrique initial approche les 35%.

L'ensemble de ces travaux tend à montrer l'intérêt d'utiliser l'oxyde $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ comme cathode de pile à combustible. Une collaboration permanente sera développée avec l'EPFL dès novembre 2005, dans le cadre d'un séjour post-doctoral, afin de reproduire les tests et d'étudier le vieillissement des cellules préparées.

ANNEXE 1 : Les différentes technologie de pile SOFC

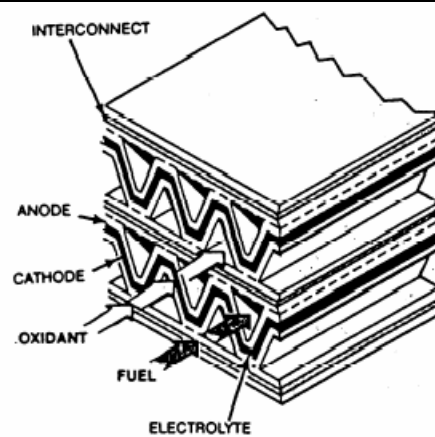
 Empilement cathode – électrolyte – anode d'une pile SOFC Siemens - Westinghouse	 Vue en coupe
1- Technologie tubulaire	

 Empilement de cellules élémentaires Global- Thermoelectric	 Module (25 kW) CFCL	 Module (1.7 kW) Tokyo Gas
2- Technologie planaire		

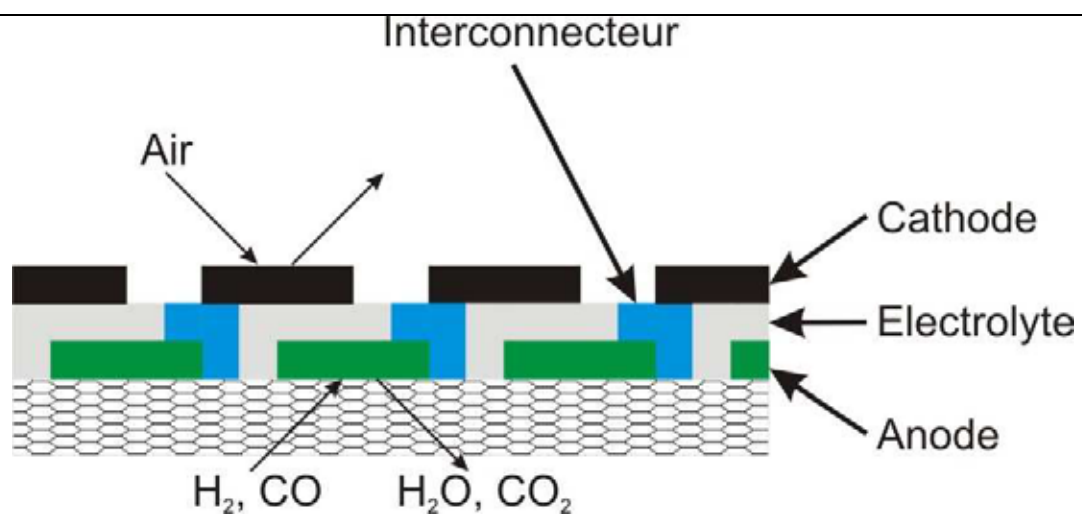


Coupe d'un empilement de conception Sulzer - Hexis

3- Technologie planaire Sulzer - Hexis



4- Technologie monolithique



5- Technologie "segmentée" Rolls-Royce

ANNEXE 2

Liste de quelques groupes industriels et groupes de recherche internationaux engagés sur le développement de pile à combustible SOFC

Sociétés Industries	Situation géographique	Produits Performances
Acumentrics (SECA) www.acumentrics.com	Massachusetts - EU	• 5 kW (gaz naturel, biogaz) • de 1 à 10 kW
AMI www.adaptivematerials.com	Michigan - EU	• 20 W portable (propane, butane, H₂) application militaire
CellTech Power www.celltechpower.com	Westborough EU	• 1 kW durée : 3 mois pic de puissance : 1600 W
CEA www.cea.fr	France	<i>puissance non communiquée</i>
CFCL Ceramic Fuel Cells Limited www.cfcl.com.au	Melbourne Australie	• 1 kW résidentiel à 10 kW (méthane, propane, gaz naturel)
CeresPower (Imperial College) www.cerespower.com	Crawley Angleterre	• de 1 à 25kW • APU
CHUBU (collaboration : Mitsubishi) www.chuden.co.jp	Chubu Japon	• 15 kW, durée : 7500 heures • 50 kW (1000°C, gaz naturel)
Delphi www.delphi.com	New York EU	• prototype 5kW en cours de test • cogénération : 125 kW (gaz naturel)
EBZ GmbH www.ebz-dresden.de	Dresde Allemagne	• 3 à 50 kW électriques • 10 à 100 kW thermiques
ECN www.ecn.nl	Pays Bas	• prototype 1kW
EiFER-EDF www.eifer.uni-karlsruhe.de	Allemagne	<i>puissance non communiquée</i>
FuelCell Technologies Ltd www.fct.ca	Ontario Canada	• 3.25 kW, durée : 1 an rendement : 70%
FuelCell Energy (Global Thermoelectric) www.fce.com	Danbury EU	• 250 à 2000 kW
General Electric (SECA) www.gepower.com	EU	• 0.3 à 3 MW
HTCeramix www.htceramix.com	Lausanne Suisse	• stacks 100-250 W
Jülich www.fz-juelich.de	Allemagne	• 13.3 kWe pour un stack de 60 cellules à 760°C
Risoe www.risoe.dk/	Danemark	• 1.1 kW (stack à 75 cellules)
Rolls-Royce www.rolls-royce.com/energy/tech/		• microturbine 250 kW (projet 2006)
Siemens Westinghouse (SECA) www.siemenswestinghouse.com	Pittsburg EU	• 5 kW (gaz naturel)
Sulzer Hexis www.hexis.com	Winterthur Suisse	• 1 kW électrique (gaz nat., biogaz) 2.5 kW (rendement : 85%)
Ztek Corporation www.ztekcorporation.com	Woburn EU	• 1 kW durée : 15000 heures • 25 kW (gaz naturel) • 200 kW (SOFC/turbine à gaz)

Bibliographie

- [1] Boehm, E., 2002, *Les nickelates $A_2MO_{4+\delta}$ nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température*, Thèse, Université Bordeaux 1
- [2] Kharton, V.V., Viskup, A.P., Kovalevsky, A.V., Naumovich, E.N., and Marques, F.M.B., 2001, *Solid State Ionics*, vol. 143 (3-4), p. 337-353
- [3] Kilner, J.A. and Shaw, C.K.M., 2002, *Solid State Ionics*, vol. 154-155, p. 523-527
- [4] <http://www.afh2.org>
- [5] <http://www.eia.doe.gov/>
- [6] *Protocole de Kyoto à la convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques* <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpfrench.pdf>
- [7] *L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie (clefs N°50-51)* <http://www.cea.fr>
- [8] Réseau PACo <http://www.reseaupaco.org/>
- [9] <http://www.hfpeurope.org/>
- [10] Stevens, P., Novel Cattin, F., Hammou, A., Lamy, C., and Cassir, M., 2000, *Techniques de l'Ingénieur*, vol. D5, p. 3340
- [11] Albertazzi, S., Basile, F., Brandin, J., Einvall, J., Hulteberg, C., Fornasari, G., Roseti, V., Sanati, M., Trifiro, M., and Vaccari, A., 2005, *Catalysis Today*, (In Press),
- [12] *Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production d'électricité* <http://www.ademe.fr>
- [13] <http://www.energy.gov/>
- [14] Grove, W.R., 1839, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 15 (96),
- [15] Prigent, M., *Les piles à combustible*. 1997.
- [16] Williams, M.C., Strakey, J.P., and Singhal, M., 2004, *J. Power Sources*, vol. 131, p. 79-85
- [17] Baur, E. and Preiss, H.Z., 1937, *Z. Elektrochem.*, vol. 43, p. 727
- [18] Ivers-Tiffée, E., Weber, A., and Herbsttritt, D., 2001, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, p. 1805
- [19] Steele, B.C.H. Proc. 1st Eur. SOFC Forum, Baden. 1994.
- [20] Steele, B.C.H. and Bae, J.M., 1996, *Solid State Ionics*, vol. 86-88, p. 1223-1234
- [21] Van Herle, J., Horita, T., Kawada, T., Sakai, N., Yokokawa, H., and Dokiya, M., 1996, *Solid State Ionics*, vol. 86-88 (Part 2), p. 1255-1258
- [22] Celerier, S., Laberty-Robert, C., Ansart, F., Calmet, C., and Stevens, P., 2005, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, p. 2665-2668
- [23] Brisse, A., Sauvet, A.L., Pin, N., Beaudet, S., Barthet, C., and Fouletier, J., 2004, *Proc, 6th Eur. SOFC Forum, ISBN : 3-905592-15-0*, vol. 3, p. 1434-1443
- [24] Pirovano, C., Steil, M.C., Capoen, E., Nowogrocki, G., and Vannier, R.N., 2005, *Solid State Ionics*, vol. 176 (25-28), p. 2079-2083
- [25] Kharton, V.V., Marques, F.M.B., and Atkinson, A., 2004, *Solid State Ionics*, vol. 174 (1-4), p. 135-149
- [26] Gorte, R.J., Vohs, J.M., and McIntosh, S., 2004, *Solid State Ionics*, vol. 175 (1-4), p. 1-6
- [27] Takeguchi, T., Kikuchi, R., Yano, T., Eguchi, K., and Murata, K., 2003, *Catalysis Today*, vol. 84, p. 217
- [28] Sato, K., Ohmine, Y., Ogasa, K., and Tsuji, S., 2003, *Proc. SOFC-VIII, Electrochem. Soc. Pennington, NJ*, vol. 2003-07, p. 695
- [29] Liou, S.S. and Worrell, W.L., 1989, *Proc. 1st Int. Symp. SOFC, Electrochem. Soc.*, p. 81-89
- [30] Ivers-Tiffée, E., Weber, A., and Herbsttritt, D., 2001, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21 (10-11), p. 1805-1811
- [31] Pizzini, S., 1973, *"Fast Ion Transport in Solids, Solid State batteries and device"*, ed. W. Van Gool, North Holland American Elsevier, New York, p. 463
- [32] Steele, B.C.H., 1997, *Solid State Ionics*, vol. 94 (1-4), p. 239-248
- [33] Van Roosmalen, J.A.M. and Cordfunke, E.H.P., 1994, *J. Solid State Chem.*, vol. 110 (1), p. 106-108
- [34] Hewat, A.W., Capponi, J.J., Chaillout, C., Marezio, M., and Hewat, E.A., 1987, *Solid State Commun.*, vol. 64 (3), p. 301-307
- [35] Chiba, R., Yoshimura, F., and Sakurai, Y., 1999, *Solid State Ionics*, vol. 124 (3-4), p. 281-288

- [36] Basu, R.N., Tietz, F., Wessel, E., Buchkremer, H.P., and Stover, D., 2004, *Mater. Res. Bull.*, vol. 39 (9), p. 1335-1345
- [37] Audinot, J.N., Bassat, J.M., Wattiaux, A., Grenier, J.C., and Pouchard, M., 1999, *C. R. Acad. Sci. Paris*, (t. 2, Série II c), p. 69-73
- [38] Uhlenbruck, S. and Tietz, F., 2004, *Materials Science and Engineering B*, vol. 107 (3), p. 277-282
- [39] Kharton, V.V., Viskup, A.P., Bochkov, D.M., Naumovich, E.N., and Reut, O.P., 1998, *Solid State Ionics*, vol. 110 (1-2), p. 61-68
- [40] Kharton, V.V., Kovalevsky, A.V., Tikhonovich, V.N., Naumovich, E.N., and Viskup, A.P., 1998, *Solid State Ionics*, vol. 110 (1-2), p. 53-60
- [41] Zhu, G., Fang, X., Xia, C., and Liu, X., 2005, *Ceram. Int.*, vol. 31 (1), p. 115-119
- [42] Chiba, R., Yoshimura, F., and Sakurai, Y., 2002, *Solid State Ionics*, vol. 152-153, p. 575-582
- [43] Simner, S.P., Shelton, J.P., Anderson, M.D., and Stevenson, J.W., 2003, *Solid State Ionics*, vol. 161 (1-2), p. 11-18
- [44] Simner, S., Anderson, M., Bonnett, J., and Stevenson, J., 2004, *Solid State Ionics*, vol. 175 (1-4), p. 79-81
- [45] Kuscer, D., Holc, J., Hrovat, M., and Kolar, D., 2001, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21 (10-11), p. 1817-1820
- [46] Yamamoto, O., Takeda, Y., Kanno, R., and Noda, M., 1987, *Solid State Ionics*, vol. 22, p. 241-246
- [47] Ming, Q., Nersesyan, M.D., Richardson, J.T., Luss, D., and Shiryayev, A.A., 2000, *J. Mater. Sci.*, vol. 35 (14), p. 3599
- [48] De Souza, R.A. and Kilner, J.A., 1998, *Solid State Ionics*, vol. 106, p. 175
- [49] Petitjean, M., Caboche, G., Siebert, E., Dessemond, L., and Dufour, L.-C., 2005, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. In Press, Corrected Proof,
- [50] Badwal, S.P.S., Jiang, S.P., Love, J., Nowotny, J., Rekas, M., and Vance, E.R., 2001, *Ceram. Int.*, vol. 27 (4), p. 419-429
- [51] Mori, M., 2004, *Solid State Ionics*, vol. 174 (1-4), p. 1-8
- [52] Chen, W., Wen, T., Nie, H., and Zheng, R., 2003, *Mater. Res. Bull.*, vol. 38 (8), p. 1319-1328
- [53] Srdic, V.V., Omorjan, R.P., and Seydel, J., 2005, *Materials Science and Engineering B*, vol. 116 (2), p. 119-124
- [54] Tai, L.-W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Sparlin, D.M., and Sehlin, S.R., 1995, *Solid State Ionics*, vol. 76 (3-4), p. 259-271
- [55] Tai, L.-W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Sparlin, D.M., and Sehlin, S.R., 1995, *Solid State Ionics*, vol. 76 (3-4), p. 273-283
- [56] Yasumoto, K., Inagaki, Y., Shiono, M., and Dokiya, M., 2002, *Solid State Ionics*, vol. 148 (3-4), p. 545-549
- [57] Wang, S., Zheng, R., Suzuki, A., and Hashimoto, T., 2004, *Solid State Ionics*, vol. 174 (1-4), p. 157-162
- [58] Zheng, M., Liu, X., and Su, W., 2005, *J. Alloys Compd.*, vol. In Press, Corrected Proof,
- [59] Yu, H.-C. and Fung, K.-Z., 2004, *J. Power Sources*, vol. 133 (2), p. 162-168
- [60] Kaus, I. and Anderson, H.U., 2000, *Solid State Ionics*, vol. 129 (1-4), p. 189-200
- [61] Anderson, P.S., Marques, F.M.B., Sinclair, D.C., and West, A.R., 1999, *Solid State Ionics*, vol. 118, p. 229-239
- [62] Ishihara, I., Fukui, S., Nishiguchi, H., and Takita, Y., 2002, *J. of Electrochem.Soc.*, vol. 149 (7), p. 823-828
- [63] Ishihara, T., Fukui, S., Nishiguchi, H., and Takita, Y., 2002, *Solid State Ionics*, vol. 152-153, p. 609-613
- [64] Takeda, Y., Sakaki, Y., Ichikawa, T., Imanishi, N., and Yamamoto, O., 1994, *Solid State Ionics*, vol. 72 (Part 2), p. 257-264
- [65] Anderson, M.D., Stevenson, J.W., and Simner, S.P., 2004, *J. Power Sources*, vol. 129 (2), p. 188-192
- [66] Ishihara, T., Kudo, T., Matsuda, H., and Takita, Y., 1995 tab, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, p. 1519-1524
- [67] Huang, X., Pei, L., Liu, Z., Lu, Z., Sui, Y., Qian, Z., and Su, W., 2002, *J. Alloys Compd.*, vol. 345 (1-2), p. 265-270
- [68] Aruna, S.T., Muthuraman, M., and Patil, K.C., 1999, *Solid State Ionics*, vol. 120 (1-4), p. 275-280
- [69] Rossignol, C., Ralph, J.M., Bae, J.-M., and Vaughey, J.T., 2004, *Solid State Ionics*, vol. 175 (1-4), p. 59-61
- [70] Qiu, L., Ichikawa, T., Hirano, A., Imanishi, N., and Takeda, Y., 2003, *Solid State Ionics*, vol. 158 (1-2), p. 55-65
- [71] Sakaki, Y., Takeda, Y., Kato, A., Imanishi, N., Yamamoto, O., Hattori, M., Iio, M., and Esaki, Y., 1999, *Solid State Ionics*, vol. 118 (3-4), p. 187-194

- [72] Hashimoto, S., Kammer, K., Larsen, P.H., Poulsen, F.W., and Mogensen, M., 2005, *Solid State Ionics*, vol. 176 (11-12), p. 1013-1020
- [73] Dasgupta, N., Krishnamoorthy, R., and Jacob, K.T., 2002, *Materials Science and Engineering B*, vol. 90 (3), p. 278-286
- [74] Taguchi, H., Io, M., Yoshinaka, M., Hirota, K., and Yamaguchi, O., 2004, *Solid State Ionics*, vol. 172 (1-4), p. 611-615
- [75] Kharton, V.V., Viskup, A.P., Marozau, I.P., and Naumovich, E.N., 2003, *Mater. Lett.*, vol. 57 (20), p. 3017-3021
- [76] Lu, X. and Liu, M., 2002, *Solid State Ionics*, vol. 149 (3-4), p. 299-307
- [77] Takeda, Y., Ueno, H., Imanishi, N., Yamamoto, O., Sammes, N., and Phillipps, M.B., 1996, *Solid State Ionics*, vol. 86-88 (Part 2), p. 1187-1190
- [78] Dyck, C.R., Peterson, R.C., Yu, Z.B., and Krstic, V.D., 2005, *Solid State Ionics*, vol. 176 (1-2), p. 103-108
- [79] Gao, J., Liu, X., Peng, D., and Meng, G., 2003, *Catalysis Today*, vol. 82 (1-4), p. 207-211
- [80] Phillipps, M.B., Sammes, N.M., and Yamamoto, O., 1999, *Solid State Ionics*, vol. 123 (1-4), p. 131-138
- [81] Yoon, H.S., Choi, S.W., Lee, D., and Kim, B.H., 2001, *J. Power Sources*, vol. 93 (1-2), p. 1-7
- [82] Huang, T.-J. and Huang, Y.-S., 2003, *Materials Science and Engineering B*, vol. 103 (3), p. 207-212
- [83] Xia, C., Rauch, W., Chen, F., and Liu, M., 2002, *Solid State Ionics*, vol. 149 (1-2), p. 11-19
- [84] Tu, H.Y., Takeda, Y., Imanishi, N., and Yamamoto, O., 1997, *Solid State Ionics*, vol. 100 (3-4), p. 283-288
- [85] Shoa, Z. and Haile, S.M., 2004, *Nature*, vol. 431, p. 170-173
- [86] Lee, H.K., 2002, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 77, p. 639-646
- [87] Ostergard, M.J.L., Clausen, C., Bagger, C., and Mogensen, M., 1995, *Electrochim. Acta*, vol. 40 (12), p. 1971-1981
- [88] van Doorn, R.H.E., Fullarton, I.C., De Souza, R.A., Kilner, J.A., Bouwmeester, H.J.M., and Burggraaf, A.J., 1997, *Solid State Ionics*, vol. 96, p. 1
- [89] Hrovat, M., Katsarakis, N., Reichmann, K., Bernik, S., Kuscer, D., and Holc, J., 1996, *Solid State Ionics*, vol. 83 (1-2), p. 99-105
- [90] Maffei, N. and Kuriakose, A.K., 1998, *J. Power Sources*, vol. 75 (1), p. 162-166
- [91] Audinot, J.N., 1999, *Sur de nouveaux oxydes conducteurs mixtes pour cathodes de piles à combustible SOFC, Thèse, Université Bordeaux 1*
- [92] Grenier, J.-C., Pouchard, M., and Wattiaux, A., 1996, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 1 (2), p. 233-240
- [93] Monroux, C., 1996, *Etude en mode galvanostatique de l'intercalation-désintercalation électrochimique de l'oxygène dans le cuprate supraconducteur $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, Thèse, Université Bordeaux 1*
- [94] Dordor, P., Marquestaut, E., Salducci, C., and Hagenmuller, P., 1985, *Phys. Appl.*, vol. 20, p. 795
- [95] Desportes, C., Duclot, M., Fabry, P., Fouletier, J., Hammou, A., Kleitz, M., Siebert, E., and Souquet, J.L., *Electrochimie des solides*. 1994, Ed. Presses Universitaires de Grenoble.
- [96] Mauvy, F., Bassat, J.M., Boehm, E., Dordor, P., Grenier, J.C., and Loup, J.P., 2004, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24 (6), p. 1265-1269
- [97] Mauvy, F., Bassat, J.M., Boehm, E., Dordor, P., and Loup, J.P., 2003, *Solid State Ionics*, vol. 158, p. 395-407
- [98] Skinner, S.J. and Kilner, J.A., 2000, *Solid State Ionics*, vol. 135 (1-4), p. 709-712
- [99] Vashook, V.V., Trofimenko, N.E., Ullmann, H., and Makhnach, L.V., 2000, *Solid State Ionics*, vol. 131 (3-4), p. 329-336
- [100] Al Daroukh, M., Vashook, V.V., Ullmann, H., Tietz, F., and Arual Raj, I., 2003, *Solid State Ionics*, vol. 158 (1-2), p. 141-150
- [101] Bassat, J.M., Odier, P., Villesuzanne, A., Marin, C., and Pouchard, M., 2004, *Solid State Ionics*, vol. 167 (3-4), p. 341-347
- [102] Shaw, C.K.M., 2001, *Mass transport in mixed conducting perovskite related oxides, Thèse, Université de Londres*
- [103] Li, C., Hu, T., Zhang, H., Chen, Y., Jin, J., and Yang, N., 2003, *Journal of Membrane Science*, vol. 226 (1-2), p. 1-7
- [104] Mauvy, F., Bassat, J.-M., Boehm, E., Manaud, J.-P., Dordor, P., and Grenier, J.-C., 2003, *Solid State Ionics*, vol. 158 (1-2), p. 17-28

- [105] Patrakeeve, M.V., Naumovich, E.N., Kharton, V.V., Yaremchenko, A.A., Tsipis, E.V., Nunez, P., and Frade, J.R., 2005, *Solid State Ionics*, vol. 176 (1-2), p. 179-188
- [106] Kharton, V.V., Yaremchenko, A.A., Tsipis, E.V., Valente, A.A., Patrakeeve, M.V., Shaula, A.L., Frade, J.R., and Rocha, J., 2004, *Applied Catalysis A*, vol. 261 (1), p. 25-35
- [107] Kharton, V.V., Yaremchenko, A.A., Shaula, A.L., Patrakeeve, M.V., Naumovich, E.N., Logvinovich, D.I., Frade, J.R., and Marques, F.M.B., 2004, *J. Solid State Chem.*, vol. 177 (1), p. 26-37
- [108] Li, C., Yu, G., and Yang, N., 2003, *Separation and Purification Technology*, vol. 32 (1-3), p. 335-339
- [109] Kharton, V.V., Tsipis, E.V., Yaremchenko, A.A., and Frade, J.R., 2004, *Solid State Ionics*, vol. 166 (3-4), p. 327-337
- [110] Jennings, A.J. and Skinner, S.J., 2002, *Solid State Ionics*, vol. 152-153, p. 663-667
- [111] Raj, E.S., Skinner, S.J., and Kilner, J.A., 2004, *Solid State Sci.*, vol. 6 (8), p. 825-829
- [112] Fisher, C.A.J., 1996, *PhD Thesis, University of Oxford*
- [113] Kuiper, P., van Elp, J., Sawatzky, G.A., Fujimori, A., Hosoya, S., and de Leeuw, D.M., 1991, *Physical Review B*, vol. 44, p. 4570
- [114] Zhengquan, T., Heald, S., Cheong, S., Cooper, A., and Moondenbaugh, A., 1993, *Physical Review B*, vol. 47, p. 12365
- [115] Buttrey, D.J., Ganguly, P., Honig, J.M., Rao, C.N.R., Scharfman, R.R., and Subanna, G.N., 1988, *J. Solid State Chem.*, vol. 74, p. 233
- [116] Demourgues, A., Weill, F., Darriet, B., Wattiaux, A., Grenier, J.C., Gravereau, P., and Pouchard, M., 1993, *J. Solid State Chem.*, vol. 106, p. 330
- [117] Minervini, L., Grimes, R.W., Kilner, J.A., and Sickafus, E., 2000, *J. Mater. Chem.*, vol. 10, p. 2349-2354
- [118] Read, M.S.D., Islam, M.S., King, F., and Hancock, F.E., 1999, *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, p. 1558
- [119] Tranquada, J.M. and Lorenzo, J.E., 1995, *Physical Review B*, vol. 52 (5), p. 3581-3595
- [120] Paulus, W., Cousson, A., Dhalenne, G., Berthon, J., Revcolevschi, A., Hosoya, S., Treutmann, W., Heger, G., and Le Toquin, R., 2002, *Solid State Sci.*, vol. 4 (5), p. 565-573
- [121] Frayret, C., 2004, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, 2004, *Thèse Université Bordeaux 1*
- [122] Ivers-Tiffée, E., Weber, A., and Herbrist, D., 2001, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21 (10-11), p. 1805-1811
- [123] Baes, C.F. and Mesmer, R.E., *The hydrolysis of cations*, Orig.Ed.1976, ISBN 0-89874-892-5.
- [124] Courty, P., Ajot, H., Marcilly, C., and Delmon, B., 1973, *Powder Technol.*, vol. 7, p. 21
- [125] A. Douy, *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 699-707
- [126] Etienne, E., 2004, *Elaboration de matériaux de cathode de piles à combustible, Rapport de stage BTS par alternance*, CFA Nantes
- [127] Reveron, H., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Elissalde, C., Maglione, M., and Cansell, F., 2005, *Nanotechnology*, vol. 16 (8), p. 1137-1143
- [128] Rodriguez-Carvajal, J., *programme Fullprof, ILL, Université de Grenoble* 1995
- [129] Fontaine, M.L., 2004, *Elaboration et caractérisation par le procédé sol-gel d'architectures d'électrodes $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ sous forme de films minces*, *Thèse, Université Toulouse 3*
- [130] Trémillon, B., *Electrochimie analytique et réactions en solution*, Ed. Masson, ISBN : 2-225-84177-2. 1993.
- [131] Winkler, J., Hendriksen, P.V., Boanos, N., and Mogensen, M., 1998, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145 (4), p. 1184-1192
- [132] Nagata, M., Itoh, Y., and Iwahara, H., 1994, *Solid State Ionics*, vol. 67, p. 215-224
- [133] Hsieh, G., Mason, T.O., Garboczi, E.J., and Pederson, L.R., 1997, *Solid State Ionics*, vol. 96, p. 153-172
- [134] Horita, T., Yamaji, K., Sakai, N., Yokokawa, H., Weber, A., and Ivers-Tiffée, E., 2001, *Electrochim. Acta*, vol. 46 (12), p. 1837-1845
- [135] Deseure, J., 2003, *Modélisation de cathodes de piles à combustible à oxyde électrolyte solide (SOFC)*, *Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble*
- [136] Deseure, J., Bultel, Y., Dessemond, L., and Siebert, E., 2005, *Solid State Ionics*, vol. 176, p. 235-244
- [137] Schouler, E.J.L., Mesbahi, N., and Vitter, G., 1983, *Solid State Ionics*, vol. 9-10, p. 989
- [138] Dessemond, L., 1992, *Spectroscopie d'impédance des fissures dans la zircon cubique*, *Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble*
- [139] Chen, X.J., Chan, S.H., and Khor, K.A., 2003, *Solid State Ionics*, vol. 164 (1-2),
- [140] Shaw, C.K.M., Kilner, J.A., and Skinner, J., 2000, *Solid State Ionics*, vol. 135 (1-4), p. 765-769
- [141] Perry Murray, E. and Barnett, S.A., 2001, *Solid State Ionics*, vol. 143 (3-4), p. 265-273

- [142] Adler, S.B., Lane, J.A., and Steele, B.C.H., 1996, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143 (11), p. 3554-3564
- [143] Ringuedé, A., 1999, *Cathode et réaction cathodique dans les piles à combustible à oxyde électrolyte solide moyennes températures (SOFC)*, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble
- [144] Ringuedé, A. and Fouletier, J., 2001, *Solid State Ionics*, vol. 139, p. 167-177
- [145] Fukunaga, H., Koyama, M., Takahashi, N., Wen, C., and Yamada, K., 2000, *Solid State Ionics*, vol. 132 (279-285),
- [146] Dusastre, V. and Kilner, J.A., 1999, *Solid State Ionics*, vol. 126, p. 163-174
- [147] Jerdal, L.O., Tunold, R., Middleton, P.H., Singhal, M., and Dokiya, M., 1995, *Proc. 4th Int. Symp. SOFC, Electrochem. Soc. Proc. Ser.*, vol. PV 95-1 (pennington, NJ), p. 544
- [148] Waller, D., Lane, J.A., Kilner, J.A., Chater, R.J., Manning, P.S., and Steele, B.C.H., 1996, *Proc. 2nd Eur. SOFC Forum*, vol. 2, p. 737
- [149] Doshi, R., Richards, V.L., Carter, J.D., Wang, X., and Krumpelt, M., 1999, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146 (4), p. 1273-1278
- [150] Krumpelt, M., Ralph, J., Cruse, T., and Bae, J.M., 2002, *Proc. 5th Eur. SOFC*, ISBN : 3-905592-10-X, p. 215-220
- [151] Siebert, E., Hammouche, A., and Kleitz, M., 1995, *Electrochim. Acta*, vol. 40 (11), p. 1741-1753
- [152] Jiang, S.P., 2003, *J. Power Sources*, vol. 124 (2), p. 390-402
- [153] *SOFC-BT Rapport (convention 0074023 EDF-ADEME)*
- [154] [http ://www.htceramix.ch/](http://www.htceramix.ch/)
- [155] Sfeir, J., 2001, *Alternative anode materials for methane oxidation in solid oxide fuel cells*, Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
- [156] Ravussin, F., 2004, *Bulletin Electr. Suisse*, vol. 24-25, p. 25-28
- [157] Hibino, T., Hashimoto, A., Inoue, T., Tokumo, J.I., Yoshida, S.I., and Sano, M., 2000, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147 (8), p. 2888
- [158] Hibino, T., Hashimoto, A., Inoue, T., Tokumo, J.I., Yoshida, S.I., and Sano, M., 2001, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148 (6), p. A544
- [159] Suzuki, T., Jasinski, P., Petrovsky, V., Anderson, H.U., and Dogan, F., 2004, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151 (9), p. A1473
- [160] Tomita, A., Hirabayashi, D., Hibino, T., Nagao, M., and Sano, M., 2005, *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 8 (1), p. A63
- [161] Zhan, Z., Liu, J., and Barnett, S.A., 2004, *applied catalysis A : general*, vol. 262, p. 255
- [162] Rotureau, D., 2005, *Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie*, Thèse, Ecole nationale supérieure des mines de Saint Etienne
- [163] Jacques-Bédard, X., Napporn, T.W., Roberge, R., and Meunier, M., 2005, *J. Power Sources*, vol. In Press, Corrected proof,
- [164] Napporn, T.W., Jacques-Bédard, X., Morin, F., and Meunier, M., 2004, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151 (12), p. A2088-A2094

Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour pile ITSOFC : réalisation et tests de cellules.

Le développement des piles à combustible à oxyde solide SOFC est conditionné par un abaissement de la surtension cathodique mesurée à 600-700°C. Dans cette optique, une sélection de nouveaux matériaux de cathode a été réalisée au laboratoire depuis quelques années. Ainsi, les oxydes sur-stœchiométriques en oxygène de type $A_2MO_{4+\delta}$ (structure K_2NiF_4) possèdent des propriétés électrocatalytiques et de conduction de l'oxygène particulièrement intéressantes. Une étude approfondie a été menée sur les composés $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ ($x = 0$ et $0,05$) : la réduction de l'oxygène a été caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique et par voltamétrie (cellule en configuration symétrique placée sous air). Les mesures réalisées sous différentes pressions partielles d'oxygène et diverses surtensions cathodiques ont permis d'identifier les diverses contributions du mécanisme de réduction du dioxygène. L'utilisation de poudres de morphologie contrôlée (issues de différentes voies de synthèse) a conduit à réduire fortement les phénomènes de polarisation d'électrode, le transfert ionique à l'interface cathode / électrolyte restant l'étape limitante du processus. Par ailleurs, suite aux résultats particulièrement encourageants obtenus pour les cellules symétriques (faibles résistances spécifiques et surtensions cathodiques minimisées), les premiers tests en configuration de pile complète ont pu être réalisés. Après une optimisation des paramètres de mise en forme, *i.e.* sélection de la méthode de dépôt et du cycle thermique de frittage adapté, des densités de courant de l'ordre de $1,3 \text{ A/cm}^2$ ont été mesurées à $0,7 \text{ V}$ pour une température de fonctionnement de 800°C .

Mots clés : pile à combustible SOFC, cathode, oxydes $A_2MO_{4+\delta}$, spectroscopie d'impédance électrochimique, voltamétrie, mise en forme.

Synthesis and shaping of new cathode materials for ITSOFC fuel cell: fabrication and test cells.

The development of the Solid Oxide Fuel Cells is dependent on the reduction of the cathodic overpotential measured at 600-700°C. In this way, in the last few years, we have made a selection from new cathode materials in the Institute; the oxygen over-stoichiometric oxides formulated $A_2MO_{4+\delta}$ (K_2NiF_4 -type structure), show enhanced electrocatalytic and oxygen conduction properties. A detailed study was performed on the compositions $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ ($x = 0$ and 0.05): the oxygen reduction was characterised by impedance spectroscopy and voltametry measurements (symmetrical configuration cell under air). Electrochemical analysis carried out under different oxygen partial pressures and various cathodic overpotentials had led to identify the various contributions of the mechanism of the dioxygen reduction. Using powders with controlled morphology (coming from different synthesis ways) results in a reduction of the electrode polarisation phenomena, the limiting step of the process still remaining the interface cathode / electrolyte ionic transfer.

In addition, due to these promising results (low area specific resistances and minimized cathodic overpotentials), the first tests in a complete fuel cell device were achieved. After an optimisation of the shaping parameters, *i.e.* selection of the suitable coating process and of the sintering thermal cycle, current densities of $1,3 \text{ A/cm}^2$, at $0,7 \text{ V}$ have been measured at 800°C , the operating temperature.

Key words: SOFC fuel cell, cathode, $A_2MO_{4+\delta}$ oxides, electrochemical impedance spectroscopy, voltametry, shaping.