



**HAL**  
open science

# Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température

Tiphaine Ogier

► **To cite this version:**

Tiphaine Ogier. Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT : 2012BOR14657 . tel-01015617

**HAL Id: tel-01015617**

**<https://theses.hal.science/tel-01015617>**

Submitted on 26 Jun 2014

**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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Tiphaine OGIER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

## **Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température**

Directeurs de recherche : M. J.M. BASSAT et M. F. MAUVY

Soutenue le 10 Décembre 2012

Après avis de :

M. A. ATKINSON	Professeur – Imperial College, Londres (Royaume-Uni)	Rapporteur
Mme A. LE GAL LA SALLE	Chargé de Recherche (HDR) – IMN, Nantes	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. M. MAGLIONE	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Président
M. A. ATKINSON	Professeur – Imperial College, Londres (Royaume-Uni)	Rapporteur
Mme A. LE GAL LA SALLE	Chargé de Recherche (HDR) – IMN, Nantes	Rapporteur
Mme A. BRISSE	Ingénieur Chercheur – EDF EIFER, Karlsruhe (Allemagne)	Examineur
M. O. BUCHELI	Ingénieur – HTceramix - SOFC Power, Yverdon (Suisse)	Examineur
M. J.C. GRENIER	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Examineur
Mme J. MOUGIN	Ingénieur Chercheur – CEA, Grenoble	Encadrant CEA
M. J.M. BASSAT	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse
M. F. MAUVY	Professeur – ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Tiphaine OGIER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

## **Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température**

Directeurs de recherche : M. J.M. BASSAT et M. F. MAUVY

Soutenue le 10 Décembre 2012

Après avis de :

M. A. ATKINSON	Professeur – Imperial College, Londres (Royaume-Uni)	Rapporteur
Mme A. LE GAL LA SALLE	Chargé de Recherche (HDR) – IMN, Nantes	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. M. MAGLIONE	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Président
M. A. ATKINSON	Professeur – Imperial College, Londres (Royaume-Uni)	Rapporteur
Mme A. LE GAL LA SALLE	Chargé de Recherche (HDR) – IMN, Nantes	Rapporteur
Mme A. BRISSE	Ingénieur Chercheur – EDF EIFER, Karlsruhe (Allemagne)	Examineur
M. O. BUCHELI	Ingénieur – HTceramix - SOFC Power, Yverdon (Suisse)	Examineur
M. J.C. GRENIER	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Examineur
Mme J. MOUGIN	Ingénieur Chercheur – CEA, Grenoble	Encadrant CEA
M. J.M. BASSAT	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse
M. F. MAUVY	Professeur – ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse



## *Remerciements*

Ces travaux de recherche ont été principalement effectués au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), dirigé successivement par Messieurs Claude Delmas et Mario Maglione. Je leur adresse mes sincères remerciements pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire. Je remercie Monsieur Mario Maglione d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur Didier Marsacq, Directeur du Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles (LITEN) et à Monsieur Nicolas Bardi, Chef du Département des Technologies de la Biomasse et de l'Hydrogène (DTBH) pour m'avoir permis d'effectuer une partie de mes travaux au centre CEA Grenoble.

Je remercie vivement Madame Annie Le Gal La Salle, Chargé de recherche (HDR) de l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) ainsi que Monsieur Alan Atkinson, Professeur de l'Imperial College à Londres, d'avoir accepté de juger ce travail de thèse ainsi que pour l'intérêt qu'ils y ont porté.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Annabelle Brisse, Ingénieur Chercheur de EDF Eifer ainsi qu'à Monsieur Olivier Bucheli, Ingénieur de HTceramix, qui me font l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude et ma sincère amitié à mes deux directeurs de thèse : Messieurs Jean-Marc Bassat et Fabrice Mauvy. Au cours de ces trois années, leur encadrement, leur disponibilité et leur confiance m'ont permis de réaliser ces travaux dans d'excellentes conditions. Je remercie Monsieur Jean-Claude Grenier pour son soutien scientifique et ses qualités humaines.

Ces travaux ont été réalisés en étroite collaboration avec le CEA Grenoble. Je tiens à remercier Madame Julie Mougin pour son encadrement, sa disponibilité au-delà de certaines contraintes géographiques ainsi que pour son accueil au sein du Laboratoire des Technologies de l'Hydrogène (LTH).

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du LTH du CEA Grenoble, en particulier à Mesdames Marie Petitjean, Karine Couturier et Magali Reytier ainsi que Messieurs Jérôme Laurencin, Benoit Sommacal et Stéphane Di Iorio tant pour leur aide précieuse que pour nos discussions toujours enrichissantes.

De nombreuses collaborations ont été menées au cours de ces trois années. Je remercie vivement Messieurs Alain Demourgues, Carmelo Prestipino et Santiago Figueroa pour les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X à l'ESRF, Pascal Briois et Alain Billard pour les dépôts PVD réalisés au LERMPS-UTBM, Claude Armand pour les analyses SIMS à l'INSA de Toulouse, Mesdames Elisabeth Djurado et Cécile Rossignol pour les dépôts ESD menés au LEPMI à Grenoble et enfin Messieurs Claude Estournes et Geoffroy Chevalier pour les expériences de frittage SPS au CIRIMAT à Toulouse.

Je souhaite souligner l'implication de Messieurs Pierre Lannelongue, Pierre Lamouri et Benoit Philippeau, qui ont participé à ces travaux en tant que stagiaire ou ingénieur d'étude à l'ICMCB. Je les remercie vivement pour leur grande aide.

J'adresse mes sincères remerciements tous ceux avec qui j'ai pu travailler ou échanger durant ces trois ans, que ce soit à l'ICMCB, au CEA Grenoble ou dans le cadre des réunions du projet FidelHyo. Je remercie notamment tous les membres du Groupe 1 de l'ICMCB pour leur convivialité, et plus particulièrement Monsieur Sébastien Fourcade pour sa précieuse aide technique, Monsieur Michel Pouchard, pour sa disponibilité et son enthousiasme ainsi que Madame Aline Rougier pour nos discussions.

J'exprime ma profonde reconnaissance à toutes les personnes des services collectifs et centres de ressources, en particulier Mesdames Laetitia Etienne et Sonia Gomez ainsi que Messieurs Eric Lebraud, Stanislav Pechev, Dominique Denux, Lionel Teule-Gay, Jérôme Magimel, Nicolas Penin, Michel Lahaye, Fabien Palencia et Stéphane Toulon. Un grand merci pour votre disponibilité et pour votre indispensable soutien technique.

Je tiens à remercier vivement Claire, Cécile et tout particulièrement Annelise, avec qui j'ai eu la chance de partager un bureau mais surtout beaucoup de bons moments, pendant ces trois dernières années. Merci pour votre entraide et votre grande patience à mon égard.

Un grand merci à l'ensemble des doctorants et docteurs de mes deux laboratoires d'accueil pour votre sympathie et votre soutien, avec une pensée toute particulière pour Aurélien, Aurore, Blanche, Clément, Cinta, Florent, Hélène, Iona, Isabelle, Nora, Philou et tous les autres...

Enfin, j'aimerais remercier ma famille, mes amis ainsi que Cédric, pour leur affection, leur accompagnement et pour avoir toujours su rester à mes côtés.

Merci à tous !

---

# SOMMAIRE

---

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

<b>Chapitre 1. L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température .....</b>	<b>5</b>
---	----------

---

<b>1. Contexte énergétique actuel de l'hydrogène .....</b>	<b>5</b>
1.1. L'hydrogène : un réactif industriel .....	5
1.2. L'hydrogène, un vecteur énergétique .....	6
<b>2. L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température .....</b>	<b>7</b>
2.1. Comparaison des diverses technologies d'électrolyse de l'eau .....	7
2.2. Considérations thermodynamiques .....	9
2.3. Modes de fonctionnement de l'électrolyseur à haute température .....	11
2.4. Similitudes et différences entre les SOFC et SOEC .....	12
2.5. Caractéristique courant-tension des cellules SOEC .....	15
<b>3. Matériaux de cœur de cellule d'électrolyse .....</b>	<b>18</b>
3.1. Electrolyte .....	19
3.1.1. Cahier des charges de l'électrolyte .....	19
3.1.2. Oxydes de structure fluorine .....	19
3.1.3. Oxydes de structure perovskite .....	22
3.1.4. Oxydes de structure apatite .....	22
3.2. Electrode à hydrogène .....	22
3.2.1. Propriétés-clés .....	22
3.2.2. Métaux .....	23
3.2.3. Cermet à base de Ni – oxyde de structure fluorine .....	23
3.2.4. Oxydes de structure perovskite .....	24
3.3. Electrode à oxygène .....	25
3.3.1. Propriétés-clés .....	25
3.3.2. Oxydes de structure perovskite .....	25
3.3.2.1. Composites conducteur électronique - conducteur ionique $O^{2-}$ .....	25
3.3.2.2. Oxydes conducteurs mixtes électronique et ionique $O^{2-}$ .....	26

3.3.3.Oxydes de la série de Ruddlesden-Popper $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ .....	28
3.3.3.1. Oxydes conducteurs mixtes de structure $A_2NiO_4$ .....	29
3.3.3.2. Composés de structure $A_4M_3O_{10}$ .....	31
3.3.4.Architecture de l'électrode à oxygène .....	32
3.3.4.1. Insertion d'une couche d'interface.....	32
3.3.4.2. Composition chimique de la couche d'interface .....	33
3.3.4.3. Méthodes de mise en forme de la couche d'interface .....	33
3.3.4.4. Réactivité chimique entre la zircone et la cérine .....	35
<b>4. Le projet FidelHyo .....</b>	<b>36</b>
<b>5. Conclusions .....</b>	<b>38</b>
<b>6. Références .....</b>	<b>39</b>

## **Chapitre 2. Etude des propriétés physico-chimiques des matériaux d'électrode à oxygène..... 45**

<b>1. Introduction.....</b>	<b>45</b>
<b>2. Préparation des matériaux .....</b>	<b>46</b>
2.1.Préparation de $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ( $Ln = La, Pr$ ou $Nd$ ) et $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ ( $0,4 \leq x \leq 1$ ) .....	46
2.2.Préparation de $Pr_4Ni_3O_{10+\delta}$ .....	47
<b>3. Caractérisations cristallographiques.....</b>	<b>50</b>
3.1.Caractérisations structurales des phases étudiées .....	50
3.2.Etude de la composition en oxygène.....	51
3.2.1.Caractérisations sous air et sous oxygène.....	51
3.2.2.Etude spécifique de $Nd_2NiO_{4+\delta}$ .....	54
3.3.Etude du système $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).....	56
3.3.1.Caractérisations structurales .....	56
3.3.2.Propriétés physico-chimiques .....	59
3.4.Conductivité électrique totale .....	61
<b>4. Etude du composé <math>Pr_2NiO_{4+\delta}</math> par spectroscopie d'absorption des rayons X.....</b>	<b>63</b>
4.1.Etat de la valence du praséodyme en fonction de la température .....	64
4.2.Etat de la valence du nickel en fonction de la température.....	65
<b>5. Etude des propriétés de transport ionique <math>O^{2-}</math> sous polarisation .....</b>	<b>69</b>
5.1.Elaboration des échantillons .....	70
5.2.Protocole expérimental .....	71

---

5.3. Mesures et méthode d'analyse des profils de diffusion en oxygène .....	73
5.4. Résultats .....	75
5.4.1. Mesures en l'absence de courant .....	75
5.4.2. Mesures sous polarisation .....	76
<b>6. Etude de la stabilité et de la réactivité des matériaux d'électrodes sélectionnés .....</b>	<b>79</b>
6.1. Etude de la stabilité à 800°C pendant un mois sous air et sous oxygène .....	80
6.2. Réactivité vis-à-vis de l'électrolyte et des matériaux d'interface sur poudre .....	81
<b>7. Conclusions .....</b>	<b>82</b>
<b>8. Références .....</b>	<b>84</b>

---

### **Chapitre 3. Propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode à oxygène en cellules symétriques .....**

---

<b>1. Introduction .....</b>	<b>87</b>
<b>2. Méthodes de caractérisations électrochimiques .....</b>	<b>88</b>
2.1. Montage expérimental .....	88
2.2. Mesures électrochimiques .....	88
2.2.1. Mesures sous courant continu .....	88
2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	89
<b>3. Elaboration des échantillons .....</b>	<b>91</b>
3.1. Préparation et mesure de la conductivité des pastilles d'électrolyte .....	91
3.2. Mise en forme des électrodes .....	93
3.3. Géométrie des cellules .....	94
<b>4. Etudes électrochimiques en l'absence de polarisation continue .....</b>	<b>96</b>
4.1. Etudes préalables des conditions de préparation des électrodes sur l'électrolyte .....	96
4.1.1. Cas de l'électrode $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .....	97
4.1.2. Cas des électrodes $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr ou Nd) .....	98
4.1.3. Etude de l'électrode $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	99
4.2. Comparaison des matériaux d'électrodes sur l'électrolyte .....	101
4.3. Caractérisation de demi-cellules architecturées .....	103
4.3.1. Etude préalable de la mise en forme de la couche d'interface .....	104
4.3.2. Influence de la présence et de la composition de la couche d'interface .....	106
4.3.3. Conditions de recuit de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ sur une couche d'interface ..	110
4.3.4. Résistances de polarisation des demi-cellules architecturées .....	111

4.4. Etude du mécanisme de la réaction d'électrode .....	113
4.4.1. Définition des étapes limitant la réaction d'électrode.....	113
4.4.2. Comportement de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction de $P(\text{O}_2)$ .....	116
4.4.3. Comportement de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ en fonction de $P(\text{O}_2)$ .....	120
4.5. Architecture spécifique de l'électrode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	122
4.5.1. Dépôt d'une couche d'interface par spray électrostatique.....	122
4.5.2. Caractérisation d'électrodes composites.....	124
4.6. Etude électrochimique des électrodes de type $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) .....	126
<b>5. Mesures sous polarisation anodique (<math>i_{dc} &gt; 0</math>) .....</b>	<b>127</b>
5.1. Détermination de la surtension de l'électrode à oxygène .....	127
5.2. Détermination de la surtension de l'électrode à oxygène sur cellule architecturée ..	129
<b>6. Modélisation des courbes de polarisation <math>\eta(i)</math> d'une électrode à oxygène .....</b>	<b>133</b>
6.1. Mise en équation générale des phénomènes de surtensions.....	133
6.1.1. Expression de la surtension de concentration.....	133
6.1.2. Expression de la surtension d'activation .....	137
6.2. Résultats et analyses .....	138
6.2.1. Modélisation électrochimique de l'électrode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sur l'électrolyte 8YSZ....	138
6.2.2. Comparaison des différentes cellules étudiées .....	140
<b>7. Conclusions .....</b>	<b>142</b>
<b>8. Références.....</b>	<b>143</b>

## **Chapitre 4. Etude des propriétés électrochimiques de cellules complètes d'électrolyse haute température ..... 147**

<b>1. Introduction.....</b>	<b>147</b>
<b>2. Conditions expérimentales .....</b>	<b>147</b>
2.1. Description du banc de mesures.....	147
2.2. Géométrie des cellules complètes.....	149
2.3. Protocole d'essai.....	151
2.3.1. Mise en forme <i>in situ</i> du joint verre .....	151
2.3.2. Réduction du cermet.....	152
2.3.3. Optimisation des contacts électriques et conditionnement.....	153
<b>3. Caractérisations électrochimiques initiales des mono-cellules.....</b>	<b>154</b>

3.1. Mesures en fonctionnement SOEC .....	154
3.1.1. Etude de l'influence de la P(H <sub>2</sub> O) sur les courbes de polarisation à 800°C ..	155
3.1.2. Caractérisation par impédance à 800°C sous 90% H <sub>2</sub> O et 10% H <sub>2</sub> .....	158
3.1.3. Caractérisations en fonction de la température sous 90% H <sub>2</sub> O et 10% H <sub>2</sub> ...	163
3.2. Analyses post mortem.....	168
<b>4. Etude de la durabilité d'une mono-cellule .....</b>	<b>171</b>
4.1. Méthodologie de l'étude .....	171
4.2. Caractérisations électrochimiques.....	172
4.3. Analyses post-mortem .....	178
<b>5. Conclusions .....</b>	<b>179</b>
<b>6. Références .....</b>	<b>181</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>183</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>189</b>



---

# Introduction

---

Dans la perspective d'une diminution de l'utilisation des ressources fossiles et d'une réduction des émissions de gaz à effet de serre, la diversification des sources d'énergie primaire ainsi que le développement de nouveaux vecteurs énergétiques propres semblent nécessaires. L'hydrogène constitue un vecteur énergétique pertinent, susceptible de compléter efficacement à long terme l'utilisation des combustibles fossiles, des biocombustibles et de l'électricité. En effet, sa conversion en énergie électrique grâce à une pile à combustible ne génère pas d'émission de CO<sub>2</sub>.

Cependant, pour assurer le développement de la filière hydrogène, des moyens de production à grande échelle, durables, propres et compétitifs devront être mis en place. En effet, l'hydrogène déjà massivement utilisé dans l'industrie chimique, sidérurgique et pétrochimique est produit à 96% par vaporeformage d'hydrocarbures, générant 11 kg de CO<sub>2</sub> par kg d'hydrogène. Dans ce contexte, cette étude concerne un procédé de production d'hydrogène par voie électrochimique, sans émission de CO<sub>2</sub>: l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT). Effectuer la décomposition de la molécule d'eau à haute température permet une meilleure cinétique de réaction ainsi que la substitution d'une partie de l'énergie électrique nécessaire à la dissociation de la molécule d'eau par de l'énergie d'origine thermique. Cette substitution est rendue possible par la diminution de l'enthalpie libre de la réaction quand la température augmente. L'EVHT pourrait donc permettre d'atteindre des rendements énergétiques élevés associés à un faible coût de production de l'hydrogène. En outre, la production massive d'hydrogène par EVHT couplée à un réacteur nucléaire semble particulièrement adaptée au paysage industriel et énergétique français et fait l'objet d'un effort de recherche spécifique, initié par exemple par le CEA en 2005. Envisagée dès le début des années 1970, cette technologie correspond dans son principe au fonctionnement inverse d'une pile à combustible à oxyde solide (*Solid Oxide Fuel Cell*: SOFC) et bénéficie aujourd'hui largement des avancées technologiques réalisées dans ce domaine depuis les vingt dernières années.

Néanmoins, le développement de l'EVHT est entravé par des niveaux de performances encore modestes et une dégradation rapide des systèmes notamment, à l'échelle du cœur de la cellule à oxyde solide (*Solid Oxide Electrolysis Cell*: SOEC), actuellement identique à la cellule SOFC. Cette cellule est constituée de deux électrodes et

d'un électrolyte. A ce jour, l'électrode à oxygène, lieu de l'oxydation des ions  $O^{2-}$  en dioxygène  $O_2$ , contribue significativement à la résistance de la cellule.

Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques des cellules SOEC, l'objet de ce travail a consisté à concevoir et caractériser une architecture innovante de cellule, mettant en jeu de nouveaux matériaux d'électrode à oxygène ainsi qu'une couche d'interface de microstructure optimisée. En effet, l'utilisation d'une couche d'interface fine à base de cérine a permis d'améliorer de manière significative les propriétés électrochimiques de cellules SOFC. Cette couche dite « barrière » permet, entre autres, de limiter la réactivité chimique entre l'électrode à oxygène et l'électrolyte à base de zircone. L'utilisation de cette couche additionnelle, dite également couche « d'accrochage », pourrait permettre d'améliorer l'adhésion de l'électrode ainsi que le transfert des ions  $O^{2-}$ , à l'interface électrode – électrolyte.

Suite à une étude bibliographique présentée au chapitre 1, le choix de nouveaux matériaux d'électrode s'est porté préférentiellement sur des composés présentant des propriétés de conduction mixte (électronique et ionique), dans le but d'étendre la surface active de l'électrode. Trois nickelates de la série de Ruddlesden-Popper  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = La, Pr$  ou  $Nd$ ) ont été préparés et caractérisés. Le composé de structure perovskite  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  développé commercialement, a été choisi comme matériau de référence de ce travail et a été étudié en parallèle. Les structures cristallines de ces composés leur confèrent la capacité d'accommoder une sur ou sous stœchiométrie importante en oxygène, favorisant la mobilité de l'oxygène et engendrant ainsi une conductivité ionique par les ions  $O^{2-}$  élevée dans ces matériaux.

Le composé  $La_4Ni_3O_{10\pm\delta}$  a précédemment montré des propriétés encourageantes comme matériau d'électrode à oxygène de piles à combustible SOFC. Ainsi, un matériau de composition proche  $Pr_4Ni_3O_{10\pm\delta}$ , présentant un taux de  $Ni^{3+}$  élevé, a également été sélectionné dans cette étude. Le système  $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) permettant de moduler les propriétés de transport électronique et ionique en fonction de la teneur en strontium a fait l'objet d'une étude spécifique de ses propriétés physico-chimiques et électrochimiques.

Les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques ont été menées dans des conditions les plus proches possibles de celles rencontrées lors du fonctionnement réel de l'anode d'un électrolyseur EVHT, *i.e.* sous atmosphère oxydante, à haute température, soit  $800^\circ C$  et sous polarisation anodique.

Dans le chapitre 2, sont décrits la préparation ainsi que la caractérisation des propriétés physico-chimiques des cinq composés sélectionnés. Dans un premier temps, les évolutions thermiques de la non-stœchiométrie en oxygène ont été mesurées par analyse

thermogravimétrie et les états de valence cationiques de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ont été déterminés par spectroscopie d'absorption des rayons X. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés de diffusion de l'oxygène au sein du composé  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sous l'influence d'un champ électrique, caractéristique de l'application. Cette étude originale a été menée à l'aide de la technique dite IEDP (*Isotopic Exchange Depth Profile*) correspondant à l'échange de l'oxygène  $^{16}\text{O}$  par  $^{18}\text{O}$  puis à la mesure des profils de diffusion de l'oxygène dans la céramique par SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*). Enfin, la stabilité thermique des composés a été étudiée sous air et sous flux d'oxygène à  $800^\circ\text{C}$ .

Les propriétés électrochimiques de ces nouvelles électrodes ont été caractérisées dans des demi-cellules symétriques au chapitre 3. Dans un premier temps, la température de recuit des électrodes déposées par sérigraphie a été ajustée au vu des performances mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique, en l'absence de polarisation continue ( $i_{\text{dc}} = 0 \text{ A.cm}^{-2}$ ). L'influence de l'intercalation d'une couche d'interface à base de cérine sur les propriétés électrochimiques de ces demi-cellules a fait l'objet d'une attention toute particulière. Deux compositions de la couche d'interface ont été étudiées, à base de d'oxyde de cérium substitué au gadolinium ou à l'yttrium. Des mesures d'impédance ont été réalisées sous diverses pressions partielles d'oxygène, afin de comparer les mécanismes de réaction d'électrode pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , selon que les matériaux sont associés ou non à une couche d'interface. Les surtensions des électrodes sous polarisation anodique ont ensuite été mesurées entre  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ , en fonction de la densité de courant, au sein d'un montage mettant en jeu une électrode de référence. Enfin, à l'aide d'un modèle électrochimique prenant en compte les paramètres microstructuraux de l'électrode, les valeurs des surtensions d'activation et de concentration ont été calculées en fonction de la densité de courant et de la température.

L'électrode à oxygène la plus performante, caractérisée par les surtensions anodiques les plus faibles, a été sélectionnée afin d'être étudiée au sein de cellules complètes EVHT à cermet support. Les résultats de cette étude, menée au CEA – Grenoble sur un banc d'essai dédié, sont présentés au chapitre 4. Les propriétés électrochimiques obtenues sont comparées à celles d'une cellule entièrement commerciale (H.C. Starck) comportant le même électrolyte, la même électrode à hydrogène et une électrode à oxygène de composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Enfin, la dernière partie de ce travail a consisté à étudier la durabilité d'une cellule contenant une électrode à oxygène à base de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , en fonctionnement EVHT en mode intensostatique ( $i_{\text{dc}} = - 0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ ), pendant plus de 1000 heures à  $800^\circ\text{C}$ .



---

# Chapitre 1

## L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température

---

Dans le contexte énergétique actuel, l'hydrogène, réactif industriel de première importance, est pressenti comme un futur vecteur énergétique. Nous présenterons les intérêts de la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT) au regard de technologies d'électrolyse de l'eau fonctionnant à plus basse température, en abordant les considérations thermodynamiques et cinétiques associées. Nous décrivons les divers matériaux mis en jeu dans la conception de chaque élément du cœur de la cellule EVHT : l'électrolyte et les deux électrodes. Nous nous attacherons plus particulièrement aux propriétés de transport des matériaux étudiés comme électrode à oxygène ainsi qu'à leur architecture. Cette étude nous permettra *in fine* de sélectionner les matériaux d'électrode à oxygène caractérisés par la suite, dans le cadre de ce travail.

### 1. Contexte énergétique actuel de l'hydrogène

#### 1.1. L'hydrogène : un réactif industriel

A ce jour, le dihydrogène  $H_2$  est un réactif industriel utilisé (à 50%) pour le raffinage des produits pétroliers et la purification des composés soufrés. Le dihydrogène intervient aussi dans la production d'ammoniac, de propylène et de méthanol (à 35%) ainsi que dans l'industrie sidérurgique (à 15%). En 2008, sa production s'élevait à 630 milliards de  $m^3$  et cette production augmente depuis d'environ 10% par an [1], en particulier pour le raffinage de ressources pétrolières de mauvaise qualité [2]. Le dihydrogène n'existant pas à l'état naturel, il est nécessaire de le produire. Pour des raisons de coûts, 96% du dihydrogène est aujourd'hui produit par vaporeformage des hydrocarbures, principalement le méthane, et par gazéification du charbon, sur son site même d'utilisation. Cependant, ces procédés thermiques contribuent à l'épuisement des ressources fossiles. De plus, ils génèrent de fortes émissions de dioxyde de carbone  $CO_2$ , de l'ordre de 11 kg de  $CO_2$  par kg d'hydrogène produit dans le cas du vaporeformage, puisque les deux principales réactions chimiques alors mises en jeu sont [3] :

1) la production de gaz de synthèse par vaporeformage endothermique :



2) la conversion du monoxyde de carbone CO appelée aussi *water gas shift* :



Par souci de simplification, on appellera *hydrogène* le gaz constitué de molécules de dihydrogène  $\text{H}_2$ , dans la suite de ce travail. De manière analogue, on appellera *oxygène* le gaz constitué de molécules de dioxygène  $\text{O}_2$ .

### 1.2. L'hydrogène, un vecteur énergétique

Les nouvelles sources d'énergie, renouvelables et intermittentes (solaire, éolien, *etc.*) et/ou quasi-continues (nucléaire, *etc.*) conduisent dans la plupart des cas à une production d'électricité peu adaptée aux périodes de forte consommation. Face à une demande en énergie irrégulière à l'échelle d'une journée ou même d'une année, il est alors nécessaire de développer des moyens de stockage performants. Afin de répondre à cette demande croissante en énergie facilement stockable, l'utilisation de gaz tel que l'hydrogène comme vecteur énergétique fait l'objet de nombreux travaux [4 - 6]. En effet, l'hydrogène permet de stocker l'énergie sous forme chimique et peut être transporté depuis son lieu de production à partir d'une source d'énergie primaire jusqu'à son lieu d'utilisation. Sa conversion énergétique au sein d'une pile à combustible se déroule sans émission de gaz à effet de serre puisque l'hydrogène se combine à l'oxygène de l'air, au cours de réactions électrochimiques générant uniquement de l'eau et de l'énergie sous forme électrique et thermique, selon la réaction exothermique et spontanée (3) :



De plus, l'hydrogène n'est ni polluant ni toxique et sa densité énergétique massique est 2 à 3 fois supérieure à celles des combustibles couramment utilisés : à 25°C, un kilogramme d'hydrogène représente une quantité d'énergie de 33,3 kWh contre 12,5 kWh pour le pétrole et 13,9 kWh pour le gaz naturel [7].

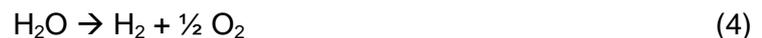
Cependant, sa densité énergétique volumique est faible, de l'ordre de 3 kWh.m<sup>-3</sup> contre 21 kWh.m<sup>-3</sup> pour le gaz naturel [7]. Cette faible densité volumique représente un inconvénient lors du stockage et du transport de l'hydrogène. Les trois solutions de stockage de l'hydrogène se distinguent en fonction de son état. L'hydrogène stocké à l'état gazeux est comprimé à des pressions pouvant atteindre 700 bar, dans des bouteilles lourdes et volumineuses. Le stockage liquide nécessite des températures de refroidissement très basses (*i.e.* 20 K), ce qui induit des coûts de liquéfaction importants et des pertes dues au

phénomène d'évaporation. Les stockages gazeux et liquide sont affectés par une faible capacité volumique de stockage et des problèmes de sécurité. Cependant, ces technologies avancées sont déjà utilisées pour des applications aérospatiales et dans les laboratoires. Dans le cas du stockage solide, l'hydrogène interagit via des liaisons fortes (chimisorption) ou des liaisons faibles (physisorption) avec un solide. Ce stockage, étudié plus récemment, présente des avantages certains en termes de capacité volumique et de sécurité [8].

Dans la perspective d'une réduction des émissions de gaz à effet de serre, le développement de moyens de production d'hydrogène massifs, durables, propres et compétitifs est donc nécessaire pour répondre d'une part à la demande industrielle croissante et d'autre part pour assurer le développement de la filière hydrogène. La décomposition de la molécule d'eau *via* des cycles thermochimiques ou par électrolyse, apparaît alors comme une solution intéressante d'un point de vue énergétique et environnemental [2]. Réalisé sous fortes pressions, un cycle thermochimique fait intervenir une succession de plusieurs réactions chimiques formant un cycle fermé à l'entrée duquel est introduit H<sub>2</sub>O et à la sortie duquel sont produits H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Le cycle iode-soufre ne met en jeu que des liquides et des gaz et a fait l'objet de nombreuses études [9].

## 2. L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température

L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température est un procédé électrochimique de production d'hydrogène, de grande pureté, mettant en jeu de l'électricité et de la chaleur pour dissocier la molécule d'eau, selon la réaction (4):



Il s'agit de la réaction bilan opposée à celle mise en jeu dans une pile à combustible. En effet, l'apport d'énergie électrique permet de forcer cette réaction dans son sens non spontané. Les diverses technologies d'électrolyse se distinguent par la nature de l'électrolyte et/ou par leur température de fonctionnement et correspondent chacune à une catégorie de pile à combustible associée [1].

### 2.1. Comparaison des diverses technologies d'électrolyse de l'eau

Deux catégories d'électrolyseurs fonctionnent à basse température (< 100°C) et utilisent une énergie entièrement électrique : l'électrolyse alcaline, procédé le plus mature, utilisé dans l'industrie et disponible commercialement pour des pressions moyennes (jusqu'à 30 bar) [10] et l'électrolyse à membrane polymère dite PEM, encore au stade du développement. Ces deux technologies d'électrolyse se distinguent par la nature de l'électrolyte. Dans le cas de l'électrolyse alcaline, il s'agit d'une solution aqueuse d'hydroxyde

de potassium KOH dans une matrice d'amiante. L'électrolyse PEM met en jeu un électrolyte solide conducteur des protons, constitué d'un réseau polymère hydrophobe de polytétrafluoroéthylène, appelé plus couramment sous son nom commercial Nafion®. Greffés sur ce réseau polymère, des groupements ioniques hydrophiles, en s'hydratant, servent de pont pour le transport de l'hydrogène [1].

Le coût de la membrane polymère et l'utilisation d'électro-catalyseurs à base de métaux nobles conduisent à des équipements PEM plus onéreux que ceux des électrolyseurs alcalins de même capacité. Cependant, l'électrolyse PEM bénéficiant du développement des piles à combustible de technologie comparable, une réduction des coûts est envisagée à plus long terme. Les applications de l'électrolyse PEM concernent actuellement la production d'oxygène à bord des sous-marins nucléaires et des engins spatiaux ou la production de faibles quantités d'hydrogène de grande pureté pour les laboratoires [11]. Des électrolyseurs PEM fonctionnant à haute pression (350 bar) sont en cours de développement afin de supprimer l'étape de compression lors du remplissage des réservoirs d'hydrogène par Proton OnSite (USA) et Mitsubishi Corp. (Japon) [11].

Le rendement total (LHV) de ces deux technologies avoisine 55-75%. Le couplage de ces électrolyseurs avec des éoliennes ou des panneaux photovoltaïques qui génèrent de l'énergie de manière intermittente, fait l'objet de nombreuses démonstrations, telles que celles détaillées dans les projets allemand Enertrag, autrichien HyLOG et français Myrte [11]. Ce couplage permet la valorisation de ces sources d'énergie intermittentes en proposant un stockage d'énergie sous forme chimique dans des réservoirs sous pression (de 30 à 400 bar).

La consommation électrique des électrolyseurs alcalins industriels est de l'ordre de 4 à 5 kWh.Nm<sup>-3</sup> d'hydrogène produit (auxiliaires compris) [10], celle des électrolyseurs PEM d'environ 6 kWh.Nm<sup>-3</sup>. Ainsi, le coût de l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau à basse température dépend-t-il directement de celui de l'énergie électrique.

L'intérêt de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT), encore au stade de la R&D, réside dans la possibilité de substituer une partie de l'énergie électrique nécessaire à la dissociation de la molécule d'eau par de l'énergie thermique. La conversion énergétique est réalisée au sein d'une cellule SOEC (*Solid Oxide Electrolysis Cell*). Ainsi, la consommation d'énergie électrique serait moindre, de l'ordre de 3,5 kWh.Nm<sup>-3</sup> d'hydrogène produit. Cette technologie est directement issue du développement des piles à combustible dites PCFC (*Protonic Conducting Fuel Cell*) et SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), fonctionnant dans les gammes de température de 400°C à 600°C et de 600°C à 900°C, respectivement. L'augmentation de la température de fonctionnement présente un intérêt thermodynamique, détaillé au § 2.2, et conduit à une meilleure cinétique de la réaction, les processus

électrochimiques se déroulant aux électrodes étant thermiquement activés (cf. § 2.5). Les demi-réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes de chacun des électrolyseurs, reportées au Tableau 1, aboutissent à une réaction bilan identique (4).

Tableau 1. Demi-réactions électrochimiques impliquées au sein des divers électrolyseurs.

	Electrode à oxygène	Electrode à hydrogène
<b>Electrolyse alcaline</b>	$2 \text{ OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{ O}_2 + \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{ H}_2 + 2\text{ OH}^-$
<b>Electrolyse PEM</b>	$\text{ H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{ O}_2 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$	$2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{ H}_2$
<b>Electrolyse EVHT</b>	$\text{ O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{ O}_2 + 2 \text{ e}^-$	$\text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{ H}_2 + \text{ O}^{2-}$

Actuellement l'hydrogène produit par vaporeformage du méthane a un prix de revient de 1,2 €.kg<sup>-1</sup> alors que son coût de production par électrolyse de l'eau à basse température est de l'ordre de 3 €.kg<sup>-1</sup> [1]. Cependant, l'augmentation du prix du gaz naturel ainsi que des taxes liées à l'émission de CO<sub>2</sub> conduiraient à l'augmentation du coût de l'hydrogène produit à partir de ressources fossiles. Selon les études du *U.S. Department of Energy* (DOE), le coût de l'hydrogène produit par électrolyse haute température serait autour de 2,3 €.kg<sup>-1</sup> [12].

Enfin, le développement d'une filière de production massive d'hydrogène par électrolyse haute température couplée à la production d'électricité, de vapeur d'eau et de chaleur en excès par un réacteur nucléaire au cours des heures « creuses » pourrait s'avérer particulièrement adapté au paysage industriel et énergétique français et fait l'objet d'un effort de recherche spécifique [1, 13, 14]. Les rendements de conversion de la chaleur en hydrogène, considérant le pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène (HHV pour *High Heating Value*) seraient de l'ordre de 40 à 60% pour une température en sortie du réacteur de 800°C [2].

L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température, procédé innovant de production d'hydrogène, fait l'objet de ce travail de thèse.

## 2.2. Considérations thermodynamiques

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule d'eau correspondant à la variation d'enthalpie de réaction,  $\Delta H$ , est quasi constante avec la température, dans les conditions standards de pression (cf. Figure 1). Cette énergie peut être apportée soit sous forme électrique, correspondant à la variation de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta G$ , soit sous forme thermique correspondant au terme  $T\Delta S$ , avec  $\Delta S$  la variation d'entropie de réaction et  $T$  la température absolue, selon la relation thermodynamique (5) :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (5)$$

Le rapport  $\Delta G / \Delta H$  diminue quand la température augmente, ainsi en opérant à haute température, *i.e.* entre 700°C et 900°C, on diminue notablement la part de l'énergie électrique nécessaire au profit de l'énergie thermique. Or, dans certains cas, l'énergie thermique ( $T\Delta S$ ) peut être une énergie moins coûteuse que l'énergie électrique. Ainsi, réaliser l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température présente un intérêt du point de vue thermodynamique. En outre, en fonction du mode de fonctionnement de l'électrolyseur EVHT, l'énergie thermique peut provenir en partie ou totalement de la chaleur dissipée par effet Joule, lors du passage du courant à travers la cellule SOEC. Ces différents modes de fonctionnement sont détaillés au § 2.3. En supposant que le rendement faradique soit égal à 100%, les diverses contributions énergétiques nécessaires à la réaction peuvent être traduites en tension électrique que l'on doit imposer aux bornes de la cellule d'électrolyse, selon la relation (6) :

$$E (V) = \frac{\text{énergie (J.mol}^{-1}\text{)}}{z \times F} \quad (6)$$

où  $z$  est le nombre d'électrons échangés par mole d'hydrogène  $H_2$  (d'où  $z = 2$  cf. Tableau 1) et  $F$  est le nombre de Faraday. Dans le cas de l'énergie totale nécessaire à la réaction,  $\Delta H$ , cette tension est égale à environ 1,3 V entre 100°C et 1000°C.

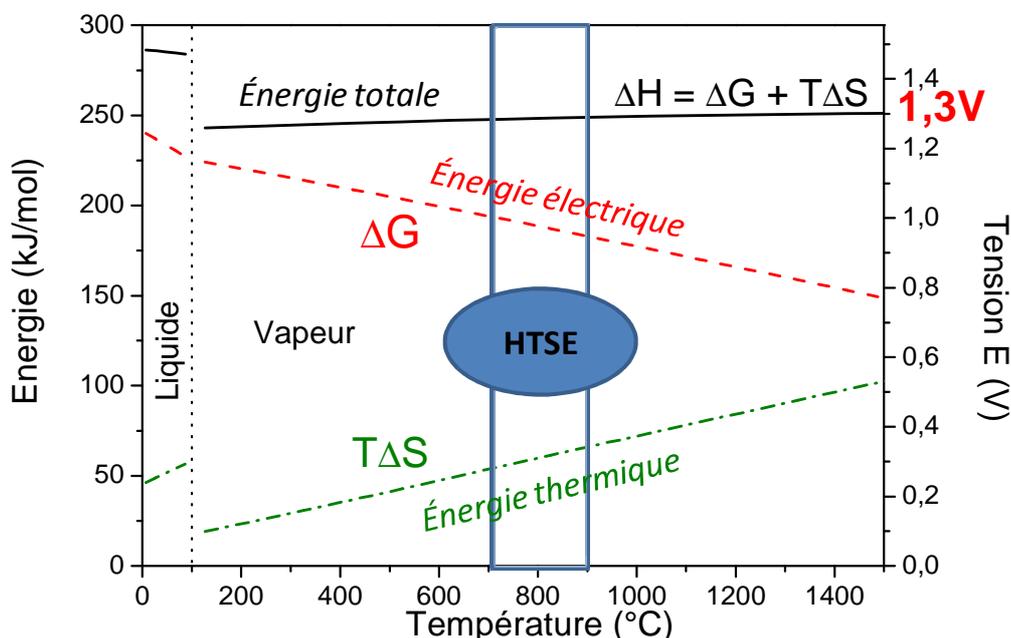


Figure 1. Grandeurs thermodynamiques de réaction: enthalpie ( $\Delta H$ ), enthalpie libre ( $\Delta G$ ) et entropie ( $\Delta S$ ) relatives à la dissociation de l'eau, en fonction de la température de fonctionnement, dans les conditions standards de pression [15].

Ainsi, la température de fonctionnement de l'électrolyseur conditionne-t-elle la répartition entre énergie électrique et énergie thermique nécessaires pour dissocier la molécule d'eau. L'électrolyse haute température est généralement réalisée entre 700°C et 900°C. Au delà de 900°C, on se heurterait à des difficultés techniques liées aux

phénomènes de dégradation prématurée des constituants de la cellule, et par conséquent au coût excessif des matériaux du système. De plus, la disponibilité des procédés thermiques fonctionnant à haute température, à grande échelle, pour réaliser le couplage thermique, est plus limitée.

### 2.3. Modes de fonctionnement de l'électrolyseur à haute température

Une partie de l'énergie électrique apportée à la cellule SOEC est dissipée sous forme de chaleur par effet Joule au cours du fonctionnement, lors du passage du courant à travers la cellule. Cette quantité d'énergie dissipée peut être comparée à la quantité d'énergie thermique  $T\Delta S$  nécessaire à la réaction. On distingue alors trois types de fonctionnement de l'électrolyseur :

1) Si la chaleur dissipée par effet Joule compense totalement le caractère endothermique de la réaction de dissociation de l'eau ( $\Delta H > 0$ ), alors aucune source de chaleur extérieure n'est nécessaire. L'absence de couplage thermique simplifie les installations alors plus compactes et leur mise en œuvre. La tension de la cellule est égale à :

$$E_{TN} = \frac{\Delta H}{2F} \quad (7)$$

Cette valeur  $E_{TN}$  est appelée tension thermo-neutre. La variation de  $\Delta H$  étant faible entre 100°C et 1000°C, la tension thermo-neutre est quasi-constante et reste proche de 1,3 V. En deçà de 100°C, la tension du thermo-neutre est de l'ordre de 1,48 V.

2) Si les pertes thermiques générées par effet Joule ne compensent pas l'énergie thermique nécessaire à la réaction, un apport de chaleur extérieur est requis pour maintenir la cellule en température, par l'intermédiaire d'un échangeur thermique à haute température par exemple. Ce fonctionnement est dit endothermique et intervient lorsque la tension de la cellule est inférieure à la tension thermo-neutre.

3) Au contraire, si la chaleur dissipée est supérieure à l'énergie thermique nécessaire à la réaction, aucun apport de chaleur n'est nécessaire et la chaleur excédentaire peut être récupérée au niveau des gaz de sortie pour chauffer les gaz d'entrée. La tension de la cellule est supérieure au thermo-neutre. Ce fonctionnement, dit exothermique, implique de fortes densités de courant qui peuvent conduire à une dégradation prématurée des matériaux constituant la cellule d'électrolyse.

Le choix du mode de fonctionnement d'un électrolyseur dépend du couplage envisagé et résulte donc d'un compromis entre consommation électrique, coût de récupération ou d'apport de chaleur et durée de vie du système. Des modélisations

électrochimiques et thermiques de stacks EVHT [16 - 19] ont montré l'importance du choix du point de fonctionnement, comme illustré à la Figure 2.

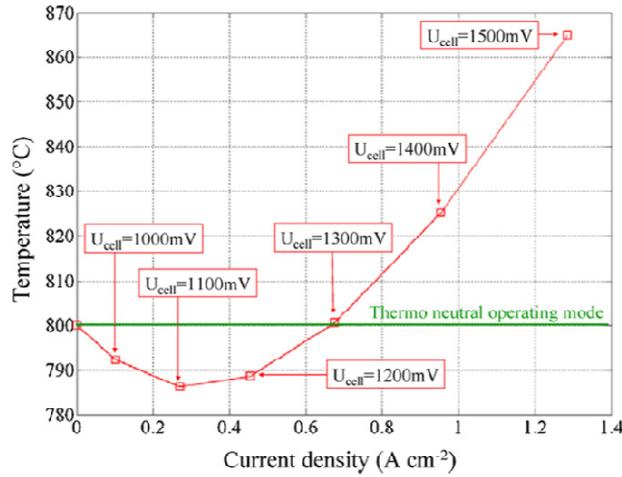


Figure 2. Température de la cellule d'électrolyse en fonction de la densité de courant à divers points de fonctionnement, d'après [19].

#### 2.4. Similitudes et différences entre les SOFC et SOEC

La cellule SOEC présente de fortes similitudes avec la cellule SOFC. Chacune d'elles est constituée de deux électrodes, appelées électrode à oxygène (ou pôle  $\oplus$ ) et électrode à hydrogène (ou pôle  $\ominus$ ) et d'un électrolyte. Elle est entourée de deux interconnecteurs métalliques assurant la distribution et l'évacuation des gaz balayant les deux électrodes ainsi que le collectage ou l'amenée du courant électrique. L'ensemble ainsi formé représente l'unité de répétition d'un stack – ou empilement de cellules – et est appelé SRU (*Single Repeat Unit*). Il est représenté aux Figures 3 et 4. Les températures de fonctionnement des cellules SOEC et SOFC sont proches (600°C-1000°C).

Cependant, les cellules de pile SOFC et d'électrolyseur SOEC opèrent dans des conditions de fonctionnement très différentes. La pile à combustible est un convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique, selon la réaction (3). Une différence de potentiel électrochimique de l'oxygène  $\tilde{\mu}(O_2)$ , imposée de part et d'autre de la cellule, est la force motrice de la réaction globale. L'oxygène gazeux  $O_2$ , apporté par les canaux de l'interconnecteur, diffuse à travers les pores de l'électrode à oxygène pour être réduit en ions  $O^{2-}$  aux sites réactionnels de l'électrode. Ces ions  $O^{2-}$  traversant l'électrolyte, conducteur anionique, contribuent à l'oxydation de l'hydrogène, qui se déroule à l'électrode à hydrogène. L'eau formée est évacuée à travers cette électrode également poreuse, puis par les canaux de l'interconnecteur. La Figure 3 illustre les transports ioniques et gazeux ainsi que les réactions électrochimiques mises en jeu dans un SRU de technologie planaire, en fonctionnement SOFC.

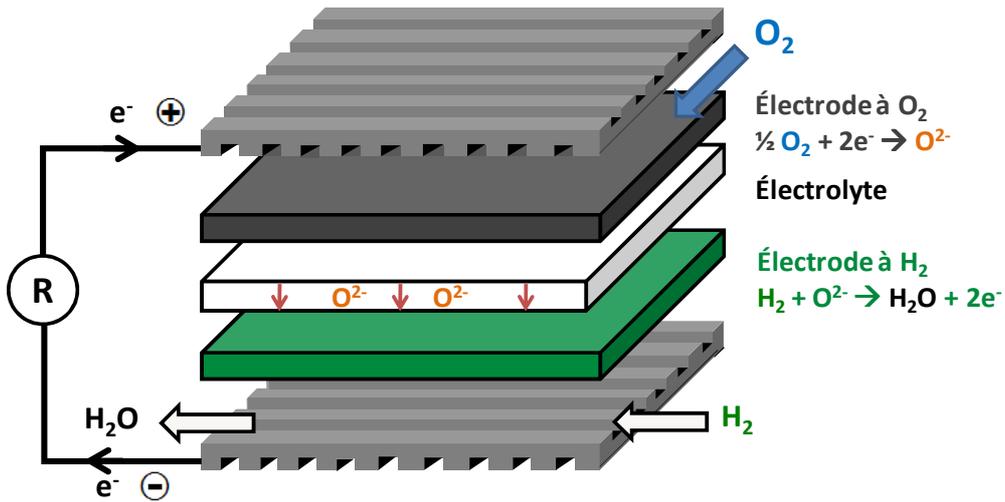


Figure 3. Représentation schématique d'un SRU en fonctionnement SOFC

Le même type de cellule électrochimique peut être utilisé pour réaliser l'EVHT si l'on polarise la cellule afin de forcer les réactions électrochimiques dans leur sens opposé ; il est alors possible de convertir l'énergie électrique en énergie chimique. Dans ce cas, la différence de potentiel électrique  $\mu_e$ , imposée aux bornes de la cellule, est la force motrice de la réaction de réduction de l'eau. La vapeur d'eau est réduite en hydrogène gazeux et en ions  $\text{O}^{2-}$ . Ces ions  $\text{O}^{2-}$  diffusent au sein de l'électrolyte puis sont oxydés en oxygène gazeux  $\text{O}_2$ , au sein de l'électrode à oxygène. L'oxygène est évacué à travers l'électrode poreuse puis par les canaux de l'interconnecteur. Ce fonctionnement au sein d'un SRU est illustré à la Figure 4.

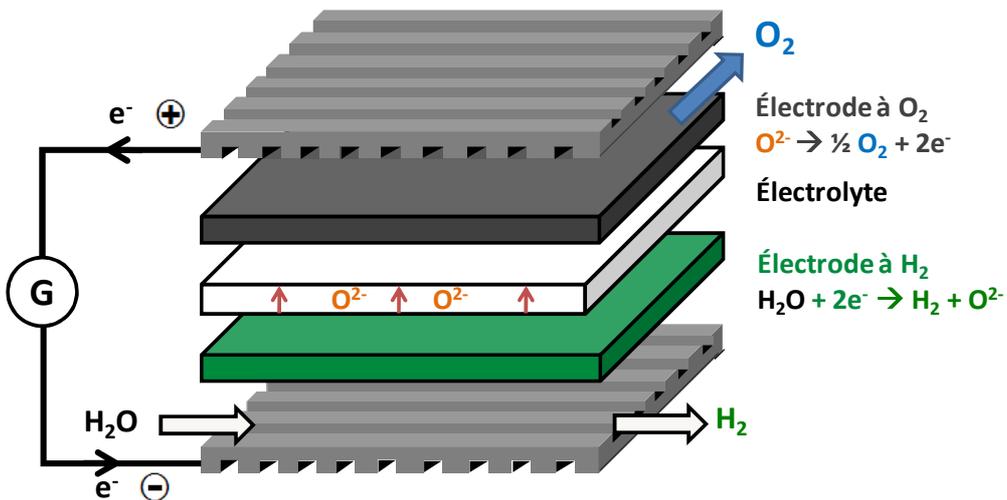


Figure 4. Représentation schématique d'un SRU en fonctionnement SOEC

Le développement de cellules réversibles (SOFC-SOEC) s'appuie sur les similitudes entre ces deux fonctionnements. Cependant les processus électrochimiques sont différents et ne conduisent pas à un comportement symétrique en fonction de la polarisation de la cellule électrochimique, comme cela a été montré expérimentalement pour chacune des

deux électrodes [20, 21]. Actuellement, le fonctionnement en mode SOFC apparaît généralement plus performant que celui en mode SOEC (cf. courbes de polarisation schématisées à la

Figure 5), du point de vue des propriétés initiales des cellules et de leur durabilité à plus long terme [22].

Les conditions gazeuses imposées aux électrodes sont très différentes, en particulier à l'électrode à hydrogène : la teneur en eau est d'environ 3% volumique pour une pile SOFC, alors qu'elle est de l'ordre de 90% volumique au sein d'un électrolyseur. En fonctionnement d'électrolyse, un régime limitant est observé pour des valeurs de densités de courant d'autant plus faibles que la pression partielle d'eau est faible [23]. Concernant l'électrode à oxygène, la production d'oxygène au cours de l'électrolyse tendrait à augmenter la pression partielle d'oxygène environnant les grains de l'électrode. La délamination de cette électrode serait due à des  $P(O_2)$  élevées localement, à l'interface avec l'électrolyte [21, 24, 25]. Au contraire, en fonctionnement SOFC, la  $P(O_2)$  au sein de l'électrode à oxygène tend à diminuer au cours de la polarisation. Les phénomènes de diffusion des gaz au sein des électrodes poreuses, du cermet en particulier, sont donc différents et les pressions partielles d'oxygène  $P(O_2)$  qui entourent les électrodes à hydrogène et à oxygène sont dissemblables. De plus, cette divergence s'accroît avec la polarisation de la cellule.

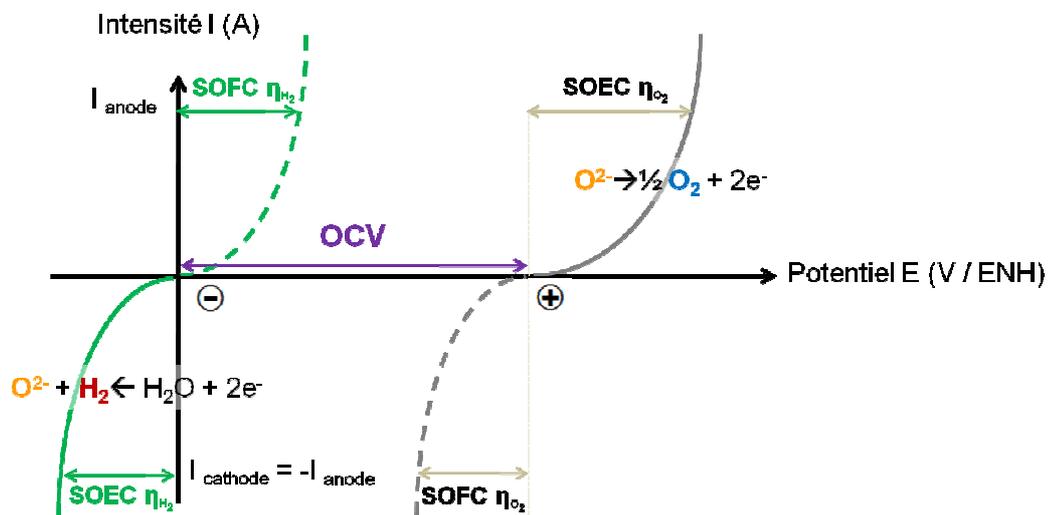


Figure 5. Représentation schématique des surtensions aux électrodes d'une cellule en fonctionnement SOFC ou SOEC.

## 2.5. Caractéristique courant-tension des cellules SOEC

En l'absence de courant appliqué à la cellule d'électrolyse, la tension mesurée à ses bornes est contrôlée par les pressions partielles d'oxygène imposées par les conditions gazeuses aux électrodes à oxygène et à hydrogène, soient  $P(O_2)^{\text{électrode à } O_2}$  et  $P(O_2)^{\text{électrode à } H_2}$ , respectivement. Il est d'usage de la nommer « tension en circuit ouvert » ou OCV (*Open Circuit Voltage*). Sa valeur est définie par la relation de Nernst (8) :

$$OCV = E_{Nernst} = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{P(O_2)^{\text{électrode à } O_2}}{P(O_2)^{\text{électrode à } H_2}} \right) \quad (8)$$

où  $R$  désigne la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue en K et  $z$  le nombre d'électrons échangés par mole d'oxygène soit  $z = 4$ .

Au cours du passage du courant (noté  $I$ ), compté négativement, à travers la cellule d'électrolyse, la tension  $E_{\text{cellule}}$  mesurée à ses bornes augmente en raison des éléments résistifs de la cellule et de processus s'établissant au cours du fonctionnement à chaque électrode, engendrant des pertes de potentiel appelées surtensions. La surtension est définie comme l'écart à la tension d'équilibre pour chaque électrode. Les surtensions décrivant les phénomènes d'oxydation et de réduction se déroulant à chaque électrode sont notées  $\eta_{\text{électrode à } O_2}$  et  $\eta_{\text{électrode à } H_2}$ , respectivement. L'électrode à  $H_2$  étant le siège d'une réduction, la surtension de cette électrode est comptée négativement. Sous polarisation, la tension de la cellule peut être écrite selon la relation (9) :

$$E_{\text{cellule}} = OCV - R_S \cdot I + \eta_{\text{électrode à } O_2} - \eta_{\text{électrode à } H_2} \quad (9)$$

Le courant traversant la cellule engendre la réduction de l'eau en hydrogène donc il sera compté négativement en fonctionnement d'électrolyse. Le terme  $R_S \cdot I$  désigne les pertes ohmiques qui englobent plusieurs contributions dont :

- (i) la résistance électrique de l'électrolyte
- (ii) la résistance électrique des électrodes
- (iii) la résistance de contact et de collectage entre les électrodes et les contacts électriques (grilles métalliques ou interconnecteurs)
- (iv) les pertes électriques à travers les fils situés entre l'échantillon et l'appareil de mesure

La contribution de chacun de ces termes est illustrée à la Figure 6, dans le cas d'une courbe de polarisation expérimentale d'une cellule d'électrolyse. Alors que la densité de courant augmente, on observe bien une augmentation de la tension mesurée aux bornes de la cellule.

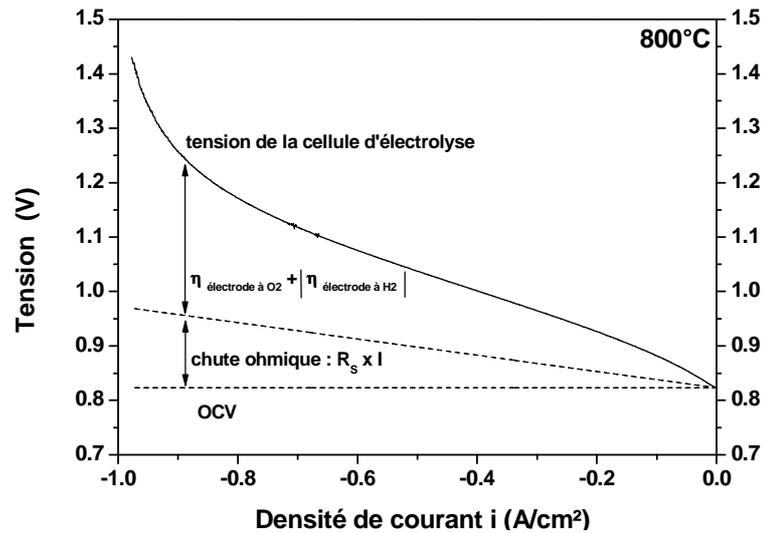


Figure 6. Courbe de polarisation expérimentale d'une cellule d'électrolyse à 800°C.

Dans cet exemple, la valeur de l'OCV, égale à 0,823 V, correspond à une pression partielle d'oxygène environnant l'électrode à hydrogène  $P(O_2)^{\text{électrode à H}_2}$  de  $3,6 \cdot 10^{-17}$  atm calculée d'après la relation de Nernst, de l'air balayant l'électrode à oxygène. L'électrode à hydrogène est donc soumise à un environnement réducteur, comme détaillé au § 3.2.1.

Afin d'augmenter le rendement de l'électrolyseur, il est nécessaire de diminuer la tension de cellule, pour une densité de courant donnée, donc de minimiser la chute ohmique et les surtensions aux électrodes. D'un point de vue cinétique, un fonctionnement à haute température est plus favorable. En effet, une augmentation de la température entraîne une diminution de la résistance de la cellule, ce qui a pour conséquence de minimiser le terme de chute ohmique. De plus, l'activité électrocatalytique des électrodes est favorisée quand la température augmente, donc la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes est améliorée et les surtensions sont alors plus faibles. L'origine des surtensions dites d'activation et de concentration apparaissant aux électrodes et plus particulièrement à l'électrode à oxygène sera détaillée au Chapitre 3, dans le cadre de la modélisation de courbes de polarisation issues de caractérisations de cellules symétriques.

Les valeurs de ces différentes contributions dépendent des matériaux constituant la cellule, de leur microstructure, des compositions et débits gazeux imposés aux électrodes, de la température, de la densité de courant mais aussi de la géométrie de la cellule d'électrolyse. Deux technologies sont étudiées : la géométrie plane et la géométrie tubulaire. Nous détaillerons uniquement la géométrie plane, pour laquelle trois catégories de cellule ont été développées en fonction de la nature du support mécanique, qui présente alors la plus grande épaisseur. Lorsque l'électrolyte est le support de la cellule, la chute ohmique représente une grande part de la tension de cellule et les contraintes thermo-mécaniques sont gouvernées par la nature du matériau d'électrolyte. On parle de *cellule à*

*électrolyte support*. Afin de diminuer la chute ohmique, à une température de fonctionnement et une densité de courant données, deux solutions peuvent être adoptées :

- (i) diminuer l'épaisseur de l'électrolyte,
- (ii) utiliser un matériau d'électrolyte à conduction ionique plus élevée.

Si on diminue l'épaisseur de l'électrolyte, l'électrode à hydrogène devient alors le support mécanique de la cellule et les contraintes thermomécaniques sont issues des propriétés de cette électrode. On parle de *cellule à cermet support*, l'électrode à hydrogène étant généralement constituée d'un cermet, comme nous le verrons au § 3.2. La courbe de polarisation de la Figure 6 est issue d'une mesure réalisée sur une cellule à cermet support. Cette géométrie à *cermet support* tend à se généraliser dans le domaine des SOFC et SOEC, depuis le début des années 2000 [26]. Cependant, pour pallier les problèmes de réoxydation du cermet, fragilisant les propriétés mécaniques de la cellule, une troisième géométrie de cellule est actuellement étudiée en fonctionnement SOFC et SOEC. Le support mécanique est alors assuré par l'interconnecteur en contact avec le cermet, on parle de *cellule à métal support* [27, 28]. Ces cellules sont supposées mieux résister aux cycles thermiques et aux contraintes mécaniques, le support étant plus ductile, et elles seraient moins coûteuses. Au cours d'études en fonctionnement SOEC, à 800°C et - 0,3 A.cm<sup>-2</sup>, (sous 43% H<sub>2</sub>O et 57% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène), de faibles taux de dégradation en tension ont été obtenus avec ces cellules: de l'ordre de 2 à 4 % par 1000 heures [28].

Les différentes géométries représentées à la Figure 7 sont issues du développement des cellules SOFC.

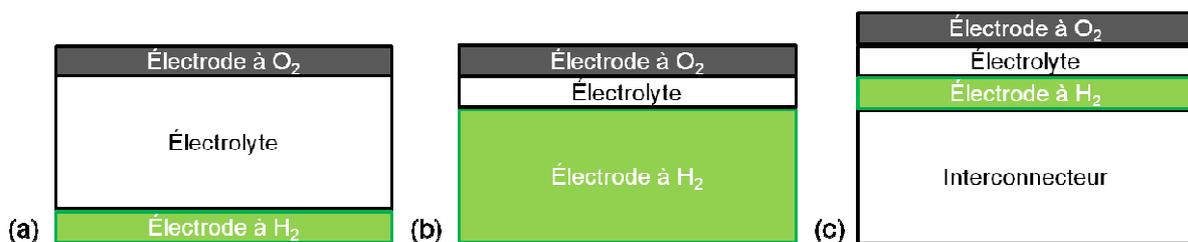


Figure 7. Représentation schématique des trois géométries de cellules: (a) *cellule à électrolyte support*, (b) *cellule à cermet support*, (c) *cellule à métal support*.

Sur la base de ces différentes géométries de cellules, nous décrivons ci-dessous les divers matériaux constituant le cœur de la cellule d'électrolyse.

### 3. Matériaux de cœur de cellule d'électrolyse

Les années 1970 ont vu les premières études sur la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température, ainsi que son couplage à une énergie d'origine nucléaire, envisagé par exemple au sein du *Brookhaven National Laboratory* [4]. En 1976, un brevet français est déposé par le CEA détaillant la conception d'une mono-cellule tubulaire [29]. Des résultats encourageants sont obtenus, par exemple, au cours du projet allemand HotElly (*High Operating Temperature Electrolysis*) mené par Dornier Systems de 1975 à 1987 [30] et lors des travaux de Westinghouse, au début des années 1980, sur des cellules d'électrolyse de géométrie tubulaire à électrolyte support [31]. Bien que des rendements de conversion de l'électricité en hydrogène de l'ordre de 90% aient été mesurés [32], les efforts de recherches furent plus concentrés sur le développement des piles à combustible au cours des années 1990 à 2000. Cependant, les matériaux utilisés au sein d'une cellule SOEC étant généralement similaires à ceux constituant une cellule SOFC, les avancées technologiques réalisées dans le domaine des piles sont aujourd'hui mises à profit pour le développement d'électrolyseurs performants [33] et de systèmes réversibles.

La Figure 8 représente le nombre annuel de publications recensées par le moteur de recherche Scopus à partir des mots clés « *water* », « *electrolysis* » et « *high temperature* », depuis 1970. Cette évolution démontre la vigueur des travaux de recherches concernant l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température depuis le début des années 2000, avec par exemple, les études menées par *Idaho National Laboratory* [14].

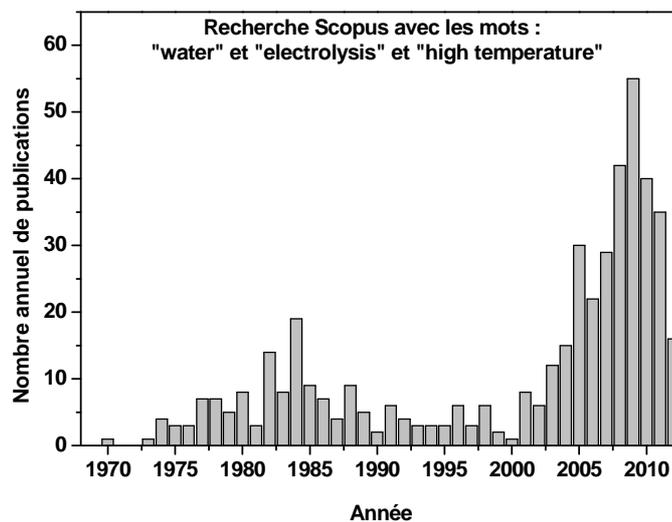


Figure 8. Nombre annuel de publications recensées par le moteur de recherche Scopus, répondant aux mots-clés « *water* », « *electrolysis* » et « *high temperature* » depuis 1970.

Dans cette dernière partie, sont décrites les propriétés-clés de chaque élément du cœur de la cellule SOEC ainsi que le développement des matériaux la constituant, depuis

les années 1970. Cette présentation est non exhaustive, cependant la description des matériaux d'électrode à oxygène sera plus détaillée.

### 3.1. Electrolyte

#### 3.1.1. Cahier des charges de l'électrolyte

L'électrolyte d'une cellule SOEC doit répondre à différents critères, concernant les propriétés intrinsèques du matériau ainsi que sa mise en forme. Bon conducteur ionique, il doit permettre la diffusion des ions  $O^{2-}$  de l'électrode à hydrogène vers l'électrode à oxygène, sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique. Isolant électronique, il doit éviter tout court-circuit interne qui conduirait à une diminution du rendement faradique de la cellule. Pour un rendement faradique optimum, tous les électrons injectés au niveau de l'électrode à hydrogène doivent être seulement impliqués dans la réaction électrochimique de réduction de la vapeur d'eau (cf. Figure 4). Au contact des électrodes poreuses, l'électrolyte doit être suffisamment dense pour assurer l'étanchéité entre les gaz des chambres anodique et cathodique. Le matériau d'électrolyte doit être stable d'un point de vue mécanique et chimique à haute température et dans une large gamme de pression partielle d'oxygène  $P(O_2)$ , de l'ordre de  $10^{-25} \text{ atm} < P(O_2) < 1 \text{ atm}$ . Les valeurs exactes de  $P(O_2)$  dépendent des conditions de fonctionnement de la cellule telles que la température, la densité de courant et les conditions gazeuses aux électrodes et des propriétés électrochimiques et microstructurales des électrodes (cf. Chapitre 3). Contrairement aux piles SOFC, la tension de cellule augmente avec la valeur absolue de la densité de courant appliquée, en fonctionnement d'électrolyse. Ainsi, le matériau d'électrolyte doit être stable d'un point de vue thermodynamique, jusqu'à des tensions de cellule élevées. De plus, son coefficient de dilatation thermique ou TEC (*Thermal Expansion Coefficient*) doit être compatible avec celui des autres éléments de la cellule. Enfin sa réactivité chimique avec les électrodes ne doit pas conduire à la formation de phases isolantes.

Les matériaux capables de répondre à un cahier des charges aussi exigeant sont peu nombreux. Les oxydes généralement étudiés ont une structure de type fluorine. Des oxydes de structure perovskite ou apatite font également l'objet d'études.

#### 3.1.2. Oxydes de structure fluorine

Les oxydes de zirconium et de cérium sont très stables à haute température et présentent une structure quadratique ou cubique de type fluorine. Une substitution cationique, mettant en œuvre un ion A de valence plus faible, génère la création de lacunes d'oxygène dans la structure, ce qui induit une mobilité de l'oxygène dans ces matériaux, à température élevée.

La concentration en cation A définit la concentration en lacunes d'oxygène selon la relation (10) :



Le matériau d'électrolyte le plus couramment utilisé est l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ , appelé zircone. Cet oxyde est substitué dans le but de stabiliser la phase fluorine de symétrie cubique, dans une large gamme de température. Sa formule est alors  $Zr_{1-x}A_xO_{2-x/2}$  où A est un cation trivalent ou divalent, tel que le scandium, l'yttrium ou le calcium. La conductivité ionique est la plus élevée lorsque la concentration du dopant est proche du minimum nécessaire pour stabiliser entièrement la structure fluorine. Pour l'yttrium, ce taux de substitution x est compris entre 8 et 11 % [34] et dans le cas du scandium :  $9 < x < 11\%$  [35]. De plus, la conductivité est d'autant plus élevée que le rayon ionique du cation dopant est proche de celui de  $Zr^{4+}$  en coordinence 8 ; elle est la plus élevée pour la zircone substituée par le scandium [36]. En raison du prix élevé du scandium et de sa faible stabilité thermique à long terme, la zircone substituée à l'yttrium avec 8% molaire d' $Y_2O_3$ , de composition  $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2,5}$  (nommée 8YSZ) est le matériau d'électrolyte le plus classique des cellules d'électrolyse actuelles. Sa conductivité ionique est de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ , avec une énergie d'activation thermique de l'ordre de 1 eV. De plus il a une bonne stabilité chimique, sous forte pression d'eau et aux températures de fonctionnement ( $600^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ ).

Le domaine électrolytique de la zircone substituée (défini pour un nombre de transport ionique  $t_i > 99\%$ ) est compris entre  $10^{-20} < P(O_2) < 200 \text{ atm}$  à  $800^\circ\text{C}$  [36]. D'un point de vue thermodynamique, l'enthalpie libre de formation  $\Delta G_f$  de la zircone yttrée cubique a été déterminée entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  [37] : elle est égale à  $897 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$ , correspondant à une tension de décomposition de 2,22 V. Par extrapolation de l'évolution thermique de  $\Delta G_f$ , la tension de décomposition d'YSZ serait égale à 2,32 V à  $800^\circ\text{C}$ . Cependant, sous une tension de polarisation élevée, Schefold *et al.* [38] ont montré que la conductivité électronique du matériau 8YSZ deviendrait non négligeable devant la conductivité ionique sous des pressions partielles d'oxygène  $P(O_2)$  très faibles, de l'ordre de  $10^{-38} \text{ bar}$ , comme illustré à la Figure 9 (a). La contribution électronique résulte de la réduction partielle du  $Zr^{4+}$  en  $Zr^{3+}$  dans ces conditions sévères. L'évolution de la conductivité électronique en fonction de la pression partielle d'oxygène a été déterminée par Park *et al.* [39]. D'après l'équation de Nernst, une  $P(O_2)$  de  $10^{-38} \text{ bar}$  correspond à une tension de cellule d'environ 2 V (*cf.* Figure 9 (b)).

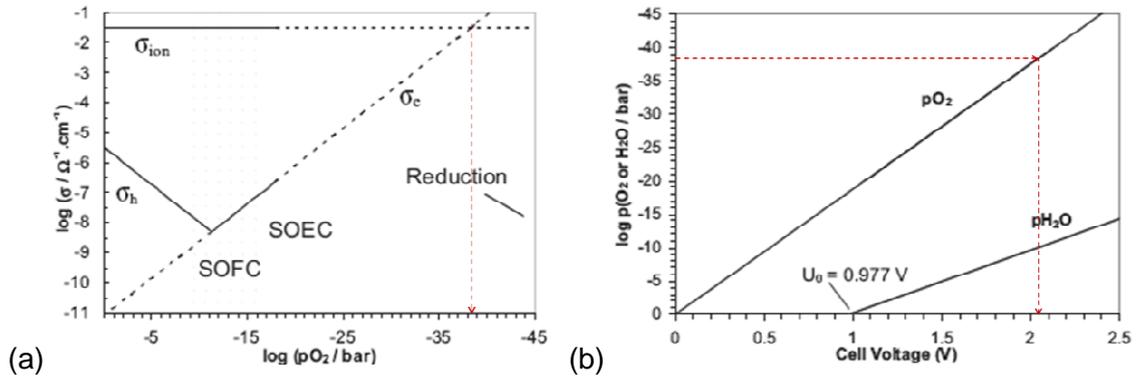


Figure 9. (a) Evolution des conductivités électronique et ionique de 8YSZ en fonction de la  $P(O_2)$ , déterminées expérimentalement jusqu'à  $10^{-17}$  atm et (b) tension de cellule comportant un électrode YSZ à  $800^\circ\text{C}$  en fonctionnement EVHT, en fonction de la  $P(O_2)$  ou de la  $P(H_2O)$ , déduite de l'équation de Nernst, d'après [39].

L'apparition d'une conductivité électronique significative entraîne un régime de saturation observé expérimentalement pour une tension seuil égale à 1,9 V à  $800^\circ\text{C}$  [38], inférieure à la tension de décomposition de la zircone. Par ailleurs, du côté de l'électrode à hydrogène, des fissures intergranulaires ont été observées lorsque le potentiel de cette électrode est très faible (inférieur à environ -1,4 V/air). Elles résulteraient de la réduction de la silice  $\text{SiO}_2$  présente comme impureté aux joints de grains [40]. En conclusion, une tension de polarisation de la cellule autour de 1,1 - 1,3 V, en fonctionnement classique EVHT, permet d'éviter toute détérioration de la zircone et/ou du rendement faradique.

Egalement de structure fluorine, l'oxyde de cérium tétravalent  $\text{CeO}_2$ , appelé cérine, est aussi étudié comme matériau d'électrolyte. Il est substitué partiellement par des cations trivalents ou divalents :  $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ). Sa conductivité ionique est élevée à température intermédiaire ( $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ ) [36] avec une énergie d'activation plus faible que celle de la zircone. Les meilleures propriétés de transport ionique sont observées pour la cérine substituée à 10 ou 20 % at par  $\text{Gd}^{3+}$  ou  $\text{Sm}^{3+}$  [41] (en raison de leur rayon ionique proche de celui de  $\text{Ce}^{4+}$  en coordinence 8).

Cependant, sous atmosphère réductrice ( $P(O_2) \approx 10^{-20}$  atm), on observe une réduction partielle du  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  dès  $550^\circ\text{C}$ , ce qui induit une conductivité électronique de type  $n$ , donc une diminution du nombre de transport ionique et une détérioration du rendement faradique. La cérine samariée présente à la fois la réductibilité la plus faible et la conductivité ionique la plus élevée [41]. Sous atmosphère oxydante et à  $900^\circ\text{C}$ , la conductivité ionique de la cérine samariée est comparable à celle de la zircone scandiée. Notons que l'on peut cependant tirer partie de la réductibilité de la cérine en l'utilisant comme matériau d'électrode à hydrogène en dispersant à sa surface des nanoparticules de Ni [42] (cf. § 3.2.3).

### 3.1.3. Oxydes de structure perovskite

Les oxydes de structure perovskite  $ABO_3$  présentent une structure cristallographique stable et il est possible de générer des lacunes d'oxygène dans la maille par substitution partielle des cations A et/ou B par des cations de plus faible état de valence. Ces substitutions cationiques ont été principalement étudiées au sein d'aluminates ou de gallates de lanthanide :  $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-x/2}$ ,  $Nd_{1-x}Ca_xAl_{1-y}Ga_yO_{3-x/2}$ ,  $La_{1-x}A_xGa_{1-y}B_yO_{3-\delta}$  (A = Sr, Ca, Ba et B = Mg, In, Al). Il a été montré que  $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$  (noté LSGM pour  $0,1 < x < 0,2$  et  $0,15 < y < 0,2$ ) possède une conductivité ionique supérieure à celles de la zircone scandiée  $Zr_{0,85}Sc_{0,15}O_{2-\delta}$  et de la cérine yttriée  $Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{2-\delta}$ , et que son domaine ionique s'étend de  $10^{-20}$  atm à 1 atm à  $950^\circ\text{C}$  [43]. Le TEC de LSGM est du même ordre de grandeur que celui de 8YSZ (cf. Tableau 1). Étudié au sein de cellules SOEC [23], LSGM représente donc un bon candidat comme matériau d'électrolyte. Cependant, en plus de la formation de phases secondaires au cours du frittage, une faible conductivité électronique est observée sous atmosphères très réductrices, probablement en raison de la réduction partielle du gallium à haute température [44]. Notons également que  $BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85}$  constitue un matériau d'électrolyte prometteur en raison de sa conductivité ionique élevée [45].

### 3.1.4. Oxydes de structure apatite

La famille des apatites de composition générale  $Ln_{10}(BO_4)_6O_{2+\delta}$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd... et B = Si, Ge, Ga, Al, Mg) est également susceptible de fournir des nouveaux matériaux d'électrolyte pour SOEC. De nombreuses recherches ont été menées dans ce sens pour une application SOFC, en particulier au CEA Le Ripault [46, 47]. Les apatites contenant du lanthane en quantités sous-stœchiométriques ou substituées par du strontium en site A, et du silicium en site B, ont des conductivités ioniques élevées. Il a été montré que le domaine ionique de  $La_9Sr_1(SiO_4)_6O_{2+\delta}$  s'étend de  $10^{-24}$  à 0,2 atm [48] et que sa conductivité ionique atteint  $1,16 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  [45]. Notons que ces apatites sont très peu réactives vis-à-vis des matériaux de cathode tels que le manganite de lanthane substitué au strontium  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  [46] et le nickelate de néodyme  $Nd_2NiO_{4-\delta}$  [47].

## 3.2. Electrode à hydrogène

### 3.2.1. Propriétés-clés

Le rôle de l'électrode négative à hydrogène est de permettre la réduction de l'eau, selon la réaction (11) :



Sa microstructure poreuse doit autoriser la diffusion d'un flux suffisant de vapeur d'eau jusqu'aux sites réactionnels, afin de ne pas limiter la réaction, ainsi que le dégagement de l'hydrogène formé.

Le matériau d'électrode à hydrogène doit présenter une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de l'eau et être stable sous atmosphère réductrice (typiquement  $10^{-23} < P(O_2) < 10^{-16}$  atm) jusqu'à une forte pression partielle de vapeur d'eau  $P(H_2O)$ , à haute température. L'électrode à hydrogène doit être compatible, d'un point de vue chimique et thermo-mécanique, avec l'électrolyte et le matériau assurant le contact électrique (interconnecteurs ou oxydes conducteurs électroniques tels que  $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ ). Les principaux matériaux d'électrode à hydrogène étudiés sont des métaux purs, des cermets ou des oxydes conducteurs mixtes.

### 3.2.2. Métaux

Les métaux nobles tels que le platine ou l'or ont été étudiés comme matériaux d'électrode à oxygène et à hydrogène, dans le cadre des premières études de l'EVHT [30] et aujourd'hui encore dans le cadre d'études comparatives de différents électrolytes [41, 49]. Pour des raisons de coûts, leur utilisation est rédhibitoire pour une production massive d'hydrogène. Cependant, ils sont encore utilisés comme référence dans des études électrochimiques en comparaison des nouveaux matériaux, pour leur haute stabilité sous atmosphère réductrice [42]. Le cobalt peut être utilisé avantageusement lorsqu'une tolérance au soufre est nécessaire.

### 3.2.3. Cermet à base de Ni – oxyde de structure fluorine

Le cermet composé de particules de nickel dispersées au sein d'un réseau percolant de zircone 8YSZ est le matériau composite le plus couramment utilisé comme électrode à hydrogène de cellules SOFC et SOEC. Le nickel est un bon catalyseur de la réduction de l'eau et le choix de la zircone permet une compatibilité mécanique et chimique de qualité avec l'électrolyte 8YSZ. Dans le cas des cellules à cermet support, la couche support, composée de nickel et de zircone substituée à 3% mol d'oxyde d'yttrium (3YSZ), est mise en forme par coulage en bande, procédé peu onéreux. La zircone 3YSZ a été choisie pour ses bonnes propriétés mécaniques, comparées à celles de 8YSZ. La couche fonctionnelle assurant la réduction de l'eau est constituée d'un cermet de Ni et de 8YSZ. Cette couche ainsi que l'électrolyte 8YSZ sont ensuite déposés par sérigraphie sur la bande à cru puis co-frittées à haute température (1400°C) [50].

Cependant, certains auteurs ont signalé la dégradation de ce matériau, en fonctionnement d'électrolyse [51]. Les causes peuvent être multiples comme par exemple, la ségrégation d'impuretés riches en silicium, à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode à

hydrogène, provenant des joints en verre albite ( $\text{NaAlSiO}_3$ ) utilisés dans le montage expérimental pour assurer l'étanchéité. Ce phénomène intervient surtout au cours des premières centaines d'heures de fonctionnement [52]. La microstructure du cermet est également mise en cause : la ségrégation des particules de nickel a été observée et sous fortes  $P(\text{H}_2\text{O})$  la formation de l'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  serait possible au sein des pores de l'électrode [22].

Une nouvelle microstructure d'électrode à hydrogène a été développée pour une application SOFC [53] et optimisée en fonctionnement EHT. Il s'agit d'un réseau poreux de cérine samariée  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  à la surface duquel sont dispersées des nanoparticules de ruthénium [54] ou de nickel [42, 55], de 20-100 nm de diamètre. En fonctionnement d'électrolyse, la fraction volumique optimale de particule de nickel est 17% [56], permettant d'augmenter la densité volumique de sites réactionnels et la conductivité électronique de l'électrode.

#### 3.2.4. Oxydes de structure perovskite

Marina *et al.* ont proposé un matériau d'électrode composite constitué d'un oxyde de structure perovskite  $\text{Sr}_{0,65}\text{La}_{0,35}\text{TiO}_3$  et de cérine substituée au lanthane  $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$  afin d'améliorer la conductivité électrique de  $\text{CeO}_2$  [20]. Le titanate de strontium substitué par une terre rare est un semi-conducteur de type  $n$  sous atmosphère réductrice. Cependant, la conductivité du composite diminue quand la  $P(\text{O}_2)$  augmente donc les performances de l'électrode diminuent sous forte  $P(\text{H}_2\text{O})$ , l'atmosphère étant moins réductrice. Caractérisée en fonctionnement SOFC et SOEC, cette microstructure composite présente de meilleures propriétés électrochimiques que celles obtenues avec un cermet Ni-YSZ en fonctionnement d'électrolyse, quelle que soit la  $P(\text{H}_2\text{O})$  comprise entre 0,5 atm et 0,9 atm, entre 750°C et 850°C [20]. Il a été montré que l'imprégnation du composite de  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3 - \text{Ce}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  par des particules nanométrique de Ni améliore ses propriétés électrocatalytiques en fonctionnement SOFC [57].

Yang et Irvine ont par ailleurs étudié un composé de structure perovskite  $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_{0,95}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  (LSCM) comme électrode à hydrogène en fonctionnement d'électrolyse [58]. Inclus au sein de composites à base de YSZ ou de CGO ou imprégné dans une matrice poreuse d'YSZ, ce matériau de cathode est particulièrement intéressant sous atmosphère faiblement réductrice et sous faible densité de courant. Cependant, sous polarisations cathodiques plus élevées, la réduction du composé voire sa décomposition semble apparaître. Ce composé avait été initialement proposé comme anode de SOFC, en particulier pour l'oxydation du méthane [59].

### 3.3. Electrode à oxygène

#### 3.3.1. Propriétés-clés

Le rôle de l'électrode positive à oxygène est de permettre l'oxydation des ions  $O^{2-}$  selon la réaction (12) :



Ainsi le matériau d'électrode doit présenter une activité électrocatalytique élevée vis-à-vis de l'oxydation des ions  $O^{2-}$ . De plus, en cours du fonctionnement, le dégagement d'oxygène impose une stabilité du matériau à haute température sous atmosphère oxydante. Enfin, la microstructure de l'électrode doit permettre le dégagement de l'oxygène formé et le matériau doit présenter une interface de qualité avec l'électrolyte.

#### 3.3.2. Oxydes de structure perovskite

Parmi les nombreux matériaux de structure perovskite étudiés comme électrode à oxygène de SOEC, on distingue deux familles de composés de par leur propriétés de transports électronique et ionique: les manganites de lanthane substituées qui sont des conducteurs électroniques purs et les cobaltites ou ferro-cobaltites de lanthane substituées qui sont des conducteurs mixtes électronique et ionique MEIC (pour *Mixed Electronic and Ionic Conductor*).

##### 3.3.2.1. Composites conducteur électronique - conducteur ionique $O^{2-}$

Dans le cas des matériaux uniquement conducteurs électroniques, la réaction d'oxydation des ions  $O^{2-}$  ne peut avoir lieu qu'au voisinage de l'interface entre l'électrode, l'électrolyte et la phase gazeuse, au niveau des lignes de contact triple (TPB pour *Triple Phase Boundary*). Afin d'augmenter la longueur de ces lignes de contact triple, des électrodes formées d'un mélange composite d'une phase conductrice ionique et d'une phase conductrice électronique ont été étudiées (cf. Figure 10). Les deux phases conductrices doivent alors former deux réseaux percolant et être compatibles d'un point de vue mécanique et chimique, à haute température et sous forte  $P(O_2)$ .

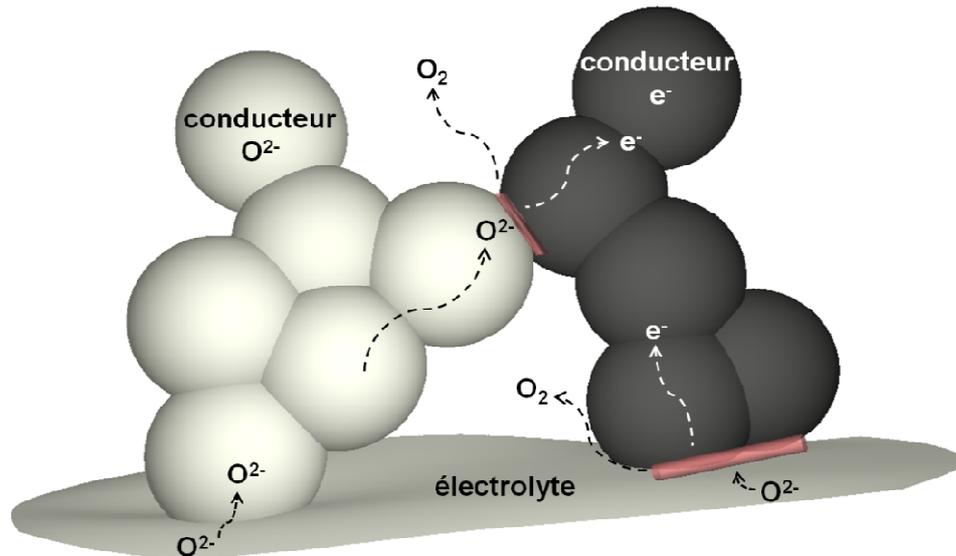


Figure 10. Représentation schématique de la réaction d'oxydation des ions  $O^{2-}$  ayant lieu aux TPB (figurés en rouge) au sein de l'électrode à oxygène d'un électrolyseur EVHT, dans le cas d'une électrode composite formée d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique  $O^{2-}$ .

Ainsi, le manganite de lanthane substitué au strontium  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM), conducteur purement électronique, stable sous atmosphère oxydante, a été étudié sous forme de composite avec l'électrolyte YSZ, comme matériau d'électrode à oxygène, au sein de cellules d'électrolyse [60 - 62] et au cours d'études de durabilité à Risø DTU [22]. La substitution du lanthane par le strontium permet d'augmenter la conductivité électronique par l'intermédiaire de la valence mixte du métal de transition  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  et de la formation de trous d'électrons dans la bande du manganèse. La réactivité chimique de LSM avec YSZ a été étudiée et, pour éviter la formation de  $La_2Zr_2O_7$ , une composition présentant une sous-stœchiométrie en lanthane a été proposée [63] et étudiée à long terme au sein de cellules d'électrolyse [22]. En ce sens, il a été montré récemment que la méthode d'imprégnation de LSM dans une matrice d'YSZ ou au sein d'un composite LSM-YSZ conduit à des résultats encourageants [64, 65].

### 3.3.2.2. Oxydes conducteurs mixtes électronique et ionique $O^{2-}$

Afin d'étendre davantage la surface active des électrodes, des matériaux conducteurs mixte électronique et anionique  $O^{2-}$  ont été développés. La réaction d'oxydation des ions  $O^{2-}$  est alors délocalisée au sein du volume de l'électrode puisqu'elle a lieu au niveau de la surface des grains du matériau conducteur mixte située à l'interface avec la phase gazeuse (cf. Figure 11).

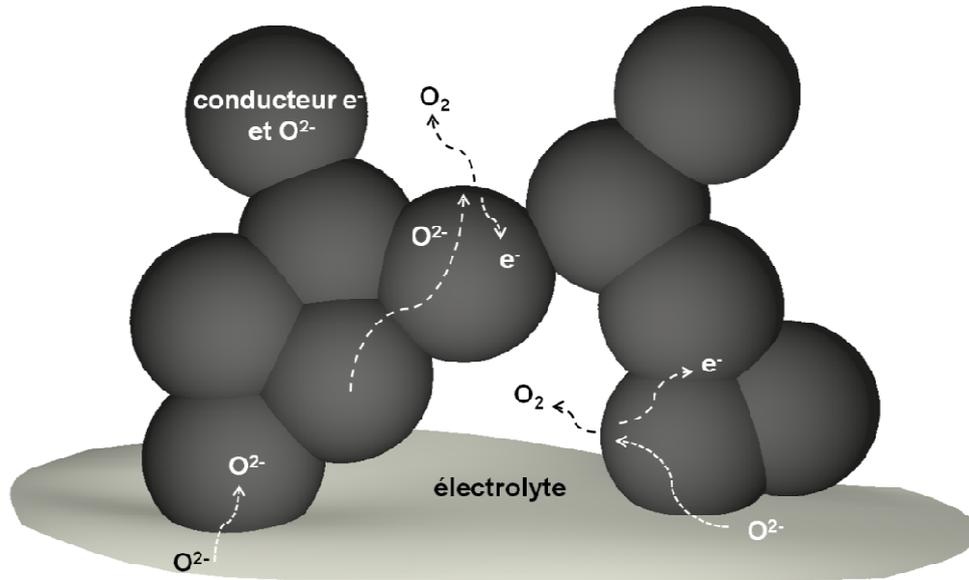


Figure 11. Représentation schématique de la réaction d'oxydation des ions  $O^{2-}$  ayant lieu à l'électrode à oxygène d'un électrolyseur EVHT, dans le cas d'un matériau d'électrode conducteur mixte.

Parmi les différents composés de structure perovskite, identifiés comme conducteurs mixtes, les cobaltites  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  présentent une conductivité ionique élevée et une activité catalytique intéressante vis-à-vis de la réaction d'oxydation des ions  $O^{2-}$  [66]. Cependant leurs coefficients de dilatation thermique sont très élevés par rapport à ceux des électrolytes usuels tels qu'YSZ ou CGO (cf. Tableau 2). Les ferrocobaltites  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  (LSFC) permettent d'obtenir un compromis entre contraintes thermomécaniques et propriétés de transport ionique, en particulier à haute température [67]. Au sein du système  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ , la sous-stœchiométrie en oxygène  $\delta$  s'ajuste en fonction de la pression partielle d'oxygène et peut être modulée en fonction de la composition,  $\delta$  étant élevée pour les composés riches en cobalt [68].

Marina *et al.* [20] ont comparé les performances électrochimiques de différentes perovskites :  $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}FeO_{3-\delta}$ ,  $(La_{0,7}Sr_{0,3})_{0,98}Fe_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$ ,  $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,98}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  et  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ . Caractérisées en fonctionnement d'électrolyse et de pile à combustible, ces électrodes à oxygène engendrent des pertes de potentiels plus importantes en fonctionnement d'électrolyse, en particulier pour les compositions conductrices mixtes de type ferrite de lanthane doublement substituées sous-stœchiométriques en oxygène aux températures étudiées (650°C-850°C). Ce résultat sera lié à la réduction de la concentration en lacunes d'oxygène à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, en raison de la forte  $P(O_2)$  locale générée sous polarisation anodique. La diminution de  $\delta$  s'accompagnerait alors d'une réduction de la conductivité ionique de ces composés engendrant une détérioration de leurs propriétés électrocatalytiques.

Tableau 2. Coefficients de dilatation thermique des matériaux d'électrolytes et d'électrodes à oxygène.

	Composition	TEC ( $10^{-6} \cdot K^{-1}$ )	Références
<b>Electrolyte</b>	$Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-\delta}$	10	[36]
	$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$	12	[36, 69]
	$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$	11	[70]
	$Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{2-\delta}$	12,3 - 12,9	[71, 72]
	$La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$	10 - 11,6	[69, 73]
	$La_9Sr(SiO_4)_6O_{2\pm\delta}$	9	[46]
<b>Electrode à Oxygène</b>	$La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$	23,7 - 20,5	[73, 74]
	$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$	11,3	[63]
	$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	16 - 17,5	[73, 75]
	$La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	9,5	[73]

### 3.3.3. Oxydes de la série de Ruddlesden-Popper $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$

La structure des composés de la série de Ruddlesden-Popper, de formule générale  $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$  peut être décrite comme une structure constituée d'une alternance de n couches d'octaèdres  $AMO_3$  à sommets communs, liées entre elles par des couches AO, de type NaCl. Les couches d'octaèdres sont décalées les unes par rapport aux autres d'un vecteur  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  [76, 77]. Ainsi, n définit le nombre de couches de structure perovskite successives. En site A, se trouve un cation de grande taille comme un lanthanide ou un alcalino-terreux alors que M désigne un métal de transition tels que Mn, Fe, Co, Ni ou Cu. Lorsque n tend vers  $\infty$ , on retrouve la structure tridimensionnelle de la perovskite. Les structures des termes  $n = 1$  (dans la symétrie quadratique),  $n = 3$  et  $n = \infty$  sont représentées à la

Figure 12, dans le cas des nickelates de lanthane, pour lequel la structure perovskite subit une distorsion rhomboédrique (groupe d'espace  $R-3c$ ). On remarquera qu'en augmentant le nombre n de couches octaédriques, le degré d'oxydation moyen du nickel augmente.

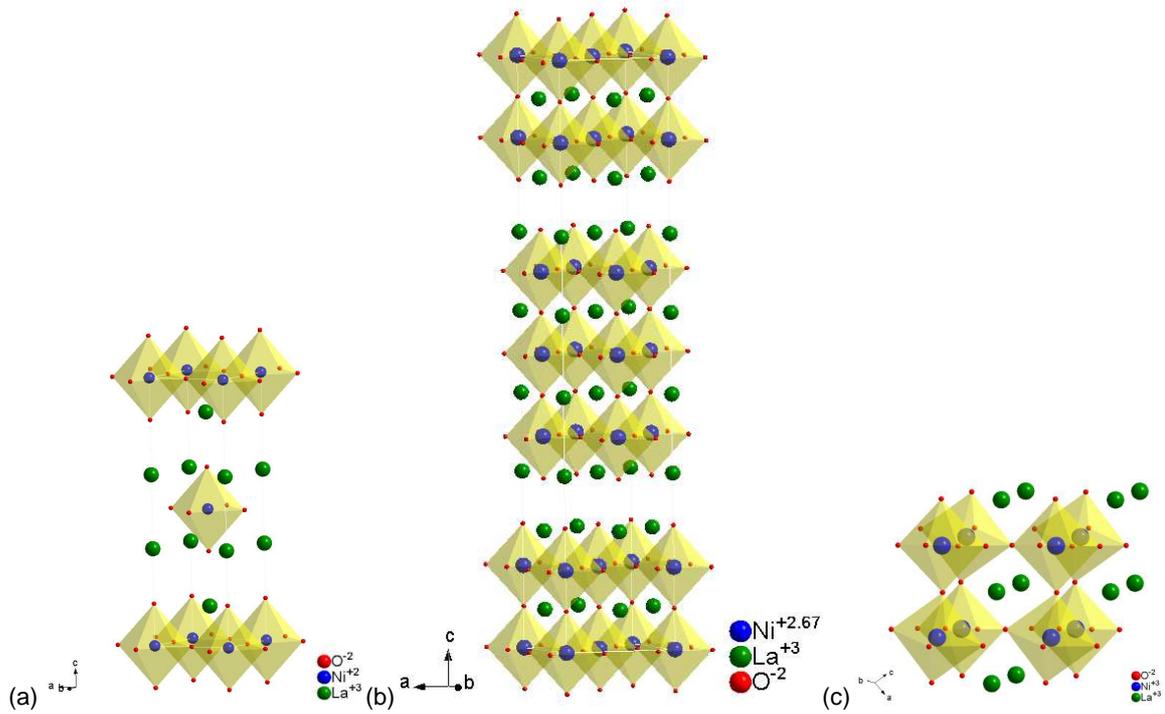


Figure 12. Structure des nickelates de lanthane de la série de Ruddlesden-Popper  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , pour les termes (a)  $n = 1$ , (b)  $n = 3$ , (c)  $n = \infty$ , d'après [78 - 80].

### 3.3.3.1. Oxydes conducteurs mixtes de structure $\text{A}_2\text{NiO}_4$

Les nickelates de terres rares ont été sélectionnés dans le cadre de ce travail pour leurs propriétés électrochimiques intéressantes en tant que matériaux d'électrode à oxygène de cellules SOFC aux températures intermédiaires [81, 82] et de cellules SOEC [83 - 85]. Leurs caractéristiques structurales sont ici détaillées en lien avec leurs propriétés de transport.

La différence fondamentale entre les nickelates  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) et les ferri-cobaltites de structure perovskite est le type de non-stoechiométrie en oxygène. Alors que les perovskites sont sous-stoechiométriques en oxygène, ces nickelates sont généralement sur-stoechiométriques en oxygène, par un effet de stabilisation de leur structure.

D'un point de vue purement ionique, pour rendre compte des effets concurrentiels des tailles des cations A et B de la structure perovskite  $\text{ABO}_3$ , le critère de Goldshmidt  $t$  traduisant les conditions de stabilité de cette structure est traditionnellement utilisé [86, 87].

En prenant en compte les coordinences 9 et 6 respectives de la terre rare et du métal de transition, le critère de Goldschmidt peut être étendu aux oxydes de structure  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$ , en considérant une stricte stœchiométrie en oxygène (relation (2)) :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2)$$

où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  représentent respectivement les rayons ioniques des cations  $A^{3+}$  en coordination 9,  $B^{2+}$  en coordination 6 et de l'anion  $O^{2-}$  égale à 1,40 Å selon les tables de Shannon et Prewitt [88]. Le facteur de tolérance  $t$  traduit alors l'écart à l'idéalité de la structure de symétrie quadratique de groupe d'espace  $I4/mmm$ .

Les valeurs de facteur de tolérance des compositions stœchiométriques en oxygène des nickelates  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4,0}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) sont comprises entre 0,87 et 0,84, donc celles-ci comportent de fortes contraintes structurales. Le plan  $\text{LnO}$  est en extension alors que le feuillet  $\text{NiO}_6$  est en compression [89]. Ces contraintes sont libérées naturellement par l'insertion d'oxygènes additionnels. Les nickelates cristallisent sous air dans les groupes d'espace orthorhombique  $Fmmm$  pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $Bmab$  (structure dite T/O) dans le cas du praséodyme et du néodyme. Ces groupes d'espace sont de plus faible symétrie que le groupe d'espace  $I4/mmm$  de la structure quadratique, observée à haute température lorsque l'agitation thermique est importante. Au sein de la structure orthorhombique  $Bmab$ , les octaèdres de  $\text{NiO}_6$  basculent de manière alternée et coordonnée, par rapport au plan (ab) (cf. Figure 13 (c)), ce qui favorise l'insertion d'oxygènes additionnels, dans le site pseudo tétraédrique formé par les atomes de terre rare [90]. Cette sur-stœchiométrie conduit, pour respecter l'électro-neutralité, à l'oxydation partielle du nickel divalent en nickel trivalent dont le rayon ionique plus petit (en coordination 6) permet de relâcher les contraintes du plan  $\text{NiO}_6$ .

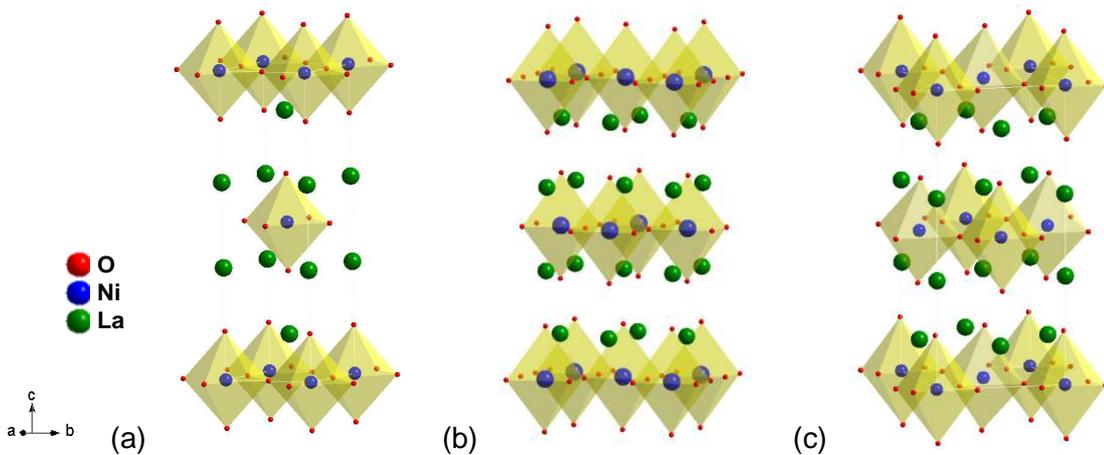


Figure 13. Structures (a) quadratique  $I4/mmm$  et (b) orthorhombique  $Fmmm$  et (c) orthorhombique  $Bmab$  des  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) d'après [78, 91, 92].

Ainsi, la symétrie des structures cristallines des nickelates peut-elle être orthorhombique ou quadratique, en fonction de la nature du lanthanide, de la stœchiométrie en oxygène et de la température. Par exemple, nous verrons au Chapitre 2 (§ 2.2.2) que la température de transition structurale entre la symétrie orthorhombique et quadratique du nickelate de néodyme  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  dépend de la stœchiométrie en oxygène, elle-même gouvernée, entre autres, par la pression partielle d'oxygène.

La valence mixte du nickel,  $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+}$ , résulte en une conductivité électronique élevée alors que la sur-stœchiométrie en oxygène conduit à une forte mobilité de l'oxygène dans ces structures, dès les températures intermédiaires (supérieures à  $500^\circ\text{C}$ ) [93, 94]. Ainsi, la conductivité ionique pour les composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  [89], supérieure à celles obtenues dans le cas de perovskites sous-stœchiométriques en oxygène telles que  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (à  $800^\circ\text{C}$  :  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  [36] et  $2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  [75]) et  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $4 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  [95]). Le caractère bidimensionnel de la diffusion de l'oxygène au sein de la structure de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été mis en évidence par des études sur monocristaux [96] et sur couches minces réalisées par épitaxie [97]. Le coefficient de diffusion de l'oxygène  $D^*$  est significativement plus élevé dans le plan (ab) que selon l'axe c et la diffusion fait intervenir l'ensemble des oxygènes de la maille dans leurs sites interstitiels, apicaux et équatoriaux, soit  $(4+\delta)$  ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  par unité formulaire. L'anisotropie de la conductivité électronique a également été mesurée à basse température sur le composé  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [98].

En substituant partiellement le lanthanide par un alcalino-terreux de plus faible valence, généralement le strontium, de rayon ionique similaire, il est possible d'ajuster la symétrie des composés, la stœchiométrie en oxygène, donc la valence du métal de transition et ainsi les propriétés de conduction électronique, comme cela sera étudié au Chapitre 2 (§ 3.3).

Enfin, les nickelates  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) présentent de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation des ions  $\text{O}^{2-}$ , caractérisées par une valeur élevée du coefficient d'échange de l'oxygène  $k$  mais aussi des valeurs de TECs de l'ordre de  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [99], proches de celles des matériaux d'électrolytes tels qu'YSZ ou CGO (*cf.* Tableau 1). Ces composés permettent donc de s'affranchir du compromis réalisé dans le cas des matériaux de structure perovskite entre une conductivité ionique élevée et une valeur de TEC compatible avec celui des matériaux d'électrolyte usuels.

### 3.3.3.2. Composés de structure $\text{A}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$

Les composés du terme  $n=3$  de la série de Ruddlesden-Popper, soit  $\text{A}_4\text{M}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $\text{A} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ), cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe d'espace  $Fmmm$ . Ils

présentent une faible sous ou sur-stœchiométrie, que l'on peut contrôler lors des étapes de la synthèse [100, 101]. L'augmentation du nombre  $n$  de plans successifs de structure perovskite et de la valence du nickel conduit à une augmentation de la conductivité électronique mesurée à basse température [79] et à une valeur de l'ordre de  $170 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $650^\circ\text{C}$  pour  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  [102]. La conductivité ionique de ces composés ainsi que leurs propriétés électrocatalytiques sont peu connues en raison, entre autres, de la difficulté d'élaborer des pastilles céramiques denses. En effet, des échantillons denses sont nécessaires pour réaliser des mesures fiables de la conductivité ionique, par exemple, par relaxation de la conductivité électronique, perméation ou échange isotopique de l'oxygène  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  suivi d'une analyse par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Cependant, la stabilité thermique sous air et les propriétés électrochimiques de  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$  caractérisées récemment au sein de cellules SOFC et comparées aux nickelates de lanthane des termes  $n=1$  et  $n=2$  semblent encourageantes [103 - 105].

### 3.3.4. Architecture de l'électrode à oxygène

#### 3.3.4.1. Insertion d'une couche d'interface

Lors du recuit à haute température, du matériau d'électrode à oxygène sur un électrolyte à base de zirconite substituée, une réactivité chimique peut avoir lieu à l'interface par interdiffusion d'espèces chimiques, sous l'effet du gradient de potentiel chimique des cations, en particulier pour les alcalino-terreux tels que le strontium ou les terres rares [21, 106]. Bien que cette réactivité puisse éventuellement améliorer l'adhérence de l'électrode sur l'électrolyte, elle peut également conduire à la formation locale de phases secondaires telles que  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) de structure pyrochlore ou le zirconate de strontium  $\text{SrZrO}_3$  [107]. Ces composés isolants sont connus pour inhiber le transfert des ions  $\text{O}^{2-}$  à l'interface, augmentant ainsi la résistance associée à ce transfert ionique (*cf.* Figure 14). La présence d'une couche dite « barrière de diffusion » située entre l'électrode et l'électrolyte permet de minimiser cette réactivité chimique et d'augmenter de manière significative les propriétés électrochimiques et mécaniques de l'électrode à oxygène [50, 106 -108].

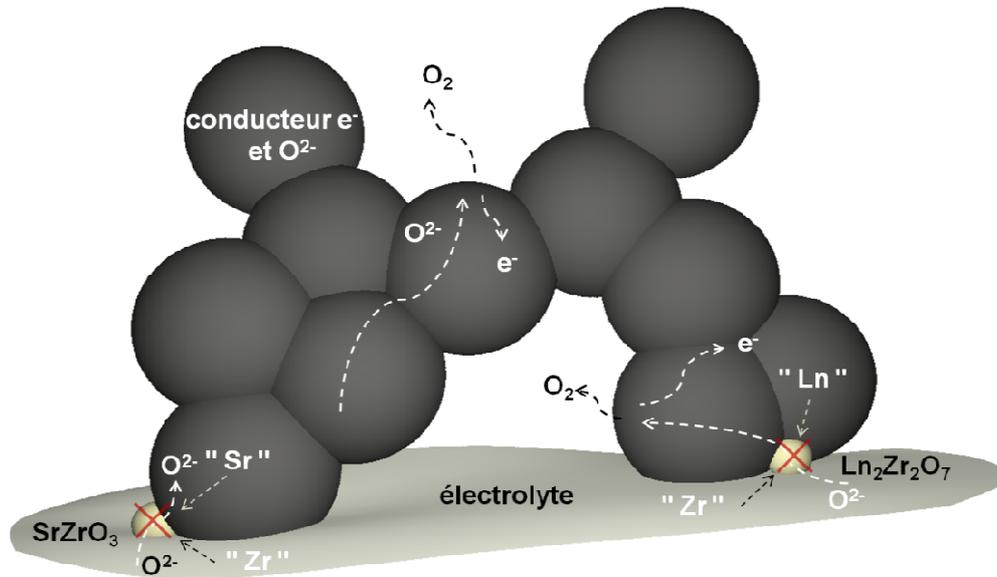


Figure 14. Représentation schématique de la réactivité chimique entre le matériau d'électrode à oxygène et l'électrolyte à base de zircon.

L'efficacité de cette couche d'interface à bloquer la diffusion des espèces cationiques a été caractérisée par cartographie des éléments chimiques par microscopie électronique en transmission TEM – EDS (*Transmission Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) après recuit de l'électrode à oxygène et à la suite de caractérisations électrochimiques [107].

#### 3.3.4.2. Composition chimique de la couche d'interface

La couche d'interface située entre l'électrolyte et l'électrode à  $O_2$  est majoritairement constituée de cérine substituée par les mêmes cations trivalents et aux même taux de substitution que les compositions étudiées comme électrolyte, afin d'obtenir la meilleure conductivité ionique et de minimiser la chute ohmique (*cf.* § 3.1.2.). Ainsi, les compositions des matériaux d'interface étudiés sont généralement de la cérine substituée au samarium [20, 70, 109], au gadolinium [110] ou à l'yttrium [111]. De plus, la comparaison de différents dopants de la cérine a montré qu'une valeur élevée de conductivité ionique de la couche d'interface conduisait à une diminution de la résistance de polarisation aux temps courts et à une meilleure stabilité de la tension de cellule, après une centaine d'heures de fonctionnement en SOEC [21].

#### 3.3.4.3. Méthodes de mise en forme de la couche d'interface

Cette couche présente idéalement une microstructure suffisamment dense, afin d'assurer le rôle de barrière de diffusion aux cations, et une épaisseur maximale de l'ordre de quelques microns, afin de minimiser la chute ohmique [50]. Il a été montré que les performances électrochimiques de cellules SOFC contenant une électrode à oxygène à base

de LSFC dépendent de la microstructure de la couche de cérine [106, 107]. En particulier, la méthode de mise en forme de la couche d'interface joue un rôle important sur sa microstructure.

➤ Procédés céramiques en voie liquide

Pour la mise en forme de la couche d'interface, différents procédés en voie liquide ont été étudiés comme l'électrophorèse, le dip-coating ou la sérigraphie. Ces méthodes sont peu coûteuses et permettent une mise en œuvre aisée. Néanmoins, elles nécessitent une étape finale de recuit à haute température. La sérigraphie est la méthode principalement utilisée. Les paramètres ajustables sont, entre autres, la fraction volumique de poudre contenue dans l'encre de sérigraphie, la taille de grains initiale, la température de recuit de la couche et son épaisseur (jusqu'à un minimum d'environ 1  $\mu\text{m}$ ) [50]. Des agents de frittage tels que Co, Li, Zn peuvent être ajoutés par imprégnation de précurseurs nitrates (à quelques % massiques), afin d'améliorer la diffusion entre les joints de grains de la cérine et ainsi sa densification [50]. Cependant, les couches réalisées par sérigraphie sont généralement peu denses et, en raison de la faible aptitude au frittage de la cérine, la couche d'interface doit être recuite à haute température, ce qui favorise la formation d'une solution solide entre la zircone et la cérine. Cette solution solide a une conductivité ionique plus faible que celle d'YSZ et de la cérine pris séparément [112 - 114], comme détaillé au § 3.3.6.4.

➤ Dépôts physiques par phase vapeur (PVD)

Dans le cas d'un dépôt par phase vapeur, la couche d'interface obtenue est généralement plus dense, plus fine ( $< 1 \mu\text{m}$ ) [107, 108] et il n'est pas toujours nécessaire de traiter thermiquement la couche de cérine. Dans certains cas, le recuit final de l'électrode à oxygène permet de densifier et d'oxyder totalement la couche d'interface. Il a été montré que les couches obtenues par pulvérisation réactive permettent d'obtenir de meilleures propriétés électrochimiques et une chute ohmique plus faible que les dépôts réalisés par sérigraphie [106, 107]. La couche d'interface est déposée sous vide ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ ), à partir de cibles métalliques bombardées par des ions argon, sous une  $P(\text{O}_2)$  contrôlée, sur l'électrolyte maintenu à  $700^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ , ce qui permet de minimiser la formation de la solution solide entre la zircone et la cérine. Une microstructure dense et colonnaire est observée, les couches paraissant plus efficaces comme barrière de diffusion à long terme.

Les couches poreuses réalisées par sérigraphie présentant de moindres performances électrochimiques que les couches de CGO denses obtenues par PVD, la diffusion du  $\text{Sr}^{2+}$  aurait lieu à travers les pores de CGO et plus précisément en surface des grains à l'interface avec la phase gazeuse. Des analyses par TEM ont montré des

discontinuités dans la couche de CGO déposée par PVD, au sein desquelles on observe la formation locale de  $\text{SrZrO}_3$  [107]. De plus, la surface du dépôt a une faible rugosité ce qui peut diminuer l'adhérence de l'électrode à oxygène par accrochage mécanique.

#### 3.3.4.4. Réactivité chimique entre la zircone et la cérine

La réactivité chimique entre la zircone et la cérine, composés de structure fluorine, a été étudiée et corrélée aux propriétés de transport ionique [114]. Pour Tsoga *et al.* [113], le phénomène d'interdiffusion à l'interface entre YSZ et la cérine gadolinée (CGO) apparaît de manière significative dès 3 heures à 1200°C. Pour Mitsuyasu *et al.* [114], les phases  $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,5}$  et 8YSZ coexistent de manière stable, pour des températures inférieures à 1100°C. Cependant, dans le cas de la cérine yttrée, il a été montré, par analyse DRX et EDX, que la réactivité à haute température (*i.e.* 1300°C) conduit à la diffusion préférentielle du cérium dans le réseau de la zircone. Dans le cas de la cérine gadolinée, un front de porosités fermées est observé, au voisinage de l'interface, au sein de la cérine. Il résulterait d'une cinétique de diffusion des cations  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  dans le réseau de la zircone plus élevée que celle des contre-cations  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ . Des lacunes cationiques de  $\text{Ce}^{4+}$  et de  $\text{Gd}^{3+}$  viennent compenser cette différence de diffusivité des contre-cations, par effet Kirkendall [112, 115]. Enfin, la coalescence des lacunes cationiques aboutit à la création de ces porosités, observées à l'interface. De plus, après avoir mis en contact des pastilles denses de zircone et de cérine 1300°C pendant 3 heures, des analyses par TEM ont montré une forte diffusion du Gd dans la zircone sur 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et une plus faible diffusion du Ce sur 0,5  $\mu\text{m}$  [107].

Cette diffusion conduirait à la formation d'une solution solide également de structure fluorine dont le paramètre de maille de la solution solide suit une loi de Vegard [116, 117]. La conductivité anionique est plus faible que celles des phases initiales [50] et est minimale à l'air pour la composition quasi-équimolaire en Zr et Ce (pour un rapport Ce/Gd égal à 4) [116]. De plus, la phase identifiée à l'interface entre YSZ et CGO à l'issue du frittage a une composition d'équilibre chimique moyenne:  $\text{Ce}_{0,37}\text{Zr}_{0,38}\text{Gd}_{0,18}\text{Y}_{0,07}\text{O}_{2,5}$  pour laquelle le rapport Ce/Gd est égal à 2. Cette composition est donc deux fois plus riche en gadolinium que la solution solide formée de  $(\text{CGO})_{0,5}(\text{YSZ})_{0,5}$  et présente une conductivité d'un ordre de grandeur plus faible que celle de  $(\text{CGO})_{0,5}(\text{YSZ})_{0,5}$  [113].

Afin de mieux accommoder les gradients de potentiels chimiques à l'interface entre YSZ et CGO, une couche de composition optimisée  $\text{Ce}_{0,43}\text{Zr}_{0,43}\text{Gd}_{0,10}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{2,5}$  a été incorporée entre YSZ et CGO. Dans ce cas, aucune porosité n'est observée à l'issue du frittage, cette couche intermédiaire semble donc ralentir le phénomène d'interdiffusion à l'interface [115]. Les valeurs de conductivité ionique de ces compositions, à 800°C, sont comparées à celles d'YSZ et de CGO dans le Tableau 3. D'après les travaux de Tsoga *et al.*

[115, 116], la couche intermédiaire présentant une conductivité ionique supérieure à celle de la couche de réaction, permet par conséquent de diminuer la chute ohmique totale à travers la membrane céramique.

Tableau 3. Valeurs de la conductivité ionique de matériaux d'électrolytes, du produit de réaction et de la couche d'interface étudiée [115, 116].

Matériau d'électrolyte	Conductivité ionique $\sigma_i$ (S/cm) à 800°C	Ce/Gd
<b>Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> (CGO)</b>	8,7.10 <sup>-2</sup>	4
<b>Zr<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub>O<sub>2-δ</sub> (YSZ)</b>	5,4.10 <sup>-2</sup>	-
<b>Produit de réaction : Ce<sub>0,37</sub>Zr<sub>0,38</sub>Gd<sub>0,18</sub>Y<sub>0,07</sub>O<sub>2-δ</sub></b>	1,25.10 <sup>-3</sup>	2
<b>Couche intermédiaire : Ce<sub>0,43</sub>Zr<sub>0,43</sub>Gd<sub>0,10</sub>Y<sub>0,04</sub>O<sub>2-δ</sub></b>	6,03.10 <sup>-3</sup>	4

Ainsi, l'incorporation d'une couche d'interface fine à base de cérium entre l'électrode et l'électrolyte permet de limiter la réactivité chimique et est susceptible d'améliorer l'adhésion à l'interface électrode-électrolyte. Il conviendra d'étudier l'effet de l'ajout de cette couche additionnel sur la valeur de la chute ohmique, pour de telles cellules architecturées.

#### 4. Le projet FidelHyo

Les rendements énergétiques obtenus lors de l'EVHT sont suffisamment élevés pour envisager le développement d'une filière de production massive d'hydrogène. Toutefois, cette technologie reste trop chère comparée aux procédés classiques consommant des combustibles fossiles, en raison des différents verrous technologiques comme le coût des matériaux et la durabilité des électrolyseurs. Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques des électrolyseurs, il est nécessaire d'optimiser chacun des éléments du procédé et en particulier le cœur de cellule.

Afin de caractériser la durabilité des électrolyseurs et plus particulièrement celle des cellules d'électrolyse, il est d'usage de mesurer au cours du temps l'évolution de la tension aux bornes de la ou des cellule(s) dans le cas d'études de stacks, en fonctionnement intensiostatique et isotherme. La tension de cellule comprenant plusieurs contributions, liées aux conditions gazeuses présentes aux électrodes, à la chute ohmique et au fonctionnement de chacune des deux électrodes, la variation de la tension totale de cellule résulterait simultanément de divers phénomènes. Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique permettant de dissocier ces différentes contributions tendent à démontrer que la dégradation des performances des électrolyseurs est liée à des mécanismes de vieillissement intervenant au sein de l'électrolyte et des matériaux d'électrodes. Dans le cas des cellules à cermet support, l'électrode à hydrogène semble être le théâtre des principaux

mécanismes de dégradation [22, 26, 118] (*cf.* § 3.2.3). Ainsi, les recherches actuelles visent à optimiser les conditions de fonctionnement des électrolyseurs mais s'intéressent également aux développements de nouveaux matériaux d'électrodes, à leurs microstructures et à leurs architectures, dans le but d'améliorer leurs performances et de minimiser les mécanismes de dégradation à long terme au sein des cellules.

Ce travail de thèse s'est déroulé en étroite relation avec le projet national FidelHyo (pour Fixabilisation De l'électrolyse de l'eau à haute température pour la production d'hydrogène) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-09-HPAC-005) dans le cadre du programme « Hydrogène et Pile à Combustible ». Les partenaires du projet sont des laboratoires de recherche liés au CNRS (LECIME et ICMCB), un centre technologique (CEA-Grenoble) ainsi que des acteurs industriels EDF-EIFER et APERAM (ancienne branche aciers inoxydable d'Arcelor Mittal). Ce projet, coordonné par le CEA-Grenoble a débuté en janvier 2010 et prendra fin en septembre 2013. Il vise l'obtention d'un compromis économique entre les performances et la durabilité des stacks EVHT. Les critères de durabilité sont de l'ordre du % / 1000 h à un niveau de performance de  $-1 \text{ A.cm}^{-2}$  pour une tension inférieure à 1,5 V par cellule et un taux d'utilisation de la vapeur d'eau supérieur à 60%. Le projet a comme objectif principal la conception d'un prototype d'électrolyseur EVHT instrumenté constitué de 10 cellules. Dans le but de pouvoir identifier les mécanismes de dégradation ainsi que les paramètres physiques qui les contrôlent, des études de monocellules commerciales sont menées pendant 1000 h, dans le cadre de la thèse d'Aurore Mansuy au CEA-Grenoble. Afin de développer un outil de diagnostic *in situ* du stack EVHT, des caractérisations de monocellules par spectroscopie d'impédance électrochimique sont menées au cours de la thèse d'Aziz Nechache au LECIME.

L'ICMCB-CNRS est responsable de la sélection des matériaux innovants de cellule, et plus particulièrement du développement d'électrodes à oxygène, à base de nickelates de terre-rare  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln=La, Pr ou Nd). Dans la première phase du projet, deux compositions ont été choisies et leur mise en forme optimisée, pour réaliser des monocellules d'électrolyse dite de 1<sup>ère</sup> génération. Dans un second temps, les compositions initiales ont été optimisées notamment par une substitution cationique. De plus, afin d'améliorer l'interface anode-électrolyte, l'ajout d'une couche interfaciale à base de cérine substituée a été réalisé. Ces électrodes à oxygène dites de 2<sup>e</sup> génération ont été caractérisées en terme de durabilité lors d'essais réalisés sur monocellules, de plusieurs centaines d'heures, voire jusqu'à 1000 h, en fonctionnement EVHT.

## 5. Conclusions

Réactif industriel majeur, l'hydrogène est également pressenti comme un potentiel vecteur énergétique. La production actuelle de ce gaz, principalement à partir du méthane, contribue à l'émission de quantités importantes de CO<sub>2</sub>. Dans la perspective d'une réduction de l'utilisation des ressources fossiles et des émissions de gaz à effet de serre, le développement de moyens de production d'hydrogène massifs, durables et compétitifs est donc nécessaire. Parmi les procédés prometteurs d'un point de vue énergétique et environnemental, l'EVHT présente des rendements intéressants, néanmoins pour être compétitif vis-à-vis du vaporéformage du méthane et des technologies alcaline et PEM, une amélioration des performances et de la durée de vie des électrolyseurs haute température reste nécessaire.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons principalement à l'optimisation de l'électrode à oxygène car elle contribue majoritairement à la résistance de polarisation de la cellule d'électrolyse. Les nickelates de terre rare Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (avec Ln = La, Pr ou Nd) ont été sélectionnés comme matériaux d'électrode à oxygène, pour leurs propriétés de conduction mixte électronique et ionique. Le composé Pr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10±δ</sub> sera également étudié. La ferricobaltite de lanthane substituée au strontium La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> a été choisie comme composé de référence. Dans un premiers temps, les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux feront l'objet du chapitre 2. Dans un deuxième temps, ils seront caractérisés d'un point de vue électrochimique au chapitre 3 au sein d'électrodes présentant une couche d'interface à base de cérine entre l'électrode et l'électrolyte. Enfin, en lien avec le projet FidelHyo, les performances et la durabilité de ces électrodes architecturées mises en jeu dans des cellules complètes seront étudiées au chapitre 4.

## 6. Références

- [1] Lefebvre-Joud, F.; Mouglin, J.; Bouyer, E.; Gebel, G.; Nony, F. *Techniques de l'Ingénieur* **2010**, N 1205, 1–21.
- [2] O'Brien J.E., Thermodynamic considerations for thermal water splitting processes and high temperature electrolysis, 2008, IMECE Novembre 2008, Boston, Massachusetts, USA.
- [3] *Les Clefs Du Cea N° 50/51 : Comment produire l'hydrogène ?*; CEA,, Ed.; 2005.
- [4] Winsche, W.; Hoffman, K.; Salzano, F. *Science* **1973**, 180, 1325–1332.
- [5] Edwards, P.; Kuznetsov, V.; David, W.; Brandon, N. *Energy Policy* **2008**, 36, 4356–4362.
- [6] Winter, C.-J. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34, S1–S52.
- [7] AFHYPAC, *Les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène*, 2011. <http://www.afh2.org>, Fiche 1.2.
- [8] Couillaud, S. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux 1, 2011.
- [9] *Les Clefs Du Cea N° 50/51 : L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie*; CEA,, Ed.; 2005.
- [10] Damien, A. *Techniques de l'Ingénieur* **1992**, J 6 366, 1–9.
- [11] AFHYPAC, *Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau*, 2011. <http://www.afh2.org>, Fiche 3.2.1.
- [12] *U.S. Department of Energy, Future Central Hydrogen Production from Nuclear Energy via High Temperature Electrolysis version 2.1.1*, mise en ligne le 21/05/2012.
- [13] Yalcin, S. *International Journal of Hydrogen Energy* **1989**, 14, 551–561.
- [14] Herring, J.; O'Brien, J.; Stoots, C.; Lessing, P. *author*, Pittsburgh, PA; pp 2122–2131, Conference of Proceedings of the 2004 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP'04; 13-17 June 2004.
- [15] Chase, M. W. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1998**, Monograph 9, 1325.
- [16] Udagawa, J.; Aguiar, P.; Brandon, N. *Journal of Power Sources* **2007**, 166, 127–136.
- [17] Herring, J. S.; O'Brien, J. E.; Stoots, C. M.; Hawkes, G.; Hartvigsen, J. J.; Shahnam, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32, 440–450.
- [18] Grondin, D.; Deseure, J.; Brisse, A.; Zahid, M.; Ozil, P. *Journal of Applied Electrochemistry* **2010**, 40, 933–941.
- [19] Laurencin, J.; Kane, D.; Delette, G.; Deseure, J.; Lefebvre-Joud, F. *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 2080–2093.
- [20] Marina, O. A.; Pederson, L. R.; Williams, M. C.; Coffey, G. W.; Meinhardt, K. D.; Nguyen, C. D.; Thomsen, E. C. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, B452–B459.
- [21] Momma, A.; Kato, T.; Kaga, Y.; Nagata, S. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **1997**, 105, 369–373.
- [22] Hauch, A.; Ebbesen, S. D.; Jensen, S. H.; Mogensen, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, 155, B1184–B1193.
- [23] Elangovan, S.; Hartvigsen, J. J.; Frost, L. J. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2007**, 4, 109–118.
- [24] Mawdsley, J. R.; David Carter, J.; Jeremy Kropf, A.; Yildiz, B.; Maroni, V. A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34, 4198–4207.
- [25] Virkar, A. V. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 9527–9543.
- [26] Hauch, A. Ph.D. thesis, Risø National Laboratory, 2007.
- [27] Tucker, M. C. *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 4570–4582.

- [28] Schiller, G.; Ansar, A.; Lang, M.; Patz, O. *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, *39*, 293–301.
- [29] Blum, P.; Viguie, J.-C., Patent FR2296703, 1976.
- [30] Doenitz, W.; Schmidberger, R.; Steinheil, E.; Streicher, R. *International Journal of Hydrogen Energy* **1980**, *5*, 55–63.
- [31] Isenberg, A. *Solid State Ionics* **1981**, *3/4*, 431–437.
- [32] Dönitz, W.; Erdle, E.; Streicher, R. *Electrochemical Hydrogen Technologies. Electrochemical Production and Combustion of Hydrogene.*; H Wendt, 1990; pp 213–259.
- [33] Laguna-Bercero, M. *Journal of Power Sources* **2012**, *203*, 4–16.
- [34] Strickler, D. W.; Carlson, W. G. *Journal of the American Ceramic Society* **1964**, *47*, 122–127.
- [35] Fergus, J. W. *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 30–40.
- [36] Kharton, V.; Marques, F.; Atkinson, A. *Solid State Ionics* **2004**, *174*, 135–149.
- [37] Weppner, W. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, *84*, 339–350.
- [38] Schefold, J.; Brisse, A.; Zahid, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, B897–B904.
- [39] Park, J.-H.; Blumenthal, R. N. *Journal of The Electrochemical Society* **1989**, *136*, 2867–2876.
- [40] Koshiro I.; Miyamoto H.; Sumi M.; Mori K, The improvements of the solid oxide steam electrolysis cell components, in Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Cocoa Beach, Florida, U.S.A, 1994, 695-701.
- [41] Yahiro, H.; Eguchi, K.; Arai, H. *Solid State Ionics* **1989**, *36*, 71–75.
- [42] Uchida, H.; Osada, N.; Watanabe, M. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2004**, *7*, A500–A502.
- [43] Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 3801–3803.
- [44] Stevenson, J.; Armstrong, T.; Pederson, L.; Li, J.; Lewinsohn, C.; Baskaran, S. *Solid State Ionics* **1998**, *113-115*, 571–583.
- [45] Letilly, M.; Joubert, O.; Caldes, M.-T.; Le Gal La Salle, A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 4346–4355.
- [46] Bonhomme, C.; Beaudet-Savignat, S.; Chartier, T.; Maître, A.; Sauvet, A.-L.; Soulestin, B. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 1593–1598.
- [47] Mauvy, F.; Lalanne, C.; Bassat, J.-M.; Grenier, J.-C.; Brisse, A.; Sauvet, A.-L.; Barthet, C.; Fouletier, J. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 1183–1189.
- [48] Brisse, A.; Sauvet, A.-L.; Barthet, C.; Georges, S.; Fouletier, J. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1337–1343.
- [49] Laguna-Bercero, M.; Skinner, S.; Kilner, J. *Journal of Power Sources* **2009**, *192*, 126–131.
- [50] Berkel, F. P. V.; Zhang-Steenwinkel, Y.; Schoemakers, G.; Tuel, M. V.; Rietveld, B. G. *ECS Transactions* **2009**, *25*, 2717–2726.
- [51] Matsui, T.; Kishida, R.; Kim, J.-Y.; Muroyama, H.; Eguchi, K. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, B776–B781.
- [52] Hauch, A.; Jensen, S. H.; Bilde-Sorensen, J. B.; Mogensen, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, A619–A626.
- [53] Uchida, H.; Suzuki, S.; Watanabe, M. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2003**, *6*, A174–A177.

- [54] Uchida, H.; Suzuki, H.; Watanabe, M. *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, *145*, 615–620.
- [55] Uchida, H.; Masahiro, W.; Masato, Y.; Nobukazu, S.; KEentaro, M.; Kiyoshi, O.; Hakaru, O.; Seiji, F.; Shigeo, K., Japan Patent JP2006283103, 2006.
- [56] Osada, N.; Uchida, H.; Watanabe, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153*, A816–A820.
- [57] Yoo, K. B.; Choi, G. M. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 867–871.
- [58] Yang, X.; Irvine, J. T. S. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 2349–2354.
- [59] Tao, S.; Irvine, J. T. S. *Nat Mater* **2003**, *2*, 320–323.
- [60] Kim-Lohsoontorn, P.; Brett, D.; Laosiripojana, N.; Kim, Y.-M.; Bae, J.-M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 3958–3966.
- [61] Yang, C.; Coffin, A.; Chen, F. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 3221–3226.
- [62] Wang, W.; Huang, Y.; Jung, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153*, A2066–A2070.
- [63] Yokokawa, H.; Horita, T. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, Design and Applications*; Elsevier, 2003; pp 119–147.
- [64] Yang, C.; Jin, C.; Coffin, A.; Chen, F. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5187–5193.
- [65] Bernuy-Lopez, C.; Knibbe, R.; He, Z.; Mao, X.; Hauch, A.; Nielsen, K. A. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 4396–4403.
- [66] Berenov, A.; Atkinson, A.; Kilner, J.; Bucher, E.; Sitte, W. *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 819–826.
- [67] Skinner, S. J.; Kilner, J. A. *Materials Today* **2003**, *6*, 30–37.
- [68] Hashimoto, S.-i.; Fukuda, Y.; Kuhn, M.; Sato, K.; Yashiro, K.; Mizusaki, J. *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 1713–1719.
- [69] Kordesch, K.; Simader, G. *Fuel Cells and their applications*; Weinheim, Cambridge, 1996.
- [70] Uchida, H.; Arisaka, S.; Watanabe, M. *Electrochemical and Solid-State Letters* **1999**, *2*, 428–430.
- [71] Zheng, Y.; Wu, L.; Gu, H.; Gao, L.; Chen, H.; Guo, L. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *486*, 586–589.
- [72] Li, S.; Ge, L.; Gu, H.; Zheng, Y.; Chen, H.; Guo, L. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 94–98.
- [73] Ullmann, H.; Trofimenko, N.; Tietz, F.; Stöver, D.; Ahmad-Khanlou, A. *Solid State Ionics* **2000**, *138*, 79–90.
- [74] Minh, N. Q. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, *76*, 563–588.
- [75] Audinot, J.-N. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 1999.
- [76] Lacorre, P. *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, *97*, 495–500.
- [77] Sharma, I. B.; Singh, D. *Bulletin of Materials Science* **1998**, *21*, 363–374.
- [78] Garcia-Munoz, J.; Rodriguez-Carvajal, J.; Lacorre, P.; Torrance, J. *Physical Review B* **1992**, *46*, 4414–4425.
- [79] Zhang, Z.; Greenblatt, M. *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *117*, 236–246.
- [80] Goodenough, J.; Ramasesha, S. *Materials Research Bulletin* **1982**, *17*, 383–390.
- [81] Lalanne, C.; Prosperi, G.; Bassat, J.-M.; Mauvy, F.; Fourcade, S.; Stevens, P.; Zahid, M.; Diethelm, S.; Van herle, J.; Grenier, J.-C. *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 1218–1224.
- [82] Ferchaud, C.; Grenier, J. C.; Zhang-Steenwinkel, Y.; van Tuel, M. M.; van Berkel, F. P.; Bassat, J. M. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 1872–1879.

- [83] Chauveau, F.; Mougin, J.; Bassat, J. M.; Mauvy, F.; Grenier, J. C. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 744–749.
- [84] Chauveau, F.; Mougin, J.; Mauvy, F.; Bassat, J. M.; Grenier, J. C. *ECS Transactions* **2009**, *25*, 2557–2564.
- [85] Chauveau, F.; Mougin, J.; Mauvy, F.; Bassat, J. M.; Grenier, J. C. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7785–7790.
- [86] Goldschmidt, V. M. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*; 1927; p 28.
- [87] Goodenough, J. B.; Longo, J. M. *Landolt-Bornstein Tabellen New Series*; Springer, 1970; Vol. III/4a, pp 126–314.
- [88] Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751–767.
- [89] Boehm, E. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 2002.
- [90] Jorgensen, J. D.; Dabrowski, B.; Pei, S.; Richards, D. R.; Hinks, D. G. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 2187–2199.
- [91] Demourgues, A.; Wattiaux, A.; Grenier, J.; Pouchard, M.; Soubeyroux, J.; Dance, J.; Hagenmuller, P. *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, *105*, 458–468.
- [92] Rodriguez-Carvajal, J.; Fernandez-Diaz, M. T.; Martinez, J. L. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1991**, *3*, 3215.
- [93] Skinner, S.; Kilner, J. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 709–712.
- [94] Mauvy, F.; Bassat, J. M.; Boehm, E.; Dordor, P.; Loup, J. P. *Solid State Ionics* **2003**, *158*, 395–407.
- [95] De Souza, R.; Kilner, J. *Solid State Ionics* **1998**, *106*, 175–187.
- [96] Bassat, J. M.; Odier, P.; Villesuzanne, A.; Marin, C.; Pouchard, M. *Solid State Ionics* **2004**, *167*, 341–347.
- [97] Burriel, M.; Garcia, G.; Santiso, J.; Kilner, J. A.; Chater, R. J.; Skinner, S. J. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 416–422.
- [98] Bassat, J. M.; Gervais, F.; Odier, P.; Loup, J. P. *Materials Science and Engineering: B* **1989**, *3*, 507–514.
- [99] Boehm, E.; Bassat, J. M.; Dordor, P.; Mauvy, F.; Grenier, J. C.; Stevens, P. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2717–2725.
- [100] Deus Carvalho, M.; Costa, F. M. A.; da Silva Pereira, I.; Wattiaux, A.; Bassat, J. M.; Grenier, J. C.; Pouchard, M. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*, 2107–2111.
- [101] Bassat, J.; Allançon, C.; Odier, P.; Loup, J.; Carvalho, M. D.; Wattiaux, A. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1998**, *35*, 173–188.
- [102] Alexander, S. J.; Lin, T.; Brett, D. J.; Evans, J. R.; Cibir, G.; Dent, A.; Sankar, G.; Darr, J. A. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 176–181.
- [103] Amow, G.; Davidson, I.; Skinner, S. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1205–1210.
- [104] Takahashi, S.; Nishimoto, S.; Matsuda, M.; Miyake, M. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 2329–2333.
- [105] Choi, S.; Yoo, S.; Shin, J.-Y.; Kim, G. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, B995–B999.
- [106] Mai, A.; Haanappel, V. A.; Tietz, F.; Stöver, D. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2103–2107.
- [107] Jordan, N.; Assenmacher, W.; Uhlenbruck, S.; Haanappel, V.; Buchkremer, H.; Stöver, D.; Mader, W. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 919–923.
- [108] Tsai, T.; Barnett, S. A. *Solid State Ionics* **1997**, *98*, 191–196.
- [109] Simner, S.; Bonnett, J.; Canfield, N.; Meinhardt, K.; Shelton, J.; Sprenkle, V.; Stevenson, J. *Journal of Power Sources* **2003**, *113*, 1–10.
- [110] Shiono, M.; Kobayashi, K.; Lan Nguyen, T.; Hosoda, K.; Kato, T.; Ota, K.; Dokiya, M. *Solid State Ionics* **2004**, *170*, 1–7.

- [111] Charojrochkul, S.; Choy, K.-L.; Steele, B. *Solid State Ionics* **1999**, *121*, 107–113.
- [112] Kawada, T.; Yokokawa, H.; Dokiya, M.; Sakai, N.; Horita, T.; Van Herle, J.; Sasaki, K. *Journal of Electroceramics* **1997**, *1*, 155–164.
- [113] Tsoga, A.; Gupta, A.; Naoumidis, A.; Skarmoutsos, D.; Nikolopoulos, P. *Ionics* **1998**, *4*, 234–240.
- [114] Mitsuyasu, H.; Nonaka, Y.; Eguchi, K. *Solid State Ionics* **1998**, *113-115*, 279–284.
- [115] Tsoga, A.; Gupta, A.; Naoumidis, A.; Nikolopoulos, P. *Acta Materialia* **2000**, *48*, 4709–4714.
- [116] Tsoga, A.; Naoumidis, A.; Stöver, D. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 403–409.
- [117] Cales, B.; Baumard, J. F. *Journal of The Electrochemical Society* **1984**, *131*, 2407–2413.
- [118] Hauch, A.; Ebbesen, S. D.; Jensen, S. H.; Mogensen, M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2331–2340.



---

## Chapitre 2

# Etude des propriétés physico-chimiques des matériaux d'électrode à oxygène

---

### 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la préparation puis la caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux d'électrode à oxygène mis en jeu au sein des cellules électrochimiques étudiées aux chapitres 3 et 4. Les composés sélectionnés dans le cadre de ce travail sont les nickelates de terre rare  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ). Ils ont montré des propriétés électrochimiques intéressantes comme matériaux d'électrode à oxygène de cellules SOFC aux températures intermédiaires [1, 2]. Par ailleurs,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ont fait l'objet de travaux dans notre groupe montrant leurs bonnes performances comme matériaux d'anode de cellules SOEC [3 - 5].

Le taux de  $\text{Ni}^{3+}$  étant un paramètre primordial pour la conduction électronique de ce type de matériaux, le nickelate  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  de la série  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  connue pour ses taux de  $\text{Ni}^{3+}$  élevés [6] a également été sélectionné.

La perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , proposée comme matériau d'électrode à oxygène de cellules SOEC [7 - 11], a été étudiée en parallèle comme composé de référence.

Les nickelates ont été obtenus par différentes voies de synthèse dérivées de la technique sol-gel. Un effort spécifique a été porté au développement d'un protocole pour la préparation délicate du composé  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ . Diverses caractéristiques cristallographiques des composés en lien étroit avec l'application ont été étudiées en fonction de la température, comme par exemple l'évolution de la stœchiométrie en oxygène. L'évolution thermique des différents états de valence cationiques de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été examinée par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés de transport ionique et électronique de ces matériaux. Une étude originale a concerné la diffusion de l'oxygène au sein d'une céramique dense de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  soumise à un champ électrique. Dans une dernière partie, la stabilité thermique des composés a été caractérisée sous air et sous oxygène, caractéristique des conditions rencontrées par l'anode d'un électrolyseur en fonctionnement. En vue de l'application, une étude de la réactivité chimique à haute température des composés vis-à-vis des matériaux auxquels ils sont associés au sein d'une cellule d'électrolyse, a été menée.

## 2. Préparation des matériaux

### 2.1. Préparation de $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ou $\text{Nd}$ ) et $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $0,4 \leq x \leq 1$ )

La préparation des composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) et  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0,4 \leq x \leq 1$ ) a visé à obtenir des poudres pures, homogènes en composition, caractérisées par des particules de petite taille, et ce en un minimum d'étapes. A cet effet, nous avons choisi un procédé d'autocombustion en voie aqueuse, dit « citrate-nitrate » car sa mise en œuvre est simple et elle ne nécessite généralement pas de nombreux recuits et broyages intermédiaires [12, 13]. Les composés  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0,4 \leq x \leq 1$ ) ont été préparés et caractérisés par Pierre Lannelongue dans le cadre d'un stage de Licence de Chimie (Parcours Matériaux à l'Université de Bordeaux 1, printemps 2011).

La voie « citrate-nitrate » consiste en l'autocombustion d'un mélange aqueux contenant les cations de la phase désirée. Les précurseurs cationiques sont des oxydes, des nitrates ou des carbonates. Les oxydes de terres rares employés ont été préalablement recuits à 900°C sous air en raison de leur caractère hygroscopique puis trempés à température ambiante, avant leur pesée immédiate. Le taux d'hydratation du nitrate de nickel commercial a été déterminé préalablement par perte au feu. Le carbonate de strontium est conservé à 100°C pour éviter son hydratation.

Les précurseurs sont mélangés en quantités stœchiométriques, dans une solution aqueuse d'acide nitrique. Après dissolution complète, à chaud si nécessaire, l'acide citrique est ajouté en léger excès, soit 1,1 mole d'acide citrique pour une mole de cations en solution. Ce dernier joue le rôle d'agent complexant des cations. La solution est ensuite chauffée jusqu'à la formation d'une résine puis portée à plus haute température (bec Bunsen), afin d'initier une autocombustion des précipités. Celle-ci permet d'obtenir un mélange homogène de précurseurs finement divisés et très réactifs. Le résidu ainsi obtenu est calciné dans un creuset de platine, pour achever la décomposition des espèces carbonées et/ou nitrées. La poudre est ensuite mise en forme par pressage uniaxial puis un ou deux recuits successifs, à haute température sous air, sont nécessaires pour obtenir les oxydes purs, au sens de la diffraction de rayons X (DRX). Le Tableau 1 indique la nature des précurseurs ainsi que le traitement thermique utilisé pour la préparation de chaque composé.

Tableau 1. Précurseurs et traitements thermiques sous air mis en jeu pour la préparation de chaque composé.

Composé	Précurseurs	Traitement thermique
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1100°C / 3h
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1100°C / 3h 1150°C / 3h
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1000°C / 12h
$\text{Pr}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1200°C / 12h
$\text{Pr}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{NiO}_{4+\delta}$		
$\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{NiO}_{4+\delta}$		
$\text{PrSrNiO}_{4+\delta}$		

Le composé de référence  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  est une poudre commerciale fournie par la société Marion Technologie. Sa composition chimique a été choisie identique à celle de l'électrode à oxygène d'une cellule complète commerciale achetée auprès de H.C. Starck, utilisée comme référence lors de l'étude du Chapitre 4. La composition cationique de cette électrode a été préalablement vérifiée par analyse microsonde électronique EPMA (*Electron Probe Micro-Analysis*), en collaboration avec Sébastien Fourcade et Michel Lahaye (ICMCB).

## 2.2. Préparation de $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$

La préparation du composé  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  est délicate en raison de son domaine de stabilité thermique étroit. A l'issue de sa préparation par co-précipitation, la présence d'impuretés comme l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a été reportée dans des travaux antérieurs [6]. Afin d'obtenir une phase pure en un minimum d'étapes de broyages et recuits successifs, nous avons choisi de préparer ce composé par différents procédés d'autocombustion en voie aqueuse mettant en jeu divers agents complexants :

- 1) l'acide citrique pour la voie « citrate-nitrate » [12],
- 2) l'acide citrique pour la voie initiée par Pechini [14] pour laquelle les cations complexés par l'acide citrique sont confinés dans une résine issue de la poly-estérification avec un poly-hydroxy-alcool comme le diéthylène glycol,
- 3) la glycine pour le procédé dit GNP (*Glycine-Nitrate Process*), proposée par Chick *et al.* [15].

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Dr. Nicolas Penin (ICMCB Bordeaux). Seule la voie glycine-nitrate a permis d'obtenir le composé  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  pur, la présence d'oxyde de praséodyme ayant été détectée par DRX au cours de la préparation de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  par les deux autres voies étudiées. Une explication tient au fait que la glycine est un bon agent complexant favorisant l'homogénéité des cations et présente une chaleur de

combustion plus élevée en valeur absolue que celle de l'acide citrique [16], elle est donc susceptible de rendre la réaction d'autocombustion plus exothermique. Les précurseurs cationiques utilisés ont été une solution de praséodyme commerciale (Rhodia) à base de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  dissous dans l'acide nitrique et une solution de nickel molaire préparée à partir de nitrate de nickel dissous dans l'eau. Les concentrations en praséodyme et en nickel de ces solutions ont été vérifiées préalablement à l'aide d'une analyse par ICP/OES (*Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry*) menée en collaboration avec Laetitia Etienne (ICMCB).

De part son caractère zwitterionique grâce à ses fonctions amine et carboxylate, la glycine peut complexer des cations de rayons ioniques différents. Le pKa de la fonction carboxylate est égal à 2,4 et celui de la fonction amine égal à 9,5. Pour contrôler cette synthèse, le pH de la solution contenant les précurseurs doit être suffisamment élevé pour que la fonction carboxylate  $\text{COO}^-$  puisse participer à la complexation de cations. Pour un pH < 2,4, les fonctions  $\text{NH}_3^+$  et  $\text{COOH}$  de la glycine ne sont pas en mesure de complexer les cations (*cf.* Figure 1). Cependant, la valeur du pH ne doit pas être trop élevée afin d'éviter la précipitation d'hydroxydes. Au cours de cette étude, après le mélange des précurseurs dans des proportions stœchiométriques à chaud, dans un bêcher en acier inoxydable, le pH de la solution est proche de 1. L'ajout de quelques gouttes d'ammoniac à 25% massique a permis d'ajuster le pH jusqu'à une valeur proche de 3.

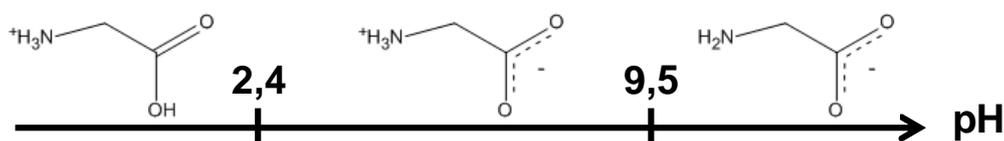


Figure 1. Schéma des formes majoritaires de la glycine en fonction du pH de la solution.

Il a été montré dans la littérature [15, 17, 18] que le rapport entre le nombre de moles de glycine introduit et le nombre de moles de nitrate en solution influence la pureté des oxydes obtenus. La glycine étant également un bon agent réducteur, ce rapport molaire glycine/nitrate définit également la température locale de la réaction d'oxydoréduction et son ajustement permet de moduler la valeur de surface spécifique de la poudre. Dans notre cas, ce rapport a été fixé à 1, afin de favoriser la complexation des cations tout en gardant une température de réaction suffisante pour induire le début de la cristallisation de la phase.

La solution a été chauffée jusqu'à la formation d'une résine, sur une plaque chauffante. Le gel a été porté à plus haute température (bec Bunsen), afin de provoquer rapidement l'autocombustion des précipités, permettant d'atteindre localement une température (dite température de flamme) élevée. Cette méthode de préparation a abouti à la formation de cendres submicroniques. Après des recuits successifs à 400°C pendant 4h

pour éliminer les résidus organiques puis à 800°C pendant 1h sous air, les poudres ainsi préparées sont mises en forme par pressage uniaxial. Enfin, un traitement thermique à 1050°C pendant 16 jours sous O<sub>2</sub>, incluant trois broyages intermédiaires, a permis d'obtenir la phase pure, au contraire de ce qui avait été observé précédemment dans des conditions de recuits similaires [6]. Des défauts d'intercroissance ont été observés par microscopie électronique en transmission (*cf.* Figure 2).

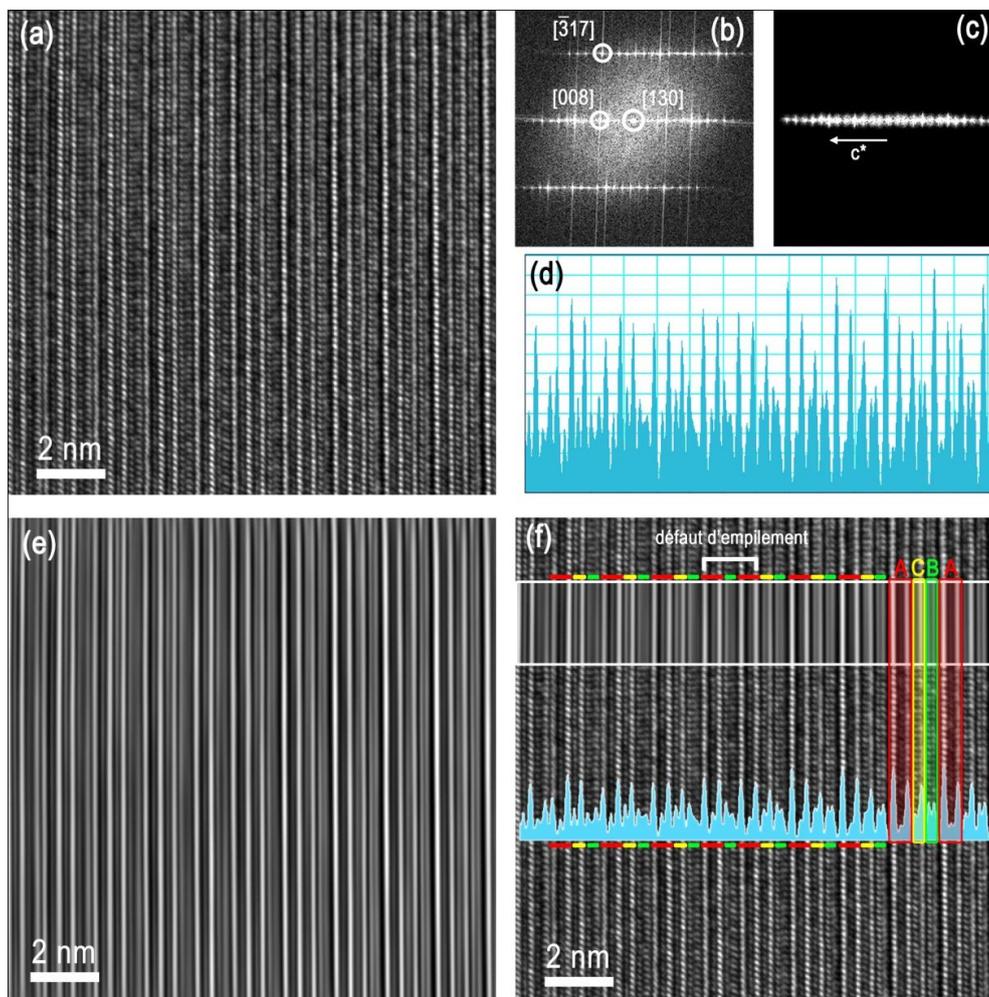


Figure 2. (a) Cliché de MET Haute Résolution d'une cristallite de Pr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10±δ</sub>. (b) Transformée de Fourier associée au cliché (a) indexée en axe de zone [130]. (c) Transformée de Fourier filtrée pour ne conserver que la contribution dans la direction c\*. (d) Profil en niveau de gris de l'image (a). (e) Transformée de Fourier inverse calculée à partir de l'image (c). (f) Superposition du profil d'intensité et de l'image filtrée avec le cliché (a), mise en évidence d'un défaut d'empilement dans la zone mentionnée.

La conductivité ionique du composé Pr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10±δ</sub> ainsi que ses propriétés électrocatalytiques sont peu connues à l'heure actuelle en raison, entre autres, de la difficulté d'élaborer des pastilles de céramiques de densité supérieure à 95%. En effet, ces dernières sont impératives pour la détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène  $D^*$  et d'échange de surface  $k^*$  par la méthode dite IEDP (*Isotropic Exchange Depth Profil*) [19]. Dans le but de densifier ces céramiques, une étude spécifique du frittage de Pr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10±δ</sub>

a été réalisée (cf. Annexe 1). En conclusion de celle-ci, l'instabilité de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$  à une température suffisamment haute pour permettre sa densification ne nous a pas permis d'obtenir des céramiques suffisamment denses de cette phase. Néanmoins, les propriétés cristallographiques de ce composé ont été caractérisées et les résultats sont présentés dans ce chapitre. Par ailleurs, l'étude de ses propriétés électrochimiques sera détaillée au Chapitre 3.

### 3. Caractérisations cristallographiques

#### 3.1. Caractérisations structurales des phases étudiées

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés à température ambiante pour tous les composés ont été affinés par la méthode de Le Bail, à l'aide du logiciel Fullprof [20]. Les composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) cristallisent dans une structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , de symétrie orthorhombique (de groupe d'espace  $Fm\bar{m}m$  ou  $Bm\bar{a}b$ ). Les paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau 2.

Les paramètres de maille obtenus sont en bon accord avec les résultats de travaux antérieurs pour ces cinq matériaux [6, 21, 22]. Comme attendu, la distorsion orthorhombique des nickelates  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est plus importante quand le rayon ionique de la terre rare diminue ( $r_{\text{La}^{3+}} > r_{\text{Pr}^{3+}} > r_{\text{Nd}^{3+}}$ ).

Tableau 2. Paramètres cristallographiques des composés étudiés.

	Groupe d'espace	Paramètres de maille	
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$Fm\bar{m}m$	$a = 5,463(9) \text{ \AA}$ $b = 5,462(6) \text{ \AA}$ $c = 12,688(7) \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$Bm\bar{a}b$	$a = 5,392(6) \text{ \AA}$ $b = 5,456(2) \text{ \AA}$ $c = 12,45(4) \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$Bm\bar{a}b$	$a = 5,377(3) \text{ \AA}$ $b = 5,456(8) \text{ \AA}$ $c = 12,378(4) \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$R\text{-}3c$	$a = 5,498(6) \text{ \AA}$ $c = 13,378(6) \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$	$Fm\bar{m}m$	$a = 5,369(3) \text{ \AA}$ $b = 5,459(4) \text{ \AA}$ $c = 27,51(3) \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

La perovskite  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  est caractérisée par une légère distorsion et cristallise dans un groupe rhomboédrique  $R\text{-}3c$ , comme précédemment reporté.

Le nickelate  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  cristallise dans le groupe d'espace  $Fmmm$ . Même si le praséodyme peut formellement posséder deux états de valence ( $\text{Pr}^{3+}$  /  $\text{Pr}^{4+}$ ), les travaux de Zhang *et al.* sur les composés  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) montrent que celui-ci est essentiellement trivalent [6]. De ce fait,  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  a donc un taux de  $\text{Ni}^{3+}$  élevé (2/3 pour le composé stœchiométrique en oxygène). Son rayon ionique étant plus faible que celui de  $\text{Ni}^{2+}$ , le calcul du facteur de Goldschmidt pour ce composé conduit à une valeur plus élevée que celle de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , ce qui peut expliquer cet accroissement de symétrie.

### 3.2. Etude de la composition en oxygène

Parmi les matériaux d'électrode à oxygène envisageables, les nickelates de terres rares du terme  $n=1$  de la série de Ruddlesden-Popper  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ont la particularité de pouvoir accommoder une sur-stœchiométrie en oxygène  $\delta$  élevée. Afin de connaître l'évolution de ce paramètre  $\delta$  en fonction de la température, des mesures par analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sous flux d'air ainsi que sous flux d'oxygène pour se rapprocher des conditions rencontrées par le matériau d'électrode à oxygène dans un électrolyseur EVHT en fonctionnement. L'évolution thermique de la sous-stœchiométrie du matériau de référence  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  a été également caractérisée.

#### 3.2.1. Caractérisations sous air et sous oxygène

Dans un premier temps, pour chaque composé plusieurs cycles de chauffage/refroidissement ont été suivis jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , sous flux d'air pour éliminer l'eau adsorbée et équilibrer le matériau avec la  $P(\text{O}_2)$  environnante. Le taux  $\delta$  à température ambiante sous air a été ensuite déterminé grâce à l'ATG correspondant à la réduction complète des composés sous flux d'argon contenant 5 % d'hydrogène ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ), dans un creuset en platine. La réduction a été réalisée jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  selon une vitesse de chauffage de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Dans le cas de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , un dosage par la méthode du sel de Mohr a été nécessaire car à  $1000^\circ\text{C}$  sous flux d' $\text{Ar}/\text{H}_2$ , la décomposition de cette phase n'était pas complète. Le principe de ce dosage et le calcul du taux moyen de cations présents au degré d'oxydation le plus élevé (soit  $\text{Fe}^{4+}$  et  $\text{Co}^{4+}$ ) sont détaillés en annexe 2. Les valeurs de  $\delta$  ainsi obtenues sous air à température ambiante sont reportées au Tableau 3. La valeur de  $\delta$  pour le composé  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  semble étonnamment élevée.

La perte de masse mesurée est directement et uniquement proportionnelle à la variation de la composition en oxygène du matériau, par échange d'oxygène avec la phase gazeuse [23]. Suite aux cycles de chauffage sous air, plusieurs cycles sous flux d'oxygène ont été réalisés jusqu'à observer un comportement thermique réversible pour les matériaux oxydés. Le comportement thermique des matériaux suivi par ATG sous air et sous  $\text{O}_2$  est reporté à la Figure 3.

Tous les matériaux sont stables sous air et sous oxygène jusqu'à 1000°C, à l'exception de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . En effet, sous oxygène au delà de 800°C, on observe l'oxydation de la phase induisant une décomposition en  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  et  $\text{PrO}_{2-x}$ , conformément aux résultats de travaux antérieurs [24 - 26]. Le traitement de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sous oxygène a donc été réalisée ensuite à plus basse température, 600°C et 700°, grâce à deux paliers de 5 heures sous flux d'oxygène, suivis d'une analyse DRX.

Tableau 3. Stœchiométrie en oxygène ( $\pm 0,01$ ) déterminée par analyse chimique ou analyse thermogravimétrique et taux de cation de plus fort degré d'oxydation, à 25°C à l'issue du recuit des composés sous air et sous oxygène.

Composé		$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
$\delta$	air	0,23	0,20	0,25	0,14	0,05
	$\text{O}_2$	0,24	0,21-0,24*	0,29	0,23	0,03
$\text{Ni}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{4+}$ / $\text{Co}^{4+}$ (%)	air	46	40	50	76	30
	$\text{O}_2$	48	42	58	82	34

\* valeurs de  $\delta$  à l'issue des recuits sous oxygène réalisées à 600°C et 700°C, respectivement.

Les valeurs de  $\delta$  à température ambiante sous oxygène déduites des mesures par ATG sont reportées également au Tableau 3. En considérant que l'oxydation partielle du nickel divalent permet de compenser l'excès de charge électronique liée à l'incorporation d'oxygène additionnel, il est possible de calculer le taux moyen de nickel trivalent de chaque composé (cf. Tableau 3). Pour le composé  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , l'électro-neutralité est assurée par l'oxydation partielle du  $\text{Fe}^{3+}$  et du  $\text{Co}^{3+}$ . Le taux moyen de cation tétravalent est indiqué au Tableau 3.

La non-stœchiométrie en oxygène varie de manière réversible lors du chauffage et du refroidissement, après plusieurs cycles de recuit sous air. Les variations de composition mesurées sont semblables à celles précédemment obtenues pour les composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) [27] et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [28]. Sous air, la diminution de la stœchiométrie en oxygène de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  lorsque la température augmente est en accord avec le comportement précédemment reporté pour  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  [29]. A notre connaissance, les évolutions thermiques de  $\delta$  sous flux d'oxygène ne sont pas reportées dans la littérature.

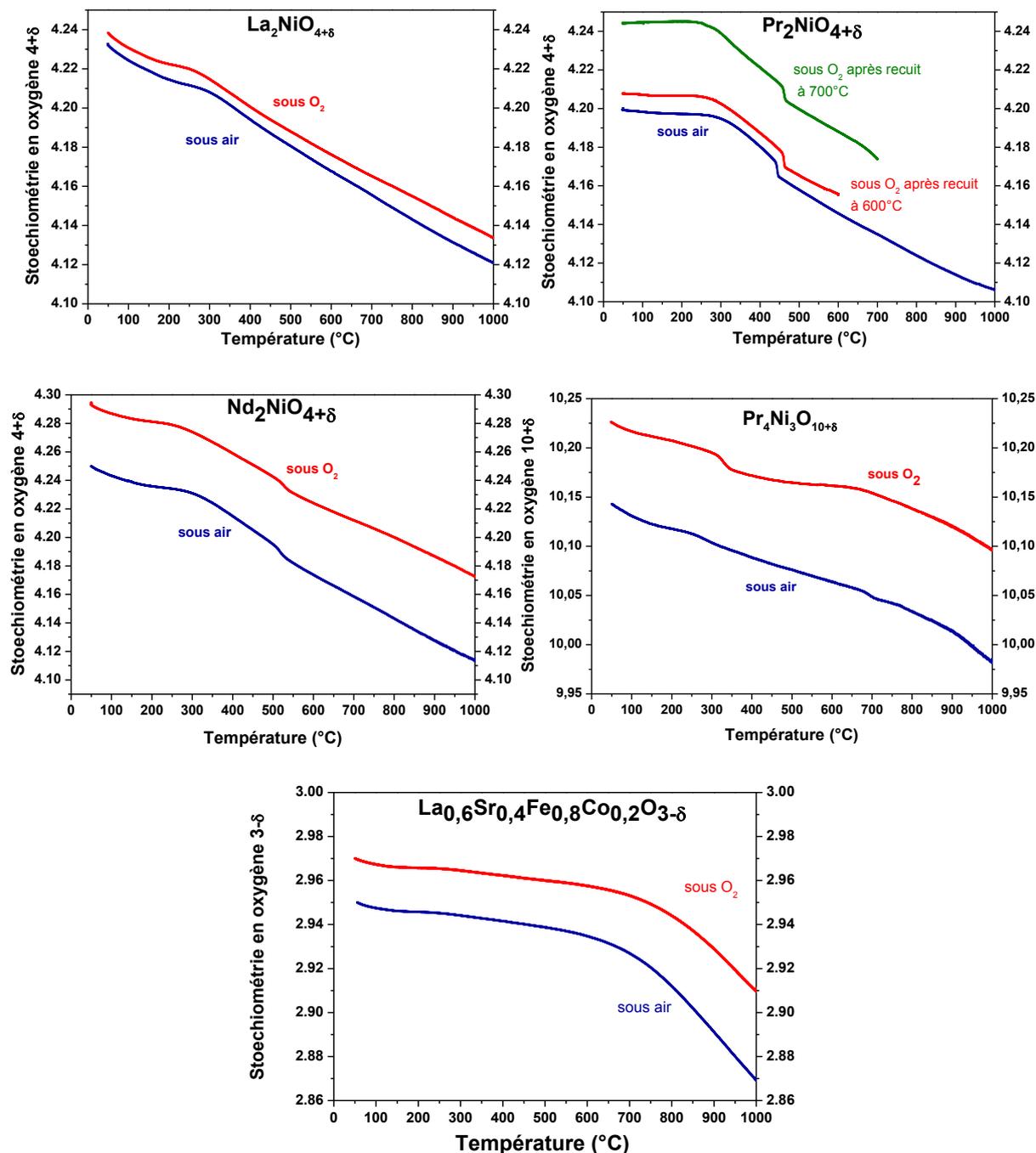


Figure 3. Evolution thermique de la stœchiométrie en oxygène des composés étudiés.

La comparaison des courbes enregistrées sous flux d'air et d'oxygène témoigne de la capacité des matériaux à incorporer de l'oxygène additionnel, par échange avec la phase gazeuse. Cette incorporation est particulièrement marquée pour les composés  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$  qui pourraient accepter jusqu'à 1% en mole d'oxygène supplémentaire (cf. Tableau 3). La concentration en lacunes d'oxygène au sein de la perovskite  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  n'augmente qu'à partir d'environ 600°C sous air et sous oxygène. Notons que cette augmentation est plus marquée sous air que sous  $\text{O}_2$ .

Le décrochement observé sous air et sous oxygène, sur les courbes d'ATG au voisinage de 200°C, 450°C et 540°C pour les composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) respectivement, est attribuable à un changement de symétrie, d'une maille orthorhombique ( $Bmab$ ) vers une maille quadratique (de groupe d'espace  $I4/mmm$ ), accompagnant la perte d'oxygène observée au chauffage [27, 30 - 32]. Cette perte d'oxygène est moins marquée pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . La comparaison des trois nickelates de type  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  montre que la température de transition est d'autant plus faible que le rayon ionique de la terre rare est élevé. Cette observation pourrait être expliquée par le fait que l'augmentation du rayon ionique conduit à des contraintes structurales plus faibles entre les couches de la structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  et ainsi à une plus faible distorsion orthorhombique.

En vue de l'utilisation des composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  comme matériaux d'anode d'électrolyseur, un point important concerne la variation thermique du volume de leurs mailles cristallographiques. D'après les travaux de Boehm *et al.*, la transition structurale observée n'affecte pas la variation thermique du volume, qui présente une allure linéaire dans tout le domaine de température étudié [27]. Elle n'aura donc aucune influence sur le comportement thermomécanique des électrodes, le TEC restant constant entre 25°C et 800°C.

### 3.2.2. Etude spécifique de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Pour les trois composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ), la comparaison des analyses réalisées sous air et sous oxygène montre que cette température de transition structurale augmente avec la pression partielle d'oxygène. Cette observation est conforme aux résultats obtenus par diffraction de RX réalisée sous air et sous oxygène pour  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [33]. Par ailleurs, une augmentation de la température de transition avec le paramètre  $\delta$  a été précédemment montrée pour le composé  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , pour lequel les valeurs de  $\delta$  ont été modulées grâce aux conditions de préparation [30]. L'accommodation d'oxygène additionnel au sein des matériaux sous flux d'oxygène conduit à une augmentation de  $\delta$  et ainsi au décalage de la température de transition structurale vers des températures plus élevées.

Dans le but de vérifier que cette modification s'étend aux faibles  $P(\text{O}_2)$ , une étude spécifique a été conduite par ATG sur le composé  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Cette étude a également permis de mesurer la capacité d'échange d'oxygène avec la phase gazeuse pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre  $10^{-3}$  et 0,21 atm. Les différentes pressions partielles d'oxygène ont été obtenues à l'aide d'un mélange  $\text{O}_2 / \text{Ar}$  ou d'air, dont les débits volumiques sont contrôlés en amont par deux débitmètres. En sortie de l'appareillage, une jauge à oxygène à membrane zircon a permis de vérifier la valeur de  $P(\text{O}_2)$  environnant l'échantillon. Les mesures ont été réalisées sur un même échantillon de poudre (environ 130 mg) depuis les fortes  $P(\text{O}_2)$  vers les plus faibles. Le changement de  $P(\text{O}_2)$  est effectué au

cours d'un palier de plusieurs heures à 900°C, jusqu'à stabilisation de la masse du composé. La figure 4 présente l'évolution thermique de la stœchiométrie en oxygène, sous diverses  $P(O_2)$ .

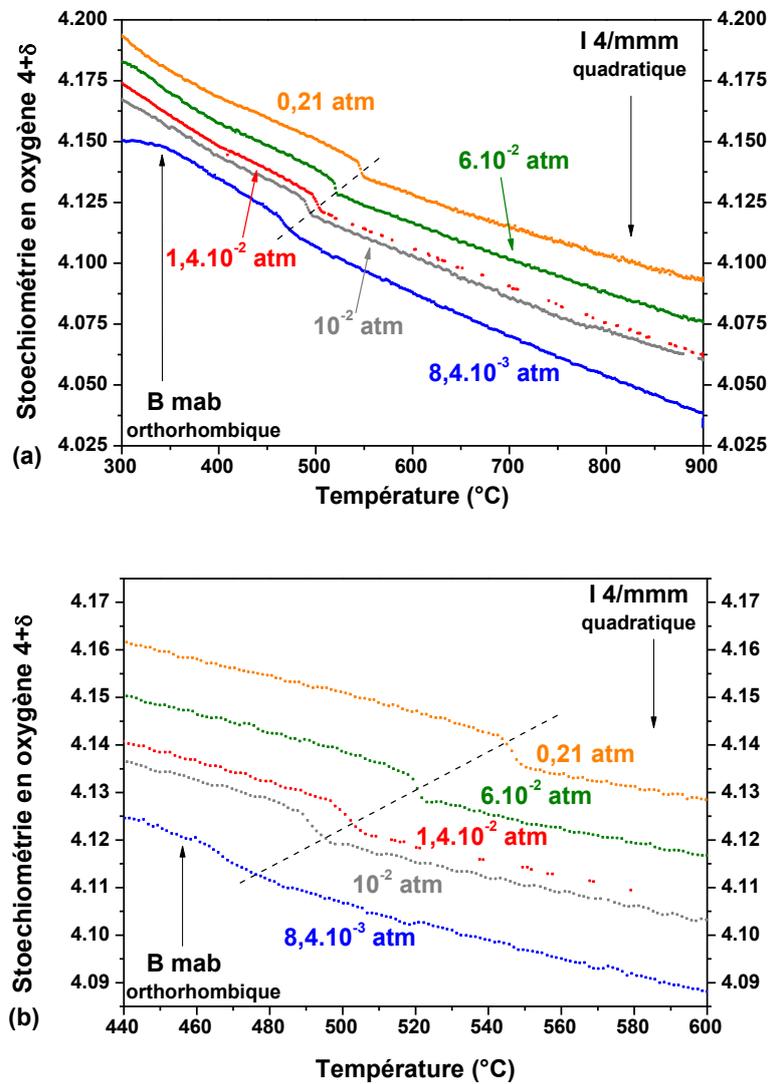
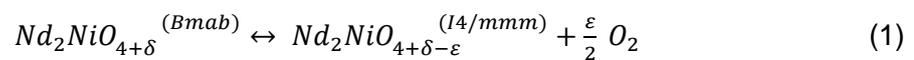


Figure 4. Evolution thermique de la stœchiométrie en oxygène de  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  sous diverses pressions partielles d'oxygène (a) entre 300°C et 900°C (b) autour de la transition structurale.

Le composé  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  est stable et reste sur-stœchiométrique ( $\delta > 0$ ) dans les domaines de température et de  $P(O_2)$  étudiés, en dépit de la diminution de  $\delta$  quand la température augmente et/ou la  $P(O_2)$  diminue. A la température de transition, l'équilibre entre les phases orthorhombique et quadratique peut s'écrire selon (1):



où  $\varepsilon$  désigne une faible quantité d'oxygène interstitiel, de l'ordre de 0,005.

D'après le principe dit de Le Chatelier, l'augmentation de la pression partielle d'oxygène doit conduire au déplacement de l'équilibre chimique dans un sens qui tend à s'opposer à cette augmentation, donc à la stabilisation de la phase orthorhombique ( $Bmab$ ). En effet, on observe expérimentalement que la valeur de la température de transition augmente avec  $P(O_2)$ . Ces mesures sont en accord avec les résultats obtenus par Nakamura *et al.* par ATG effectuées sous diverses  $P(O_2)$  [34]. Cette étude confirme aussi que le composé  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  peut accommoder au sein de sa structure une large sur-stœchiométrie en oxygène dans une gamme de  $P(O_2)$  comprise entre  $10^{-3}$  et 0,21 atm, et des températures comprises entre 25 et 900°C. Pour des  $P(O_2)$  supérieures à la pression atmosphérique, le comportement du matériau n'a pas pu être caractérisé en raison de difficultés techniques de maintien de hautes pressions dans la thermo-balance.

### 3.3. Etude du système $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

#### 3.3.1. Caractérisations structurales

Les composés  $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ont été préparés par voie « citrate-nitrate » (cf. § 2.1). La pureté des phases a été vérifiée par DRX ; les diffractogrammes des rayons X enregistrés sous air à température ambiante pour chaque composé sont donnés à la Figure 5.

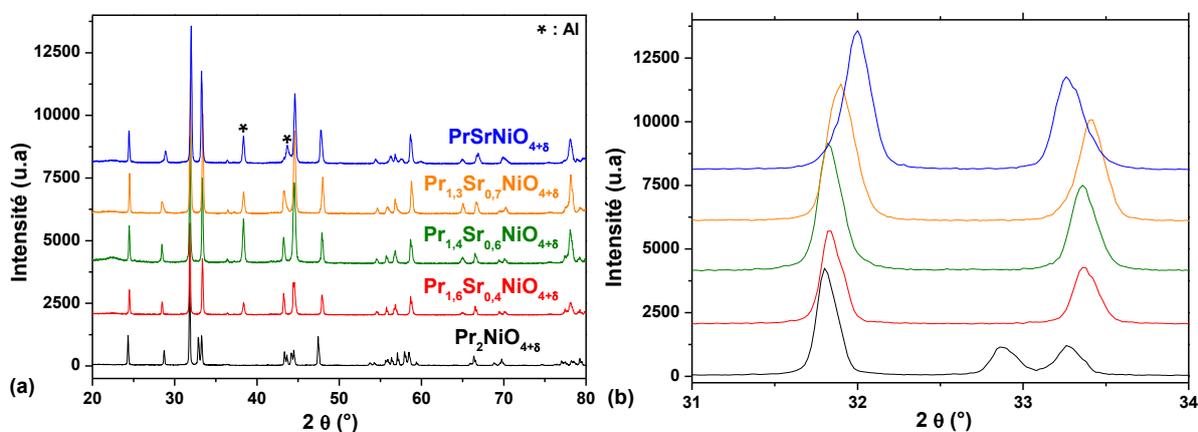


Figure 5. (a) Diffractogrammes des rayons X enregistrés sous air entre 20 et 80° à température ambiante pour les composés  $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Les pics caractéristiques de l'aluminium du porte-échantillon sont indiqués par des étoiles. (b) Zoom dans le domaine situé entre 31 et 34°.

La substitution partielle du praséodyme par le strontium entraîne une augmentation de la symétrie de la maille ( $Bmab \rightarrow I4/mmm$ ), comme précédemment observé dans la littérature pour  $x \geq 0,2$  [35]. Cette transition se manifeste par le dédoublement des pics de diffraction caractéristiques des plans réticulaires de type  $(hk0)$  [35]. Le cas des plans (110) est illustré à la Figure 5. Afin de comparer les paramètres de maille dans une symétrie

identique en fonction du taux de substitution (*cf.* Figure 6), le paramètre pseudo-quadratique  $a_q$  a été calculé pour le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par la relation :

$$a_q = \frac{(a + b)}{2\sqrt{2}}$$

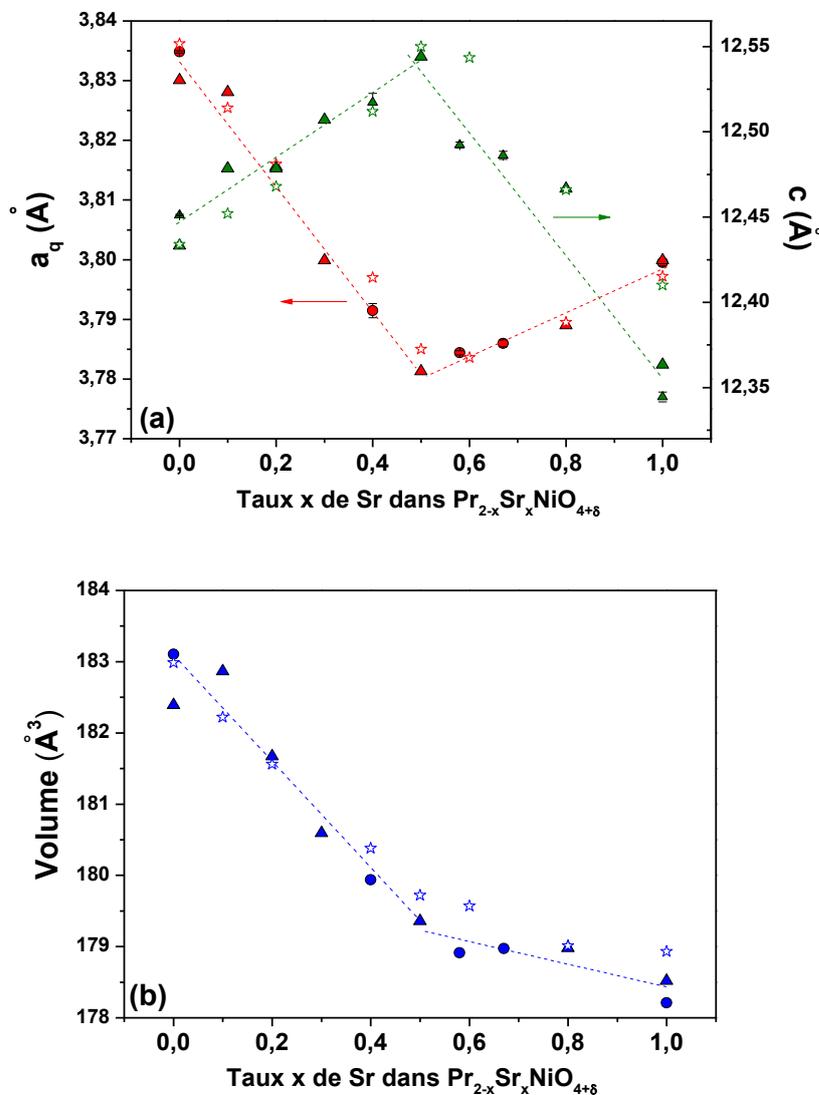


Figure 6. (a) Evolution des paramètres de maille et (b) du volume des composés  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  en fonction du taux de Sr. Les valeurs obtenues par Chen *et al.* (triangles) [35] et Allañçon *et al.* (étoiles) [36] sont indiquées.

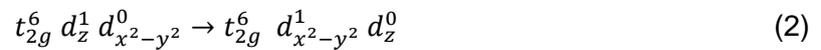
Les valeurs des paramètres de mailles sont en bon accord avec les résultats reportés antérieurement pour le même système dans la littérature [35, 36]. Les paramètres de mailles présentent deux comportements différents lorsque le taux de substitution augmente : pour  $x \leq 0,5$ , le paramètre  $a$  diminue et le paramètre  $c$  augmente alors que pour  $x \geq 0,5$ , le paramètre  $a$  augmente et le paramètre  $c$  diminue. Takeda *et al.* ont précédemment observé une évolution similaire sur les systèmes  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  ou  $\text{Nd}$  et  $0 \leq x \leq 1,4$ ) [37, 38] (*cf.* Figure 7).

Une analyse des résultats d'affinements de DRX par la méthode de Rietveld, effectuée par ces auteurs montre que, lorsque le taux de substitution augmente :

- 1) la longueur des liaisons Ln(Sr)-O<sub>équatorial</sub> et Ni-O<sub>équatorial</sub> n'est que peu modifiée par l'insertion de strontium, ce quel que soit x
- 2) la distance Ln(Sr)-O<sub>apical</sub> augmente, notamment pour x ≤ 0,5
- 3) la distance Ni-O<sub>apical</sub> diminue, notamment pour x ≥ 0,5

Pour Chen *et al.*, l'augmentation du paramètre c sur l'intervalle 0 ≤ x ≤ 0,5 peut être attribuée au rayon ionique de Sr<sup>2+</sup> supérieur à celui de Ln<sup>3+</sup> (en coordinence 9) et au caractère moins polaire de la liaison Sr-O<sub>apical</sub> par rapport à la liaison Ln-O<sub>apical</sub>. Cette dernière caractéristique augmenterait la covalence de la liaison concurrentielle Ni-O<sub>apical</sub> qui deviendrait ainsi plus courte quand le taux de substitution augmente. La diminution du paramètre a observée à la Figure 6 (a), traduisant une compression bidimensionnelle du plan (ab), serait liée à l'oxydation partielle du nickel divalent en nickel trivalent de plus faible rayon ionique (en coordinence 6).

Pour expliquer l'évolution des paramètres de maille observée pour x ≥ 0,5, ces auteurs [35] envisagent une modification du taux d'occupation des niveaux électroniques d des ions Ni<sup>3+</sup> dans un état bas spin, suivant la transition (2):



La réduction du volume quand x augmente, observée à la Figure 6 (b), résulte d'une compétition entre les effets stériques et électroniques évoqués [38].

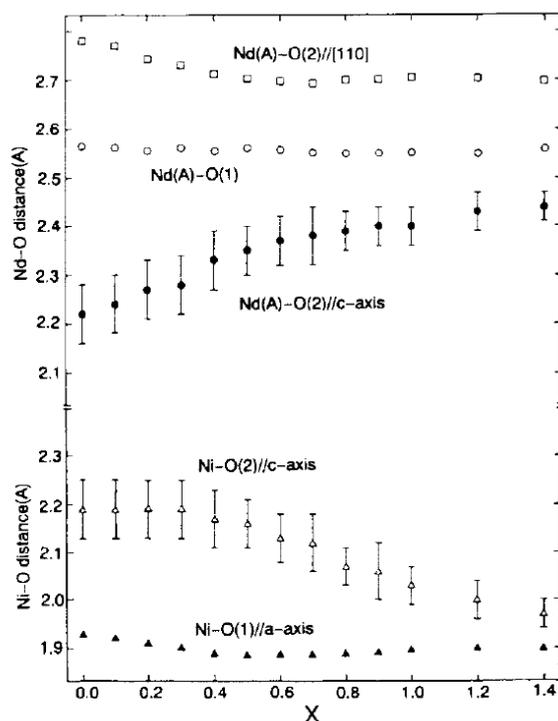


Figure 7. Evolution des longueurs des liaisons Ni-O et Nd(Sr)-O dans le système  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , d'après [38]. O(1) et O(2) désignent les oxygènes équatoriaux et apicaux, respectivement.

### 3.3.2. Propriétés physico-chimiques

L'évolution thermique de la composition en oxygène de ces composés a été déterminée par ATG sous air, à l'aide de la méthode détaillée au § 3.2.1. (cf. Figure 8). La stœchiométrie en oxygène à 25°C diminue lorsque le taux de strontium augmente, comme reporté au Tableau 4. De plus, la quantité d'oxygène échangée avec la phase gazeuse diminue quand le taux de substitution augmente pour les faibles taux de substitution ( $x \leq 0,5$ ) [39, 40]. Lorsque  $x > 0,5$ , l'évolution thermique de la composition en oxygène montre une brusque diminution autour de 700°C, conduisant à stabiliser un matériau sous-stœchiométrique en oxygène. L'état de valence du nickel à 25°C sous air a été calculé (cf. Tableau 4) en considérant un mécanisme de compensation de charge liée à la sur-stœchiométrie en oxygène par l'oxydation partielle du nickel, comme cela sera discuté au § 4.2.

Tableau 4. Stœchiométrie en oxygène et degré d'oxydation du nickel à 25°C sous air, en fonction du taux de strontium pour le système  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Pr}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Pr}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{PrSrNiO}_{4+\delta}$
<b>4+δ</b>	4,20	4,11	4,07	4,02
<b>Ni<sup>3+</sup> (%)</b>	40	62	74	~ 100

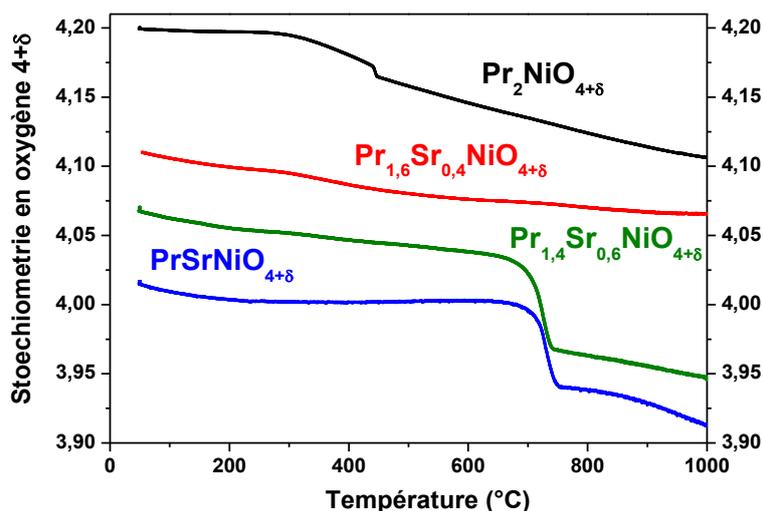


Figure 8. Evolution thermique de la stœchiométrie en oxygène, des composés de type  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), sous air.

Nous vérifions ainsi que la substitution du praséodyme par le strontium s'accompagne d'une oxydation du nickel divalent en nickel trivalent, d'autant plus importante que  $x$  est élevé. Le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,0}$  présentant de fortes contraintes structurales (*cf.* Chapitre 1), l'insertion d'oxygène additionnel au sein de la structure et l'oxydation partielle du nickel divalent en nickel trivalent sont deux phénomènes concourant à la stabilisation de la structure. Le rayon ionique du strontium divalent étant plus élevé que celui du praséodyme trivalent, la substitution correspondante permet également de réduire ces contraintes stériques, ce qui conduit à une diminution de la sur-stœchiométrie en oxygène [40].

L'évolution thermique de la conductivité électrique totale des composés de type  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ) précédemment caractérisée dans la littérature [39, 40] n'a pas été mesurée dans le cadre de cette étude. Au cours de ces travaux antérieurs, il a été montré que la conductivité électrique de ces composés était supérieure à celle de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , entre 200°C et 800°C sous air (*cf.* Figure 9) [39]. Cette conductivité élevée est liée au taux important de  $\text{Ni}^{3+}$ , indiqué au Tableau 4. Comme dans le cas des composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ), la variation thermique de la conductivité affiche un maximum entre 300°C et 600°C, très probablement lié au départ de l'oxygène interstitiel (*cf.* § 3.4). Pour Chen *et al.*, la faible conductivité mesurée pour le composé  $\text{Pr}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4$  en deçà de 400°C serait liée à un ordonnancement des charges sur le site du nickel, pour lequel la situation est spécifique avec un rapport  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  égal à 1 [35].

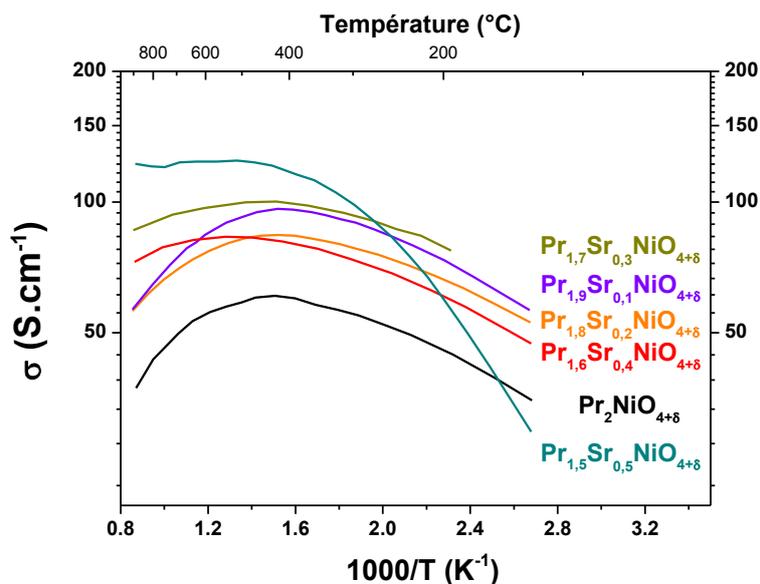


Figure 9. Evolution thermique de la conductivité électrique des composés de type  $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  ( $0 < x < 0,5$ ) sous air, d'après Vashook *et al* [39].

En conclusion, la substitution partielle du praséodyme par le strontium au sein des composés de type  $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) conduit à une forte diminution de la stœchiométrie en oxygène et dans une moindre mesure à l'augmentation de la conductivité électronique. Des études antérieures sur le système analogue  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  ont montré que, lorsque le taux de strontium augmente, le taux d'oxygène additionnel diminue également et les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène et du coefficient d'échange de surface sont plus faibles [41, 42]. Nous disposons donc d'une série de composés isotypes, dont les propriétés physico-chimiques (transport électronique et ionique, stœchiométrie en oxygène) sont modulées par la substitution partielle de la terre rare. Les propriétés électrochimiques de ces composés seront étudiées au Chapitre 3 et discutées au regard de ces caractéristiques physico-chimiques.

### 3.4. Conductivité électrique totale

Ces matériaux sont principalement conducteurs électroniques, ainsi la conductivité électrique totale mesurée par la méthode des quatre points alignés [43] correspond en première approximation à la valeur de la conductivité électronique. En vue de l'application visée, une conductivité électrique de plusieurs dizaines de  $S \cdot cm^{-1}$  à  $800^{\circ}C$  est souhaitable à la température d'utilisation. Les résultats de travaux antérieurs obtenus sous air ont montré que ce critère est assuré pour ces cinq composés [27, 28, 39, 44, 45], comme représenté à la Figure 10.

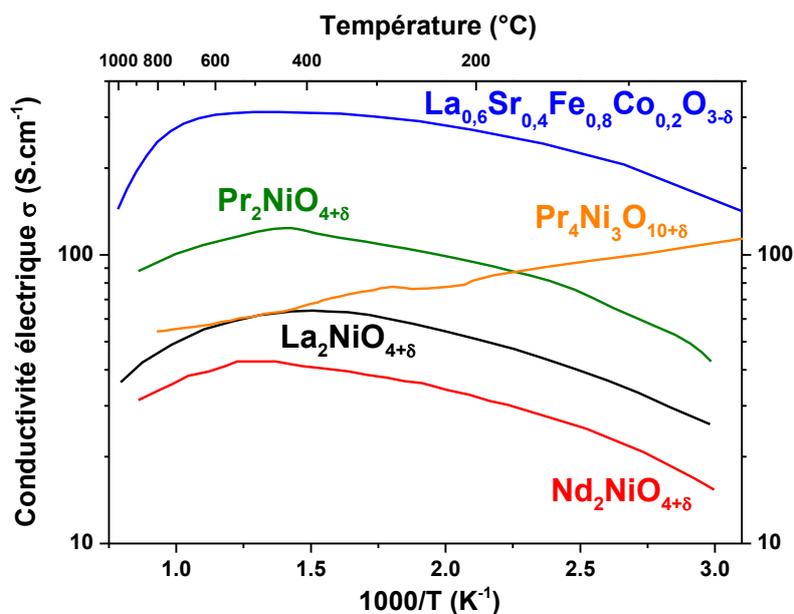


Figure 10. Evolution thermique de la conductivité totale des composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr ou Nd)  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , d'après [27, 44, 45].

Les composés de type  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr ou Nd) et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ont un comportement semi-conducteur sur toute la gamme de température étudiée. Les courbes de conductivité comportent un maximum entre 400°C et 600°C. Celui-ci résulte de la compétition entre deux phénomènes : l'activation thermique de la conductivité prédominant à basse température ( $T < 400^\circ\text{C}$ ) et la diminution du nombre de porteurs de charge électronique  $\text{Ni}^{3+}$  à haute température ( $T > 600^\circ\text{C}$ ) en raison de la diminution de la composition en oxygène intervenant à haute température, comme observé par ATG (*cf.* § 3.2.1).

L'évolution thermique de la conductivité électrique de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  (avec  $\delta = 0,10$  à 25°C) montre un comportement de type métallique entre la température ambiante et 800°C, également observé pour le composé  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  [29]. La valeur mesurée à température ambiante est cohérente avec la valeur obtenue par Zhang *et al.* [6], de l'ordre de 70 S.cm<sup>-1</sup>.

#### 4. Etude du composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ par spectroscopie d'absorption des rayons X

Sous atmosphère oxydante, caractéristique du fonctionnement de l'électrode à oxygène au sein d'un électrolyseur, le degré d'oxydation moyen des cations constituant le matériau d'électrode est susceptible d'évoluer. Pour les nickelates de terre rare étudiés dans le cadre de ce travail, l'oxydation partielle du nickel divalent permet donc de compenser l'excès de charge électronique lié à la sur-stœchiométrie en oxygène du composé. La présence de  $\text{Ni}^{3+}$  a été montrée expérimentalement au sein du composé  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par spectroscopie XANES (*X-Ray Absorption Near-Edge Structure*) [46]. Cependant, dans le cas du nickelate de praséodyme, la terre rare peut également admettre deux états de valence différents ( $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ ), dont témoignent par exemple les oxydes de praséodyme simples non stœchiométriques  $\text{PrO}_{2-x}$ , comme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  [47, 48].

L'objet de cette étude est de déterminer expérimentalement et de manière directe, les degrés d'oxydation des cations praséodyme et nickel du composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , en fonction de la température. Pour cela, il est nécessaire de mettre en œuvre une technique de caractérisation qui sonde directement l'environnement des cations comme la spectroscopie d'absorption des rayons X. Le principe de cette technique est présenté en annexe 3.

Les spectres ont été mesurés aux seuils  $L_{\text{III}}$  du praséodyme et K du nickel, sur la ligne de lumière BM29 à l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), en collaboration avec le Dr. Carmelo Prestipino (Université de Rennes 1) et le Dr. Santiago J. A. Figueroa (ESRF). L'acquisition a été effectuée en transmission à l'aide d'un monochromateur utilisant le plan réticulaire (111) d'un monocristal de silicium. Les mesures ont été réalisées entre la température ambiante et 800°C. L'énergie du seuil  $L_{\text{III}}$  du praséodyme est relativement proche de celle du seuil K du nickel (5944 eV pour le  $L_{\text{III}}\text{-Pr}$  et 8333 eV pour le  $\text{K-Ni}$ ), par conséquent les spectres aux deux seuils ont été collectés avec les mêmes réglages de la ligne de lumière.

Les spectres de composés de référence ont tout d'abord été enregistrés à température ambiante, dans les mêmes conditions expérimentales. Pour ces derniers, les états de valence cationiques sont connus. Concernant le praséodyme, les composés de référence sont :  $\text{PrF}_3$  pour  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$  pour  $\text{Pr}^{4+}$ .  $\text{PrF}_3$  commercial est conservé en boîte à gants et a été déplacé dans un compartiment étanche sous argon. L'oxyde mixte de praséodyme et de cérium a été préparé au cours des travaux de thèse de Jonathan Abel à l'ICMCB [49]. Des mesures par XANES effectuées lors de ces travaux ont montré que cette composition contenait uniquement des terres rares à l'état tétravalent, soit  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Pr}^{4+}$ . Au sein des composés de référence sélectionnés pour le nickel, celui-ci est situé au centre d'un octaèdre d'oxygène :  $\text{NiO}_6$ . Cet environnement est ainsi similaire à celui du nickel au sein de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Les composés de référence sont l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  (pour  $\text{Ni}^{2+}$ ) et la perovskite

LaNiO<sub>3</sub> (pour Ni<sup>3+</sup>). La pureté des composés de référence a été vérifiée préalablement par DRX et la stœchiométrie en oxygène de LaNiO<sub>3.0</sub> a été vérifiée par ATG sous flux d'Ar/H<sub>2</sub> (cf. § 3.2.1).

Les différentes poudres ont été mélangées à du nitrure de bore BN afin d'obtenir un seuil bien défini puis ont été mises en forme par pressage uniaxial. Les données expérimentales ont été analysées en utilisant le logiciel Athena (programme IFEFFIT) [50]. Le traitement des données a été réalisé après soustraction de la ligne de base et normalisation des valeurs d'absorption, en collaboration avec Alain Demourgues (ICMCB).

#### 4.1. Etat de la valence du praséodyme en fonction de la température

Les spectres XANES enregistrés au seuil L<sub>III</sub> du praséodyme, entre 300°C et 800°C, sont présentés à la Figure 11. Les spectres des composés de référence mesurés à température ambiante sont également reportés.

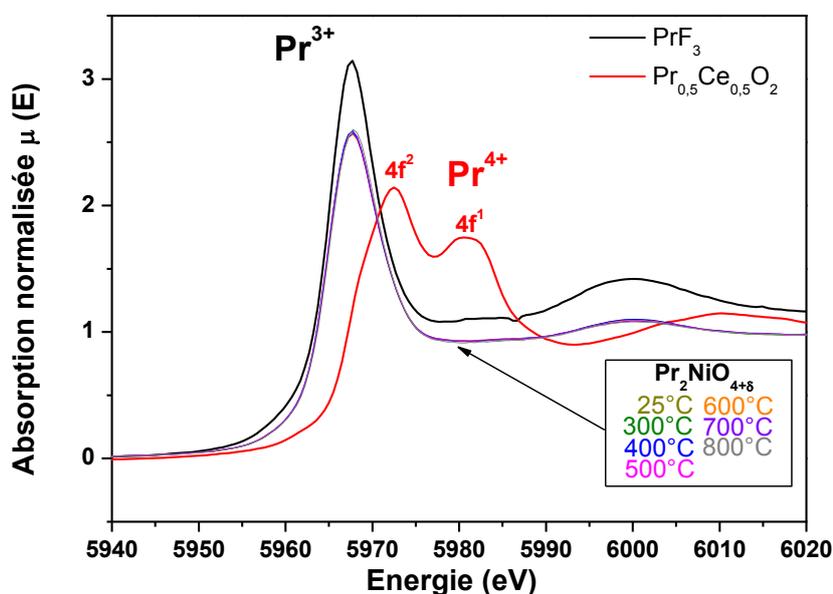


Figure 11. Spectres XANES au seuil L<sub>III</sub> du praséodyme, sous air, de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> en fonction de la température et des composés de référence mesurés à température ambiante.

Le spectre de PrF<sub>3</sub>, représentatif des ions Pr<sup>3+</sup> comporte un unique pic d'absorption alors que celui de Pr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, correspondant aux ions Pr<sup>4+</sup> en présente deux. Cette double structure traduit les deux configurations électroniques possibles du Pr<sup>4+</sup>, suite à l'écrantage du niveau 2p<sup>5</sup> puis relaxation vers les niveaux 4f<sup>2</sup> ou 4f<sup>1</sup> [51, 52].

Les spectres de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> sont parfaitement superposés quelle que soit la température, indiquant que l'état de valence du praséodyme n'évolue pas avec la température. Le profil des spectres est très similaire à celui caractéristique du Pr<sup>3+</sup> et les largeurs à mi-hauteur sont égales. Il semble donc raisonnable de considérer que Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> contient uniquement du praséodyme à l'état trivalent, entre 300°C et 800°C, sous air,

conformément aux hypothèses déduites de travaux antérieurs sur le composé  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  [6].

D'après les travaux de Tan et al. [52] sur les cuprates de terre rare de type  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , la valence du praséodyme serait liée au type de structure des composés. En effet, du praséodyme uniquement trivalent a été observé au sein des structures de type T et T' alors qu'au sein de la structure de type T\* une fraction de  $\text{Pr}^{4+}$  a été mise en évidence. Au sein de la structure de type T, le site de la terre-rare est en coordinence 9 avec l'oxygène et il est généralement occupé par un cation de rayon ionique important. La coordinence de ce site est égale à 8 pour le type structural T'. En coordinence 8, le rayon ionique de  $\text{Pr}^{4+}$  étant plus petit que celui de  $\text{Pr}^{3+}$  ( $r(\text{Pr}^{4+})=0,96 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Pr}^{3+})=1,126 \text{ \AA}$ ), le praséodyme à l'état tétravalent semble moins favorable d'un point de vue stérique que le praséodyme à l'état trivalent, pour un site de grand taille. Dans la structure de type T\*, la terre rare occupe deux sites de tailles différentes, susceptibles de favoriser un état de valence mixte du praséodyme.

#### 4.2. Etat de la valence du nickel en fonction de la température

Les spectres XANES au seuil K du nickel ont été mesurés pour les composés de référence à température ambiante ainsi que pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , à température croissante. Les spectres à température ambiante sont reportés à la Figure 12.

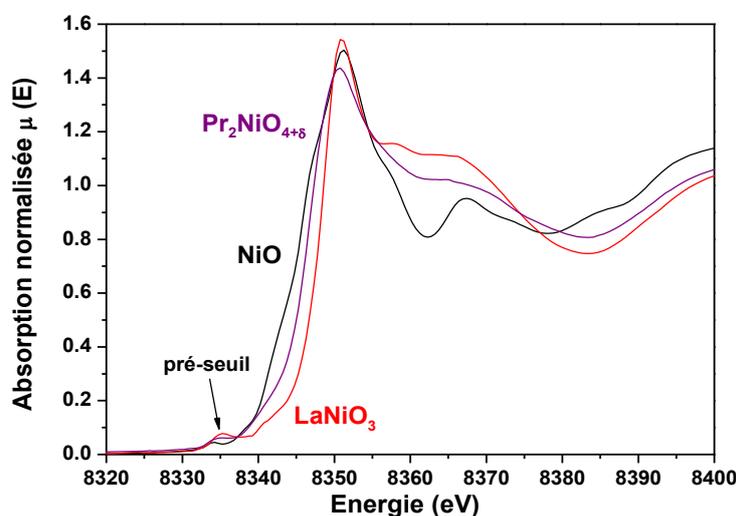


Figure 12. Spectres XANES au seuil K du nickel de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et des composés de référence, mesurés sous air à température ambiante. Le signal du pré-seuil est indiqué par une flèche.

Comme dans le cas de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [46], un faible pré-seuil, indiqué par une flèche à la Figure 12, autour de 8335 eV est observé pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{LaNiO}_3$  et dans une moindre mesure pour  $\text{NiO}$ . Il serait associé à une transition  $1s \rightarrow 3d$  et lié à la distorsion de l'octaèdre  $\text{NiO}_6$ . Pour les composés de référence, l'intensité et l'énergie du pré-seuil augmentent légèrement avec le degré d'oxydation du nickel, comme précédemment observé [53].

Les seuils des spectres relatifs à  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à différentes températures sont compris entre ceux des références caractéristiques de  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{3+}$ , indiquant que le degré d'oxydation moyen du nickel est compris entre 2 et 3, comme attendu (cf. Figure 13).

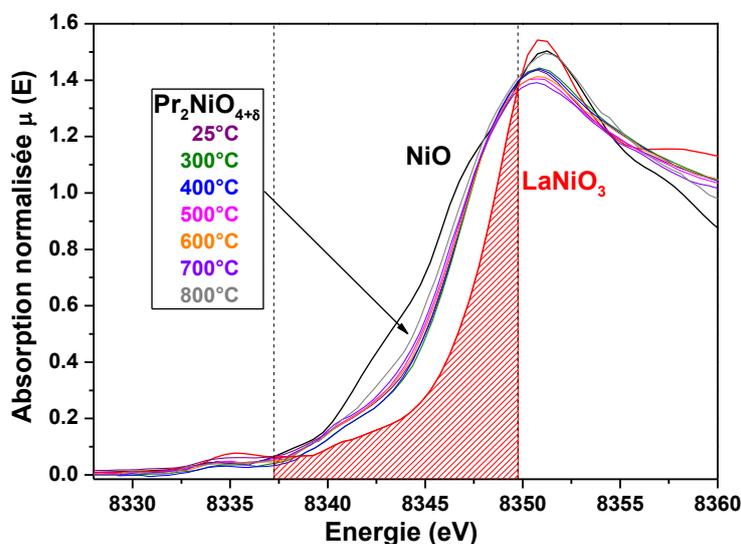


Figure 13. Spectres XANES au seuil K du nickel, sous air, de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en fonction de la température et des composés de référence mesurés à température ambiante. Le domaine d'intégration de la courbe de  $\text{LaNiO}_3$  est indiqué.

La position du seuil K du nickel a été obtenue par le point d'intersection de la dérivée seconde de l'absorption avec l'axe des abscisses. Pour les composés de référence,  $\text{NiO}$  et  $\text{LaNiO}_3$ , les valeurs des seuils sont égales à 8345,83 eV et 8348,85 eV, respectivement. Celles-ci sont proches de celles reportées dans la littérature [46, 54]. Les valeurs des seuils obtenues pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sous air en fonction de la température sont indiquées au Tableau 5.

Tableau 5. Valeurs des seuils K du nickel obtenues pour le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sous air en fonction de la température.

Température (°C)	25	300	400	500	600	700	800
Seuil K du Ni (eV)	8346,84	8346,88	8346,82	8346,73	8346,73	8346,67	8346,58

L'énergie du seuil diminue quand la température augmente, caractérisant une diminution de l'état de valence moyen du nickel, conformément à ce qui était escompté. Notons cependant que la précision des mesures est moindre à haute température en raison de l'agitation thermique.

L'état de valence du nickel peut être déterminé grâce à la position du seuil K du Ni. Cependant, pour une détermination plus précise, nous avons considéré l'aire sous les courbes de la Figure 13. Celle-ci a été calculée par intégration, entre 8337,24 eV et 8349,75 eV. Les intégrations des spectres correspondant aux composés de référence ont permis de déterminer préalablement l'évolution de l'aire sous la courbe en fonction de l'état de valence

du nickel. Nous avons considéré une évolution linéaire entre les degrés d'oxydation du nickel 2+ et 3+. En reportant les valeurs obtenues pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à différentes températures, sur cette courbe de calibration en énergie, il est alors possible de déterminer l'évolution du degré d'oxydation moyen du nickel en fonction de la température, comme présenté à la Figure 14.

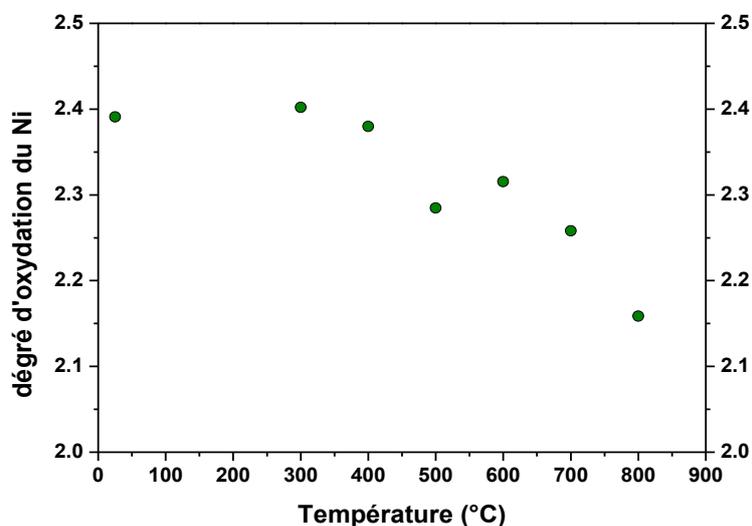


Figure 14. Evolution thermique du degré d'oxydation du nickel pour le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , déterminée par XANES.

Le degré d'oxydation du nickel diminue quand la température augmente à partir de 300°C. L'évolution thermique de la valeur du seuil K du nickel est en accord avec celle relative à des travaux antérieurs concernant  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Park *et al.* ont observé un déplacement du seuil K du nickel vers des énergies plus élevées quand la valeur de  $\delta$  augmente [55]. Récemment, Wooley *et al.* ont déterminé par XANES le degré d'oxydation du nickel à température ambiante sous air et à 650°C sous air et sous azote. Comme attendu, un décalage vers de plus faibles degrés d'oxydation du nickel a été observé en chauffant le composé sous air. Sous atmosphère plus pauvre en oxygène (azote), le degré d'oxydation moyen est encore plus faible.

Nous avons montré que pour le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , sous air, le praséodyme est uniquement à l'état trivalent entre 25°C et 800°C. A l'aide des valeurs de la Figure 14, la valeur de  $\delta$  a été calculée en considérant le mécanisme de compensation de charge suivant (3):



Ce mécanisme suppose que l'espèce oxygène interstitiel est l'ion  $\text{O}^{2-}$  et que les trous électroniques sont situés uniquement sur les sites du nickel. D'après les simulations atomistiques réalisées par Minervini *et al.*, cette dernière hypothèse est valable au moins

pour les faibles valeurs de  $\delta$  [56]. Les valeurs de  $\delta$  ainsi calculées peuvent être comparées aux variations mesurées par ATG, comme représenté à la Figure 15.

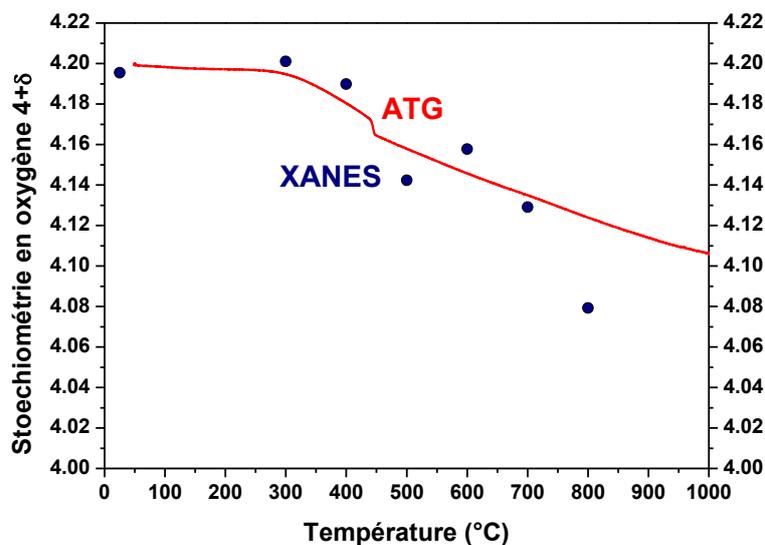


Figure 15. Evolutions thermiques de la stœchiométrie en oxygène  $\delta$  pour le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , sous air, déterminées par XANES et par ATG.

Les variations thermiques de la stœchiométrie en oxygène du composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , déterminées par XANES et par ATG sont en bon accord, à l'exception des mesures à 800°C en raison d'une possible instabilité de ce composé à cette température. Le mécanisme de compensation de charge semble donc validé, aux erreurs de mesures près.

Cette étude a permis de déterminer les degrés d'oxydation du praséodyme et du nickel dans le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , entre 25°C et 800°C, sous air. L'analyse des spectres XANES mesurés au seuil  $L_{III}$  du Pr a montré que ce dernier reste trivalent, conformément aux hypothèses issues de travaux antérieurs [6]. Cet état de valence serait lié à la taille élevée du site de la terre rare en coordinence 9 au sein de la structure de type T de ce composé [52]. Les mesures réalisées au seuil K du nickel ont montré une diminution du degré d'oxydation du nickel quand la température augmente. Dans ces conditions, le mécanisme de compensation de charge électronique associé à la diminution de la sur-stœchiométrie en oxygène du composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  fait intervenir uniquement la réduction partielle du nickel trivalent.

## 5. Etude des propriétés de transport ionique $O^{2-}$ sous polarisation

Les nickelates  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = La, Pr$  ou  $Nd$ ) sont connus pour être de bons conducteurs mixtes (électronique et ionique). La conductivité ionique peut être déterminée à l'aide de différentes techniques, (nécessitant toutes des pastilles de céramiques denses), telles que la méthode de mesure du flux de semi-perméabilité, la relaxation de conductivité électronique ou l'échange isotopique  $^{16}O / ^{18}O$  couplé à la spectroscopie de masse d'ions secondaires SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*). Cette dernière, employée pour cette étude, conduit à la détermination de deux coefficients :

- 1) le coefficient de diffusion de l'oxygène notée  $D^*$  caractérisant la diffusion intra-granulaire et inter-granulaire du traceur oxygène ( $^{18}O$ ) au sein du matériau. A condition de connaître la concentration  $[O^{2-}]$  des ions  $O^{2-}$  mis en jeu dans la diffusion, le coefficient  $D^*$  est relié à la conductivité ionique  $\sigma_i$  par la relation (4) de Nernst-Einstein [21]:

$$\sigma_i = \frac{4e^2[O^{2-}]}{kT} \cdot \frac{D^*}{f} \quad (4)$$

avec  $e$  la charge élémentaire et  $f$  un facteur de corrélation rendant compte du déplacement corrélé du traceur  $^{18}O$  [57].

- 2) le coefficient d'échange de surface noté  $k^*$ , caractérisant les propriétés électrocatalytiques du matériau, corrélées à la cinétique de l'équilibre d'oxydoréduction de l'oxygène à la surface du matériau, suivant divers équilibres d'échanges schématisés par (5):



où le coefficient  $k^*$  est lié à la densité de courant d'échange d'après [58] par la relation (6):

$$i_0 = 4k^*F[O^{2-}] \quad (6)$$

avec  $[O^{2-}]$  la concentration en ions  $O^{2-}$  dans le matériau d'anode (en  $\text{mol.cm}^{-3}$ ).

Les matériaux d'électrodes utilisés dans les cellules SOEC et SOFC en fonctionnement sont soumis à des champs électriques non négligeables. L'objet de ce travail original est d'examiner si la différence de potentiel appliquée à l'électrode modifie la valeur du coefficient  $D^*$  (effet de la migration). Nous avons étudié les deux conditions de polarisation, caractéristiques du fonctionnement de l'électrode à oxygène de cellules SOEC et SOFC. Le composé  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  a été sélectionné pour cette étude car il possède une

bonne stabilité thermique à haute température [59] et ses propriétés de diffusion de l'oxygène ont été préalablement déterminées [27].

### 5.1. Elaboration des échantillons

Afin de caractériser la diffusion des ions  $O^{2-}$  au sein du composé  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  soumis à un champ électrique, il a été nécessaire de préparer des céramiques comportant une couche additionnelle isolante électronique dense, comme représenté à la Figure 16. Sans cette couche « bloquante » aux électrons, le composé étudié étant majoritairement conducteur électronique, le courant serait transporté uniquement *via* les électrons, sans modification significative du flux d'ions  $O^{2-}$ . Cette situation correspondrait à un « court-circuit ». Dans le cadre de cette étude, la couche isolante est constituée d'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  stabilisé par 8 % mol d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$ , noté par la suite 8YSZ.

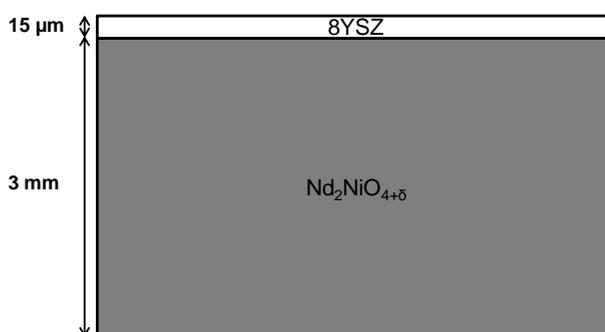


Figure 16. Représentation schématique du type d'échantillon nécessaire à cette étude.

Des pastilles denses de  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  ont été mises en forme par pressage uniaxial et frittées sous air à  $1350^{\circ}C$  pendant 12 heures. La vitesse de chauffage est de  $5^{\circ}C/min$  et celle de refroidissement de  $10^{\circ}C/min$ . La compacité de toutes les pastilles est supérieure à 94 % de la densité théorique. Les deux faces des pastilles ont été soigneusement polies à l'aide de papiers abrasifs. Une face a été polie miroir (à l'aide de suspensions diamantées jusqu'à une granulométrie de l'ordre de  $0,25 \mu m$ ) afin de favoriser le dépôt de la couche de zircone dense. La densité de la couche de 8YSZ est un paramètre important, d'une part pour empêcher l'oxygène gazeux d'atteindre la surface du nickelate et d'autre part pour favoriser le transfert des ions  $O^{2-}$  à l'interface électrode/électrolyte.

La couche de 8YSZ a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron, en condition réactive, en collaboration avec les Dr. Pascal Briois et Pr. Alain Billard du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) – Université de Belfort-Montbéliard (UTBM) [60]. Le dépôt a été réalisé à partir d'une source métallique composée de zirconium et d'yttrium (84 / 16 at%) au sein d'une atmosphère réactive d'argon et d'oxygène. Les échantillons ont subi un traitement thermique *ex-situ* sous air à  $500^{\circ}C$  pendant 2 heures, afin d'oxyder complètement la couche de zircone

yttriée. La Figure 17 (a) montre l'analyse par DRX du revêtement après ce recuit. Le film est cristallisé avec la structure cubique de la zirconone, selon une orientation préférentielle du plan réticulaire (200). Il est à noter que la couche présente le plus souvent une « impureté » de zirconone quadratique. L'observation par MEB du faciès de rupture de la couche déposée sur une pastille de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  révèle une interface de bonne qualité. La couche de 8YSZ est dense, épaisse d'environ 15  $\mu\text{m}$  et montre une croissance de type colonnaire (cf. Figure 17 (b)).

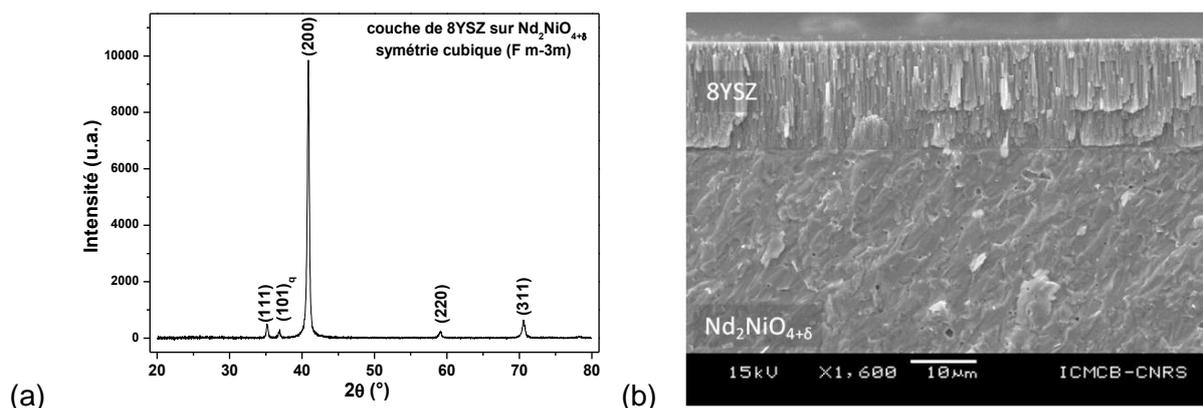


Figure 17. Caractérisations de la couche de 8YSZ déposée sur une pastille dense de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , après recuit sous air à 500°C : (a) analyse par DRX du dépôt, (b) micrographie MEB en coupe de la couche.

Afin d'assurer les amenées de courant, des fils de platine fins (de diamètre égal à 50  $\mu\text{m}$ ) ont été fixés sur les deux faces de l'échantillon à l'aide de laque d'or. Ces contacts électriques couvrant toute la surface de la pastille ont été recuits à 900°C pendant 1 heure sous air.

## 5.2. Protocole expérimental

Afin de pouvoir mettre en œuvre les expériences d'échange isotopique d'oxygène sous polarisation, un appareillage spécifique a été développé au sein du groupe 1 de l'ICMCB. Il permet le passage de fils électriques tout en maintenant un bon niveau d'étanchéité. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple situé sous l'échantillon.

Afin de réaliser l'échange isotopique  $^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$ , l'appareillage a été adapté au montage existant décrit par ailleurs [19]. L'échantillon est placé sur un support en alumine dans l'enceinte réactionnelle constituée d'un tube de quartz. Celle-ci est maintenue sous vide ( $P_{\text{totale}} < 5 \cdot 10^{-4}$  mbar), grâce à deux pompages successifs, primaire puis secondaire.

La composition en oxygène de l'échantillon est équilibrée du point de vue thermodynamique dans les conditions futures de l'échange (sous  $^{18}\text{O}$ ), c'est-à-dire à 700°C et sous 200 mbar d'oxygène  $^{16}\text{O}$ , pendant une durée au moins égale à dix fois la durée de

l'échange. La durée  $t$  de l'échange a été préalablement estimée par calcul d'après la relation (7):

$$L = 2\sqrt{D^* \cdot t} \quad (7)$$

avec  $L$  la longueur de diffusion dans la céramique et  $D^*$  le coefficient de diffusion de l'oxygène en l'absence de champ électrique, mesuré aux cours de travaux antérieurs [27]. Pour que les profils de diffusion soient exploitables, l'oxygène  $^{18}\text{O}$  doit diffuser au minimum sur quelques dizaines de microns et au maximum jusqu'au tiers de l'épaisseur de la céramique pour éviter le recouvrement des profils de diffusion issus des deux faces de la céramique. L'analyse des profils de diffusion doit permettre de vérifier que la concentration en  $^{18}\text{O}$  au milieu de la céramique est égale à l'abondance isotopique naturelle de  $^{18}\text{O}$ , soit environ 0,2 %. Le calcul du temps d'échange a été réalisé pour une longueur de diffusion de 250  $\mu\text{m}$ , la valeur obtenue est de l'ordre de 20 min pour une température de 700°C.

L'échantillon est ensuite trempé à température ambiante à l'aide d'un four roulant, puis l'enceinte est pompée jusqu'à atteindre environ  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar. L'oxygène isotopique  $^{18}\text{O}$  est introduit dans l'enceinte puis l'échantillon est chauffé le plus rapidement possible jusqu'à 700°C pendant 20 min, sous 200 mbar d'oxygène  $^{18}\text{O}$ . Le temps d'échange a été décompté à partir de 400°C, en deçà de cette température nous avons fait l'hypothèse que la diffusion de l'oxygène est très faible. Le courant d'intensité  $I$  est appliqué en mode intensiostatique, à partir de 600°C (selon la mesure de la température indiquée par le thermocouple situé près de l'échantillon). A l'aide des mesures de spectroscopie d'impédance complexe réalisées à la fin de l'étape sous  $^{16}\text{O}$ , nous avons vérifié que le champ électrique appliqué à la couche de zircone ( $R_s, I$ ) n'excédait pas  $\pm 1,5$  V, afin de prévenir tout phénomène de réduction de la zircone sous courant. Quelques minutes après le début du passage du courant, un régime électrochimique stable semble établi puisque la tension aux bornes de l'échantillon ne varie plus jusqu'à la fin de l'échange, comme l'illustre la Figure 18.

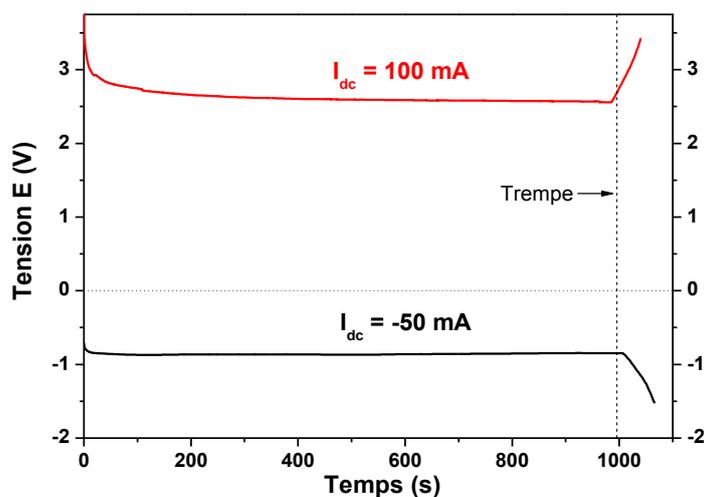


Figure 18. Evolution de la tension aux bornes de l'échantillon au cours de l'échange isotopique réalisé sous différentes valeurs du courant.

A la fin de l'échange, l'échantillon est de nouveau trempé jusqu'à la température ambiante. Les brusques variations de la tension observées pour  $t \approx 1000$  s à la Figure 18 sont provoquées par cette trempe. Enfin, l'oxygène  $^{18}\text{O}$  est récupéré à l'aide d'un pompage cryogénique à l'hélium liquide afin d'être réutilisé ultérieurement.

### 5.3. Mesures et méthode d'analyse des profils de diffusion en oxygène

A l'issue de l'échange, la pastille est coupée en deux parties environ égales à la scie à fil, perpendiculairement à la couche de 8YSZ, puis une partie est enrobée dans un alliage conducteur (en vue de l'élimination des charges lors de l'analyse SIMS). La tranche de la pastille est polie afin d'obtenir un bon état de surface indispensable aux analyses par SIMS. Les profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  ont été déterminés par spectroscopie SIMS en collaboration avec Claude Armand (INSA de Toulouse), depuis la surface vers le cœur de l'échantillon, des deux côtés de la pastille. Une première analyse dite de « balayage en ligne » a été réalisée sur toute l'épaisseur de la pastille, par pas de  $20\ \mu\text{m}$ , permettant de déterminer la profondeur de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$ . A chaque pas, une intensité (en nombre de coups / seconde) proportionnelle à la concentration en ion émis (ici  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{58}\text{Ni}$  et  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$ ) est enregistrée. Un exemple typique est donné à la Figure 19. L'ion  $^{58}\text{Ni}$  est suivi afin de vérifier l'absence de porosité ou de fissure et également pour identifier la position de la pastille de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  au début des enregistrements. Le composé  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$  est analysé afin de repérer la couche mince de 8YSZ.

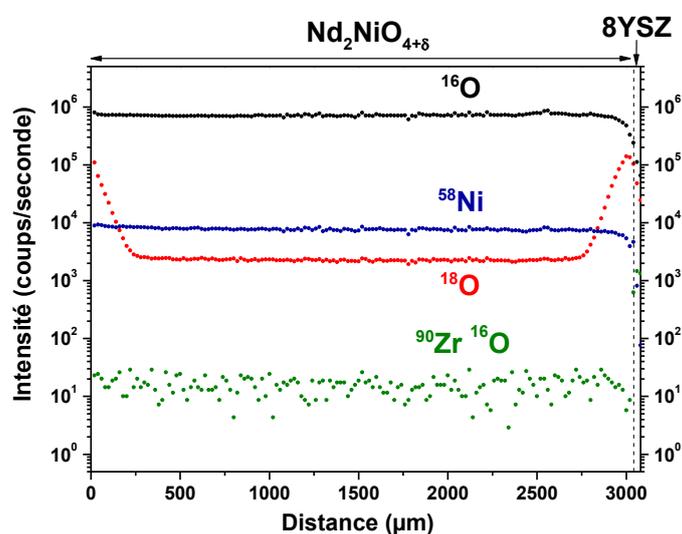


Figure 19. Profils de  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{58}\text{Ni}$  et  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$  sur l'épaisseur de la céramique  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / 8YSZ obtenus par « balayage en ligne », après échange isotopique à  $700^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes à  $0,34\ \text{mA}$ .

A l'aide de l'analyse de la Figure 19, nous pouvons remarquer que la couche de 8YSZ est située aux abscisses élevées. La diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  est observée sur plus de  $250\ \mu\text{m}$  des deux côtés de la pastille de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Une deuxième analyse dite

« balayage de surface » consiste à réaliser une cartographie de ces mêmes ions sur un carré de 500 µm de côté. Un profil de diffusion est ensuite calculé sur une zone de 100 x 500 µm de la cartographie par numérisation de l'image. Ce profil est plus précis en raison du grand nombre de points de mesures enregistrés. Les cartographies obtenues sur les deux côtés d'une céramique Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> / 8YSZ, après échange à 700°C pendant 20 min, sont présentées à la Figure 20. Notons que la couche de 8YSZ semble avoir quelques discontinuités au niveau de l'interface avec le nickelate.

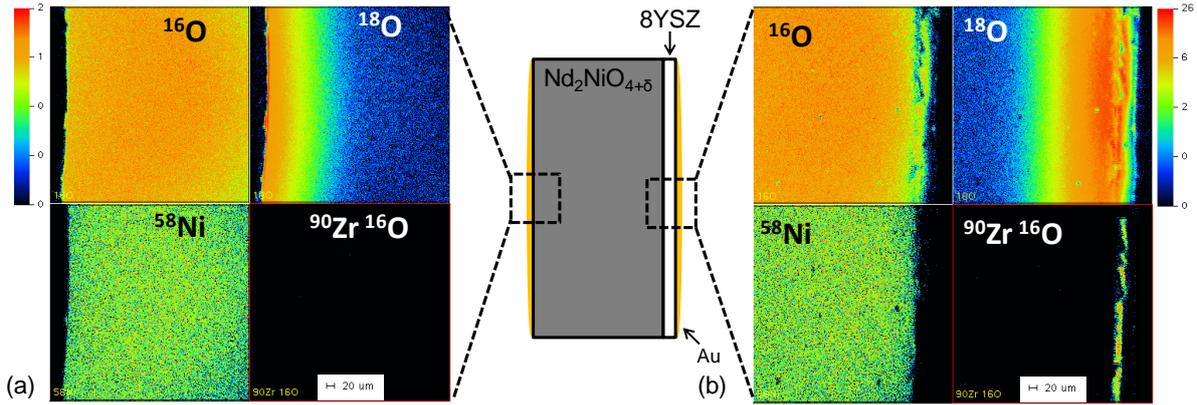


Figure 20. Images SIMS (<sup>16</sup>O, <sup>18</sup>O, <sup>58</sup>Ni et <sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O) obtenues par « balayage de surface » sur un carré de 500 µm de côté d'un échantillon Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> / 8YSZ, (a) du côté de la surface de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (b) du côté de la couche de 8YSZ, après échange isotopique à 700°C pendant 20 minutes à 0,34 mA.

La concentration en oxygène <sup>18</sup>O est normalisée en chaque point selon (8):

$$[^{18}\text{O}] = \frac{^{18}\text{O}}{^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}} \quad (8)$$

Les profils de diffusion expérimentaux de [<sup>18</sup>O] peuvent être décrits par la solution d'une équation issue de la seconde loi de Fick appliquée à un milieu semi-infini et proposée par Crank [61], selon (9):

$$[^{18}\text{O}] = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^* \cdot t}}\right) - e^{\left(\frac{k^*}{D^*}x + \frac{k^{*2} \cdot t}{D^*}\right)} \cdot \text{erfc}\left\{\frac{x}{2\sqrt{D^* \cdot t}} + \frac{k^*}{D^*}\sqrt{D^* \cdot t}\right\} + A \cdot e^{-Z \cdot x^{6/5}} \quad (9)$$

Où  $\text{erfc}(x) = \int_0^x e^{-x^2} dx$

avec  $x$  la distance de mesure par rapport à la surface de l'échantillon,  $t$  le temps d'échange en seconde,  $D^*$  et  $k^*$  les coefficients de diffusion de l'oxygène en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et d'échange de surface en cm.s<sup>-1</sup>, respectivement,  $A$  et  $Z$  des paramètres caractérisant la diffusion intergranulaire.

L'affinement des profils expérimentaux selon cette relation permet de déterminer les coefficients  $D^*$  et  $k$  pour Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> à une température donnée. Il est important de noter que

pour l'affinement des profils, seule la diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans la pastille de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été prise en compte et pas celle au sein de la couche de 8YSZ.

## 5.4. Résultats

### 5.4.1. Mesures en l'absence de courant

Afin de valider la méthode d'élaboration employée pour le cas de telles cellules bi-couches, des échanges ont été réalisés sur deux pastilles différentes, l'une avec et l'autre sans contacts électriques en or, en l'absence de courant ( $i_{\text{dc}} = 0 \text{ A.cm}^{-2}$ ). Les deux profils mesurés du côté de la surface du nickelate sont représentés à la Figure 21, ainsi que les profils affinés à partir de la relation de Crank.

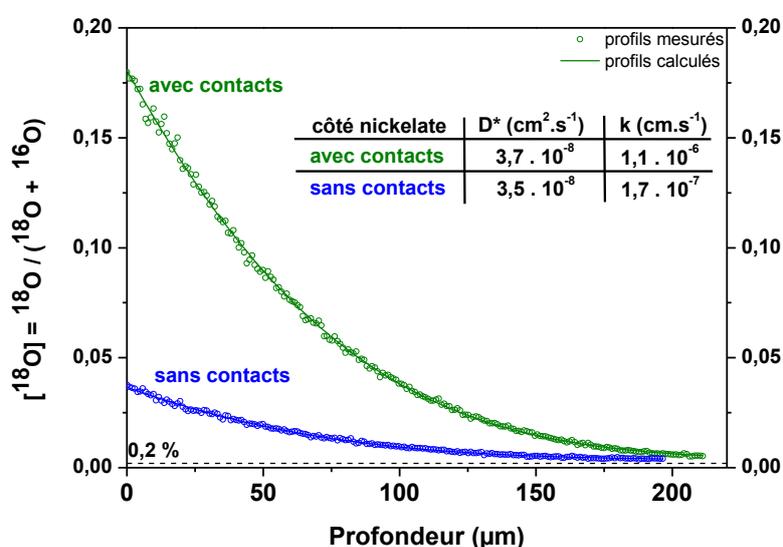


Figure 21. Profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  obtenus du côté de la surface de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , pour les deux pastilles incluant ou pas des contacts électriques, après échange à  $700^\circ\text{C}$  pendant 20 min. Les valeurs de  $D^*$  et  $k^*$  calculés sont indiquées.

Nous pouvons vérifier graphiquement que la concentration en  $^{18}\text{O}$  au milieu de la céramique correspond bien à la valeur de l'abondance isotopique naturelle, égale à environ 0,2 %. Ces deux profils permettent de déterminer des valeurs de  $D^*$  proches de la valeur obtenue précédemment ( $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour le composé  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à  $700^\circ\text{C}$ , en utilisant un appareillage et une méthode de mesure similaire [27]. Ainsi, comme conclusion intermédiaire, il semble que la présence d'une couche d'or en surface de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ne modifie pas la diffusion de l'oxygène à travers la céramique. En revanche, la valeur du coefficient d'échange de surface  $k^*$  augmente d'un ordre de grandeur lorsque la surface du nickelate est recouverte d'une couche de contact poreux en or. Cette dernière semble donc faciliter la dissociation de l'oxygène moléculaire. Sans contact, la valeur obtenue est conforme à celle reportée précédemment, soit  $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  [27]. L'analyse de plusieurs échantillons pour lesquels l'échange a été réalisé en l'absence de courant a montré une forte

dispersion des valeurs de  $k^*$ , probablement due à une inhomogénéité des états de surface mais aussi d'un échantillon à l'autre, associée aux contacts électriques. En effet, l'état de surface influe fortement sur les propriétés électro-catalytiques du matériau et donc sur la valeur de  $k^*$  [62]. Par conséquent, dans le cadre de cette étude, les valeurs de  $k$  ne seront pas prises en considération.

Pour un même échantillon comprenant les contacts en or, la diffusion de l'oxygène a été analysée des deux côtés de la pastille de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , à l'issue d'un échange à  $i_{dc}=0$ . La comparaison des profils de diffusion obtenus du côté du nickelate et du côté de 8YSZ est consignée à la Figure 22.

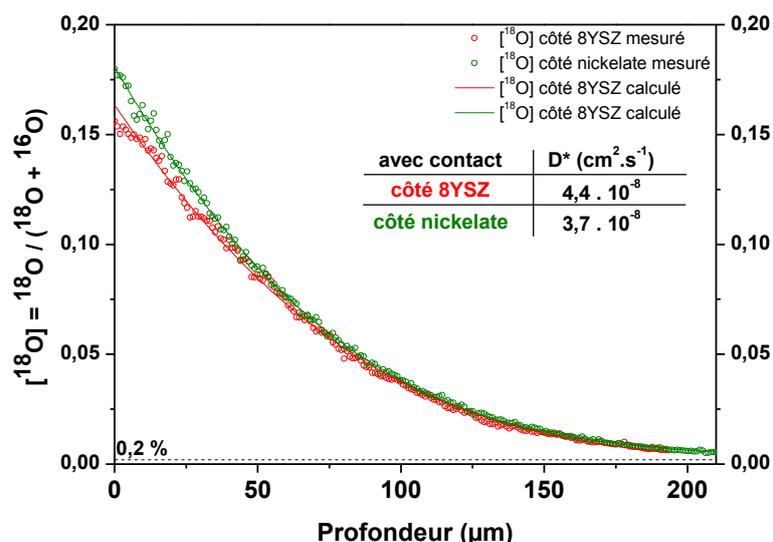


Figure 22. Profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  obtenus à  $i_{dc} = 0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  du côté de la surface de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et du côté de 8YSZ après échange à  $700^\circ\text{C}$  pendant 20 min. Les valeurs des  $D^*$  calculés sont indiqués.

Ces deux profils ont une allure très similaire et les valeurs de  $D^*$  calculées des deux côtés de la céramique  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sont proches. Ces mesures ont donc montré la symétrie de la diffusion de l'oxygène au sein de la céramique, en l'absence de courant.

#### 5.4.2. Mesures sous polarisation

Différentes polarisations anodiques et cathodiques ont été utilisées afin d'étudier leur influence sur les propriétés de transport de l'oxygène au sein du composé  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Au sein des échantillons élaborés pour cette étude, la céramique de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  joue le rôle d'électrode de travail et le contact en or situé sur la couche de 8YSZ correspond à la contre-électrode. Ainsi, dans le cas de l'électrolyse, le courant traversant l'échantillon sera compté positivement alors que, dans le cas de la pile à combustible, le courant sera compté négativement.

De manière générale, les valeurs du coefficient de diffusion mesurées du côté de la couche de 8YSZ sont comprises entre  $1,6 \cdot 10^{-8}$  et  $6,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et ne présentent pas de tendance significative en fonction de la densité de courant appliquée. Les profils correspondant ne seront pas présentés ici. La source de la disparité de ces mesures de  $D^*$  pourrait être liée à une mauvaise interface entre le nickelate et la couche de 8YSZ.

En revanche, les profils mesurés du côté du nickelate, pour des densités de courant égales à  $+148 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $-148 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  sont sensiblement différents comme l'illustre la Figure 23.

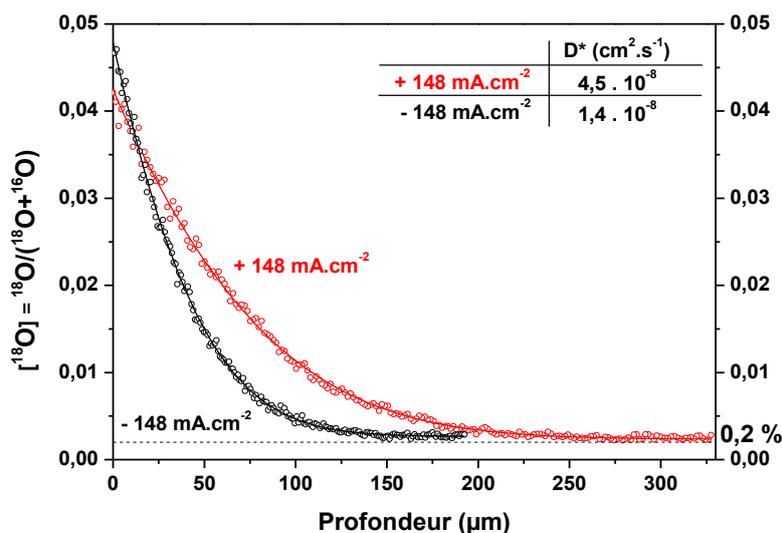


Figure 23. Profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  obtenus à  $i_{\text{dc}} = \pm 148 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  du côté de la surface de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , après échange à  $700^\circ\text{C}$  pendant 20 min. Les valeurs des  $D^*$  calculés sont indiquées.

Lorsque l'échantillon est traversé par un courant positif, la valeur de  $D^*$  ( $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est proche de celle obtenue à  $i_{\text{dc}} = 0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $3,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et supérieure à celle obtenue dans le cas d'un courant négatif ( $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). L'allure des profils ainsi que les valeurs de  $D^*$  calculées semblent donc indiquer une diffusion moins élevée pour  $i_{\text{dc}} < 0$ .

D'un point de vue phénoménologique, le passage d'un courant électrique à travers l'échantillon engendre par électro-migration un flux d'ions  $\text{O}^{2-}$ , comme représenté à la Figure 24. Dans le cas du fonctionnement en mode EVHT, si l'on considère l'échange de l'oxygène du côté de la surface de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , ce flux d'ions  $\text{O}^{2-}$  tendrait à s'opposer à la diffusion de l'oxygène. En revanche, la diffusion de l'oxygène dans  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  du côté de la couche de 8YSZ serait favorisée par ce même flux d'ions  $\text{O}^{2-}$ . Dans le cas du fonctionnement en mode SOFC, le flux d'ions  $\text{O}^{2-}$  étant de sens opposé, celui-ci s'opposerait à la diffusion de l'oxygène du côté de la couche de 8YSZ et favoriserait la diffusion de l'oxygène du côté de la surface de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

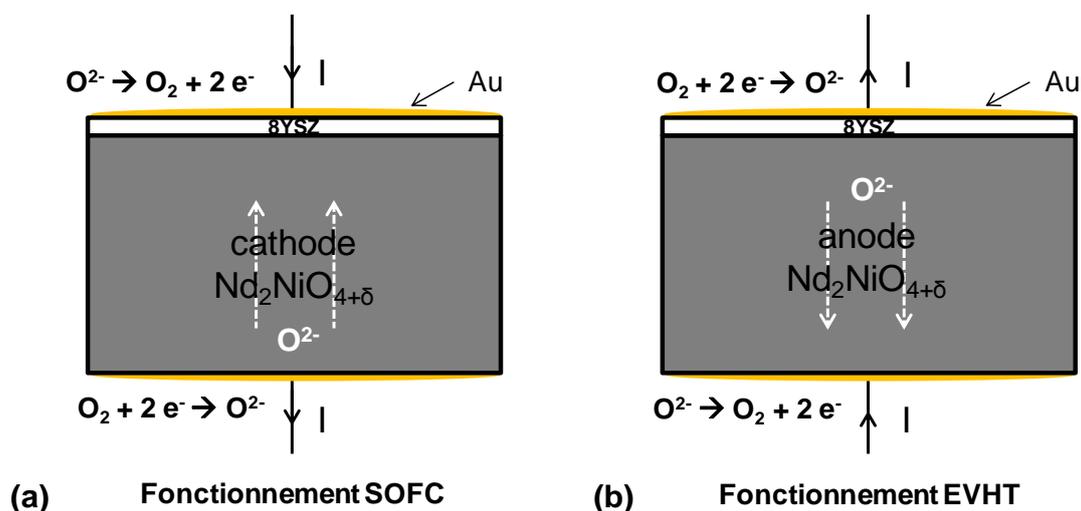


Figure 24. Représentation schématique de l'échantillon, traversé par un courant caractéristique du fonctionnement de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (a) en mode SOFC, (b) en mode EVHT.

L'évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène  $D^*$  du côté de la surface de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en fonction de la densité de courant est représentée à la Figure 25. Les barres d'erreurs indiquées ont été déterminées lors de l'affinement des profils de diffusion. La valeur du débit d'oxygène correspondant a été calculée, en supposant que le rendement faradique soit égal à 100 %. Un débit « négatif » correspond donc à une consommation d'oxygène.

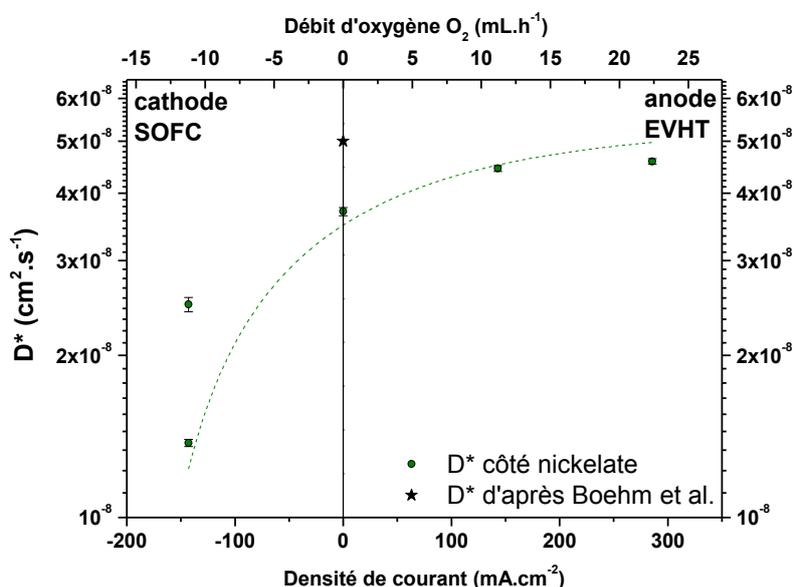


Figure 25. Evolution du coefficient de diffusion de l'oxygène  $D^*$  du côté de la surface de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en fonction de la densité de courant. Le débit d'oxygène correspondant est indiqué. La valeur de  $D^*$  d'après Boehm *et al.* [27] est indiquée.

Les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène mesurées du côté du nickelate  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  semblent quasi-constantes, autour de  $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , pour des densités de courant positives. Notons que cette valeur est proche de celle obtenue par Boehm *et al.* pour le

même composé à la température de travail (700°C), soit  $5.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  [27], validant ainsi le protocole d'échange et la méthode d'élaboration des échantillons. En revanche, pour des densités de courant négatives, les valeurs de  $D^*$  sont plus faibles, de l'ordre de  $1,4.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ , contrairement aux déductions préliminaires issues de l'analyse de la Figure 24.

Afin d'expliquer la tendance observée, il semble nécessaire de considérer la modification de la composition en oxygène en surface de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Sous polarisation en fonctionnement EVHT, il est probable que la sur-stœchiométrie en oxygène  $\delta$  en surface soit légèrement supérieure à celle dans la pastille, en raison de la formation d'oxygène adsorbé en surface. Selon les mesures ATG (*cf.* Figure 3),  $\delta$  est égal à 0,16 à 700°C sous air et le matériau peut donc incorporer une sur-stœchiométrie en oxygène supplémentaire. Notons qu'à température ambiante la structure peut accepter jusqu'à au moins  $\delta = 0,25$ . Ainsi, dans cette structure plus riche en oxygène, le saut de l'oxygène diffusionnel pourrait avoir lieu de manière similaire à celle en l'absence de polarisation et conduire ainsi à une valeur de  $D^*$  proche de celle mesurée précédemment [27]. Dans ces conditions de polarisation, le composé conserverait ses propriétés de conduction ionique par les ions  $\text{O}^{2-}$ . Au contraire, sous polarisation en fonctionnement SOFC, nous pouvons supposer que la sur-stœchiométrie en oxygène  $\delta$  en surface soit légèrement inférieure à celle dans la pastille. Or, l'insertion d'oxygène interstitiel est un mécanisme de stabilisation majeur de la structure qui permet de réduire à la fois les contraintes de compression dans le plan  $\text{NiO}_6$  et d'extension dans le plan  $\text{A}_2\text{O}_2$ . Le maintien de la structure dans un état contraint sous polarisation pourrait réduire la fenêtre de diffusion de l'oxygène et ainsi conduire à une diminution de  $D^*$ .

Afin de mieux comprendre les évolutions sous polarisation du coefficient  $D^*$ , ces premières mesures devront être complétées par des analyses complémentaires mettant en jeu des échantillons présentant une interface entre la couche de zircone et le nickelate de meilleure qualité. Dans ce cas, il sera peut-être possible de conclure également sur l'évolution du facteur  $k^*$ .

## 6. Etude de la stabilité et de la réactivité des matériaux d'électrodes sélectionnés

En vue de l'intégration des matériaux dans des cellules d'électrolyse, nous nous sommes intéressés, dans cette dernière partie, à leur stabilité thermique dans des conditions proches de celle rencontrées au sein de l'électrolyseur *i.e.* à la température de fonctionnement (800°C), sous air et sous oxygène, afin de se placer sous atmosphère caractéristique du compartiment anodique de l'électrolyseur. La réactivité chimique des composés vis-à-vis des matériaux d'interface a également été caractérisée.

## 6.1. Etude de la stabilité à 800°C pendant un mois sous air et sous oxygène

La stabilité des nickelates de terre rare a fait l'objet de travaux dans la littérature. Montenegro *et al.* ont étudié la stabilité thermique des composés de type  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr ou Nd) sous air à 700 et 900°C pendant des durées de palier en température différentes [59]. Les diffractogrammes de DRX des nickelates de lanthane et de néodyme ne montrent aucun changement significatif après un traitement thermique de 72 heures à 700°C ou 900°C sous air. Au contraire, le diffractogramme de DRX du nickelate de praséodyme montre une évolution vers des phases d'état d'oxydation plus élevés telles que  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$  et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , après un traitement thermique de 24h à 900°C. Alors que  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est obtenu à haute température (au delà de 1100°C), ce composé ne semble pas stable thermodynamiquement en deçà de 900°C [24].

Dans le cadre de cette étude, la stabilité thermique des phases préparées a été étudiée à l'issue d'un traitement thermique à 800°C pendant un mois sous air ou sous oxygène. Les poudres ont été préalablement mises en forme par pressage uniaxial, pour obtenir des densités à cru de l'ordre de 50%.

Tableau 6. Phase principale obtenue après un traitement thermique à 800°C sous air ou sous oxygène pour les composés étudiés

	Phase principale après 1 mois à 800°C	
	sous air	sous O <sub>2</sub>
<b>La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub></b>	La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>
<b>Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub></b>	Pr <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10±δ</sub> ou PrNiO <sub>3</sub>	PrNiO <sub>3</sub>
<b>Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub></b>	Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>
<b>La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>
<b>La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10±δ</sub></b>	La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10±δ</sub>	La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10±δ</sub>
<b>Pr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10±δ</sub></b>	Pr <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10±δ</sub>	Pr <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10±δ</sub>
<b>Nd<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10±δ</sub></b>	Nd <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10±δ</sub>	Nd <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10±δ</sub>

On notera la bonne stabilité de l'ensemble des composés, en particulier ceux correspondant au terme n=3 de la série de Ruddlesden-Popper. Conformément aux résultats de travaux antérieurs [24, 59], la stabilité de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à 800°C semble remise en question par cette étude, particulièrement sous atmosphère oxydante. L'étude de durabilité d'une cellule d'électrolyse en fonctionnement présentant une électrode à oxygène de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  réalisée au Chapitre 3 sera discutée au regard de cette instabilité cristallographique.

## 6.2. Réactivité vis-à-vis de l'électrolyte et des matériaux d'interface sur poudre

La réactivité chimique des composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) vis-à-vis du matériau  $\text{Ce}_{0,72}\text{Y}_{0,18}\text{O}_{2-\delta}$  (YDC) - constituant la couche d'interface de cellules architecturées caractérisées au chapitre 3 - a été étudiée à haute température. En effet, les matériaux d'électrode et d'interface doivent être compatibles entre eux à la température de recuit de l'électrode ainsi qu'à la température de fonctionnement de l'électrolyseur.

Pour chaque composé, un mélange constitué de 50% en masse du matériau d'interface et de 50% du matériau d'électrode a été rendu homogène par broyage au mortier puis mis en forme par pressage uniaxial. Les pastilles correspondantes ont été portées pendant 1 heure sous air à la température de recuit optimale de chaque électrode, *i.e.* 1100°C pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , 1180°C pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et 1150°C pour  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Ces températures ont été préalablement déterminées suite à l'étude d'optimisation qui sera décrite au chapitre 3. Ce traitement thermique correspond à des conditions de réactivité chimique très sévères de façon à exacerber les phénomènes pouvant avoir lieu à l'interface entre l'électrode et la couche d'interface lors du recuit de l'électrode. A l'issue de ce traitement thermique, chaque pastille a été broyée et analysée par DRX. Le Tableau 7 présente les phases détectées par DRX.

Tableau 7. Réactivité des composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) vis-à-vis de YDC sous air.

Composé / traitement thermique	Phases en présence
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 1100°C	YDC + $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ + $\epsilon$ $\text{LaNiO}_3$
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 1180°C	(Y, Pr)DC + $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ + NiO
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 1150°C	(Y, Nd)DC + YDC + NiO + $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Le composé  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  présente une faible réactivité avec YDC, conduisant à la formation limitée de  $\text{LaNiO}_3$ . Le mélange de poudre relatif à  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  possède une teinte rouge brique, caractéristique de la présence de praséodyme tétravalent dans le réseau de la cérine. Dans le cas de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , une nouvelle phase majoritaire de structure fluorine est observée, elle pourrait résulter de l'incorporation partielle du néodyme dans YDC, comme précédemment observé après 72 heures à 1000°C [59]. Par la suite, chaque mélange a été de nouveau mis en forme et porté à 800°C pendant 1 mois. Ce second traitement thermique, visant à reproduire les conditions de température de fonctionnement d'un l'électrolyseur, n'a pas modifié la composition de chaque mélange rapportée au Tableau 7. La réactivité chimique envisagée à l'interface entre l'électrode et la couche d'interface proviendrait donc majoritairement de l'étape de recuit de l'électrode à haute température.

## 7. Conclusions

Les travaux reportés dans ce chapitre ont eu pour but la préparation et la caractérisation des propriétés physico-chimiques de cinq matériaux d'électrode à oxygène de type  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ),  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Les phases  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) ont été préparées en mettant en œuvre la voie liquide dite « critrate-nitrate ». La phase  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  a été obtenue sans présence d'impureté par le procédé dit GNP (*Glycine Nitrate Process*). La poudre de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  est une poudre commerciale fournie par Marion Technologie.

L'évolution thermique de la composition en oxygène a été mesurée par ATG sous air et sous oxygène. De manière générale, les nickelates sont encore largement sur-stœchiométriques en oxygène à la température de fonctionnement de l'électrolyseur en dépit de la perte d'oxygène observée quand la température augmente. D'après la comparaison des analyses effectuées sous air et sous oxygène, les matériaux  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  peuvent incorporer une forte sur-stœchiométrie sous flux d'oxygène. Le matériau de structure perovskite  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  est sous-stœchiométrique en oxygène et ce déficit augmente avec la température à partir de 600°C. Une étude spécifique menée sur  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a souligné la capacité de sa structure à accepter une large gamme de non-stœchiométrie en oxygène sous diverses pressions partielles d'oxygène.

L'étude du système  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) a montré que la substitution progressive du praséodyme par le strontium conduit à une diminution notable de la sur-stœchiométrie en oxygène ; un composé quasi-stœchiométrique en oxygène à 25°C est obtenu pour un rapport Pr/Sr égal à 1. Les propriétés électrochimiques de l'ensemble de ces composés seront caractérisées au chapitre 3 et discutées au regard de cette modulation de la composition en oxygène.

Par l'intermédiaire de mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils K du nickel et  $L_{III}$  du praséodyme, les états de valences cationiques de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ont été déterminés entre 25 et 800°C sous air. Quand la température augmente, le praséodyme reste trivalent alors que la réduction partielle du nickel trivalent en nickel divalent est observée, permettant de compenser électroniquement la perte d'oxygène interstitiel. La comparaison de ces analyses avec les mesures effectuées par ATG a permis de valider ce mécanisme de compensation de charges pour le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Nous nous sommes également intéressés aux propriétés de transport ionique du composé  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , sous l'effet d'un champ électrique, caractéristique du fonctionnement de l'électrode à oxygène au sein d'une cellule SOFC ou SOEC. Une étude originale a été menée par la méthode IEDP d'échange isotopique de l'oxygène suivi d'analyses SIMS. Le

coefficient de diffusion  $D^*$  diminue lors de l'application d'un champ électrique correspondant au fonctionnement SOFC alors que dans le cas d'un champ électrique relatif au fonctionnement SOEC, le coefficient  $D^*$  est quasi-constant. Ces évolutions seraient liées à la modification de la composition en oxygène en surface du nickelate. Ces premières mesures devront être complétées afin de mieux comprendre l'évolution de  $D^*$  mais également celle du coefficient  $k^*$  sous polarisation. Afin de mettre en œuvre une interface de meilleure qualité entre le nickelate et l'électrolyte 8YSZ, il serait pertinent de préparer des échantillons issus du co-frittage de pastilles de nickelate et de zircon.

Dans une dernière partie, la stabilité thermique des composés a été caractérisée sous air et sous oxygène pendant un mois à 800°C. A l'exception de la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , l'ensemble des composés n'est pas modifié d'un point de vue structural par ce traitement thermique sous air ou sous oxygène. Enfin, la réactivité chimique des nickelates  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) vis-à-vis du matériau d'interface YDC a été étudiée en portant un mélange de poudre à la température de recuit de l'électrode. La phase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  n'a pas réagi avec YDC alors que les nickelates de praséodyme et de néodyme ont montré une réactivité notable faisant intervenir l'incorporation de la terre rare au sein du réseau de la cérine. Cette réactivité est susceptible de favoriser l'adhérence de l'électrode sur la couche d'interface mais également de jouer un rôle positif dans le mécanisme de la réaction d'électrode. En effet, il a récemment été montré que le système  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  comporterait des propriétés de conduction mixte [63, 64].

## 8. Références

- [1] Lalanne, C.; Prospero, G.; Bassat, J. M.; Mauvy, F.; Fourcade, S.; Stevens, P.; Zahid, M.; Diethelm, S.; Van herle, J.; Grenier, J. C. *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 1218–1224.
- [2] Ferchaud, C.; Grenier, J.; Zhang-Steenwinkel, Y.; van Tuel, M. M.; van Berkel, F. P.; Bassat, J. M. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 1872–1879.
- [3] Chauveau, F.; Mougín, J.; Mauvy, F.; Bassat, J. M.; Grenier, J. C. *ECS Transactions* **2009**, *25*, 2557–2564.
- [4] Chauveau, F.; Mougín, J.; Bassat, J. M.; Mauvy, F.; Grenier, J. C. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 744–749.
- [5] Chauveau, F.; Mougín, J.; Mauvy, F.; Bassat, J. M.; Grenier, J. C. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7785–7790.
- [6] Zhang, Z.; Greenblatt, M. *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *117*, 236–246.
- [7] Marina, O. A.; Pederson, L. R.; Williams, M. C.; Coffey, G. W.; Meinhardt, K. D.; Nguyen, C. D.; Thomsen, E. C. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, B452–B459.
- [8] Tao, Y.; Nishino, H.; Ashidate, S.; Kokubo, H.; Watanabe, M.; Uchida, H. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 3309–3315.
- [9] Schiller, G.; Ansar, A.; Lang, M.; Patz, O. *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, *39*, 293–301.
- [10] Laguna-Bercero, M. A.; Kilner, J. A.; Skinner, S. J. *Chem. Mater.* **2009**, *22*, 1134–1141.
- [11] Laguna-Bercero, M. A.; Kilner, J. A.; Skinner, S. J. *Solid State Ionics* **2011**, *192*, 501–504.
- [12] Marcilly, C.; Courty, P.; Delmon, B. *Journal of the American Ceramic Society* **1970**, *53*, 56–57.
- [13] Courty, P.; Ajot, H.; Marcilly, C.; Delmon, B. *Powder Technology* **1973**, *7*, 21–38.
- [14] Pechini, U. S. Patent 3.330.697., 1967.
- [15] Chick, L.; Pederson, L.; Maupin, G.; Bates, J.; Thomas, L.; Exarhos, G. *Materials Letters* **1990**, *10*, 6–12.
- [16] Hwang, C.-C.; Wu, T.-Y. *Materials Science and Engineering: B* **2004**, *111*, 197–206.
- [17] Peng, R.; Fan, X.; Jiang, Z.; Xia, C. *Fuel Cells* **2006**, *6*, 455–459.
- [18] Epherre, R.; Duguet, E.; Mornet, S.; Pollert, E.; Louguet, S.; Lecommandoux, S.; Schatz, C.; Goglio, G. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4393–4401.
- [19] Bassat, J. M.; Petitjean, M.; Fouletier, J.; Lalanne, C.; Caboche, G.; Mauvy, F.; Grenier, J.-C. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *289*, 84–89.
- [20] Rodriguez-Carvajal, J. *Programme Fullprof, ILL, Grenoble* **2009**.
- [21] Boehm, E. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 2002.
- [22] Hashimoto, S.-i.; Fukuda, Y.; Kuhn, M.; Sato, K.; Yashiro, K.; Mizusaki, J. *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 1713–1719.
- [23] Odier, P.; Bassat, J. M.; Rifflet, J. C.; Loup, J. P. *Solid State Communications* **1993**, *85*, 561–564.
- [24] Sullivan, J. D.; Buttrey, D. J.; Cox, D. E.; Hriljac, J. *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, *94*, 337 – 351.
- [25] Odier, P.; Allançon, C.; Bassat, J. M. *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *153*, 381–385.
- [26] Kovalevsky, A.; Kharton, V.; Yaremchenko, A.; Pivak, Y.; Naumovich, E.; Frade, J. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27*, 4269–4272.

- [27] Boehm, E.; Bassat, J. M.; Dordor, P.; Mauvy, F.; Grenier, J. C.; Stevens, P. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2717–2725.
- [28] Dailly, J.; Fourcade, S.; Largeteau, A.; Mauvy, F.; Grenier, J.; Marrony, M. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 5847–5853.
- [29] Amow, G.; Davidson, I.; Skinner, S. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1205–1210.
- [30] Tamura, H.; Hayashi, A.; Ueda, Y. *Physica C: Superconductivity* **1993**, *216*, 83–88.
- [31] Skinner, S. J. *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 419–426.
- [32] Allançon, C.; Rodriguez-Carvajal, J.; Fernandez-Diaz, M. T.; Odier, P.; Bassat, J. M.; Loup, J. P.; Martinez, J. L. *Zeitschrift Physik B Condensed Matter* **1996**, *100*, 85–90.
- [33] Toyosumi, Y.; Ishikawa, H.; Ishikawa, K. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *408-412*, 1200–1204.
- [34] Nakamura, T.; Yashiro, K.; Sato, K.; Mizusaki, J. *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 402–411.
- [35] Chen, S.; Ramanujachary, K.; Greenblatt, M. *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, *105*, 444–457.
- [36] Allançon, C.; Odier, P.; Bassat, J.; Loup, J. *Journal of Solid State Chemistry* **1997**, *131*, 167–172.
- [37] Takeda, Y.; Kanno, R.; Sakano, M.; Yamamoto, O.; Takano, M.; Bando, Y.; Akinaga, H.; Takita, K.; Goodenough, J. *Materials Research Bulletin* **1990**, *25*, 293–306.
- [38] Takeda, Y.; Nishijima, M.; Imanishi, N.; Kanno, R.; Yamamoto, O.; Takano, M. *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, *96*, 72–83.
- [39] Vashook, V.; Girdauskaite, E.; Zosel, J.; Wen, T.-L.; Ullmann, H.; Guth, U. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1163–1171.
- [40] Grimaud, A.; Mauvy, F.; Bassat, J. M.; Fourcade, S.; Marrony, M.; Grenier, J. C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16017–16025.
- [41] Skinner, S.; Kilner, J. *Ionics* **1999**, *5*, 171–174.
- [42] Skinner, S.; Kilner, J. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 709–712.
- [43] Dordor, P.; Marquestaut, E.; Salducci, C.; Hagenmuller, P. *Revue Phys. Appl.* **1985**, *20*, 795–799.
- [44] Bassat, J. M.; Allançon, C.; Odier, P.; Loup, J.; Carvalho, M. D.; Wattiaux, A. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1998**, *35*, 173–188.
- [45] Mineshige, A.; Izutsu, J.; Nakamura, M.; Nigaki, K.; Abe, J.; Kobune, M.; Fujii, S.; Yazawa, T. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1145–1149.
- [46] Woolley, R. J.; Illy, B. N.; Ryan, M. P.; Skinner, S. J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18592–18596.
- [47] Sieglaff, C.; Eyring, L. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 3024–3026.
- [48] Hyde, B. G.; Bevan, D. J. M.; Eyring, L. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A* **1966**, *259*, 583–614.
- [49] Abel, J. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux 1, 2011.
- [50] Ravel, B.; Newville, M. *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, *12*, 537–541.
- [51] Dexpert, H.; Karnatak, R. C.; Esteva, J. M.; Connerade, J. P.; Gasgnier, M.; Caro, P. E.; Albert, L. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 1750–1753.
- [52] Tan, Z.; Heald, S. M.; Cheong, S.-W.; Cooper, A. S.; Budnick, J. I. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 2593–2596.
- [53] Mansour, A. N.; Melendres, C. A.; Pankuch, M.; Brizzolara, R. A. *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, *141*, L69–L71.

- [54] O'Grady, W. E.; Pandya, K. I.; Swider, K. E.; Corrigan, D. A. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, 1613–1617.
- [55] Park, J.-C.; Kim, D.-K.; Choy, J.-H. *J. Phys. IV France* **1997**, *7*, C2–1217–C2–1218.
- [56] Minervini, L.; Grimes, R. W.; Kilner, J. A.; Sickafus, K. E. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2349–2354.
- [57] Philibert, J. *Atom movements, diffusion and mass transport in solids*; Monographies de Physique, 1991.
- [58] Esquirol, A.; Brandon, N.; Kilner, J.; Mogensen, M. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1847–A1855.
- [59] Montenegro-Hernandez, A.; Vega-Castillo, J.; Mogni, L.; Caneiro, A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 15704–15714.
- [60] Briois, P.; Lapostolle, F.; Demange, V.; Djurado, E.; Billard, A. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201*, 6012–6018.
- [61] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Oxford University Press, 1975.
- [62] Kilner, J.; De Souza, R.; Fullarton, I. *Solid State Ionics* **1996**, *86-88, Part 2*, 703–709.
- [63] Bishop, S.R.; Stefanick, T.S.; Tuller, H. L. *J. Mater. Res* **2012**, *27* (15), 2009-2016.
- [64] Chen, D.; Bishop, S. R.; Tuller, H. L. *J Electroceram* **2012**, *28*, 62-69.

---

## Chapitre 3

# Propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode à oxygène en cellules symétriques

---

### 1. Introduction

Dans ce chapitre, les différents matériaux d'électrodes sélectionnés de type  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ),  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ont été caractérisés d'un point de vue électrochimique (mesure des résistances de polarisation et enregistrement des courbes de polarisation) sous atmosphère unique et contrôlée. Tout en utilisant une mise en œuvre relativement simple, la préparation de cellules symétriques électrode / électrolyte / électrode permet la caractérisation des matériaux, dans des conditions de température, de gaz, mais aussi de polarisation aussi proches que possible de celles rencontrées par l'anode, dans un électrolyseur en fonctionnement.

Les objectifs poursuivis ici concernent, dans un premier temps, l'optimisation de la microstructure des électrodes ainsi que de leur architecture, suivie grâce à des mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique, sans courant continu ( $i_{dc} = 0$ ), et d'analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) et DRX. Notons qu'en l'absence de courant continu, les matériaux d'électrodes sont caractérisés aussi bien en vue d'une application comme cathode SOFC ou comme anode SOEC.

Dans un second temps, ces travaux ont permis de comparer les électrodes sous polarisation anodique ( $i_{dc} > 0$ ), correspondant au fonctionnement du matériau comme anode d'électrolyseur. Dans une dernière partie, un modèle électrochimique de description et d'analyse des courbes de polarisation a été développé afin d'estimer les différentes contributions de la surtension anodique mesurée expérimentalement pour chaque électrode.

Enfin, cette étude a conduit à la sélection des matériaux les plus prometteurs avant leur intégration au sein de monocellules complètes, dont les caractérisations font l'objet du Chapitre 4.

## 2. Méthodes de caractérisations électrochimiques

### 2.1. Montage expérimental

La caractérisation des cellules symétriques a été effectuée sur un banc de mesure spécifique à trois électrodes. Cet appareillage permet de réaliser des mesures électrochimiques comme l'enregistrement des courbes de polarisation de type courant-tension et des diagrammes d'impédance électrochimique entre la température ambiante et 900°C, sous atmosphère unique et contrôlée. Deux pistons en stumatite mettent en compression un échantillon cylindrique dont la surface peut atteindre 2 cm<sup>2</sup>, à l'aide d'un ressort situé dans la partie froide du montage horizontal. L'effort de compression appliqué sur l'échantillon est de l'ordre de 0,5 kg.cm<sup>-2</sup>. La température est mesurée grâce à un thermocouple Pt/Pt-Rh10% situé au voisinage de l'échantillon. Le montage comprend quatre fils d'or permettant de séparer les mesures du courant de celles de la tension. Les contacts électriques sont réalisés à l'aide de grilles d'or : une première grille en contact avec les pistons, de maillage grossier (159 mailles.cm<sup>-2</sup>) et une deuxième en contact avec l'échantillon de maillage fin (558 mailles.cm<sup>-2</sup>) ayant pour but d'augmenter le nombre de points de contact avec le matériau d'électrode étudié, et d'assurer un meilleur collectage du courant. L'utilisation d'une grille de Pt a été écartée afin de se prémunir d'une éventuelle réactivité chimique, mise en évidence avec le matériau d'électrode La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> [1]. Nous avons vérifié que la résistance du montage en court-circuit est négligeable devant les mesures d'impédances réalisées, ce qui a permis de s'affranchir d'une correction lors des mesures d'impédances aux hautes fréquences.

Présentées en annexe 4, des mesures ont été réalisées à l'aide d'un banc d'essai mécanique au CEA. Il a montré que l'utilisation de grilles d'or et l'application d'un effort de compression optimisé (de l'ordre de 10 N) permettait un bon collectage du courant dans le cas de l'électrode Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>, au sein d'une demi-cellule symétrique. Après environ 16 heures à 800°C, la valeur de la résistance R<sub>S</sub> est stable et proche de la valeur de la résistance ohmique de l'électrolyte. Les résultats de ces essais valident donc la méthode de collectage du courant mise en jeu dans cette étude.

### 2.2. Mesures électrochimiques

#### 2.2.1. Mesures sous courant continu

Les mesures électrochimiques ont été réalisées en régime stationnaire ou en régime périodique. Les mesures stationnaires permettent de se rapprocher des conditions de fonctionnement de l'électrolyseur. Les courbes de polarisation de type courant-tension ont été obtenues en mode potentiostatique en raison de la meilleure résolution des appareils

utilisés. Dans ce cas, la mesure consiste à imposer une différence de potentiel constante aux bornes de la cellule. Après l'établissement d'un état d'équilibre électrochimique, l'intensité du courant traversant l'échantillon est mesurée. Les courbes ont été réalisées entre 0 V et 1 V, par pas de 0,2 V, sous polarisation croissante puis décroissante, afin de vérifier la réversibilité de la réponse de l'électrode.

En régime périodique, les méthodes de mesures utilisées sont d'une part la voltamétrie cyclique réalisée sous courant continu et d'autre part la spectroscopie d'impédance électrochimique, sous courant alternatif. La voltamétrie permet d'obtenir la réponse courant-tension globale de la cellule électrochimique en courant continu alors que la spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'analyser plus finement chaque élément contribuant à l'impédance de la cellule. La voltamétrie cyclique consiste à soumettre la cellule au balayage d'une tension variant à vitesse constante dans le temps et à mesurer l'intensité correspondante du courant traversant la cellule. La courbe de polarisation est enregistrée sous contrôle potentiométrique, entre 0 et 1 V, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. Dans le cas des échantillons étudiés, nous avons vérifié que cette vitesse de balayage, suggérée dans la littérature [2], est suffisamment lente pour assurer l'établissement d'un état d'équilibre en chaque point de la courbe expérimentale, comme utilisé également dans la littérature.

### 2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode de mesures électriques mise en œuvre afin d'analyser les diverses contributions d'une cellule électrochimique constituée, dans le cadre de cette étude, de deux électrodes et d'un électrolyte. Une tension sinusoïdale  $E(\omega)$ , d'amplitude  $\Delta E$  et de pulsation  $\omega$  variable, est appliquée aux bornes de la cellule électrochimique et le courant  $I(\omega)$  traversant celle-ci est mesuré, comme illustré à la Figure 1. Le courant également sinusoïdal présente un déphasage  $\varphi$ . Le point de fonctionnement étudié est défini par les valeurs de tension  $E_0$  et de courant  $I_0$ .

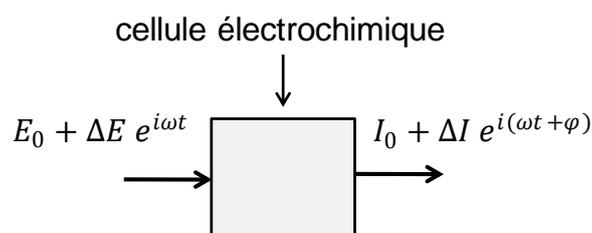


Figure 1. Principe de mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique.

La validité de la mesure est soumise à deux principales hypothèses : la première concerne la linéarité de la courbe de polarisation au point de fonctionnement ( $E_0, I_0$ ) sur l'intervalle de mesure  $\Delta E$  et la seconde suppose la stabilité de la réponse pendant toute la durée de la mesure. Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT 302N, équipé d'un analyseur de réponse en fréquence. Il a été vérifié que la valeur de l'amplitude  $\Delta E$  de la tension respecte le critère de linéarité. La valeur utilisée est comprise entre 10 et 100 mV, selon l'impédance mesurée. Un palier en température (d'environ 2 heures) est appliqué avant chaque mesure d'impédance pour s'assurer que la température de l'échantillon reste stable au cours de cette mesure.

L'impédance est définie comme le rapport entre la tension sinusoïdale appliquée et l'intensité mesurée, également sinusoïdale (relation (1)):

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (1)$$

En raison de la nature périodique des signaux d'entrée et de sortie, l'impédance peut être représentée par un nombre complexe, dont la partie réelle est notée  $Z'$  et la partie imaginaire  $Z''$ . Dans la représentation de Nyquist, à chaque fréquence, l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z''$  est tracé en fonction de la partie réelle  $Z'$ , dans un repère orthonormé. La gamme de fréquence étudiée est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^6$  Hz. Un exemple de diagramme d'impédance est donné à la Figure 2. Les logarithmes décimaux des fréquences de mesure sont indiqués.

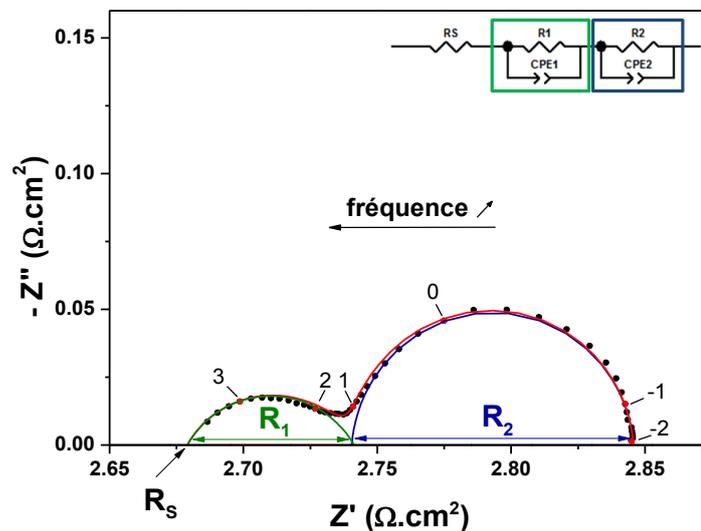


Figure 2. Exemple de diagramme d'impédance expérimental (points noirs) et de diagramme modélisé par un circuit électrique équivalent (courbe rouge). Les logarithmes des fréquences, la résistance série  $R_S$  ainsi que les résistances  $R_1$  et  $R_2$  sont indiqués.

Les demi-cercles obtenus caractérisent les phénomènes résistifs et capacitifs intervenant au sein de la cellule électrochimique. Une modélisation des données

expérimentales, à l'aide d'un circuit électrique équivalent, conduit à la détermination des valeurs des capacités équivalentes et des résistances ainsi que des fréquences de relaxation associées. L'intersection avec l'axe des réels de chaque demi-cercle indique la valeur de la résistance. Les demi-cercles mesurés sont parfois décentrés par rapport à l'axe des réels, comme c'est le cas pour le demi-cercle observé aux hautes fréquences (courbe verte), à la figure 2. Ce décentrage traduit une hétérogénéité locale des propriétés électriques ou diélectriques de la cellule. Pour en tenir compte, un élément de composante purement imaginaire, appelé *Constant Phase Element* (CPE) est utilisé. Un facteur noté  $p$  prend alors en compte l'angle de décentrage entre l'axe des réels et le centre du demi-cercle. La capacité équivalente  $C_{\text{éq}}$  associée au phénomène est donnée par la relation (2) suivante, d'après Fleig *et al.* [3] :

$$C_{\text{éq}} = CPE^{(1/p)} \times R^{\left(\frac{1-p}{p}\right)} \quad (2)$$

où  $R$  désigne la résistance du phénomène associé,  $C$  la valeur du CPE et  $p$  le facteur de décentrage.

Enfin, la fréquence de relaxation  $f_{\text{relax}}$  est calculée à l'aide de la relation suivante (3):

$$f_{\text{relax}} = \frac{1}{2\pi R C_{\text{éq}}} \quad (3)$$

Le tracé de l'évolution thermique des fréquences de relaxation est une aide pour identifier la nature des différentes contributions, par la méthode dite de Schouler [4], car ces fréquences sont caractéristiques de phénomènes spécifiques. Dans le cadre de ce travail, le circuit électrique équivalent met en jeu plusieurs associations, en série, d'une résistance série  $R_s$ , de couples de résistances  $R$  et de CPE placés en parallèle, comme illustré à la figure 2. Le programme Zview (Scribner Associate ®) a été utilisé afin de modéliser les données expérimentales. L'estimation de l'erreur commise sur la détermination de chaque paramètre est donnée par ce programme. A haute température, la valeur de  $R_s$  correspond, dans le plan de Nyquist, à la valeur de l'impédance à l'intersection avec l'axe des abscisses extrapolée aux hautes fréquences.

### 3. Elaboration des échantillons

#### 3.1. Préparation et mesure de la conductivité des pastilles d'électrolyte

L'électrolyte est constituée d'oxyde de zirconium dit zircone, substituée à 8% molaire d' $Y_2O_3$ , notée 8YSZ (*Yttria-Stabilized Zirconia*), fourni par Tosoh. Ce taux de substitution en yttrium permet de stabiliser la phase cubique de la zircone et lui confère une bonne

conductivité par les ions  $O^{2-}$  [5, 6]. Dans le cadre de cette étude, des pastilles d'électrolyte épaisses (de l'ordre de 1,2 mm) ont été élaborées. Grâce à cette épaisseur élevée, les propriétés mécaniques de 8YSZ limitées par rapport à celles de la zircone quadratique stabilisée par 3 % molaire d' $Y_2O_3$  (3YSZ) ne sont pas pénalisantes. De plus, le choix de cette composition se justifie par l'instabilité de 3YSZ sous forte teneur en vapeur d'eau. Par ailleurs, au sein du projet de recherche ANR FidelHyo, auquel ce travail de thèse a été associé, la monocellule commerciale (ASC4 H.C. Starck), choisie comme référence, comporte l'électrolyte 8YSZ. Par souci de cohérence, notre choix s'est donc porté sur cette composition.

L'électrolyte a été mis en forme par pressage uniaxial sous 80 bar et fritté à 1400°C pendant 12h sous air. Les pastilles, denses à plus de 95%, ont été polies avec du papier abrasif, dont le diamètre moyen des grains est de l'ordre de 15  $\mu m$ . La conductivité ionique des supports ainsi confectionnés a été mesurée. Des électrodes de platine poreuses ont été déposées de part et d'autre d'une pastille puis recuites à 900°C. La conductivité a été mesurée par impédance, à courant nul, sous air.

Dans les domaines de température (150°C - 800°C) et de fréquence (de  $10^6$  Hz à  $10^{-2}$  Hz) étudiés, plusieurs contributions peuvent être dissociées : celles liées à l'électrolyte, aux processus d'interface d'électrolyte/électrode et aux réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes. Elles sont identifiées à l'aide des valeurs des capacités et des fréquences puis quantifiées grâce aux résistances associées.

La contribution dont la capacité est de l'ordre de  $10^{-10}$  F.cm<sup>-2</sup> est attribuée au transport ionique intra-granulaire, alors que la contribution dont la capacité est de l'ordre de  $10^{-7}$  F.cm<sup>-2</sup> est associée au transport ionique inter-granulaire [7]. Notons que ces deux contributions sont clairement visibles à basse température, entre 150 et 400°C, c'est-à-dire dans le domaine où la conductivité est faible et donc les résistances élevées. Cependant, à haute température, il n'est pas possible de les observer dans la gamme de fréquences utilisée (de  $10^{-2}$  à  $10^6$  Hz). La conductivité ionique de l'électrolyte est donc calculée par la relation (4) :

$$\sigma = \frac{1}{R_G + R_{JG}} \frac{L}{s} \quad (4)$$

avec  $R_G$  la résistance du transport ionique intra-granulaire,  $R_{JG}$  la résistance du transport ionique inter-granulaire,  $L$  l'épaisseur de la pastille d'électrolyte et  $s$  la surface géométrique des électrodes. La conductivité est égale à  $6 \cdot 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> à 800°C (cf. Figure 3) et son énergie d'activation est de l'ordre de 1,0 eV en accord avec les données rapportées dans la littérature [8]. Les contributions présentant des valeurs de capacité plus élevées

(>  $10^{-4}$  F.cm<sup>-2</sup>) sont associées aux phénomènes se déroulant à l'interface électrolyte / électrode ainsi qu'aux réactions d'électrode.

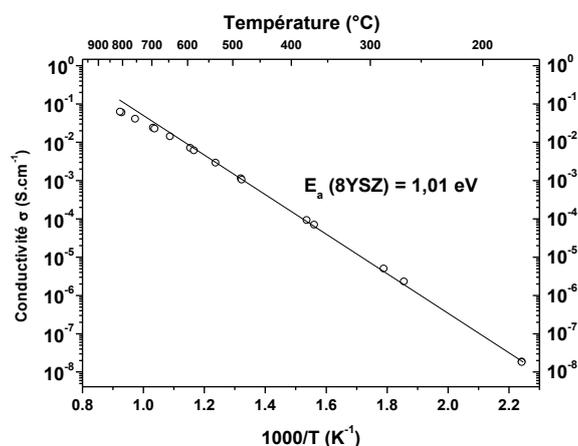


Figure 3. Conductivité ionique de l'électrolyte 8YSZ.

### 3.2. Mise en forme des électrodes

Afin d'élaborer des électrodes de microstructure poreuse contrôlée, la taille des particules des poudres correspondantes a été ajustée. A l'issue de la préparation des composés détaillée au Chapitre 2, la taille des particules a été mesurée par granulométrie laser, dans une solution d'éthanol. Une ou plusieurs étapes de broyage par attrition ont été nécessaires pour obtenir des particules sub-microniques. Le Tableau 1 indique le diamètre médian en volume  $D_v(0,5)$  *in fine* des particules.  $D_v(0,5)$  correspond à la valeur du diamètre pour lequel 50% du volume des particules présentent un diamètre inférieur à cette valeur.

Tableau 1. Tailles médianes en volume des particules.

Composés	$D_v(0,5)$ ( $\mu\text{m}$ )
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0,27
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	0,80
$\text{Pr}_{1,97}\text{NiO}_{4+\delta}$	0,38
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	0,55
$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$	0,51

La poudre commerciale de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  possède les particules de plus petite taille. Des encres contenant environ 60 à 70% en masse de poudre en suspension dans un solvant à base de terpinéol ont été préparées. Afin d'obtenir des dépôts poreux, homogènes et reproductibles, d'électrodes planes, d'une épaisseur comprise entre 20 et 40  $\mu\text{m}$ , la méthode de revêtement choisie est la sérigraphie. Cette technique peu coûteuse dérive d'une des techniques d'impression mise en œuvre dans le domaine des industries graphique et électronique. Les couches, déposées de part et d'autre des pastilles de 8YSZ,

ont été recuites sous air, selon le traitement thermique décrit à la Figure 4. (a), à une température notée  $T_{\text{recuit}}$ , optimisée pour chaque matériau d'électrode étudié (cf. § 4.1). La vitesse de chauffage lente, suggérée dans la littérature [9], facilite l'élimination des composés organiques. Une microstructure typiquement obtenue, de porosité de l'ordre de 40 %, est présentée à la Figure 4 (b), dans le cas de l'électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . La taille des pores est de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ .

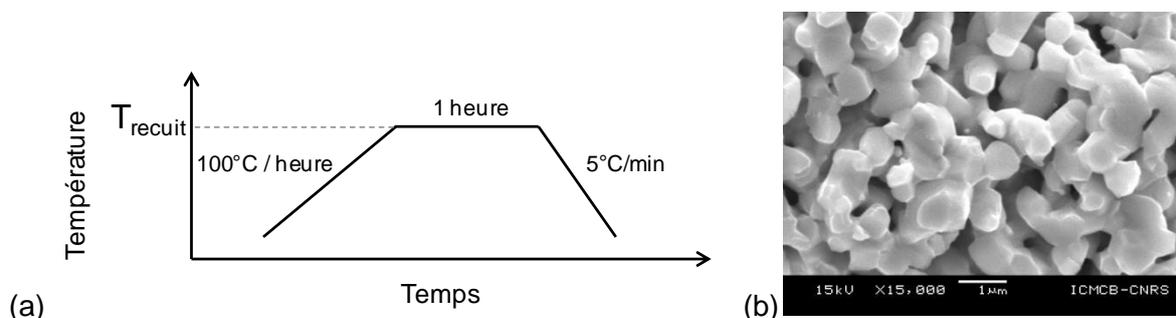


Figure 4. (a) Cycle thermique de recuit des matériaux d'électrode sur l'électrolyte, sous air. (b) Cliché MEB de la microstructure obtenue après fracture pour l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , recuite à  $1180^\circ\text{C}$  sous air.

### 3.3. Géométrie des cellules

Dans le cas des mesures à courant nul ( $i_{\text{dc}} = 0$ ), des cellules symétriques sont élaborées et les électrodes couvrent toute la surface des deux faces de la pastille d'électrolyte comme représenté à la Figure 5. (a). Le diamètre de la pastille d'électrolyte est proche de  $1,47\text{ cm}$ . La résistance de polarisation de l'électrode  $R_p$  correspond à la somme des résistances des contributions associées aux phénomènes se déroulant à l'interface électrode / électrolyte et aux réactions d'électrodes. La résistance de polarisation est normalisée par un facteur géométrique  $s/2$  (où  $s$  désigne la surface géométrique d'une électrode) afin de tenir compte de la symétrie de la cellule.  $R_p$  est donc exprimée en  $\Omega.\text{cm}^2$ .

Dans le cas des mesures sous polarisation anodique ( $i_{\text{dc}} > 0$ ), les deux électrodes sont déposées symétriquement sur la moitié des deux faces de l'électrolyte (cf. Figure 5. (b)). Cette géométrie permet de positionner une électrode de référence sur la face de l'électrolyte où est placée l'électrode étudiée, dite électrode de travail. L'électrode de référence, constituée d'un fil de platine, est collée à l'électrolyte par un point de laque de platine aussi petit que possible. Dans ce cas, la résistance de polarisation est normalisée par  $s$ , la surface de l'électrode de travail.

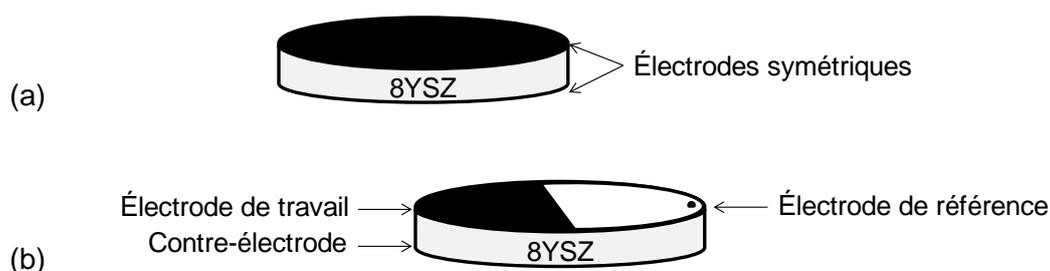


Figure 5. (a) Représentation schématique des cellules symétriques caractérisées (a) en l'absence de polarisation, (b) sous polarisation anodique.

L'utilisation d'une électrode de référence permet de déterminer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et un point de potentiel fixe, assuré par l'électrode de référence. Le choix de la géométrie de l'échantillon et la position de l'électrode de référence sont particulièrement importants, afin d'éviter toute perturbation électrique du potentiel de l'électrode de référence, lorsqu'un courant traverse l'échantillon [10 - 14]. Dans le but de choisir une géométrie pour nos mesures, nous nous sommes appuyés sur des calculs de la littérature [10] montrant que l'électrode de référence se trouve dans une région uniforme en potentiel, à condition que la distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence soit au moins trois fois supérieure à l'épaisseur de l'électrolyte. Cette condition est respectée pour nos échantillons.

Une mesure à l'aide du montage en trois électrodes permet de déterminer la surtension de l'électrode de travail, définie comme l'écart à la tension d'équilibre. Les phénomènes électrochimiques à l'origine de l'apparition de cette surtension sont présentés au § 6.1. Cependant, la tension mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence notée  $E_{T-R}$  comprend également la contribution résultant des pertes ohmiques  $R_S \cdot i$  entre les électrodes de travail et de référence. Ce terme est soustrait de la tension  $E_{T-R}$  pour connaître la valeur de la surtension anodique de l'électrode de travail expérimentale notée  $\eta_{exp}$ , selon la relation (5) :

$$\eta_{exp}(i) = E_{T-R} - R_S \cdot i \quad (5)$$

Le terme  $R_S \cdot i$  résulte de plusieurs contributions, principalement celle liée à la résistance de l'électrolyte, comme schématisé à la Figure 6, les autres contributions ayant été détaillées au Chapitre 1 (cf. § 2.5.). Rappelons que le circuit équivalent de l'électrolyte fait intervenir deux contributions principales associées en série : deux circuits R-CPE en parallèle. Néanmoins, par souci de clarté, la Figure 6 ne représente que la partie résistive de l'électrolyte. La valeur de la résistance série  $R_S$  est déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique, pour chaque valeur de la tension  $E_{T-R}$ .

Pour la validation de la mesure, il est important de vérifier que le point de potentiel de l'électrode de référence correspond à un point de potentiel fixe. Dans le cas de cette géométrie de cellule, celui-ci devrait être situé au milieu de l'électrolyte. Autrement dit, la chute ohmique ayant lieu dans l'électrolyte doit être répartie symétriquement du côté de l'électrode de travail et du côté de la contre électrode, comme illustré à la Figure 6. Ainsi, nous avons vérifié que le diagramme d'impédance mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est bien similaire (en termes de résistance série  $R_S$  et de résistance de polarisation  $R_P$ ) au diagramme d'impédance obtenu entre la contre-électrode et l'électrode de référence. La symétrie de cette mesure en trois électrodes est donc bien validée.

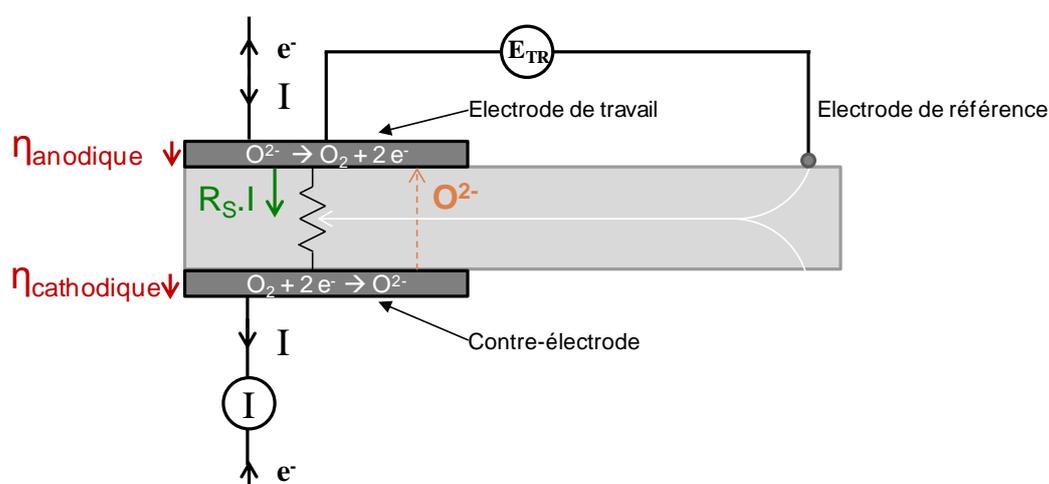


Figure 6. Représentation schématique de la répartition du potentiel électrochimique, dans le cas des mesures sous courant.

#### 4. Etudes électrochimiques en l'absence de polarisation continue

##### 4.1. Etudes préalables des conditions de préparation des électrodes sur l'électrolyte

Afin d'optimiser la microstructure des électrodes et leur tenue mécanique sur l'électrolyte, une attention particulière a été portée sur le choix de la température de recuit de chaque matériau d'électrode. La température optimale a été déterminée grâce aux mesures de l'évolution thermique de la résistance de polarisation  $R_P$ , aux analyses par DRX et à l'observation de la microstructure par MEB. Les mesures d'impédance ont été effectuées de 800°C à 600°C, par pas de 50°C sous air.

#### 4.1.1. Cas de l'électrode $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Dans le cas de l'électrode  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , la modification de la température de recuit peut altérer très fortement la valeur de  $R_p$  (cf. Figure 7). Pour des températures de recuit situées entre 750°C et 1100°C,  $R_p$  change de près de 2 ordres de grandeur. La valeur la plus faible est obtenue pour une température de recuit de 850°C, et ce quelle soit la température de mesure. Cette faible température de recuit permettrait d'éviter la réactivité chimique entre  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  et YSZ, qui conduit à la formation de phases isolantes telles que  $\text{SrZrO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte [15] (cf. Chapitre 1).

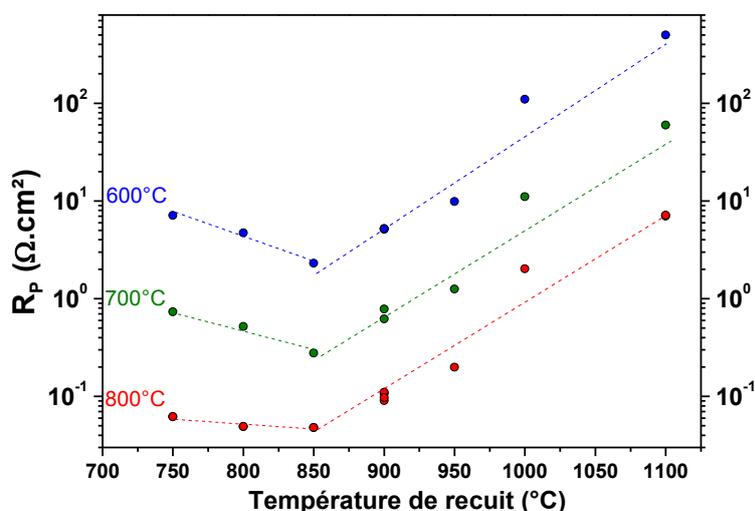


Figure 7. Résistance de polarisation  $R_p$  mesurée à 800°C, 700°C et 600°C, sous air, en fonction de la température de recuit de l'électrode  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sur 8YSZ.

Cependant, à l'issue des mesures électrochimiques, les électrodes recuites aux plus basses températures ( $T \leq 950^{\circ}\text{C}$ ) sont partiellement délaminiées, signe d'une adhérence insuffisante. La Figure 8 représente les valeurs de résistances séries  $R_s$  obtenues en fonction de la température de recuit. La valeur de  $R_s$  est corrigée par un facteur géométrique, en tenant compte de la surface  $s$  des électrodes et de l'épaisseur  $L$  de la pastille d'électrolyte, car ces paramètres sont légèrement différents d'un échantillon à l'autre. Pour chaque température, la résistivité de 8YSZ est donnée en pointillé, d'après la valeur de la conductivité de 8YSZ, déterminée au § 3.1.

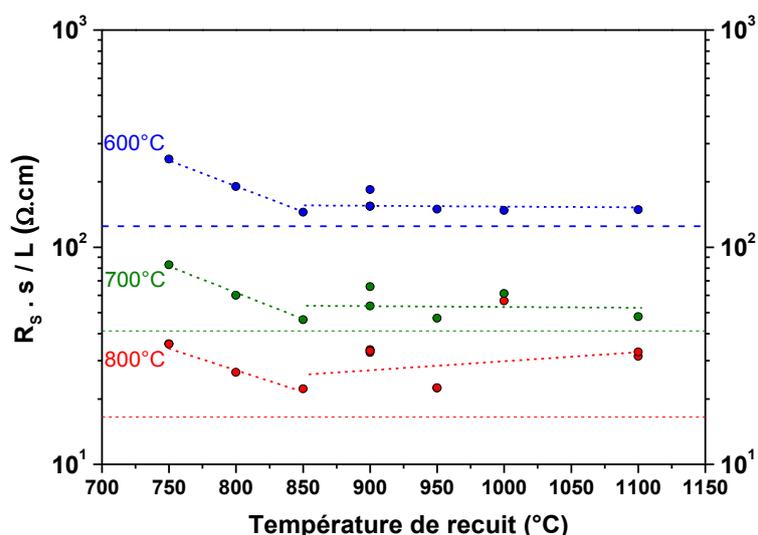


Figure 8. Résistivité hautes fréquences mesurée à 600°C, 700°C et 800°C, sous air, en fonction de la température de recuit de l'électrode  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sur 8YSZ. Résistivité de 8YSZ à 600°C, 700°C et 800°C (traits pointillés).

Nous pouvons remarquer que la valeur de  $R_s$  est d'autant plus élevée que l'électrode est délaminée. Ainsi, pour des températures de recuit inférieures à 850°C, l'écart entre les valeurs de résistivité expérimentale et de résistivité attendue a été attribué à une surface active inférieure à la surface géométrique de la pastille d'électrolyte. Un recuit à une température supérieure à 850°C permet d'obtenir une résistance série proche de sa valeur attendue, en particulier pour une température de mesure de 600 à 700°C. Afin de pallier ce problème d'adhérence de l'électrode, tout en évitant une réactivité chimique pénalisante entre l'électrode et l'électrolyte, il semble intéressant d'ajouter une couche d'interface entre l'électrode et l'électrolyte. L'étude de telles électrodes dites architecturées fait l'objet du § 4.3.

#### 4.1.2. Cas des électrodes $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr ou Nd)

Concernant les nickelates  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr ou Nd), l'ajustement de la température de recuit permet de diminuer d'un facteur 1,3 à 3 la valeur de  $R_p$  mesurée entre 600°C et 800°C. La Figure 9 illustre cette évolution mesurée à 800°C, dans le cas du nickelate de néodyme  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

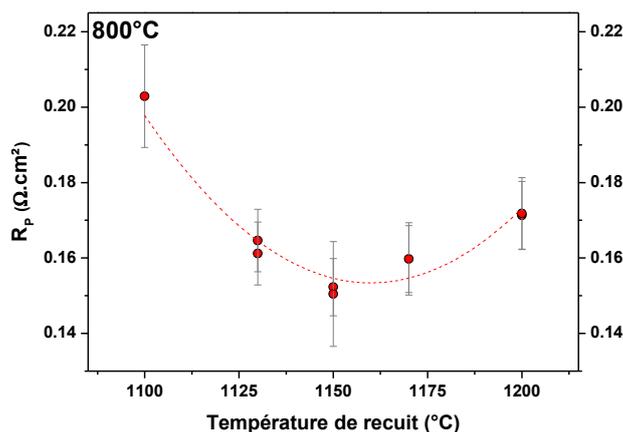


Figure 9. Résistance de polarisation en fonction de la température de recuit de l'électrode  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sur 8YSZ, à  $800^{\circ}\text{C}$ , sous air.

Afin de vérifier que la variation de la résistance de polarisation  $R_p$  en fonction de la température de recuit n'est pas comprise dans l'incertitude de la mesure, celle-ci a été calculée en tenant compte de l'erreur commise lors de la détermination de la surface des électrodes et lors de la modélisation du diagramme d'impédance. L'erreur ainsi obtenue sur la valeur de  $R_p$ , de l'ordre de 5% à 10%, est bien inférieure à la variation de  $R_p$ . La température optimale de recuit de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sur 8YSZ est donc comprise entre  $1125^{\circ}\text{C}$  et  $1175^{\circ}\text{C}$ . La valeur retenue pour cette étude est égale à  $1150^{\circ}\text{C}$ . Les températures optimales de recuit de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ont été déterminées de manière analogue et sont égales à  $1100^{\circ}\text{C}$  et  $1180^{\circ}\text{C}$ , respectivement [9].

#### 4.1.3. Etude de l'électrode $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$

Les électrodes de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ont été recuites sous flux d'oxygène afin de conserver la structure du composé à haute température [16]. La température optimale de recuit a été déterminée via des mesures d'impédance électrochimique (cf. Figure 10) et l'analyse de diffractogrammes X, enregistrés entre  $5^{\circ}$  et  $115^{\circ}$  à la surface des électrodes poreuses à l'issue du recuit (cf. Figure 11).

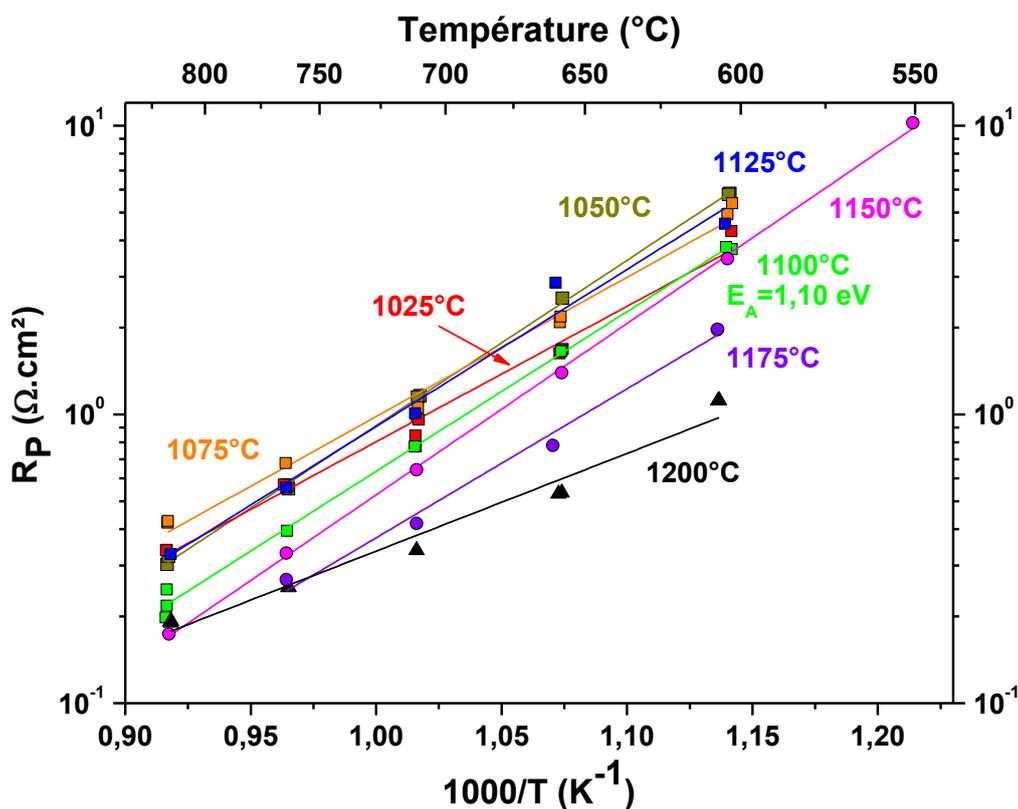
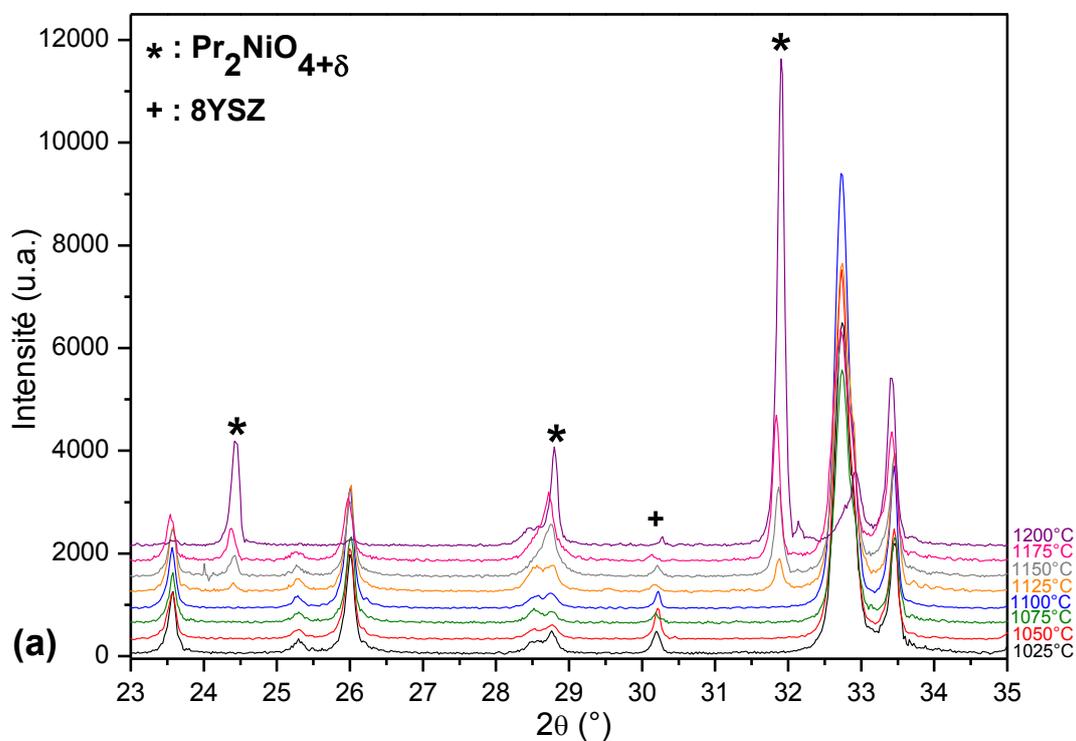


Figure 10. Résistance de polarisation  $R_P$  de l'électrode  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  déposée sur 8YSZ, recuite sous  $\text{O}_2$  à différentes températures.



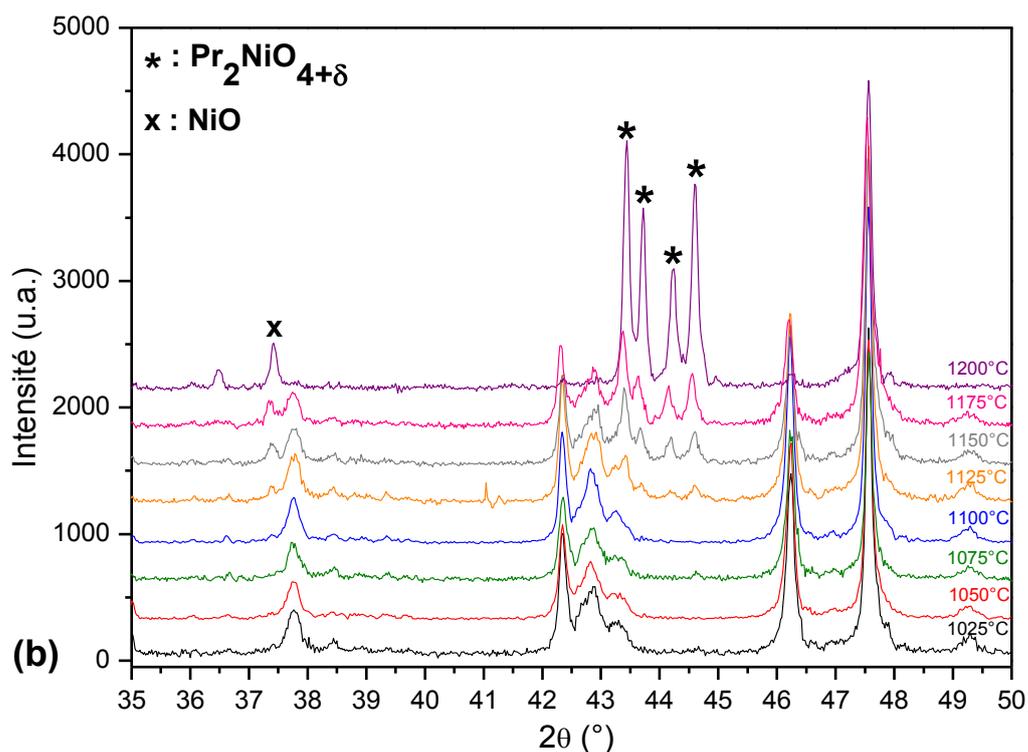


Figure 11. Diffractogrammes X d'électrodes de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ , déposées sur 8YSZ, recuites sous  $\text{O}_2$  à différentes températures de recuit (a)  $2\theta$  entre  $23^\circ$  et  $35^\circ$  et (b)  $2\theta$  entre  $35^\circ$  et  $50^\circ$ .

Les mesures électrochimiques montrent de manière générale qu'une température de recuit élevée conduit à une diminution de  $R_p$  en particulier pour des températures de recuit supérieures à  $1150^\circ\text{C}$ . De plus, l'énergie d'activation est plus faible pour les plus hautes températures de recuit. Ainsi, de manière générale, plus la température de recuit est élevée, plus  $R_p$  est faible. Cependant, d'après les analyses de DRX, un recuit de l'électrode au-delà de  $1125^\circ\text{C}$  fait apparaître des quantités non négligeables de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et de  $\text{NiO}$ , issus de la décomposition partielle de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ . Après un recuit à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 1 heure, les pics caractéristiques de la structure  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  ne sont plus détectés, conformément au domaine de stabilité de cette phase [16]. Ainsi, une température de recuit de  $1100^\circ\text{C}$  permet d'obtenir un compromis entre une bonne stabilité chimique de l'électrode et des valeurs de résistance de polarisation faibles.

#### 4.2. Comparaison des matériaux d'électrodes sur l'électrolyte

Cette étude préalable d'optimisation de la mise en forme de chaque électrode a souligné l'importance du choix de la température de recuit, afin de pouvoir réaliser une mesure appropriée de leurs propriétés électrochimiques. Les évolutions thermiques des résistances de polarisation des composés sélectionnés peuvent être à présent comparées, comme représenté à la Figure 12. Le Tableau 2 récapitule les conditions optimales de

préparation des couches d'électrodes et les valeurs de résistances de polarisation obtenues à 800°C et 600°C, ainsi que les énergies d'activation.

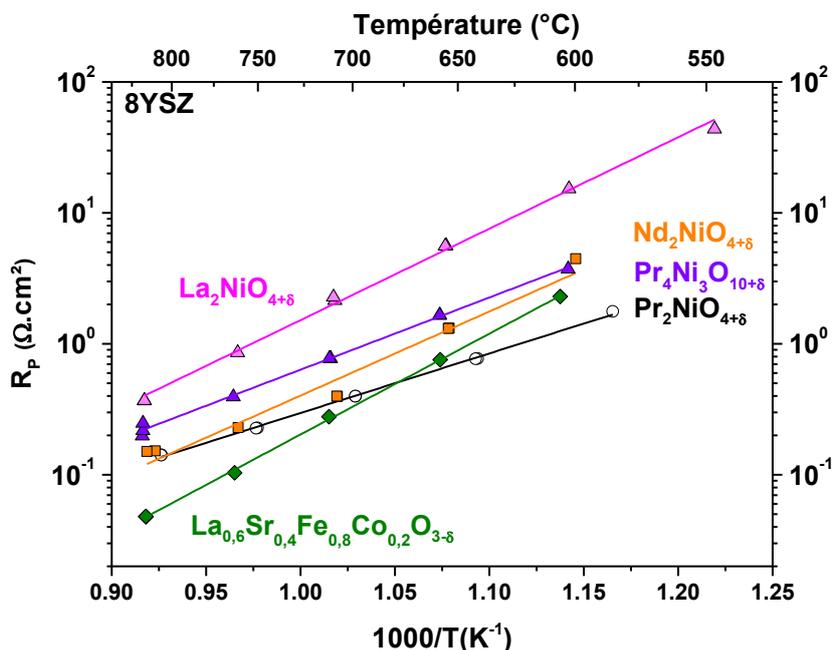


Figure 12. Résistances de polarisation mesurées sous air des électrodes recuites à leur température optimale, sur l'électrolyte 8YSZ.

Tableau 2. Conditions de recuit des couches d'électrodes sur l'électrolyte 8YSZ, valeurs des résistances de polarisation  $R_p$  obtenues à 800°C et 600°C et des énergies d'activations.

Électrode	$T_{\text{recuit}}$	Atmosphère	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		$E_A$ (eV)
			à 800°C	à 600°C	
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	850°C	air statique	0,05	2,30	1,53
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1100°C	air statique	0,37	15,3	1,40
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1180°C	air statique	0,14	1,77	0,90
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1150°C	air statique	0,15	4,47	1,27
$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$	1100°C	flux $\text{O}_2$	0,25	3,78	1,10

Pour tous les matériaux étudiés, la résistance de polarisation diminue lorsque la température augmente, selon un comportement de type Arrhenius. La comparaison des différentes  $R_p$ , sur la gamme de température étudiée, souligne l'intérêt de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , en particulier comparativement au matériau de référence  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , en dessous de 700°C, en raison d'une énergie d'activation plus faible : 0,90 eV pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  au lieu de 1,53 eV pour  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Afin de mieux comprendre une telle différence d'énergie d'activation, l'étude du mécanisme de la réaction d'électrode à l'aide de mesures conduites sous différentes pressions partielles d'oxygène fera l'objet du § 4.4. Rappelons que l'activité électrocatalytique de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est plus élevée que celle de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  d'un ordre de grandeur entre 600°C et 800°C [17]. Les mesures montrent que le composé  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a

les valeurs de  $R_p$  les plus élevées. Cependant, ces valeurs restent intéressantes au regard des résultats reportés récemment dans la littérature (entre 2007 et 2012), pour ce composé (cf. Figure 13). Cette comparaison permet de valider la méthode d'optimisation de la mise en forme de cette électrode, utilisée dans le cadre de ce travail.

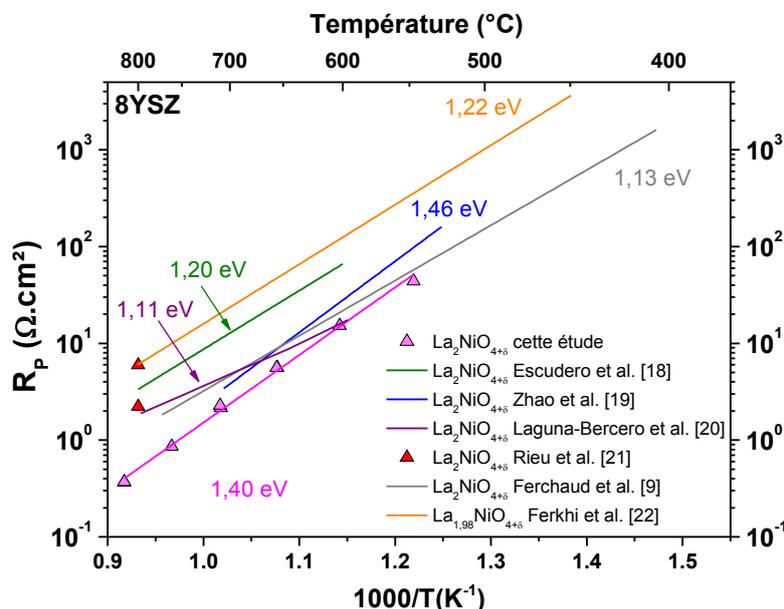


Figure 13. Résistance de polarisation de  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  pour  $x = 0$  ou  $x = 0,02$  d'après [9, 18 - 22].

#### 4.3. Caractérisation de demi-cellules architecturées

L'insertion d'une couche d'interface située entre l'électrode et l'électrolyte a pour but d'améliorer les propriétés électrochimiques des cellules, en limitant la réactivité chimique à l'interface et en favorisant le transfert des ions  $\text{O}^{2-}$ . Cependant l'ajout d'une couche supplémentaire pourrait également augmenter la chute ohmique pour différentes raisons : une augmentation de l'épaisseur de l'électrolyte, un caractère poreux de la couche et/ou une réactivité chimique éventuelle avec la zircone (cf. Chapitre 1). Dans cette étude, la couche sélectionnée est composée de cérine substituée en site cationique par un cation A de plus faible valence  $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-\delta}$  (avec  $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ). Les cellules présentant ce type de couche d'interface sont dites « architecturées ».

Dans le cadre de cette étude, deux compositions ont été étudiées : la cérine substituée au gadolinium, de composition  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO) fournie par Rhodia ® et la cérine substituée à l'yttrium, de composition  $\text{Ce}_{0,72}\text{Y}_{0,18}\text{O}_{2-\delta}$  (YDC pour *Ytria-doped ceria*), fournie par Praxair. Les teneurs en gadolinium et en yttrium ont été vérifiées par ICP-OES. Mesurée par granulométrie laser, la taille médiane des particules des deux poudres est égale à environ  $0,2 \mu\text{m}$ . Cette taille de particule a été optimisée lors de travaux antérieurs [23]. Les couches d'interfaces sont déposées par sérigraphie. En réalisant des encres

suffisamment fluides, il est possible de déposer des couches d'interface fines, de 1 à 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, afin de limiter la chute ohmique. Dans notre cas, les encres ont un taux de charge de l'ordre de 40% en masse de poudre dans un solvant à base de terpinéol. Les couches sont recuites à haute température selon le cycle thermique présenté à la Figure 4, avant le dépôt ultérieur de la couche d'électrode. La couche YDC est recuite à 1400°C pendant une heure sous air [9, 24]. La microstructure obtenue est illustrée à la Figure 14. Le travail d'optimisation du recuit de la couche d'YDC ayant été réalisé préalablement, nous sommes intéressés uniquement à la mise en forme de la couche CGO.

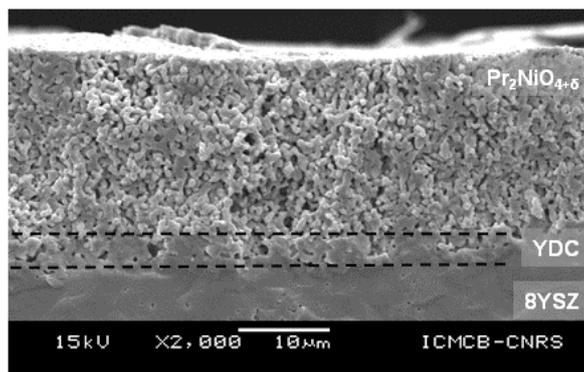


Figure 14. Clichés MEB après fracture d'une cellule architecturée de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / YDC / CGO.

#### 4.3.1. Etude préalable de la mise en forme de la couche d'interface

Afin d'optimiser la microstructure de la couche d'interface de CGO, différentes températures de recuit, comprises entre 1300° et 1450°C, ont été considérées lors d'une étude électrochimique incluant l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Cette couche de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est recuite pendant 1 heure sous air à sa température optimale égale à 1180°C.

Le choix de la température de recuit de la couche CGO résulte d'un compromis entre un bon accrochage mécanique sur l'électrolyte 8YSZ, favorisé à haute température, et une réactivité chimique limitée entre la zircone et la cérine. Cette réactivité conduirait à la formation d'une solution solide, dont la conductivité ionique est plus faible que celle des deux électrolytes (*cf.* Chapitre 1 § 3.3.4.4). Les diagrammes d'impédance mesurés à 800°C pour trois températures de recuit de la couche CGO sont présentés à la Figure 15 (a). Le facteur géométrique  $s/2$  a été appliqué à ces diagrammes, pour lesquels la résistance  $R_S$  (haute fréquence) a été soustraite par souci de clarté. Les traits pointillés correspondent aux modélisations obtenues à l'aide du circuit équivalent indiqué. L'évolution des résistances de polarisation des deux contributions (aux moyennes et basses fréquences), à 800°C, en fonction de la température de recuit de CGO est donnée à la Figure 15 (b).

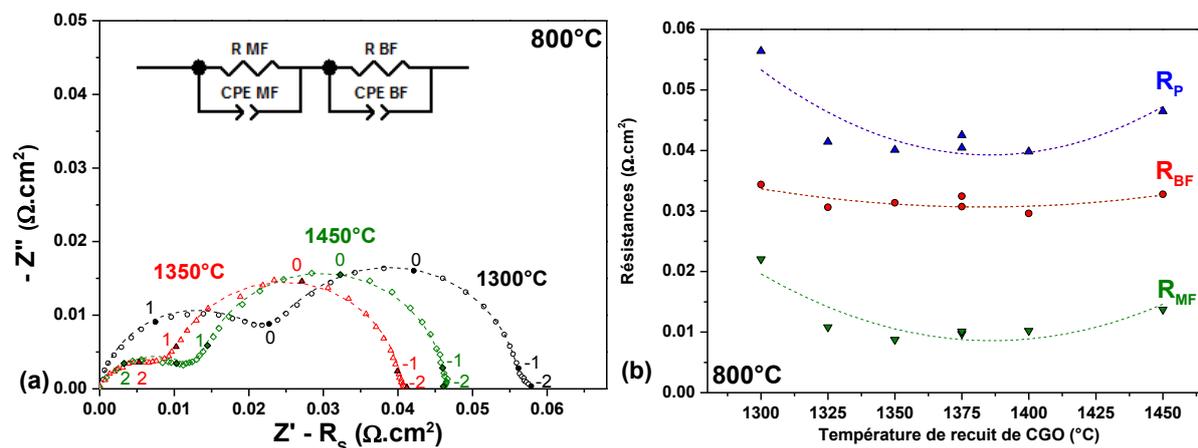


Figure 15. (a) Diagrammes d'impédance, à 800°C sous air, d'une demi-cellule symétrique 8YSZ / CGO / Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> dont la couche CGO a été recuite à différentes températures. Les logarithmes des fréquences sont indiqués sur la figure. (b) Evolution des résistances R<sub>P</sub>, R<sub>BF</sub> et R<sub>MF</sub>, obtenues à 800°C.

Les diagrammes d'impédances montrent que la résistance de la contribution apparaissant aux hautes fréquences (R<sub>MF</sub>) semble plus influencée par la température de recuit que la résistance de la contribution aux basses fréquences de relaxation (R<sub>BF</sub>) qui reste quasi-constante, comme illustré à la Figure 15 (b). La résistance globale R<sub>P</sub> suit la variation de R<sub>MF</sub>. La contribution apparaissant aux hautes fréquences est donc influencée par la qualité de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte.

Afin de connaître l'influence de la couche d'interface sur la valeur de la chute ohmique, les valeurs de R<sub>S</sub> de différentes cellules avec et sans couche CGO ont été comparées. L'évolution thermique de l'inverse de la résistance série R<sub>S</sub>, corrigée du facteur géométrique  $s/L$ , pour différentes températures de recuit de la céramique CGO sur l'électrolyte 8YSZ et pour une cellule équivalente sans couche CGO est donnée à la Figure 16. La conductivité de l'électrolyte solide 8YSZ obtenue avec deux électrodes de platine est également indiquée, comme référence.

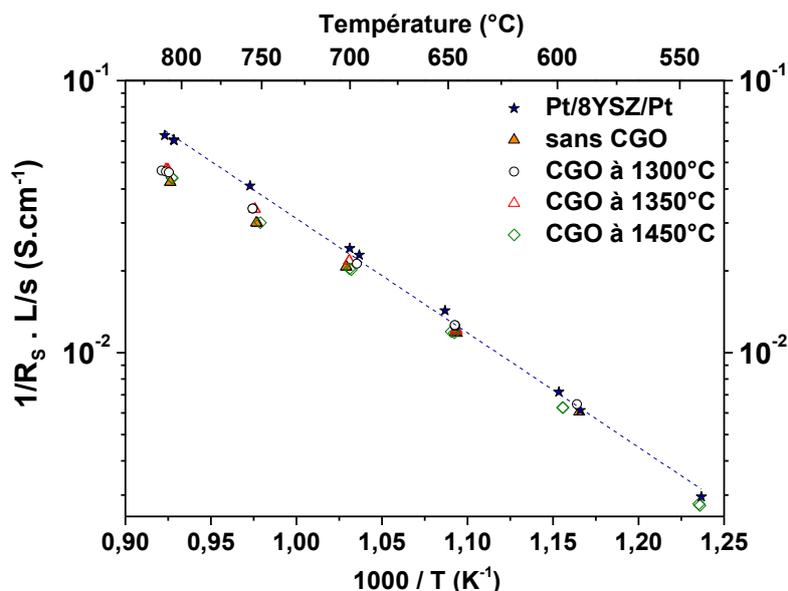


Figure 16. Evolution thermique de l'inverse de la résistance série  $R_s$  normalisée en fonction de la température de recuit de la couche CGO pour une demi-cellule 8YSZ/CGO/ $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

La résistance série normalisée est constante avec la température de recuit de CGO et similaire à la valeur obtenue sans couche CGO. La couche CGO étant très fine devant l'épaisseur de la pastille de 8YSZ étudiée, il est impossible de détecter :

- une augmentation de  $R_s$  due à une éventuelle réactivité chimique entre la zircone et la cériine
- une modification de  $R_s$  avec la microstructure plus ou moins poreuse de la couche d'interface

Des analyses MEB en coupe ont été réalisées mais n'ont pas permis de mettre en évidence une évolution significative de la microstructure de la couche interfaciale. En conclusion, la température optimale de recuit de la couche d'interface de CGO pendant 1 heure sous air est donc comprise entre 1325°C et 1400°C. La valeur retenue pour la suite de ce travail est de 1350°C.

#### 4.3.2. Influence de la présence et de la composition de la couche d'interface

Conformément à la littérature [9, 24], la présence d'une couche d'interface améliore de façon significative les propriétés électrochimiques des électrodes à oxygène. La Figure 17 illustre le cas de l'électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

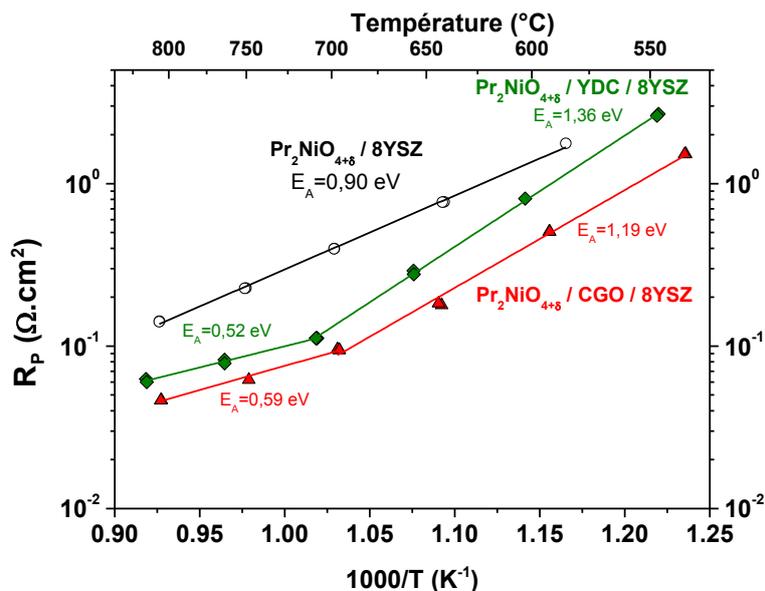


Figure 17. Résistance de polarisation obtenue avec l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , avec ou sans couche d'interface CGO ou YDC.

La diminution de  $R_p$  est plus marquée dans le cas de CGO (facteur 3 à 4,3) que dans le cas d'YDC (facteur 2 à 3,5). A microstructure de la couche d'interface quasi-équivalente, ce phénomène est généralement attribué à la conductivité ionique élevée de la cérine substituée à 20 at% de Gd par rapport à celle de la cérine yttrée, pour le même taux de substitution [24].

Par ailleurs, notons ici que l'incorporation d'une couche d'interface de CGO ou YDC s'accompagne d'un changement d'énergie d'activation autour de  $700^{\circ}\text{C}$ . Au delà de  $700^{\circ}\text{C}$ , la réaction d'électrode est très peu activée thermiquement : l'énergie d'activation est de l'ordre de  $0,55 \text{ eV}$ .

Afin de mieux comprendre l'évolution de la résistance de polarisation, les diagrammes d'impédance mesurés à  $800^{\circ}\text{C}$  sous air ont été analysés (cf. Figure 18).

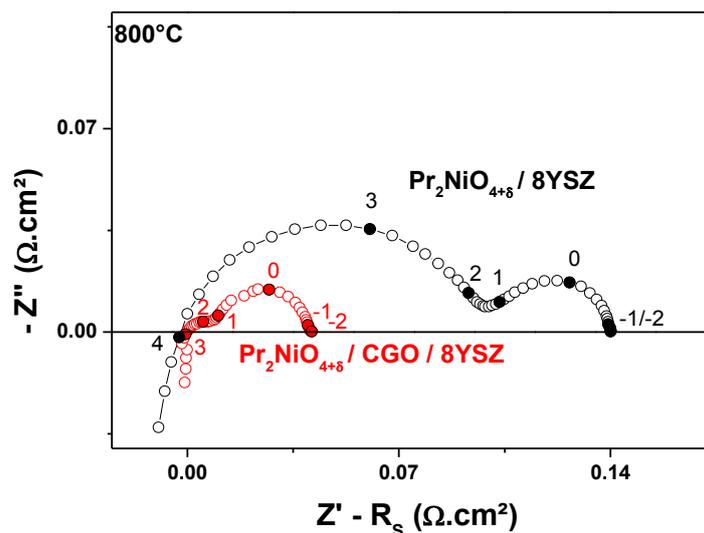


Figure 18. Diagrammes d'impédance à 800°C, avec l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , avec ou sans couche d'interface de CGO.

A 800°C, la résistance de la contribution apparaissant aux moyennes fréquences ( $R_{\text{MF}}$ ) diminue fortement en présence d'une couche CGO alors que la résistance de la contribution aux basses fréquences de relaxation ( $R_{\text{BF}}$ ) semble moins affectée. Cette observation reste valide à plus basse température. La Figure 19 présente l'évolution thermique des valeurs des résistances  $R_{\text{MF}}$  et  $R_{\text{BF}}$  ainsi que les valeurs des capacités équivalentes notées  $C_{\text{MF}}$  et  $C_{\text{BF}}$ , et des fréquences de relaxation MF et BF, déterminées par la modélisation des diagrammes d'impédance et à l'aide des relations (2) et (3).

La valeur de la résistance  $R_{\text{MF}}$  diminue d'un ordre de grandeur lorsque la couche CGO est ajoutée alors que la valeur  $R_{\text{BF}}$  est peu modifiée. Ce résultat est en accord avec les conclusions de la Figure 15, selon lesquelles  $R_{\text{MF}}$  dépend de la nature de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Les valeurs des fréquences de relaxation des deux contributions augmentent avec la température, signe d'une activation thermique des phénomènes. Elles restent inchangées avec ou sans couche d'interface, nous pouvons donc supposer que les phénomènes associés à ces contributions restent de même nature. Les valeurs des capacités équivalentes sont stables avec la température. Les valeurs élevées de  $C_{\text{BF}}$  (1-10  $\text{F.cm}^{-2}$ ) ne sont pas affectées par la présence d'une couche CGO et la contribution correspondante pourrait être attribuée à un phénomène de transport de matière. En présence de CGO, les valeurs de  $C_{\text{MF}}$  augmentent d'un ordre de grandeur, soit de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$   $\text{F.cm}^{-2}$ .

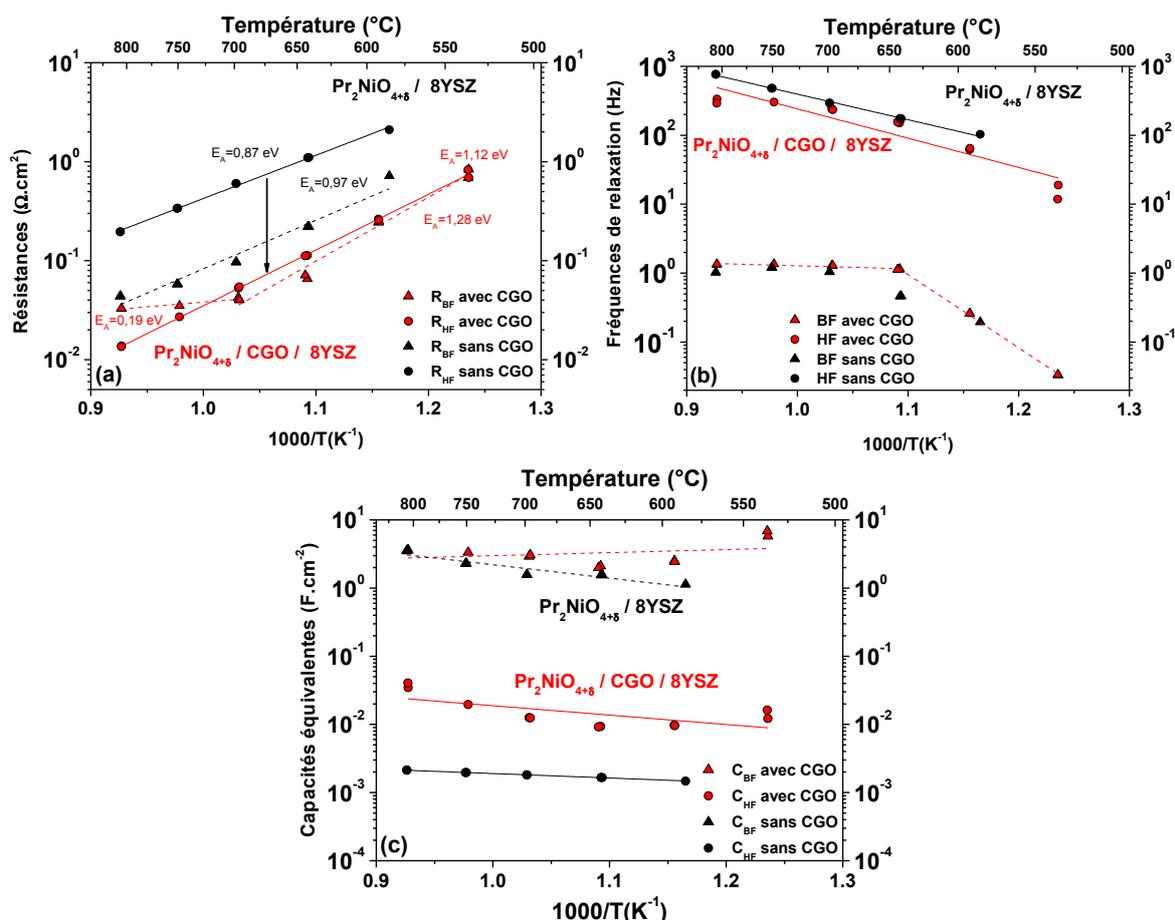


Figure 19. Evolution thermique (a) des résistances spécifiques, (b) des fréquences de relaxation et (c) des capacités équivalentes pour l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec ou sans couche CGO, sur 8YSZ.

D'après les résultats d'études antérieures sur le matériau d'électrode  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x=0$  ou 0,05) une contribution dont la capacité équivalente est de l'ordre de  $10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$  pourrait être attribuée au transfert des ions  $\text{O}^{2-}$  à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode [19, 25]. Or, les valeurs de  $C_{\text{MF}}$  obtenues ici sont supérieures de 3 ordres de grandeurs. Nous pouvons supposer que grâce à l'optimisation des conditions de préparation des électrodes et aux bonnes propriétés de conduction mixte de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , les phénomènes limitant la réaction de l'électrode, mesurés dans cette étude, sont décalés vers les basses fréquences et les fortes capacités. Ce décalage traduirait un déplacement des phénomènes impliqués depuis l'interface électrolyte / électrode vers la surface de l'électrode située à l'interface solide / gaz.

L'incorporation d'une couche CGO entraîne un changement de pente de l'évolution thermique de la valeur de  $R_{\text{BF}}$  et de la fréquence de relaxation associée, au voisinage de 650-700°C. Entre 800°C et 700°C, l'énergie d'activation de  $R_{\text{BF}}$  est égale à 0,19 eV. Cette très faible valeur rend compte du changement de pente observée pour la résistance de polarisation de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta} / \text{CGO}$  (cf. Figure 17). Entre 700°C et 550°C, l'énergie d'activation de  $R_{\text{BF}}$  est égale à 1,28 eV, valeur proche de l'énergie d'activation de  $R_{\text{MF}}$  (1,12

eV) et de  $R_p$  (1,19 eV). La fréquence BF est stable entre 800°C et 650°C puis diminue de 650°C à 550°C. Ces différents comportements thermiques suggèrent une modification du phénomène électrochimique impliqué. Une évolution similaire a été constatée dans le cas d'une couche YDC. Ces observations seront complétées par l'étude du mécanisme réactionnel aux électrodes sous différentes pressions partielles d'oxygène (*cf.* § 4.4) ainsi que par la caractérisation électrochimique des électrodes sous polarisation anodique (*cf.* § 5).

Notons que dans le cas du nickelate de lanthane  $La_{1,98}NiO_{4+\delta}$ , il a été récemment montré que l'énergie d'activation de  $R_p$  ne semble pas indépendante de la nature chimique de l'électrolyte puisqu'elle est égale à 0,70 eV avec CGO alors qu'elle est égale à 1,22 eV avec YSZ [22]. Cette modification pourrait être liée d'après Ferkhi *et al.*, à la mobilité plus importante des ions  $O^{2-}$  à l'interface entre  $La_{1,98}NiO_{4+\delta}$  et CGO comparée à celle de l'interface entre  $La_{1,98}NiO_{4+\delta}$  et YSZ. Par ailleurs, l'énergie d'activation de la conductivité de 8YSZ, de l'ordre de 1,0 eV, est supérieure à la valeur correspondante pour CGO.

#### 4.3.3. Conditions de recuit de $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ sur une couche d'interface

En l'absence de couche d'interface, nous avons vu que la température de recuit de  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  sur 8YSZ est un paramètre primordial à maîtriser avant l'étude des propriétés électrochimiques de ce composé, en raison de la réactivité chimique importante entre LSFC et 8YSZ [15, 26]. Cependant, la faible valeur de la température de recuit optimisée (850°C) conduit à une délamination partielle de l'électrode, observée après les mesures électrochimiques. La couche CGO ayant pour rôle, entre autres, de limiter la formation de phases isolantes à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode, il devrait être possible de fritter  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  sur CGO / 8YSZ à des températures plus élevées afin d'améliorer la tenue mécanique des électrodes. Les résistances de polarisation obtenues pour différentes températures de recuit de  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  sur CGO / 8YSZ sont représentées à la Figure 20.

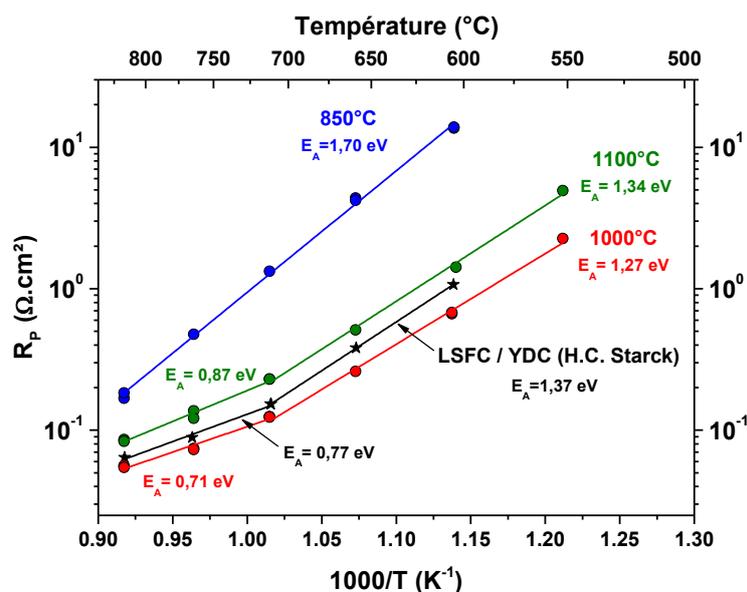


Figure 20. Résistances de polarisation obtenues sous air pour l'électrode  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , recuite à différentes températures sur CGO / 8YSZ, comparées aux valeurs obtenues avec une cellule  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  / YDC commerciale (H.C. Starck).

Conformément à nos attentes, un recuit à haute température permet d'obtenir des résistances de polarisation faibles, jusqu'à une valeur minimale de  $50 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$ , pour une température optimale située autour de  $1000^\circ\text{C}$ . La couche CGO joue donc efficacement son rôle de barrière de diffusion. De plus, les valeurs obtenues sont inférieures à celles mesurées sur une cellule symétrique commerciale (H.C. Starck) composée d'une électrode de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  et d'une interface de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ . Les compositions chimiques de l'électrode et de la couche d'interface ont été vérifiées par microsonde électronique EPMA.

#### 4.3.4. Résistances de polarisation des demi-cellules architecturées

Afin de comparer les différents composés étudiés en présence d'une couche d'interface de CGO et d'YDC, les résistances de polarisation mesurées, entre  $800^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ , sous air, et à  $i_{dc}=0$ , sont reportées à la Figure 21. Le Tableau 3 récapitule les conditions de préparation des électrodes et les valeurs de  $R_p$  obtenues à  $800^\circ\text{C}$ , en fonction de la composition de la couche d'interface.

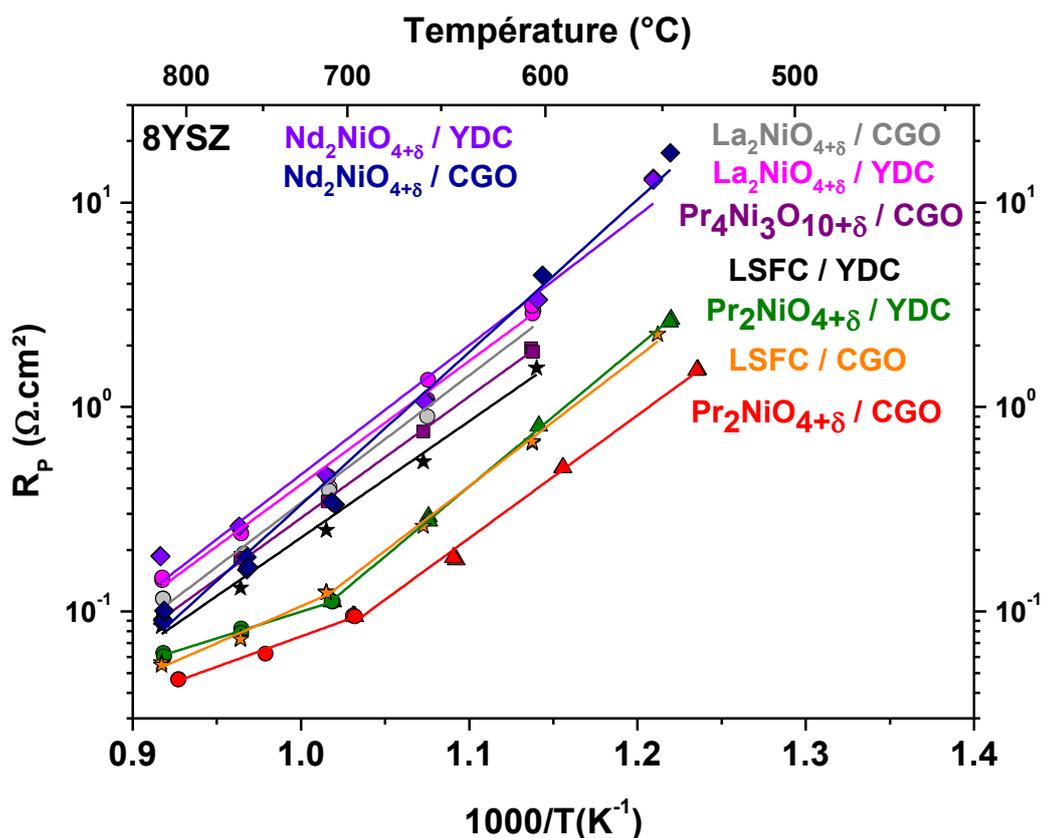


Figure 21. Résistances de polarisation des différentes électrodes, les cellules incluant une couche d'interface de CGO ou d'YDC, sur l'électrolyte 8YSZ, mesurées sous air.

Tableau 3. Récapitulatif des conditions optimisées de préparation des couches d'électrodes sur une couche d'interface de CGO ou YDC et valeurs des résistances de polarisation  $R_p$  obtenues à 800°C.

Électrode	$T_{\text{recuit}}$	Atmosphère	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) à 800°C		$E_A$ (eV)	
			CGO	YDC	CGO	YDC
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1000°C	air statique	0,05	0,08	0,71-1,25 *	1,13
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1000°C	air statique	0,09	0,14	1,24	1,20
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1180°C	air statique	0,05	0,06	0,59 – 1,19 *	0,52 – 1,36 *
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1150°C	air statique	0,09	0,19	1,48	1,26
$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$	1100°C	flux $\text{O}_2$	0,09	-	1,18	-

\* valeurs calculées à hautes et basses températures, respectivement.

Les résistances de polarisation de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en présence d'une couche d'interface sont du même ordre de grandeur, soit environ  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 800°C. Celle de l'électrode  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  est légèrement inférieure. Les meilleurs résultats électrochimiques sont obtenus avec les composés  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Avec une couche d'interface de CGO, la résistance de polarisation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est inférieure à celle obtenue avec  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Dans la littérature, des valeurs de résistances de polarisation pour l'électrode  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  déposée sur l'électrolyte CGO égales à  $0,03 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ont été rapportées à 800°C [27]. Afin de mieux comprendre le comportement électrochimique

de ces deux derniers composés, les valeurs des  $R_p$  ont été mesurées sous diverses pressions partielles d'oxygène, à  $i_{dc} = 0$ , sur le même banc de mesure.

#### 4.4. Etude du mécanisme de la réaction d'électrode

##### 4.4.1. Définition des étapes limitant la réaction d'électrode

L'évolution de la résistance de polarisation d'électrodes métalliques de platine en fonction de la pression partielle d'oxygène  $P(O_2)$  a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature. Ces travaux ont permis de déterminer la nature des espèces impliquées dans l'étape limitant la réaction d'électrode [28, 29]. Par la suite, cette démarche a été appliquée à des électrodes conductrices électroniques comme  $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$  [30] ou conductrices mixtes telles que  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  [31],  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  [32] ou  $LaSrCuO_{4-\delta}$  [33].

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier les deux électrodes  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  et  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  qui possèdent les plus faibles valeurs de  $R_p$  sous air. Ces deux électrodes ont été caractérisées avec ou sans couche YDC, afin de mieux comprendre l'influence de cette couche additionnelle. Les diverses pressions partielles d'oxygène ont été obtenues à l'aide de mélanges  $O_2/Ar$  ou d'air, dont les débits volumiques sont contrôlés en amont par deux débitmètres. En sortie du montage électrochimique, une jauge à oxygène à membrane zircone a permis de vérifier  $P(O_2)$  environnant l'échantillon. Les mesures électrochimiques ont été réalisées en respectant un temps d'attente entre chaque changement de  $P(O_2)$ , suffisamment long pour stabiliser  $P(O_2)$  dans le montage et équilibrer la stœchiométrie en oxygène du matériau d'électrode. Rappelons que la stœchiométrie en oxygène des composés  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  et  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  varie avec la température et la pression partielle d'oxygène (*cf.* Chapitre 2).

La résistance série  $R_s$  mesurée sur les diagrammes d'impédances (à  $i_{dc} = 0$ ) à haute fréquence est constante dans toute la gamme de  $P(O_2)$  étudiée, comme illustré à la Figure 22, dans le cas de l'électrode  $Pr_2NiO_{4+\delta} / YDC$  : ceci confirme la stabilité de l'électrolyte dans ces conditions de mesure.

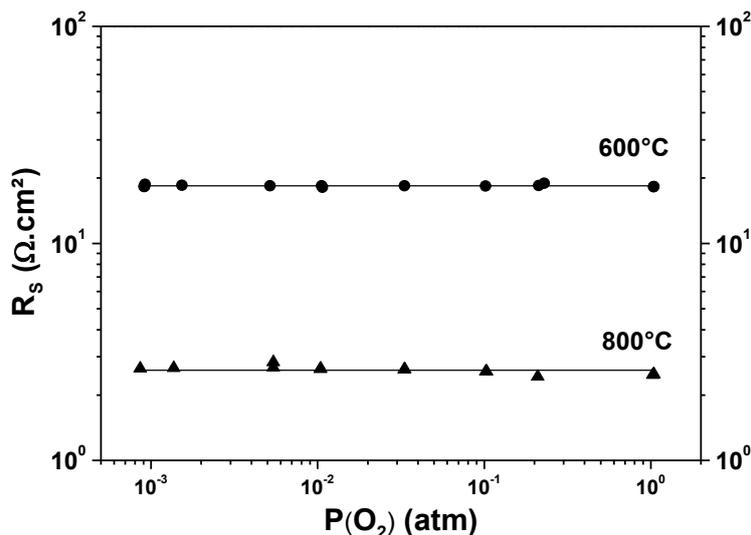


Figure 22. Valeurs de la résistance série  $R_s$  en fonction de la pression partielle d'oxygène  $P(O_2)$  à 600°C et 800°C, pour la cellule symétrique  $Pr_2NiO_{4+\delta} / YDC / 8YSZ$ .

L'analyse des diagrammes d'impédances montre que la résistance de polarisation augmente lorsque  $P(O_2)$  diminue, comme attendu (cf. Figure 23). Pour les deux composés, les diagrammes ont été déconvolués, en considérant un phénomène aux basses fréquences (BF) et un phénomène aux moyennes fréquences (MF).

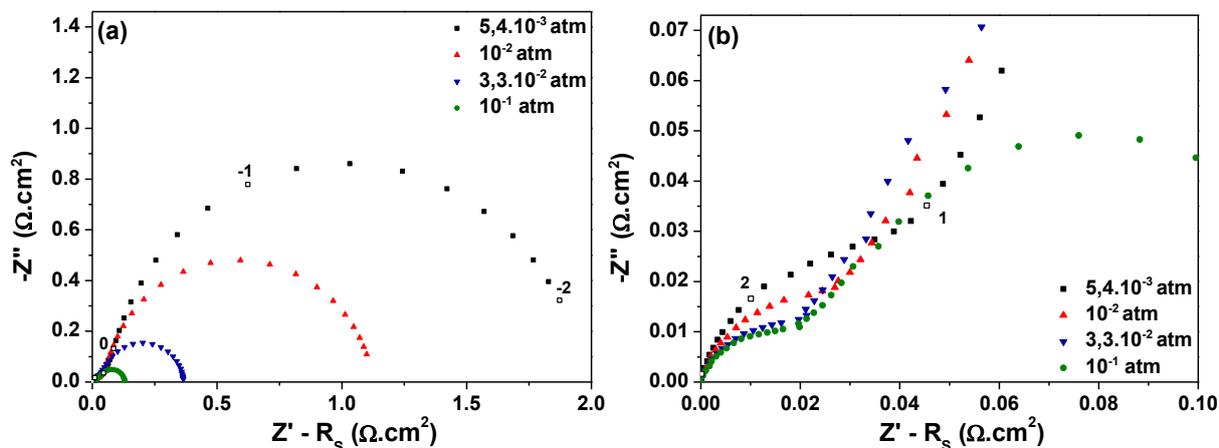


Figure 23. (a) Diagrammes d'impédance enregistrés à 800°C pour  $10^{-3} < P(O_2) < 0,1$  atm avec une cellule symétrique  $Pr_2NiO_{4+\delta} / YDC / 8YSZ$ , (b) zoom sur la partie moyenne fréquence des diagrammes.

Dans un premier temps, nous sommes attachés à définir les étapes élémentaires mises en jeu lors de l'oxydation des ions  $O^{2-}$  à l'anode d'un électrolyseur dont la réaction globale peut s'écrire selon (6) :



Face à la complexité de la décomposition de cette réaction en étapes élémentaires, nous avons choisi de la décrire d'une manière simplifiée. Le modèle étudié a été sélectionné d'après des travaux antérieurs [31 - 34] et ne présente pas un nombre d'étapes trop élevé qui pourrait entraîner une ambiguïté lors de l'identification. Cette étude étant menée sans

polarisation continue ( $i_{dc} = 0 \text{ A.cm}^{-2}$ ), les étapes élémentaires correspondent à des équilibres similaires à ceux mis en jeu lors de la réduction de l'oxygène à la cathode d'une pile SOFC. Les étapes considérées ici sont :

- (1) le transfert des ions  $O^{2-}$  de l'électrolyte vers l'électrode :  $O^{2-}_{(\text{électrolyte})} \leftrightarrow O^{2-}_{(\text{électrode})}$
- (2) la diffusion des ions  $O^{2-}$  au sein de l'électrode poreuse
- (3) l'oxydation des ions  $O^{2-}$  et l'adsorption d'oxygène en surface de l'électrode. Cette étape de transfert de charge peut faire intervenir, dans le cas de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , soit les oxygènes équatoriaux et/ou apicaux (relation (7.a)) soit les oxygènes en sites interstitiels (relation (7.b)) :



- (4) la recombinaison de l'oxygène moléculaire  $O_2$  adsorbé à la surface de l'électrode :



- (5) la désorption de  $O_2$  selon la relation (9) :



- (6) la diffusion de  $O_2$  dans les pores de l'électrode voire au dessus de l'électrode

D'après les équations de vitesse de chaque étape élémentaire, il est possible d'établir les lois de dépendance des résistances  $R$  associées à chaque phénomène en fonction de  $P(O_2)$ , selon la relation :

$$R = R^0 \times (P(O_2))^{-m} \quad (10)$$

Chaque étape élémentaire présenterait une loi de dépendance en  $P(O_2)$  caractéristique (cf. Tableau 4). Ces lois de dépendance, en particulier celle correspondant à la diffusion des ions  $O^{2-}$  (étape (2)) ont été établies en considérant une concentration en nombre de porteurs de charge constante sur la gamme de  $P(O_2)$  étudiée, ce qui est une approximation, pour les composés étudiés. Le tracé des évolutions isothermes des résistances en fonction de  $P(O_2)$  permet de déterminer la valeur du coefficient  $m$  pour chaque contribution.

Tableau 4. Lois de dépendance en  $P(O_2)$  de chacune des étapes élémentaires de la réaction d'oxydation des ions  $O^{2-}$ .

Etapes élémentaires		$R = R^0 \times (P(O_2))^{-m}$
		$m$
(1)	transfert des ions $O^{2-}$ $O^{2-}_{(électrolyte)} \leftrightarrow O^{2-}_{(électrode)}$	0
(2)	diffusion des ions $O^{2-}$	0
(3)	transfert de charge $O_O^x \leftrightarrow O_{ads} + 2 e^- + V_O^{**}$ $O_i'' \leftrightarrow O_{ads} + 2 e^-$	$\frac{1}{4}$
(4)	recombinaison $2 O_{ads} \leftrightarrow O_{2, ads}$	$\frac{1}{2}$
(5)	désorption $O_{2, ads} \leftrightarrow O_{2(g)}$	1
(6)	diffusion de l'oxygène $O_2$	1

#### 4.4.2. Comportement de $Pr_2NiO_{4+\delta}$ en fonction de $P(O_2)$

Deux demi-cellules symétriques de type  $Pr_2NiO_{4+\delta} / 8YSZ$  possédant ou non une couche d'interface YDC, ont été caractérisées sous diverses  $P(O_2)$ . Les évolutions des capacités équivalentes et des fréquences de relaxation des contributions aux moyennes et basses fréquences en fonction de  $P(O_2)$  sont reportées à la Figure 24.

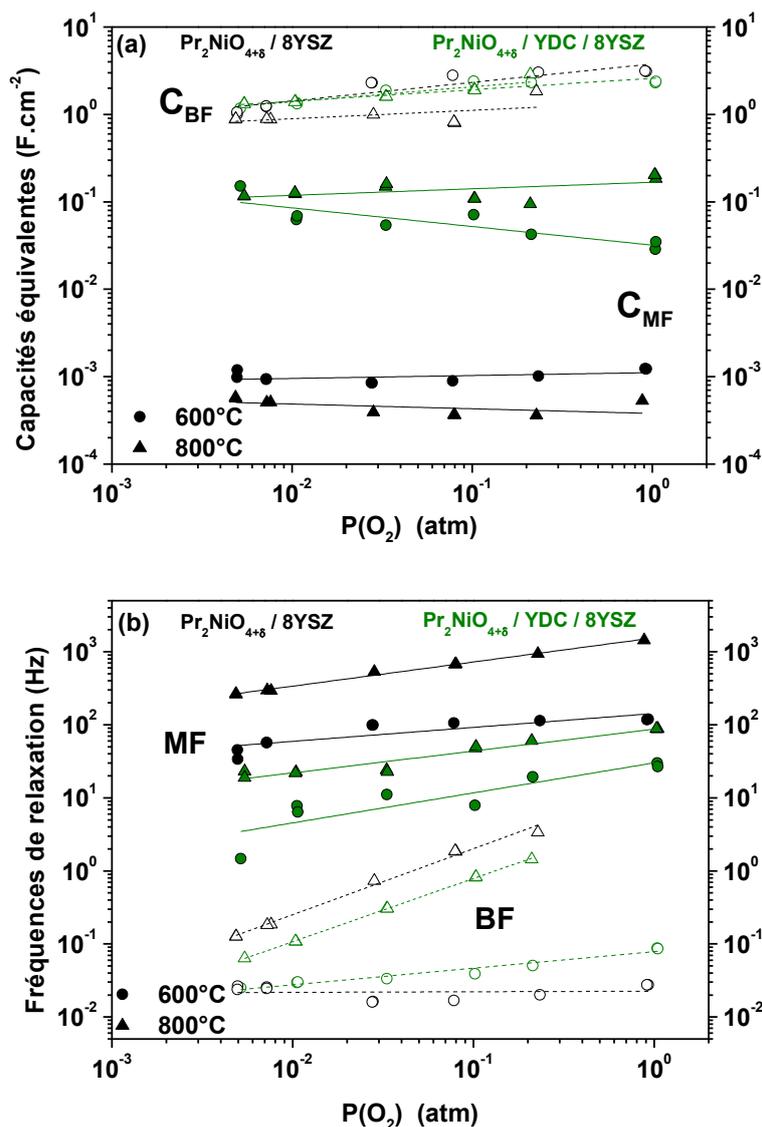


Figure 24. Evolution en fonction de  $P(O_2)$  à 600°C et 800°C (a) des capacités équivalentes, (b) des fréquences de relaxation des phénomènes aux moyennes fréquences (symboles et traits pleins) et aux basses fréquences (symboles creux et trait pointillés), pour les électrodes  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  et  $Pr_2NiO_{4+\delta} / YDC$ .

Aucune évolution notable des capacités équivalentes n'est observée lorsque  $P(O_2)$  augmente, donc chaque phénomène mis en jeu semble rester le même dans cette gamme de  $P(O_2)$ . Les fréquences de relaxation augmentent lorsque la pression partielle d'oxygène et la température augmentent, signe d'une activation par la  $P(O_2)$  et la température des phénomènes correspondants. Les lois de dépendances de chaque résistance  $R_{BF}$  et  $R_{MF}$  sont représentés à la Figure 25 indépendamment pour les deux demi-cellules, à 600°C et 800°C.

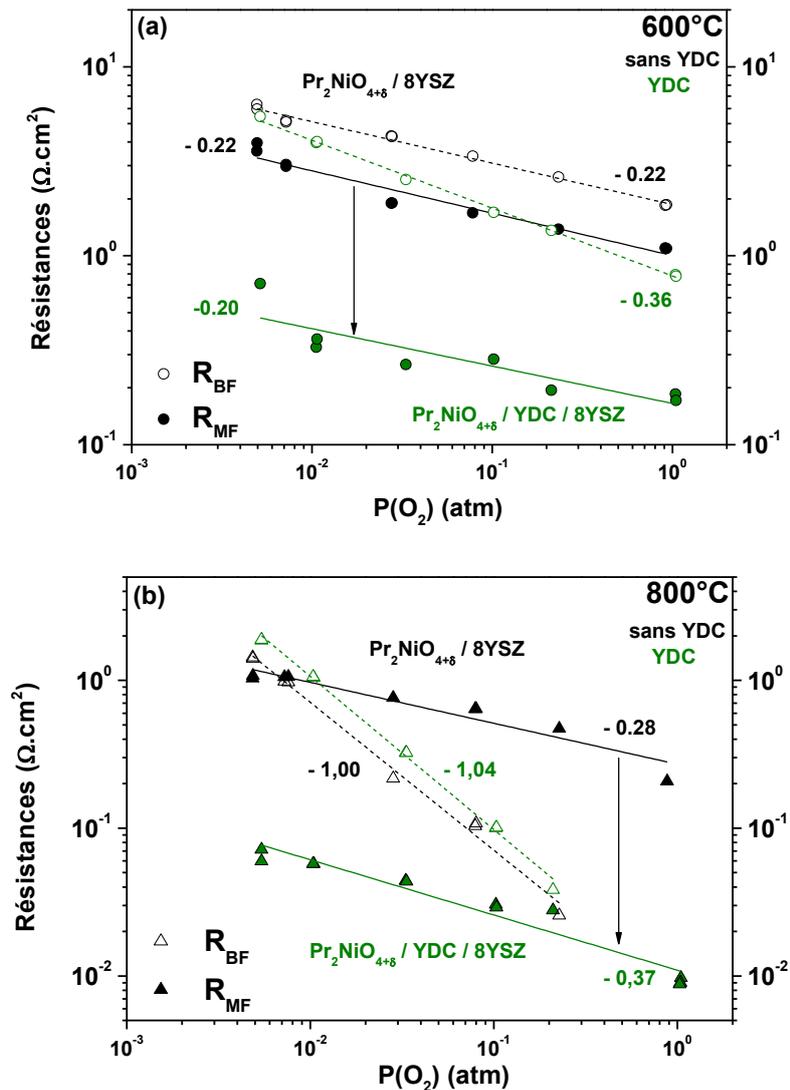


Figure 25. Variation des résistances  $R_P$ ,  $R_{MF}$  et  $R_{BF}$  en fonction de la pression partielle d'oxygène, pour les électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec ou sans couche YDC à (a)  $600^\circ\text{C}$  et (b)  $800^\circ\text{C}$ .

A  $600^\circ\text{C}$ , l'introduction d'une couche d'interface conduit principalement à la diminution d'un ordre de grandeur de  $R_{MF}$  et à l'augmentation de  $C_{MF}$ , conformément aux conclusions précédentes (cf. § 4.3.2). Or quelle que soit la  $P(\text{O}_2)$  considérée, la résistance  $R_{BF}$  est supérieure à  $R_{MF}$ , pour les deux cellules. Ainsi, l'étape limitant la réaction n'est pas modifiée par l'ajout d'une couche d'interface. D'après la loi de variation de  $R_{BF}$ , la valeur de  $m$  étant égale à  $-\frac{1}{4}$  pour les deux types de cellule, la réaction semble limitée par une étape de transfert de charge (étape (3)), sur le domaine de  $P(\text{O}_2)$  étudié. Il est à noter que les valeurs de  $R_{BF}$  mesurées ici pour l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sont élevées devant celles obtenues précédemment pour différentes températures au § 4.3.2 sous air. Ces valeurs élevées pourraient être dues au vieillissement de la cellule au cours des mesures sous différentes  $P(\text{O}_2)$  (phénomène de délamination).

A 800°C, pour la cellule sans couche d'interface, la résistance  $R_{MF}$  est la plus élevée pour  $10^{-2} \text{ atm} < P(O_2) < 1 \text{ atm}$ . La loi de variation en  $P(O_2)^{-1/4}$  semble indiquer que la réaction de l'électrode  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  serait contrôlée par le transfert de charge (étape (3)) à 800°C, dans ce domaine de  $P(O_2)$ . L'ajout d'une couche YDC entraîne la diminution de  $R_{MF}$  d'un ordre de grandeur mais ne modifie pas sa loi de variation en  $P(O_2)$ . Ainsi, pour la demi-cellule architecturée  $Pr_2NiO_{4+\delta} / YDC$ , la résistance  $R_{BF}$  devient la plus élevée. Pour les deux demi-cellules,  $R_{BF}$  suit une loi de variation selon  $P(O_2)^{-1}$ , ce qui correspondrait aux étapes (5) et (6). Nous avons montré au § 4.3.2 que la présence d'une couche d'interface modifie l'énergie d'activation thermique de  $R_{BF}$ , au voisinage de 700°C, pour atteindre une valeur très faible (0,19 eV) entre 700°C et 800°C. Or, la diffusion de l'oxygène  $O_2$  (étape (6)) serait faiblement activée thermiquement, d'après les travaux de Jorgensen *et al.* [35]. Dans le cas de la cellule architecturée  $Pr_2NiO_{4+\delta} / YDC$ , la réaction semblerait donc limitée à 800°C par une étape de diffusion de l'oxygène moléculaire  $O_2$  dans les pores de l'électrode (étape (6)), dans le domaine de  $P(O_2)$  étudié. Pour l'électrode sans couche d'interface, la résistance  $R_{BF}$  est thermiquement activée ( $E_A \approx 1 \text{ eV}$ ) et évolue selon  $P(O_2)^{-1}$ , la contribution aux basses fréquences serait liée à la désorption de l'oxygène (étape (5)).

L'analyse des diagrammes d'impédance mesurés a donc permis de distinguer deux comportements différents de l'électrode  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  : à basse température l'ajout d'une couche d'interface ne changerait pas la nature de l'étape limitant la réaction aux hautes et basses fréquences, au contraire de ce qui est observé à haute température aux basses fréquences. On passerait alors d'une réaction qui semble limitée aux basses fréquences par la désorption de l'oxygène à une limitation par la diffusion de l'oxygène en augmentant la température. Par ailleurs, pour les deux cellules, quand la température augmente, le transfert de charge aux basses fréquences est activé et l'étape limitant la réaction dans ce domaine de fréquence est modifiée. Pour la cellule  $Pr_2NiO_{4+\delta} / YDC$ , la réaction serait limitée aux basses fréquences par la diffusion de l'oxygène moléculaire. Le Tableau 5 récapitule les lois de variation des résistances étudiées et la nature des étapes limitant la réaction des électrodes.

Tableau 5. Lois de dépendance des résistances et de la nature des étapes identifiées comme limitant la réaction aux électrodes  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  et  $Pr_2NiO_{4+\delta} / YDC$ , à 600°C et 800°C.

	$Pr_2NiO_{4+\delta} / 8YSZ$	$Pr_2NiO_{4+\delta} / YDC / 8YSZ$
600°C	$m(R_{MF}) \approx 1/4$ $m(R_{BF}) \approx 1/4$ transfert de charge	
800°C	$m(R_{MF}) \approx 1/4$ transfert de charge	$m(R_{BF}) \approx 1$ diffusion de l'oxygène $O_2$

4.4.3. Comportement de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  en fonction de  $P(\text{O}_2)$ 

Deux demi-cellules symétriques comportant une électrode de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  associée ou non à une couche d'interface YDC ont été étudiées, sous diverses pressions partielles d'oxygène. Comme dans le cas de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , les valeurs des capacités équivalentes sont quasi-constantes quand la pression partielle d'oxygène augmente. Les capacités associées aux contributions aux moyennes et basses fréquences sont de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-5}$  –  $6 \cdot 10^{-4}$  et  $1 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$  respectivement. Lorsque  $P(\text{O}_2)$  augmente, les basses fréquences augmentent alors que les moyennes fréquences sont quasi-constantes. L'évolution des résistances  $R_{\text{MF}}$  et  $R_{\text{BF}}$  correspondantes à  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  est représentée à la Figure 26.

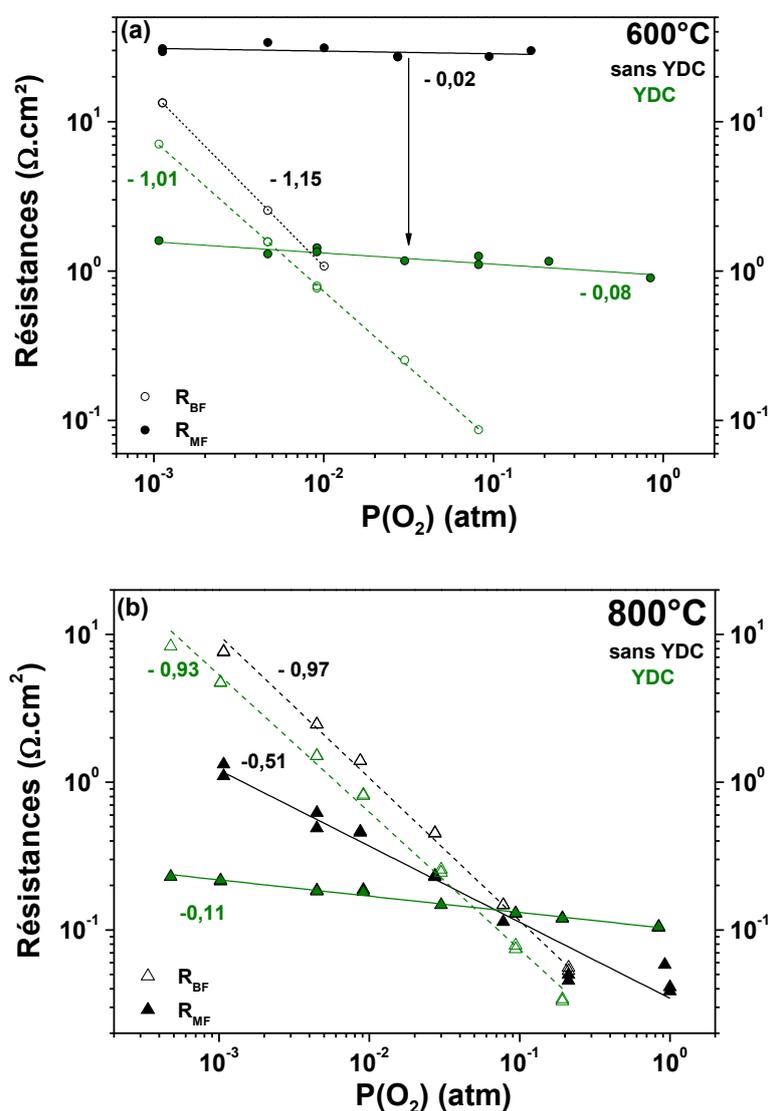


Figure 26. Variation des résistances  $R_{\text{MF}}$  et  $R_{\text{BF}}$  en fonction de la pression partielle d'oxygène, pour les électrodes  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  avec ou sans couche YDC (a) à  $600^\circ\text{C}$  et (b) à  $800^\circ\text{C}$ .

A  $600^\circ\text{C}$ , sans couche d'interface, la réaction de l'électrode est limitée par la contribution aux moyennes fréquences dont la résistance est quasi-constante lorsque  $P(\text{O}_2)$

augmente ( $m = -0,02$  et  $0,08$ ). L'introduction d'une couche YDC conduit à la diminution de  $R_{MF}$  d'un ordre de grandeur mais reste supérieure à  $R_{BF}$  pour  $10^{-2} \text{ atm} < P(O_2) < 1 \text{ atm}$ . Les valeurs des capacités associées  $C_{MF}$  augmentent de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$  à  $10^{-4} \text{ F.cm}^{-2}$  quand la couche YDC a ajoutée. Cette contribution aux moyennes fréquences pourrait être liée au transfert des ions  $O^{2-}$  de l'électrolyte à l'électrode, bien que les valeurs des capacités soient plutôt faibles pour être associées à un tel transfert de charge à l'interface. Pour les deux électrodes, seule la résistance  $R_{BF}$  varie avec la pression partielle d'oxygène, selon une loi de variation en  $P(O_2)^{-1}$  correspondant aux étapes (5) et (6) du modèle proposé.

A  $800^\circ\text{C}$ , pour les deux électrodes,  $R_{BF}$  est supérieure à  $R_{MF}$  pour une  $P(O_2)$  inférieure à  $0,1 \text{ atm}$  et vice-versa. La loi de variation de  $R_{MF}$  est modifiée en présence d'une couche d'interface. Sans YDC, la valeur de  $m$  proche de  $-\frac{1}{2}$  semble indiquer que, sous forte  $P(O_2)$  (supérieure à  $0,1 \text{ atm}$ ), le mécanisme de la réaction d'électrode serait contrôlé par l'étape de recombinaison / dissociation de l'oxygène (étape (4)). Lorsqu'une couche d'interface YDC est ajoutée,  $R_{MF}$  varie alors très peu en fonction de  $P(O_2)$ . Pour les deux électrodes, la résistance  $R_{BF}$  évolue selon  $P(O_2)^{-1}$  en fonction de la pression partielle d'oxygène. Cette valeur de  $m$  égale à  $1$  serait caractéristique des étapes (5) et (6). Or, l'évolution thermique de  $R_{BF}$  pour l'électrode  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  avec ou sans YDC est peu activée thermiquement à haute température ( $700\text{-}800^\circ\text{C}$ ) et fortement activée entre  $700^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . Ainsi, la contribution basse fréquence serait plutôt liée à la désorption de l'oxygène à basse température ( $600^\circ\text{C}$ ) et à la diffusion de l'oxygène à haute température ( $700^\circ\text{C}\text{-}800^\circ\text{C}$ ), comme proposé précédemment [31]. Les différentes lois de dépendance et les étapes identifiées comme limitant la réaction de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} / \text{YDC}$  sont récapitulées au Tableau 6.

Tableau 6. Récapitulatif des lois de dépendance des résistances et de la nature des étapes identifiées comme limitant la réaction des électrodes  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  avec ou sans couche YDC, à  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ .

	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} / 8\text{YSZ}$	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} / \text{YDC} / 8\text{YSZ}$
<b>600°C</b>	$m(R_{MF}) \approx 0$ transfert des ions $O^{2-}$ $m(R_{BF}) \approx 1$ désorption de l'oxygène	
<b>800°C</b>	$m(R_{MF}) \approx \frac{1}{2}$ recombinaison	$m(R_{MF}) \approx 0$ transfert des ions $O^{2-}$ $m(R_{BF}) \approx 1$ diffusion de l'oxygène

En conclusion de cette étude, pour les deux matériaux d'électrodes étudiés  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , l'incorporation d'une couche YDC ne semble pas modifier à  $600^\circ\text{C}$  les étapes limitant la réaction à moyenne et basse fréquence. En revanche, à  $800^\circ\text{C}$ , l'influence de cette couche additionnelle paraît plus significative mais dans des

gamme de fréquences différentes d'un matériau à l'autre : basse fréquence pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et moyenne fréquence pour  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Cette étude nécessiterait des mesures complémentaires avec par exemple des gaz vecteurs de l'oxygène différents comme l'argon ou l'hélium.

#### 4.5. Architecture spécifique de l'électrode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

L'ensemble des caractérisations menées, sur des cellules symétriques en l'absence de courant continu, a montré de bonnes propriétés électrochimiques pour l'électrode de nickelate de praséodyme  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , en particulier lorsqu'elle est étudiée au sein d'une cellule architecturée (*i.e.* associée à une couche d'interface à base de cérine). Afin d'améliorer davantage l'architecture et la microstructure de ces cellules, deux études ont été menées spécifiquement avec le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  mettant en jeu :

- le dépôt de la couche d'interface CGO par spray électrostatique
- la caractérisation d'électrodes composites composées de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et de CGO

##### 4.5.1. Dépôt d'une couche d'interface par spray électrostatique

Malgré des essais d'optimisation, le dépôt de la couche CGO par sérigraphie conduit à une microstructure poreuse, comme le montre la Figure 27, qui semble peu favorable à la limitation de l'interdiffusion des cations de l'électrode et de l'électrolyte.

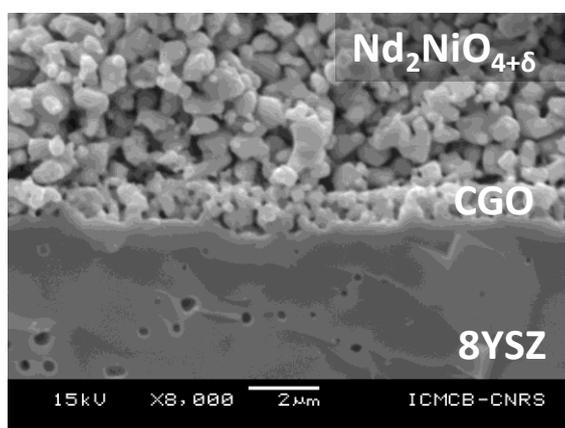


Figure 27. Cliché MEB après fracture d'une cellule architecturée  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / CGO / 8YSZ.

La solution envisagée dans la littérature consiste à réaliser la couche d'interface par des procédés de dépôts physiques en phase vapeur (PVD). Par cette technique, il est possible de déposer des couches d'interface plus fines et plus denses que par sérigraphie, qui conduisent à une amélioration des propriétés électrochimiques [23, 26]. Le procédé que nous avons choisi est le dépôt par spray électrostatique ESD (*Electrostatic Spray Deposition*). Cette technique flexible et de mise en œuvre aisée permet d'obtenir des films

denses de CGO [36] ou d'YSZ [37, 38] mais aussi des couches poreuses d'électrodes de type  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-5}$  [39].

Des couches d'interface à base de cérine substituée à 10 % et 20% mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (dit CGO 10 et CGO 20, respectivement) ont été déposées sur des pastilles polies miroir de 8YSZ, en collaboration avec Dr. Elizabeth Djurado et Dr. Cécile Rossignol (LEPMI-CNRS-Université Grenoble). Le polissage miroir des électrolytes permet d'améliorer la densité de la couche déposée. Pour cette étude, la pastille d'électrolyte a été chauffée à  $300^\circ\text{C}$ . Une solution de nitrates de cérium et de gadolinium mélangés en proportions stœchiométriques a été utilisée pour le dépôt. Les couches ont été ensuite recuites *ex situ* sous air à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 h. La couche CGO a été caractérisée par DRX avant le dépôt de l'électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Un échantillon de référence sans couche CGO a été préparé dans les mêmes conditions. Ces trois demi-cellules présentant un diamètre supérieur à 16 mm, elles ont été caractérisées dans un montage électrochimique spécifique présentant des collecteurs de courant appropriés. Cet appareillage assure un bon collectage du courant en appliquant sur l'échantillon un effort de compression par l'intermédiaire de masses. Les évolutions thermiques des résistances de polarisation  $R_p$  et série  $R_s$  mesurées sont représentées à la Figure 28. Comme précédemment,  $R_s$  est corrigée d'un facteur géométrique afin de pouvoir comparer des échantillons d'épaisseur d'électrolytes  $L$  et de surface d'électrode  $s$  différentes.

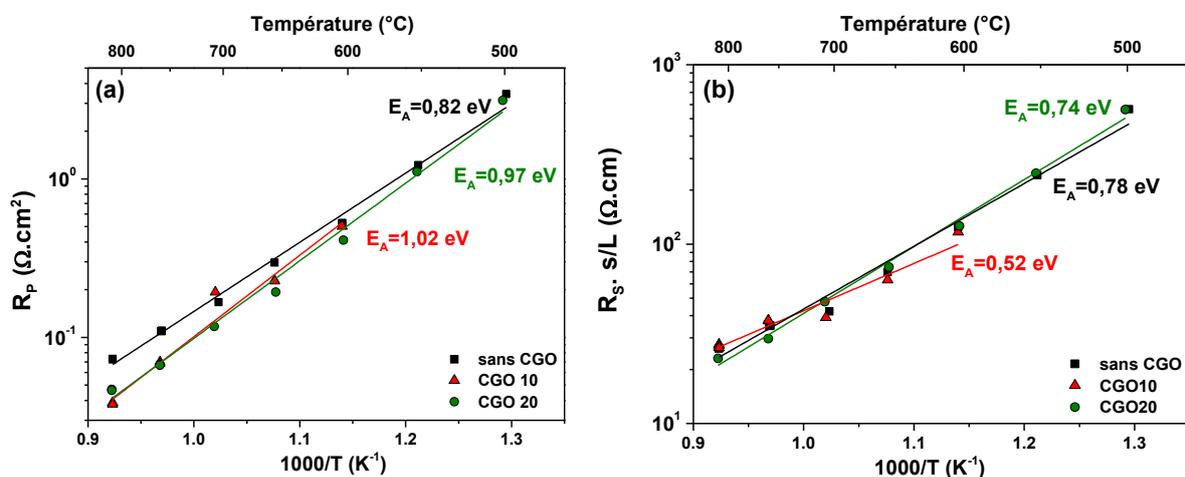


Figure 28. Variation thermique des résistances de polarisation et série normalisée mesurées sur les cellules  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /cérine/ 8YSZ, avec des couches de cérine déposés par ESD, de composition CGO 20 et CGO 10

Les résistances de polarisation  $R_p$  sont similaires pour les deux compositions de la couche d'interface. En présence de CGO 10,  $R_p$  diminue à haute température, jusqu'à un facteur 2 à  $800^\circ\text{C}$ , pour atteindre une valeur faible de  $0,04 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$ . Comme dans le cas des dépôts par sérigraphie (cf. § 4.3.2), l'analyse des diagrammes d'impédance a montré que la contribution apparaissant aux moyennes fréquences semble diminuée en

présence d'une couche d'interface. Les résistances séries normalisées sont du même ordre de grandeur pour les trois demi-cellules.

#### 4.5.2. Caractérisation d'électrodes composites

L'utilisation d'électrodes composites formées d'un matériau conducteur mixte majoritairement électronique et d'un matériau d'électrolyte comme la cérine substituée devrait permettre d'augmenter la surface d'interface entre l'électrode et l'électrolyte et ainsi d'améliorer les performances de la cellule. Pour une application SOFC, il a été montré que ce type de microstructure diminue la résistance de polarisation et améliore la durabilité de l'électrode, par exemple dans le cas d'un composite  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  [40, 41]. C'est dans cette optique que des électrodes composites ont été ici préparées. Les poudres de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et de CGO ont été mélangées au broyeur planétaire dans des proportions massiques de 75% - 25% (notée 75-25) et 50% - 50% (notée 50-50), respectivement. Les encres de sérigraphie ont été préparées et les couches déposées par sérigraphie ont été recuites à 1180°C ou 1250°C, selon le protocole détaillé précédemment (*cf.* § 3.2). Pour certaines cellules, une couche de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été ajoutée sur l'électrode composite et co-frittée simultanément. Elle joue le rôle de couche de collectage. Des mesures électrochimiques préalables ont montré que l'ajout de cette couche de collectage permet de diminuer la valeur de  $R_p$ . La Figure 29 représentant l'évolution thermique des résistances de polarisation mesurées pour ces électrodes composites  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  – CGO, présentant une couche collectrice. Ces mesures sont comparées à celles obtenues pour la demi-cellule architecturée  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / CGO caractérisée au § 4.3.2.

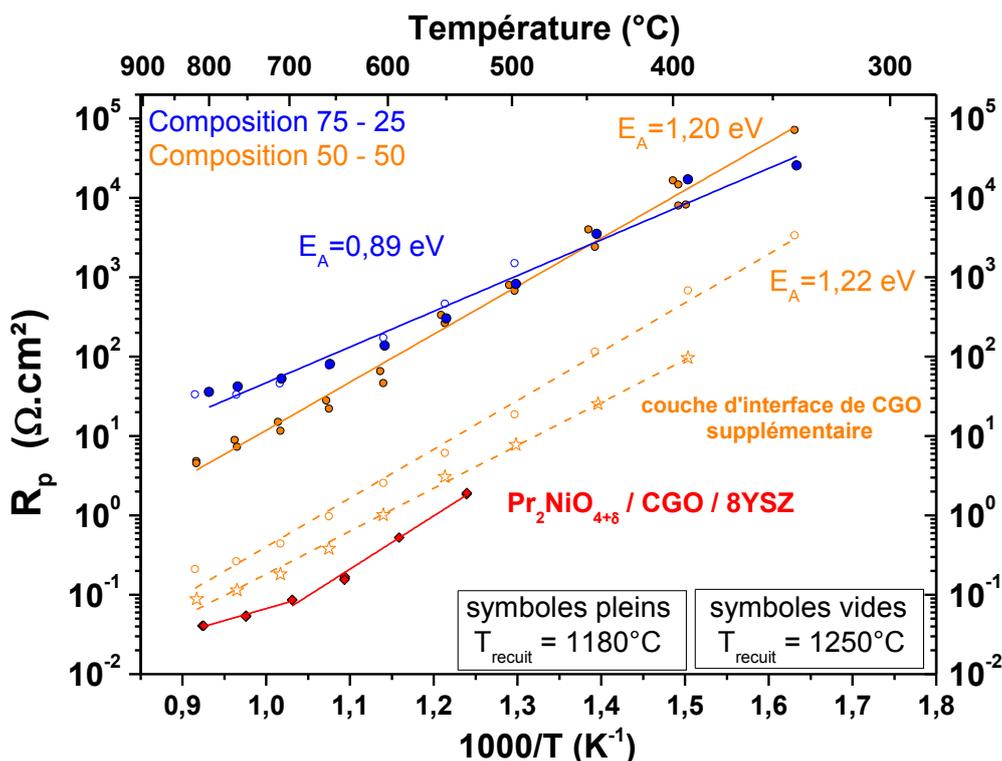


Figure 29. Variation thermique des résistances de polarisation de diverses électrodes composites  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  – CGO frittées sur 8YSZ, comportant une couche de collectage de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Notons tout d'abord que les résistances de polarisation de l'ensemble des électrodes composites étudiées sont supérieures à celle de l'électrode choisie ici comme référence :  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / CGO / 8YSZ. D'après les mesures reportées à la Figure 29, les électrodes de composition équi-massique ont de meilleures propriétés que les électrodes de composition 75-25. Pour cette composition 50-50, la température de recuit de 1250°C conduit à des  $R_p$  inférieures à celles obtenues dans le cas d'un recuit à 1180°C. Néanmoins, comme le montre la Figure 30, la couche collectrice de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  recuite à 1250°C est peu poreuse et des amorces de délamination sont visibles à l'interface entre l'électrode composite et l'électrolyte.

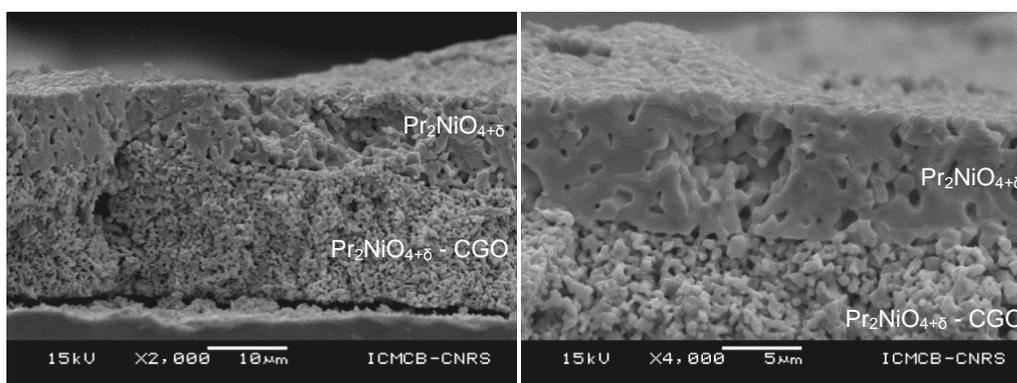


Figure 30. Clichés MEB après fracture d'une cellule recuite à 1250°C, d'architecture 8YSZ / composite  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  – CGO (50 – 50) / couche de collectage  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Pour l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  – CGO (50 – 50), recuite à  $1250^\circ\text{C}$ , une couche d'interface de CGO a été ajoutée afin d'améliorer l'adhérence de l'électrode composite. Cependant, les propriétés électrochimiques de cette cellule architecturée restent inférieures à celles de la cellule de référence. La microstructure de ces électrodes composites reste donc à améliorer, en ajoutant par exemple un agent porogène.

#### 4.6. Etude électrochimique des électrodes de type $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

Les propriétés physico-chimiques des composés  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ont été caractérisées au Chapitre 2. L'étude de leurs propriétés électrochimiques a été réalisée en collaboration avec Benoit Philippeau (Ingénieur CDD). Les électrodes  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0,4 \leq x \leq 1$ ) ont été recuites à une température optimisée égale à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 1 heure sous air, sur l'électrolyte 8YSZ avec une couche d'interface de CGO. L'utilisation d'une couche d'interface a été choisie suite à un travail préliminaire d'optimisation des conditions de préparations de ces électrodes. La Figure 31 présente l'évolution thermique des résistances de polarisation mesurées pour divers taux de substitution en strontium.

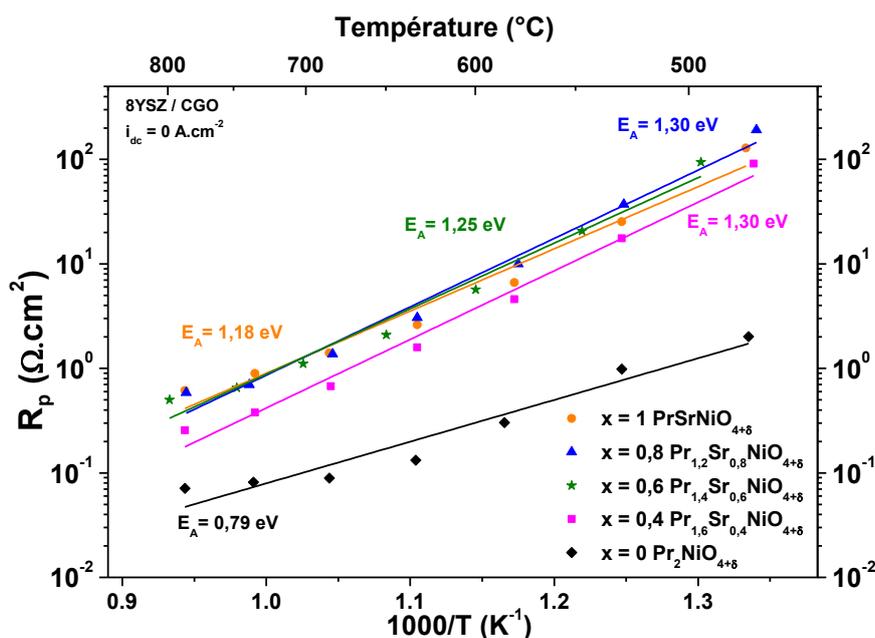


Figure 31. Variation thermique des résistances de polarisation des électrodes  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sur l'électrolyte 8YSZ, avec une couche d'interface de CGO.

La substitution du praséodyme par du strontium s'accompagne d'une augmentation de la résistance de polarisation, dans toute la gamme de température étudiée. Cette augmentation semble être liée à la diminution de la sur-stœchiométrie  $\delta$  quand la teneur en strontium augmente, comme nous l'avons vu au Chapitre 2. Cette valeur de sur-stœchiométrie semble donc jouer un rôle déterminant sur les propriétés électro-catalytiques de ces électrodes.

## 5. Mesures sous polarisation anodique ( $i_{dc} > 0$ )

### 5.1. Détermination de la surtension de l'électrode à oxygène

Les mesures sous polarisation ont pour but de déterminer la surtension de l'électrode de travail en fonction de la densité de courant traversant la cellule, comme ce sera le cas lors du fonctionnement en mode EVHT. Pour chaque température, de 800°C à 600°C, la densité de courant traversant la cellule a été enregistrée en fonction de la tension appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. A chaque point de fonctionnement, un diagramme d'impédance a été enregistré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, afin de déterminer la valeur de  $R_s$ . La soustraction de la chute ohmique ( $R_s \cdot i$ ) au potentiel appliqué permet de déterminer la valeur de la surtension anodique expérimentale  $\eta_{exp}(i)$  (cf. relation (5)). En polarisant la cellule vers les valeurs les plus élevées, on observe une diminution réversible de la valeur de  $R_s$ , ce qui confirme la nécessité de réaliser ces mesures d'impédances en tout point de la courbe de polarisation. Cette diminution de  $R_s$  peut avoir plusieurs causes liées au passage du courant dans la cellule : un échauffement local de l'électrolyte par effet joule, entraînant une augmentation de la conductivité ionique ou une perturbation du potentiel au niveau de l'électrode de référence.

La Figure 32 présente les courbes de polarisation obtenues avec les matériaux d'électrodes étudiés sans couche d'interface sur l'électrolyte 8YSZ, sous air, à 800°C, 700°C et 600°C. A 800°C, tous les matériaux d'électrode étudiés conduisent à des densités de courant supérieures à celles mesurées avec  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , quelle que soit la surtension anodique. Les surtensions obtenues pour  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature [27]. A 600°C, seuls  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  présentent des performances supérieures à  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . A basse température,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  souffre d'une forte activation par le potentiel : la densité de courant augmente pour une surtension supérieure à 0,25 V/Pt/air. Les courbes obtenues ici avec le composé  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  semblent très prometteuses en termes de performances. Cependant, la comparaison des résistances de polarisation  $R_p$  mesurées pour les électrodes en cellules symétriques sans courant continu (cf. Figure 12) n'est pas cohérente avec les bons résultats de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  sous polarisation. Les résultats obtenus pour ce composé sont donc à considérer avec précaution.

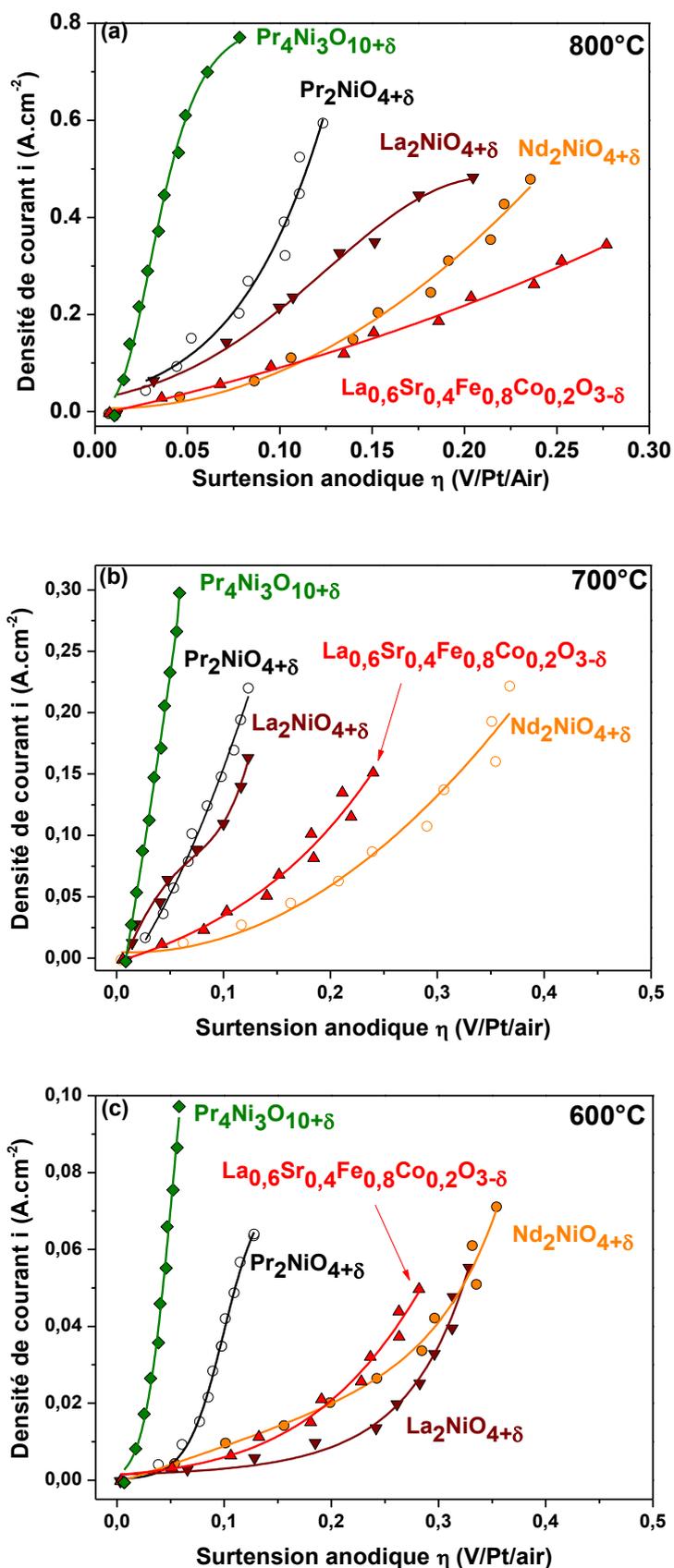
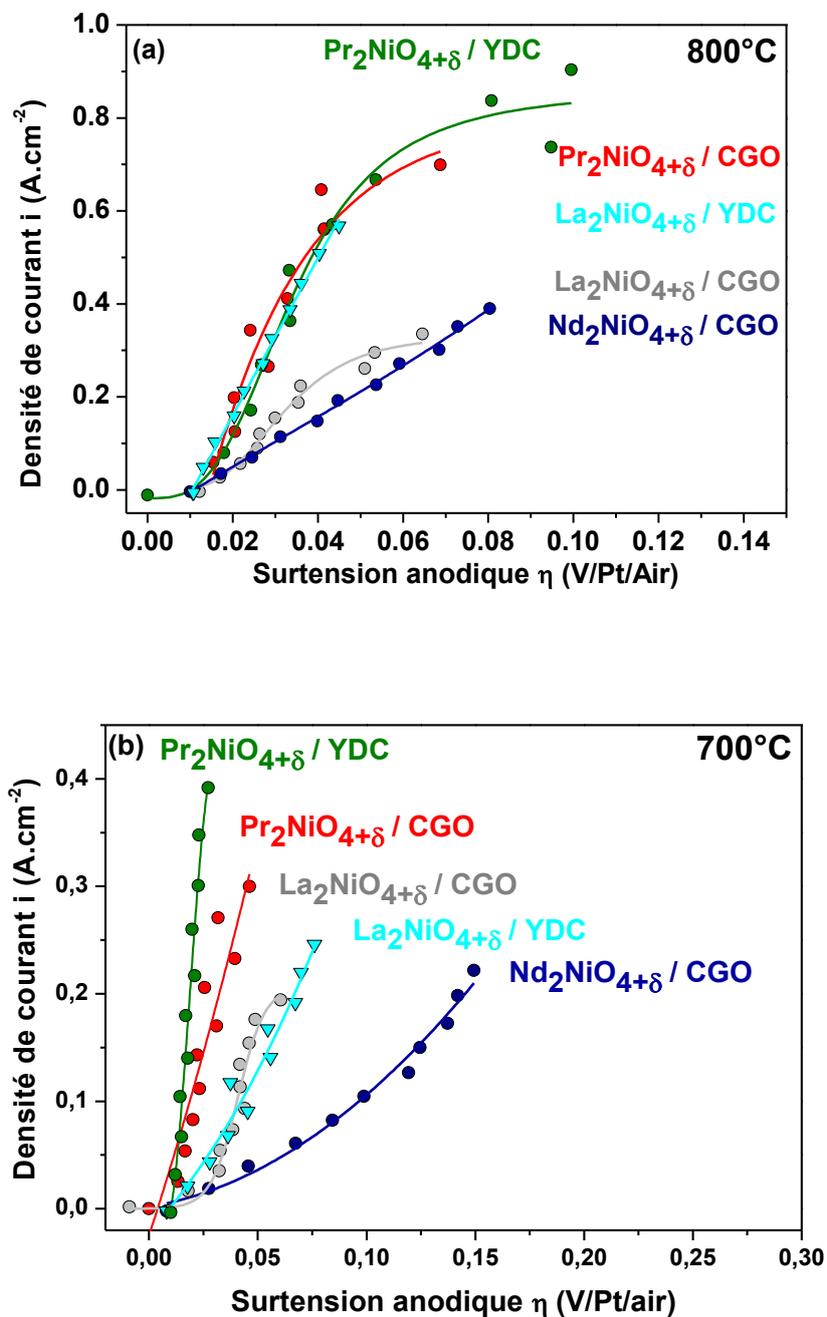


Figure 32. Densités de courant en fonction de la surtension anodique de l'électrode  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  et  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  sur l'électrolyte 8YSZ sous air à (a) 800°C, (b) 700°C, (c) 600°C.

### 5.2. Détermination de la surtension de l'électrode à oxygène sur cellule architecturée

De manière similaire, les électrodes de cellules architecturées ont été caractérisées sous polarisation anodique, sur l'électrolyte 8YSZ, sous air. Les courbes obtenues à 800°C, 700°C et 600°C sont consignées à la Figure 33.



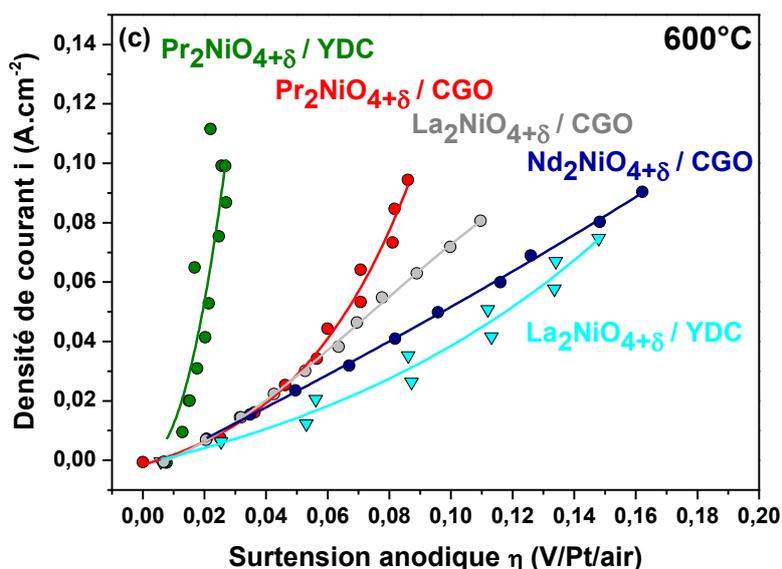


Figure 33. Densités de courant en fonction de la surtension anodique des électrodes  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec une couche d'interface CGO ou YDC, sur l'électrolyte 8YSZ, sous air, à : (a) 800°C, (b) 700°C, (c) 600°C.

Sur toute la gamme de température étudiée, les cellules architecturées ayant une électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  permettent d'obtenir des densités de courant supérieures à celles obtenues avec les autres électrodes étudiées, la différence étant tout à fait notable à 600°C pour la cellule  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / YDC.

De manière générale, la densité de courant évolue linéairement avec la surtension anodique ou bien sa croissance est exponentielle, correspondant à une résistance de l'électrode de travail constante ou diminuant légèrement sous polarisation anodique, respectivement. Cependant, à 800°C et/ou 750°C, les courbes des électrodes  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / CGO et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / YDC, comportent une inflexion de courbure concave, soit une plus faible pente correspondant physiquement à une résistance de polarisation de l'électrode de travail plus importante sous forte polarisation. Par extrapolation mathématique aux fortes densités de courant des courbes affinées sur des données expérimentales à 800°C, on peut en déduire une valeur du courant limite : de l'ordre de  $0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / CGO et  $0,9 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans le cas de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / YDC.

L'évolution des diagrammes d'impédance mesurés sous différentes densités de courant est illustrée à la Figure 34 dans le cas de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / YDC. L'analyse de ces diagrammes a permis de déterminer les valeurs de  $R_p$  en fonction de la polarisation de la cellule (*cf.* Figure 35).

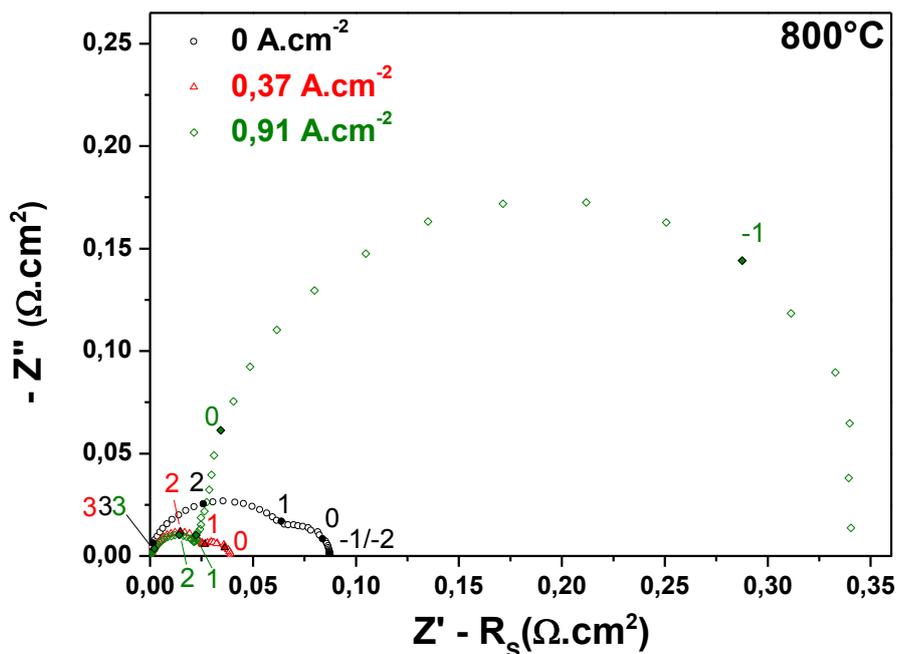


Figure 34. Diagrammes d'impédances obtenus à 800°C avec la cellule  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / YDC pour diverses densités de courant.

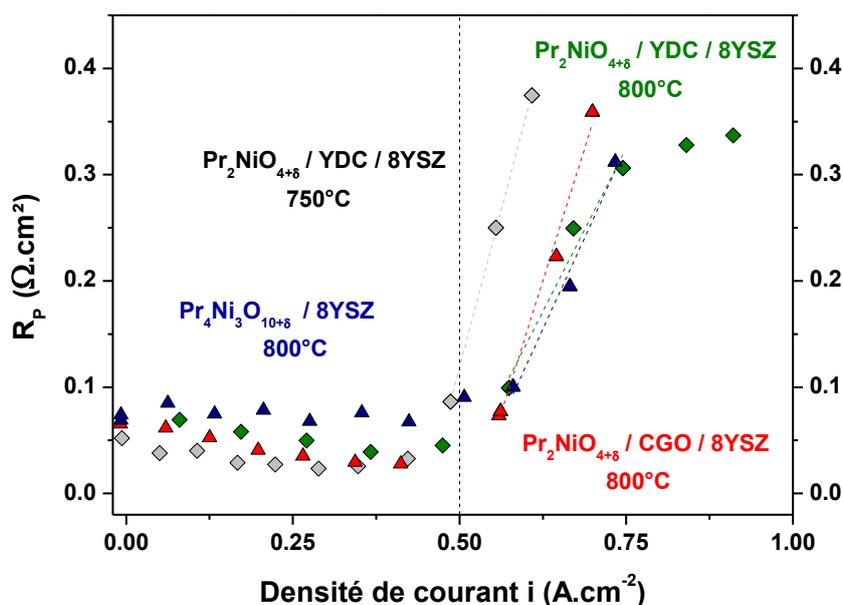


Figure 35. Résistance de polarisation en fonction de la densité de courant à 800°C et 750°C, sous air.

Il apparaît à la Figure 35 qu'une augmentation importante de  $R_p$  se produit à partir d'une densité de courant de l'ordre de  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ . L'analyse des diagrammes d'impédance montre que cette augmentation est majoritairement liée à l'augmentation de la résistance  $R_{BF}$  et s'accompagne d'une diminution d'un ordre de grandeur de la fréquence de relaxation, comme l'illustre la Figure 36 dans le cas de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / YDC à 800°C. Notons que

ce phénomène apparaît pour les électrodes les plus performantes, c'est-à-dire celles présentant les densités de courant les plus élevées à une surtension donnée.

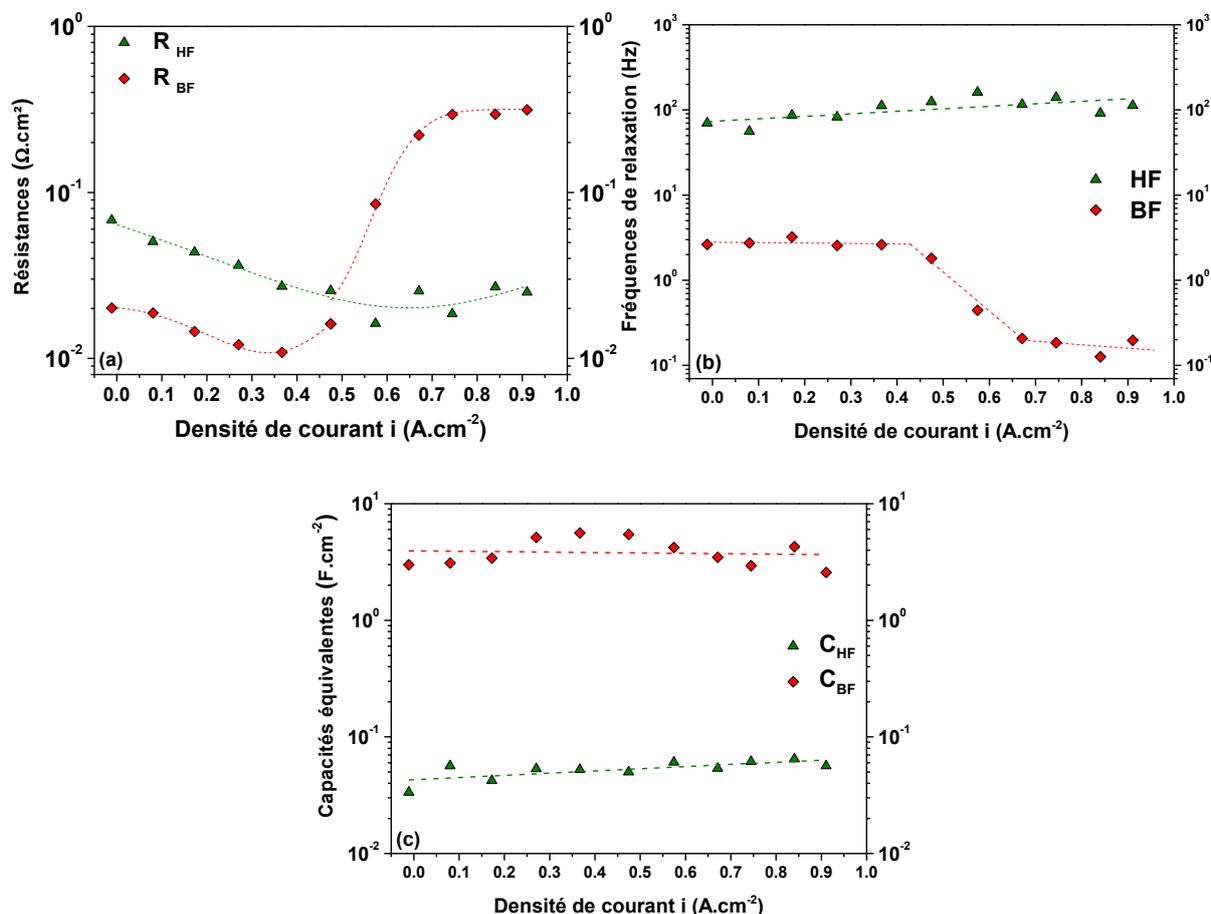


Figure 36. Analyse des diagrammes d'impédances de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / YDC, sous polarisation, à 800°C : (a) résistances, (b) fréquences de relaxation et (c) capacités équivalentes des deux contributions.

Les capacités équivalentes de la contribution aux basses fréquences restent constantes en fonction de la densité de courant, de l'ordre de 3 F.cm<sup>-2</sup> à 6 F.cm<sup>-2</sup>. Ces valeurs élevées semblent attribuable à des phénomènes de transport de matière. Cette observation pourrait être reliée à l'apparition, à partir d'environ 0,5 A.cm<sup>-2</sup>, d'un phénomène limitant de diffusion de l'oxygène  $\text{O}_2$  au voisinage de l'électrode.

Supposons que le rendement faradique soit maximal, il est alors possible de calculer le débit d'oxygène  $D_{\text{O}_2}$  produit par l'électrode de travail à une densité de courant égale à 0,5 A.cm<sup>-2</sup> d'après la relation (11) :

$$D_{\text{O}_2} = I \times \frac{V_m}{n \times F} \quad (11)$$

où  $V_m$  désigne le volume molaire de l'oxygène considéré ici comme un gaz parfait,  $n$  le nombre d'électrons échangés par mole d'oxygène  $O_2$  produit (ici  $n = 4$ ), et  $F$  le nombre de Faraday. En considérant une surface géométrique moyenne de l'électrode égale à  $0,9 \text{ cm}^2$ , on obtient, pour  $i = 0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  un débit d'oxygène de  $1,7 \text{ mL.min}^{-1}$ . Ce débit nécessiterait un balayage d'air au moins 10 fois plus élevé pour évacuer l'oxygène produit. Or, les mesures sont réalisées sous air statique *i.e.* sans balayage d'air, sans diffuseur, ce qui pourrait engendrer l'accumulation de l'oxygène produit, au sein des pores de l'électrode et/ou au dessus de l'électrode. Ainsi, localement, la pression partielle d'oxygène serait supérieure à  $0,21 \text{ atm}$ , ce qui entraîne une surtension dite de concentration.

Afin de mieux comprendre le comportement électrochimique de ces électrodes, un modèle prenant en compte le calcul de la surtension de concentration a été développé dans le cadre de ce travail en collaboration avec Dr. Jérôme Laurencin (CEA LITEN).

## 6. Modélisation des courbes de polarisation $\eta(i)$ d'une électrode à oxygène

Cette modélisation des phénomènes de surtensions se déroulant à l'électrode à oxygène en fonctionnement d'électrolyse a été réalisée sur la base des travaux de Laurencin *et al.* [42, 43]. D'après la décomposition de la loi générale de Butler-Volmer [44], la surtension de l'électrode de travail  $\eta_{exp}(i)$  déterminée expérimentalement à partir de la relation (5) correspond à la somme de deux termes : la surtension dite de concentration  $\eta_{concentration}$  causée par des phénomènes d'accumulation d'espèces entre le site réactionnel et la phase gazeuse, et la surtension dite d'activation  $\eta_{activation}$  liée au transfert de charge [45, 46]. La surtension totale expérimentale peut alors s'exprimer à l'aide de la relation (12) :

$$\eta_{exp}(i) = \eta_{activation}(i) + \eta_{concentration}(i) \quad (12)$$

L'objet de cette étude est de modéliser ces différents termes de surtension afin de mieux analyser le fonctionnement de l'électrode sous courant.

### 6.1. Mise en équation générale des phénomènes de surtensions

#### 6.1.1. Expression de la surtension de concentration

Les courbes de polarisation ont été mesurées sous air statique. Or, sous forte polarisation, la cellule génère un dégagement important d'oxygène et une surtension de concentration  $\eta_{concentration}$  peut apparaître. Cette surtension traduit l'incapacité de l'électrode à maintenir la composition initiale du gaz, c'est-à-dire une pression partielle d'oxygène  $P(O_2)$  égale à  $0,21 \text{ atm}$ , au voisinage des sites réactionnels. La surtension de

concentration apparaît lorsque la réaction d'oxydation des ions  $O^{2-}$  est entravée par des phénomènes de transport de masse. Cette surtension augmente avec la densité de courant, en raison du flux d'oxygène produit. Cette surtension peut donc être minimisée par l'optimisation de la microstructure poreuse des électrodes et par un balayage d'air approprié au sein du compartiment anodique (purge de la surface de l'électrode).

La valeur de la surtension de concentration  $\eta_{concentration}$  est donnée par la relation de Nernst (13) :

$$\eta_{concentration} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P(O_2)^{i \neq 0}}{P(O_2)^{i=0}} \quad (13)$$

où  $P(O_2)^{i \neq 0}$  désigne la pression partielle d'oxygène au niveau des sites réactionnels sous polarisation,  $P(O_2)^{i=0}$  la pression partielle d'oxygène au niveau des sites réactionnels sans polarisation, égale à 0,21 atm,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température en Kelvin,  $F$  la constante de Faraday ( $96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $n$  le nombre d'électrons échangés par mole d'oxygène  $O_2$  produit soit  $n = 4$ .

La diffusion dans un milieu poreux peut être généralement décrite par deux mécanismes : la diffusion moléculaire qui est majoritaire pour des pores larges, alors que la diffusion de Knudsen devient significative lorsque le libre parcours moyen des espèces moléculaires est supérieur à la taille des pores [47]. Le transfert de masse gazeuse au sein de l'électrode poreuse depuis le site réactionnel vers l'extérieur est décrit par le modèle appelé DGM (pour *Dusty Gas Model*), combinant une diffusion de type Knudsen et de type moléculaire. Dans le cadre de ce formalisme, on suppose que les sites réactionnels sont situés à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. Bien que ce modèle ait été développé initialement pour un matériau d'électrode uniquement conducteur électronique tel que  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ , nous avons cherché à l'utiliser dans le cadre d'études d'électrodes conductrices mixtes électronique et ionique. Selon le modèle de Laurencin *et al.* [42], on peut exprimer la  $P(O_2)^{i \neq 0}$  locale au niveau des sites réactionnels en fonction de la densité de courant  $i$  selon la relation (14):

$$P(O_2)^{i \neq 0} = 1 + (P(O_2)^{i=0} - 1) \cdot \exp\left(-\frac{RT e i}{4FP_T D_{O_2}^{eff}}\right) \quad (14)$$

$e$  désigne l'épaisseur de l'électrode à oxygène (ici de l'ordre de  $30 \mu\text{m}$ ),  $P_T$  la pression totale des gaz, supposée égale à la pression atmosphérique ( $P_T = 1 \text{ atm}$ ) et  $D_{O_2}^{eff}$  le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène, tenant compte des diffusions de Knudsen et moléculaire ainsi que des paramètres microstructuraux de l'électrode. L'expression de  $D_{O_2}^{eff}$  est donnée par la relation (15) [47] :

$$\frac{1}{D_{O_2}^{eff}} = \frac{1}{D_{O_2,N_2}^{eff}} + \frac{1}{D_{O_2,k}^{eff}} \quad (15)$$

$D_{O_2,N_2}^{eff}$  désigne le coefficient de diffusion effectif moléculaire de l'oxygène dans l'azote et  $D_{O_2,k}^{eff}$  le coefficient de diffusion effectif de Knudsen de l'oxygène.

Ces coefficients dépendent de paramètres microstructuraux de l'électrode poreuse tels que la porosité  $\varepsilon$  et la tortuosité  $\tau$ . Dans les milieux poreux, les relations (16.a) et (16.b) sont généralement utilisées pour relier entre eux les coefficients de diffusion et de diffusion effectifs [48, 49] :

$$D_{O_2,N_2}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{O_2,N_2} \quad (16.a)$$

$$D_{O_2,k}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{O_2,k} \quad (16.b)$$

La porosité de chaque électrode a été estimée par l'analyse de clichés MEB en coupe, à l'aide du logiciel ImageJ. Les échantillons ont été enrobés et polis « miroir » grâce à des papiers abrasifs, puis avec des suspensions diamantées, jusqu'à obtenir une rugosité de l'ordre de 0,25  $\mu\text{m}$ . Afin d'obtenir un bon contraste chimique, les images ont été réalisées grâce à l'analyse des électrons rétrodiffusés, à l'aide d'un MEB FEG à haute-résolution (JEOL JSM-6700 F), sur une coupe d'électrode polie. La Figure 37 présente un exemple de cliché MEB obtenu et l'analyse des niveaux de gris réalisée afin de séparer les grains de l'électrode, de la résine et des porosités.

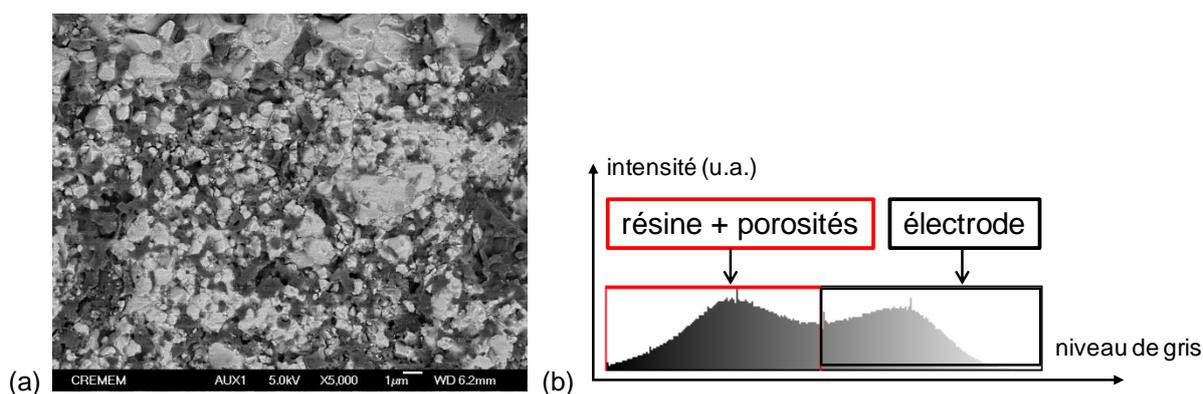


Figure 37. (a) Exemple d'image obtenue au MEB Haute résolution sur coupe polie de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . (b) Analyse par ImageJ des niveaux de gris associés et position du seuil entre les zones claires (grains de l'électrode) et sombres (résine et porosités).

Les valeurs de porosité obtenues sont reportées au Tableau 7. Une valeur de tortuosité de 2,8 a été considérée comme une valeur typique pour des électrodes de cellules SOFC ou SOEC [50].

Le coefficient de diffusion moléculaire  $D_{O_2,N_2}$  dans un système gazeux binaire à faible pression a été estimé à l'aide de plusieurs relations faisant intervenir des constantes empiriques obtenues d'après des données expérimentales. Il dépend de la température, de la pression et de la masse molaire des gaz.

La relation de Fuller (17) a été retenue dans cette étude, pour sa fiabilité [51, 52] :

$$D_{O_2,N_2} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{0,00143 T^{1,75}}{P_T M_{O_2,N_2}^{1/2} (V_{O_2}^{1/3} + V_{N_2}^{1/3})^2} \text{ avec } M_{O_2,N_2} = \frac{2}{\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}}} \quad (17)$$

$M_{O_2}$  et  $M_{N_2}$  désignent les masses molaires moléculaires de l'oxygène  $O_2$  et de l'azote  $N_2$  respectivement (en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $V_{O_2}$  et  $V_{N_2}$  les volumes de diffusion de l'oxygène  $O_2$  et de l'azote  $N_2$  (en  $\text{cm}^3$ ),  $T$  la température (en K) et  $P_T$  la pression totale (en bar). D'après les travaux de Fuller *et al.* [53], les volumes de diffusion d' $O_2$  et de  $N_2$  sont égaux à 16,3 et 18,5  $\text{cm}^3$  respectivement. Ils ont été obtenus par régression linéaire sur de nombreuses données expérimentales et l'erreur absolue moyenne est d'environ 4%, d'après les auteurs [51].

D'après la théorie cinétique des gaz, le coefficient de Knudsen de l'oxygène est défini par la relation (18):

$$D_{O_2,k} = r \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{O_2}}} \quad (18)$$

avec  $r$  le rayon moyen des pores (en m). Le rayon moyen des pores a été estimé par une étude statistique sur des clichés MEB de coupes d'électrodes poreuses. Le Tableau 7 indique pour chaque matériau d'électrode étudié les valeurs estimées par analyse d'image du pourcentage de porosité et de la taille moyenne des pores. On supposera que les valeurs de ces paramètres microstructuraux ne changent pas en présence ou non d'une couche d'interface.

Tableau 7. Température de recuit et paramètres microstructuraux (porosité et tailles moyennes) des électrodes étudiées.

Électrode	$T_{\text{recuit}}$	Porosité (%)	Taille moyenne des pores ( $\mu\text{m}$ )
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1100°C	55	1,2
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1180°C	49	0,8
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1150°C	52	0,9

### 6.1.2. Expression de la surtension d'activation

La surtension d'activation correspond à la valeur du champ électrique nécessaire pour surmonter la barrière énergétique de l'étape limitant la réaction électrochimique et amener ainsi la vitesse de la réaction à la valeur que reflète l'intensité du courant. Si l'étape limitant la réaction électrochimique est l'étape de transfert de charge, le transfert de masse est sans effet et les concentrations en espèces électroactives à la surface de l'électrode sont en équilibre avec la phase gazeuse.

L'expression de la surtension d'activation peut donc être déduite de la relation de Butler-Volmer (19):

$$i = i_0 \left\{ \exp \left( \frac{\alpha n F \eta_{activation}}{RT} \right) - \exp \left( - \frac{(1-\alpha) n F \eta_{activation}}{RT} \right) \right\} \quad (19)$$

où  $i_0$  désigne la densité de courant d'échange,  $\alpha$  le coefficient de transfert,  $n$  le nombre d'électrons échangés par mole d'oxygène  $O_2$  (ici  $n = 4$ ). Si on suppose que  $\alpha = 0,5$ , grâce à la relation trigonométrique (20) il est possible d'exprimer la surtension d'activation en fonction de la densité de courant selon la relation (21):

$$\frac{e^x - e^{-x}}{2} = \sinh(x) \quad (20)$$

$$i = 2 i_0 \sinh \left( \frac{0,5 n F \eta_{activation}}{RT} \right) \quad \text{donc} \quad \eta_{activation} = \frac{RT}{0,5 n F} \sinh^{-1} \left( \frac{i}{2 i_0} \right) \quad (21)$$

Le paramètre fondamental pour le calcul de la surtension  $\eta_{activation}$  est la densité de courant d'échange  $i_0$  ( $A \cdot cm^{-2}$ ). Sa valeur est proportionnelle à  $k^o$ , la constante de vitesse d'échange d'oxygène. Le développement limité de  $\exp(x)$  étant égal à  $1+x$  quand  $x$  tend vers 0, aux faibles valeurs de  $\eta_{activation}$  la relation (19) peut être linéarisée sous la forme (22):

$$i = i_0 \frac{n F \eta_{activation}}{RT} \quad (22)$$

L'intensité du courant varie donc linéairement en fonction de la surtension d'activation dans un étroit domaine de potentiel autour du potentiel d'équilibre ( $i_{dc} = 0$ ). Le rapport  $\frac{\eta_{activation}}{i}$  définit la valeur de la résistance de polarisation  $R_p$  ( $\Omega \cdot cm^2$ ) mesurée à l'équilibre. Cette valeur a été déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique à  $i_{dc} = 0$ . On en déduit l'expression de  $i_0$  en fonction de la valeur de la résistance de polarisation  $R_p$  de l'électrode [54] (23):

$$i_0 = \frac{RT}{nF} \frac{1}{R_p(\Omega \cdot cm^2)} \quad (23)$$

Cette approximation n'est valable que pour des faibles surtensions. On peut considérer alors que la demi-réaction est contrôlée par le transfert électronique, les concentrations en espèces électroactives à la surface de l'électrode sont donc en équilibre avec la phase gazeuse. Cette approximation suppose ainsi l'absence de surtension de concentration aux faibles densités de courant.

## 6.2. Résultats et analyses

Dans un premier temps, les valeurs de surtension de concentration  $\eta_{concentration}$  ont été calculées en fonction de la densité de courant d'après la relation (13) et les paramètres microstructuraux de l'électrode déterminés par analyse MEB (cf. § 6.1.1). Le modèle développé ici s'appuie sur les valeurs des surtensions de l'électrode de travail  $\eta_{exp}(i)$ , déterminées expérimentalement pour chaque électrode (cf. § 5.1. et § 5.2.), afin d'en déduire par soustraction les valeurs de la surtension d'activation selon la relation ci-dessous (24) :

$$\eta_{activation}^{modèle}(i) = \eta_{exp}(i) - \eta_{concentration}(i) \quad (24)$$

Dans un deuxième temps, les valeurs de surtension d'activation issue du modèle  $\eta_{activation}^{modèle}(i)$  sont comparées aux valeurs  $\eta_{activation}$  obtenues en appliquant la relation de Butler-Volmer (relation (21)) et en considérant la valeur de  $i_0$  donnée par la relation (23). Cette comparaison permet d'affiner à chaque température la valeur de  $i_0$  alors notée  $i_0^{modèle}$ , par la méthode des moindres carrés, de telle sorte que :

$$\eta_{activation}(i) \rightarrow \eta_{activation}^{modèle}(i) \quad \text{pour} \quad i_0 = i_0^{modèle} \quad (25)$$

### 6.2.1. Modélisation électrochimique de l'électrode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sur l'électrolyte 8YSZ

Le cas de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  recuite sur l'électrolyte 8YSZ nous a paru favorable pour l'application de ce modèle. En effet, pour chaque température comprise entre 600°C et 800°C, sous air et  $\text{O}_2$ , nous avons montré au § 4.4.2 que la réaction électrochimique de cette électrode est majoritairement limitée par une étape de transfert de charge. Or, la validité de la relation (23) permettant de déterminer  $i_0$ , suppose que la réaction électrochimique soit limitée par le transfert de charge. Dans cette relation, on fait aussi l'hypothèse que la surtension de concentration est nulle. Le cas de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est favorable puisque les courbes de polarisation de cette électrode ne comportent pas de point d'inflexion nette, ni d'augmentation de  $R_{BF}$  avec la densité de courant, entre 600°C et 800°C. Rappelons que cette contribution, observée pour certaines électrodes, serait liée à un phénomène de transport de masse, comme détaillé à la Figure 35. Une bonne adéquation entre  $i_0$  et  $i_0^{modèle}$  est donc attendue pour l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

La Figure 38 représente les valeurs des surtensions de concentration  $\eta_{concentration}$  et d'activation  $\eta_{activation}^{modèle}$  en fonction de la densité de courant pour l'électrode  $Pr_2NiO_{4+\delta}$ .

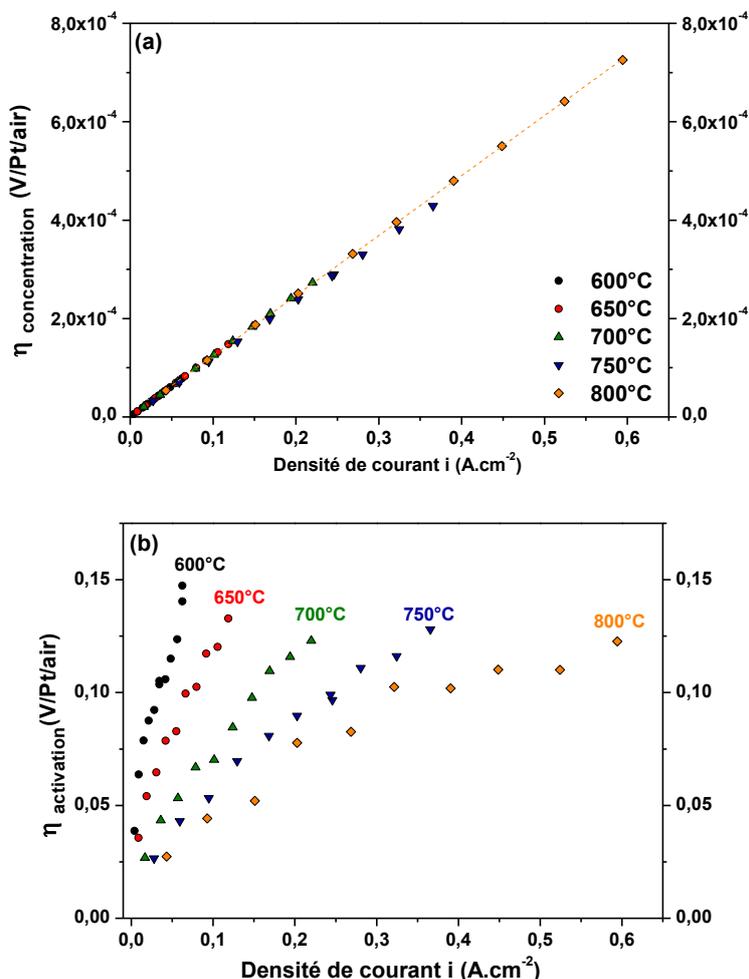


Figure 38. Evolution de la surtension (a) de concentration  $\eta_{concentration}$  et (b) d'activation  $\eta_{activation}$ , en fonction de la densité de courant, entre 600°C et 800°C, pour la demi-cellule  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  / 8YSZ.

Les valeurs de  $\eta_{concentration}$  dépendent linéairement de la densité de courant mais sont indépendantes de la température par opposition aux surtensions d'activation, qui sont fonction non seulement de la densité de courant mais aussi fortement influencées par la température. Pour les surtensions de concentration, la pente obtenue par régression linéaire a la dimension d'une résistance, de l'ordre de  $10^{-3} \Omega.cm^2$ . La surtension totale de l'électrode est donc largement due à l'activation du transfert de charge entre 600°C et 800°C, dans la gamme de polarisation étudiée, conformément aux résultats issus de la littérature concernant des modélisations de cellules [42] et de stacks [55] en fonctionnement EVHT.

La Figure 39 (a) présente l'affinement des valeurs des surtensions  $\eta_{activation}$  sur les valeurs  $\eta_{activation}^{modèle}$ , en modifiant le paramètre  $i_0^{modèle}$  par la méthode des moindres carrés : la somme des carrés des écarts entre  $\eta_{activation}$  et  $\eta_{activation}^{modèle}$  à chaque valeur de la densité de

courant est minimisée. La Figure 39. (b) présente la comparaison des densité de courant d'échange  $i_0$  et  $i_0^{modèle}$ .

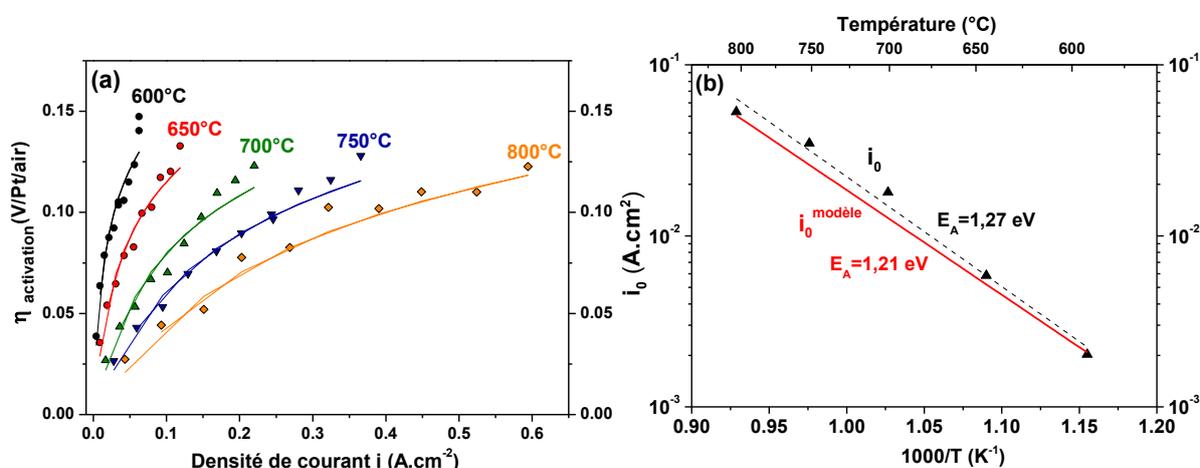


Figure 39. (a) Surtensions d'activation issues du modèle (symbole plein) et valeurs affinées (trait plein) issues de la relation de Butler-Volmer, en fonction de la densité de courant, (b) Densités de courant d'échange  $i_0$  issues de la relation (23) et valeurs affinées par le modèle  $i_0^{modèle}$ , entre 600°C et 800°C, pour l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Les valeurs des surtensions d'activations issues du modèle et les valeurs affinées sont en très bon accord. Les courants d'échange augmentent avec la température, suivant un comportement de type Arrhenius. Les énergies d'activation obtenues sont égales à 1,21 eV et 1,27 eV soit environ 120 KJ.mol<sup>-1</sup>, en accord avec des données de la littérature ( $E_A = 120\text{-}160$  KJ.mol<sup>-1</sup>) [56]. Conformément à nos attentes, les valeurs de densités de courant d'échange sont très proches pour chaque température étudiée. L'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  fait figure de « cas d'école » nous permettant de valider la pertinence des hypothèses réalisées.

### 6.2.2. Comparaison des différentes cellules étudiées

Dans le cas des cellules architecturées telles que  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec une couche d'interface constituée de CGO ou d'YDC, la correspondance entre les valeurs des densités de courant d'échange est moins importante, en particulier à haute température. La Figure 40 présente ces valeurs  $i_0$  et  $i_0^{modèle}$  en fonction de la température étudiée.

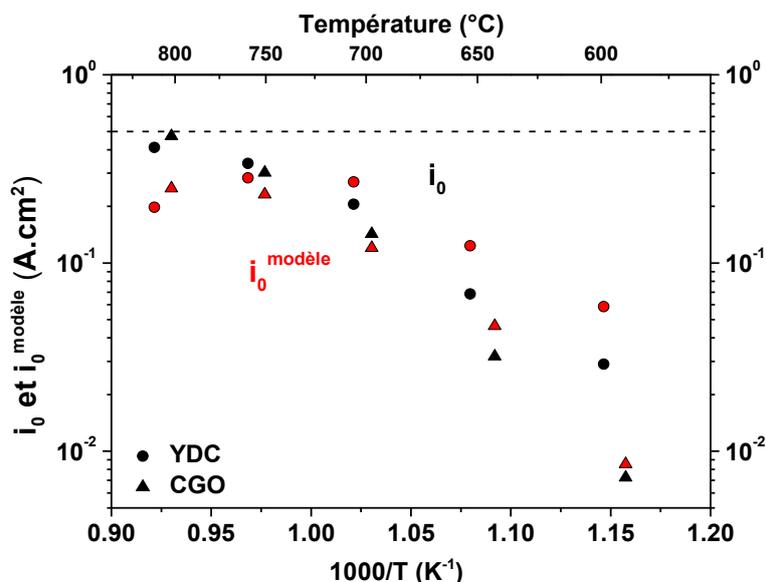


Figure 40. Evolution des densités de courant issue de la relation (23) et valeurs affinées par le modèle, entre 600°C et 800°C, pour les électrodes  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  / YDC (symboles circulaires) et  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  / CGO (symboles triangulaires).

Notons qu'à 800°C, la diminution de  $i_0^{modèle}$  obtenue pour  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  / YDC n'a pas de sens physique. Ce résultat illustre les limitations de ce formalisme. Pour ces cellules architecturées, les résistances  $R_p$  obtenues expérimentalement sont plus faibles que celles obtenues pour  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  donc les densités de courant d'échange déduites de la relation (23) sont plus élevées. En particulier, à 800°C, les valeurs de  $i_0$  sont proches de la valeur d'un courant critique déterminé au § 5.2 de l'ordre de  $0,5 A \cdot cm^{-2}$ , représenté à la Figure 40 par un trait pointillé. Au-delà de  $0,5 A \cdot cm^{-2}$ , la réaction de l'électrode semble limitée par un phénomène de transport de masse. Ainsi, afin de décrire plus précisément le comportement électrochimique de telles cellules architecturées, il est nécessaire de considérer au moins une autre étape que le transfert de charge dans le mécanisme de l'électrode et en conséquence dans l'écriture de la relation de Butler-Volmer. Par ailleurs, les calculs ne tiennent pas compte de l'éventuelle délocalisation de la réaction d'électrode à l'interface électrode / gaz. Ainsi, un nouveau modèle est actuellement développé par Dr. Jérôme Laurencin et Dr. Elisa Lay (CEA / LITEN), afin de quantifier le caractère volumique de la réaction d'électrode et de quantifier plus précisément les mécanismes réactionnels mis en jeu.

## 7. Conclusions

La caractérisation électrochimique des matériaux d'électrodes à oxygène a été réalisée dans un premier temps sans courant continu ( $i_{dc} = 0$ ) afin d'optimiser les paramètres de mise en forme des couches d'électrodes et d'une couche additionnelle interfaciale. Cette étude a montré tout l'intérêt des cellules architecturées *i.e.* constituées d'une couche d'interface à base de cérine et de l'électrode à oxygène. Celle-ci a permis de diviser par 3 la résistance de polarisation des composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  ou  $\text{Pr}$ ). Notons que les plus faibles résistances de polarisation ont été obtenues pour la demi-cellule  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta} / \text{CGO}$ , jusqu'à une valeur égale à  $0,05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , à  $800^\circ\text{C}$ . La résistance de la contribution aux moyennes fréquences de relaxation diminue en présence d'une couche d'interface. La suite de l'étude a porté sur la compréhension du mécanisme d'oxydation des ions  $\text{O}^{2-}$  pour les composés affichant les meilleures performances électrochimiques :  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Des mesures électrochimiques ont été réalisées sous diverses pressions partielles d'oxygène sur des cellules comportant ou non une couche d'interface YDC. L'étude du mécanisme de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a montré qu'une couche d'interface modifie la nature de l'étape limitant la réaction à  $800^\circ\text{C}$ , passant d'une étape de transfert de charge à une étape de diffusion de l'oxygène.

Dans un second temps, la détermination de la surtension de l'électrode à oxygène sous polarisation anodique ( $i_{dc} > 0$ ) a été réalisée sur un banc de mesure à trois électrodes. Cette étude a conduit à comparer des matériaux dans des conditions de fonctionnement aussi proches que possible de celles rencontrées par l'anode au sein d'un électrolyseur. Parmi les matériaux étudiés, les cellules architecturées à base de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  présentent les densités de courant les plus élevées pour une surtension donnée. Cependant un régime limitant, probablement lié à un phénomène de transport de masse, est observé pour une densité de courant supérieure à  $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . La modélisation des courbes de polarisation expérimentales a montré la prédominance de la surtension d'activation par rapport à la surtension de concentration liée à la diffusion de l'oxygène dans les pores de l'électrode. Un modèle complémentaire est actuellement en cours de développement, afin d'introduire les propriétés de conduction mixte des matériaux d'électrodes et ainsi la délocalisation de la réaction d'électrode.

Parmi les matériaux d'électrodes étudiés, le nickelate de praséodyme  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  possède les meilleures propriétés électrochimiques [57]. Ce composé a donc été étudié comme matériau d'anode dans des mono-cellules complètes d'électrolyseur au CEA-Grenoble. Les caractérisations des performances et de la durabilité de ces cellules font l'objet du Chapitre 4.

## 8. Références

- [1] Sayers, R.; Skinner, S. J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 414–419.
- [2] Momma, A.; Kato, T.; Kaga, Y.; Nagata, S. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **1997**, *105*, 369–373.
- [3] Fleig, J. *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 181–193.
- [4] Schouler, E.; Mesbahi, N.; Vitter, G. *Solid State Ionics* **1983**, *9-10*, 989–996.
- [5] Kharton, V.; Marques, F.; Atkinson, A. *Solid State Ionics* **2004**, *174*, 135–149.
- [6] Fergus, J. W. *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 30–40.
- [7] Dessemond, L. Ph.D. thesis, Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, 1992.
- [8] Badwal, S.; Ciacchi, F. *Ionics* **2000**, *6*, 1–21.
- [9] Ferchaud, C.; Grenier, J.-C.; Zhang-Steenwinkel, Y.; van Tuel, M. M.; van Berkel, F. P.; Bassat, J.-M. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 1872–1879.
- [10] Adler, S. B.; Henderson, B. T.; Wilson, M. A.; Taylor, D. M.; Richards, R. E. *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 35–42.
- [11] Hsieh, G.; Ford, S. J.; Mason, T. O.; Pederson, L. R. *Solid State Ionics* **1997**, *100*, 297–311.
- [12] Cimenti, M.; Co, A. C.; Birss, V.I.; Hill, J. M. *Fuel Cells* **2007**, *7(5)*, 364–376.
- [13] Adler, S. B. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, E166–E172.
- [14] Offer, G.; Shearing, P.; Golbert, J.; Brett, D.; Atkinson, A.; Brandon, N. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7614–7621.
- [15] Tu, H.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Yamamoto, O. *Solid State Ionics* **1999**, *117*, 277–281.
- [16] Sullivan, J. D.; Buttrey, D. J.; Cox, D. E.; Hriljac, J. *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, *94*, 337 – 351.
- [17] Boehm, E.; Bassat, J.-M.; Dordor, P.; Mauvy, F.; Grenier, J.-C.; Stevens, P. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2717–2725.
- [18] Escudero, M.; Aguadero, A.; Alonso, J.; Daza, L. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *611*, 107–116.
- [19] Zhao, H.; Mauvy, F.; Lalanne, C.; Bassat, J.-M.; Fourcade, S.; Grenier, J.-C. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 2000–2005.
- [20] Laguna-Bercero, M. A.; Skinner, S. J.; Kilner, J. A. Novel Electrode Materials for Solid Oxide Fuel Cells and Electrolysers. *8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, A0615, 2008*; pp 1–7.
- [21] Rieu, M.; Sayers, R.; Laguna-Bercero, M. A.; Skinner, S. J.; Lenormand, P.; Ansart, F. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, B477–B480.
- [22] Ferkhi, M.; Ringuedé, A.; Khaled, A.; Zerroual, L.; Cassir, M. *Electrochimica Acta* **2012**, *75*, 80–87.
- [23] Mai, A.; Haanappel, V. A.; Tietz, F.; Stöver, D. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2103–2107.
- [24] Berkel, F. P. V.; Zhang-Steenwinkel, Y.; Schoemakers, G.; Tuel, M. V.; Rietveld, B. G. *ECS Transactions* **2009**, *25*, 2717–2726.
- [25] Boehm, E. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, 2002.
- [26] Jordan, N.; Assenmacher, W.; Uhlenbruck, S.; Haanappel, V.; Buchkremer, H.; Stöver, D.; Mader, W. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 919–923.
- [27] Esquirol, A.; Brandon, N.; Kilner, J.; Mogensen, M. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1847–A1855.
- [28] Takeda, Y.; Kanno, R.; Noda, M.; Tomida, Y.; Yamamoto, O. *Journal of The Electrochemical Society* **1987**, *134*, 2656–2661.

- [29] Mizusaki, J.; Amano, K.; Yamauchi, S.; Fueki, K. *Solid State Ionics* **1987**, *22*, 313–322.
- [30] Chen, X.; Khor, K.; Chan, S. *Journal of Power Sources* **2003**, *123*, 17–25.
- [31] Grunbaum, N.; Dessemond, L.; Fouletier, J.; Prado, F.; Mogni, L.; Caneiro, A. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 1448–1452.
- [32] Mauvy, F.; Bassat, J.-M.; Boehm, E.; Manaud, J.-P.; Dordor, P.; Grenier, J.-C. *Solid State Ionics* **2003**, *158*, 17–28.
- [33] Mazo, G.; Lyskov, N.; Leonova, L. *Solid State Ionics* **2011**, *182*, 64–70.
- [34] Amin, R.; Karan, K. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, B285–B291.
- [35] Jorgensen, M. J.; Mogensen, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, A433–A442.
- [36] Rossignol, C.; Roman, B.; Benetti, G. D.; Djurado, E. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 716–723.
- [37] Perednis, D.; Gauckler, L. *Solid State Ionics* **2004**, *166*, 229–239.
- [38] Neagu, R.; Perednis, D.; Princivalle, A.; Djurado, E. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1981–1984.
- [39] Marinha, D.; Rossignol, C.; Djurado, E. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182*, 1742–1748.
- [40] Laberty, C.; Zhao, F.; Swider-Lyons, K. E.; Virkar, A. V. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2007**, *10*, B170–B174.
- [41] Pérez-Coll, D.; Aguadero, A.; Escudero, M.; Daza, L. *Journal of Power Sources* **2009**, *192*, 2–13.
- [42] Laurencin, J.; Kane, D.; Delette, G.; Deseure, J.; Lefebvre-Joud, F. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 2080–2093.
- [43] Kane, D. M.Sc. thesis, Diplôme de Recherche Technologique, Institut Polytechnique de Grenoble, 2010.
- [44] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochimie Principes, méthodes et applications*; 1983.
- [45] Ivers-Tiffée, E.; Virkar, A. V. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, Design and Applications*; Elsevier, 2003; pp 229–260.
- [46] Vayenas, C. G.; Bebelis, S. I.; Yentekakis, I.; Neophytides, S. *The C.R.C Handbook of Solid State Electrochemistry*; CRC, 1997; pp 445–480.
- [47] Suwanwarangkul, R.; Croiset, E.; Fowler, M.; Douglas, P.; Entchev, E.; Douglas, M. *Journal of Power Sources* **2003**, *122*, 9–18.
- [48] Shi, Y.; Cai, N.; Li, C. *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 639–648.
- [49] Andreassi, L.; Rubeo, G.; Ubertini, S.; Lunghi, P.; Bove, R. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4559–4574.
- [50] Laurencin, J.; Quey, R.; Delette, G.; Suhonen, H.; Cloetens, P.; Bleuet, P. *Journal of Power Sources* **2012**, *198*, 182–189.
- [51] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed.; 2001; pp 11.1–11.51.
- [52] Todd, B.; Young, J. *Journal of Power Sources* **2002**, *110*, 186–200.
- [53] Fuller, E. N.; Ensley, K.; Giddings, J. C. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *78*, 3679–3685.
- [54] Déportes, C.; Duclot, M.; Fabry, P.; Fouletier, J.; Hammou, A.; Kleitz, M.; Siebert, E.; Souquet, J. *Electrochimie des Solides*; Collection Grenoble Sciences, 1994.
- [55] Udagawa, J.; Aguiar, P.; Brandon, N. *Journal of Power Sources* **2007**, *166*, 127–136.
- [56] Costamagna, P.; Honegger, K. *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, *145*, 3995–4007.

- [57] Ogier, T.; Chauveau, F.; Bassat, J.-M.; Mauvy, F.; Grenier, J.-C.; Mougín, J.; Petitjean, M. *ECS Transactions* **2011**, 35, 1817–1822.



---

## Chapitre 4

# Etude des propriétés électrochimiques de cellules complètes d'électrolyse haute température

---

### 1. Introduction

La caractérisation des matériaux d'électrode à oxygène au sein de cellules symétriques a conduit à la sélection du matériau d'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  présentant les meilleures propriétés électrochimiques (faibles  $R_p$  et surtensions anodiques). Ce dernier chapitre est consacré à l'étude des performances et de la durabilité de mono-cellules complètes d'électrolyse, impliquant ce matériau d'électrode à oxygène, accompagné d'une couche d'interface de céramique yttrée YDC. Cette étude a été réalisée au CEA-LITEN à Grenoble. Ces caractérisations effectuées en fonctionnement EVHT et SOFC ont été réalisées en étroite relation avec les partenaires du projet national ANR FidelHyo, présentés au Chapitre 1. Le protocole d'essai utilisé pour la caractérisation des mono-cellules a été préalablement élaboré au cours des travaux de thèse d'Aurore Mansuy [1, 2]. Au cours de ses travaux, une mono-cellule d'électrolyse commerciale (H.C. Starck Ceramics GmbH, référence ASC4 [3]) a été caractérisée d'un point de vue électrochimique. Cette cellule comprenant une électrode à oxygène de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , a été choisie comme référence de notre étude.

### 2. Conditions expérimentales

#### 2.1. Description du banc de mesures

Les mesures décrites ici ont été réalisées sur un banc de mesures appelé « CARMEN » du Laboratoire des Techniques de l'Hydrogène (LTH) au sein du Département des Technologies Biomasse et Hydrogène (DTBH) de l'institut Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux (LITEN). Ce banc a été développé pour la caractérisation de mono-cellules en fonctionnement EVHT. Il comporte deux compartiments balayés par des atmosphères contrôlées, comme indiqué à la Figure 1. L'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique est assurée par un joint en verre. L'électrode à oxygène est alimentée en gaz (air, oxygène  $\text{O}_2$  ou azote  $\text{N}_2$ ) depuis le centre de l'électrode. Les gaz non consommés et produits sont évacués sur le pourtour de la cellule puis dans le four. L'électrode à hydrogène est alimentée radialement depuis le centre de l'électrode en vapeur d'eau, en  $\text{H}_2$  ou en  $\text{N}_2$ . Des débitmètres massiques contrôlent les débits d'entrée du banc. Un condenseur est placé en sortie de la ligne cathodique pour assécher les gaz non consommés et produits.

Les contacts électriques ont été optimisés en appliquant une contrainte de compression contrôlée au niveau de l'électrode à oxygène (cf. § 2.3.3). Comme mentionné au chapitre 3, l'application d'un effort de compression optimisé et l'utilisation de grilles métalliques permet un bon collectage du courant avec le matériau d'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (cf. Annexe 4).

Afin d'assurer les contacts électriques avec les électrodes, deux grilles métalliques sont superposées de chaque côté de la cellule. Une grille fine de Pt (de diamètre 24 mm et de maillage 3600 mailles/cm<sup>2</sup>) est positionnée au contact de l'électrode à oxygène. Ce maillage fin permet d'augmenter les points de contact et donc de diminuer les résistances de contact. Une grille plus épaisse en or (de diamètre 24 mm et de maillage 100 mailles/cm<sup>2</sup>) a été ajoutée, afin d'assurer une bonne tenue mécanique. Les contacts électriques avec l'électrode à hydrogène sont réalisés par deux grilles de nickel : une fine de diamètre 49 mm et de maillage 3600 mailles/cm<sup>2</sup>, située au contact de l'électrode ainsi que par une plus épaisse (de diamètre 49 mm et de maillage 100 mailles.cm<sup>-2</sup>) (cf. Figure 1). Le diamètre des grilles a été choisi en fonction du diamètre de la cellule étudiée dans cette étude, dont la géométrie est décrite au § 2.2. L'utilisation de grilles de platine côté anodique et de grilles de Ni côté cathodique est suggérée par le fournisseur des cellules [3] ainsi que dans la littérature [4, 5] pour la caractérisation des cellules en fonctionnement SOFC et SOEC.

Les mesures du courant et de la tension sont effectuées à l'aide de fils d'or soudés sur la grille d'or côté anodique et par des fils en platine soudés sur la grille de nickel côté cathodique. Aucune encre n'a été ajoutée sur les électrodes afin de ne pas modifier les propriétés électrochimiques des matériaux étudiés. Pour chaque électrode, les mesures du courant et de la tension se font par des fils indépendants, afin de s'affranchir de la résistance des fils : les mesures électrochimiques sont réalisées « en quatre fils ».

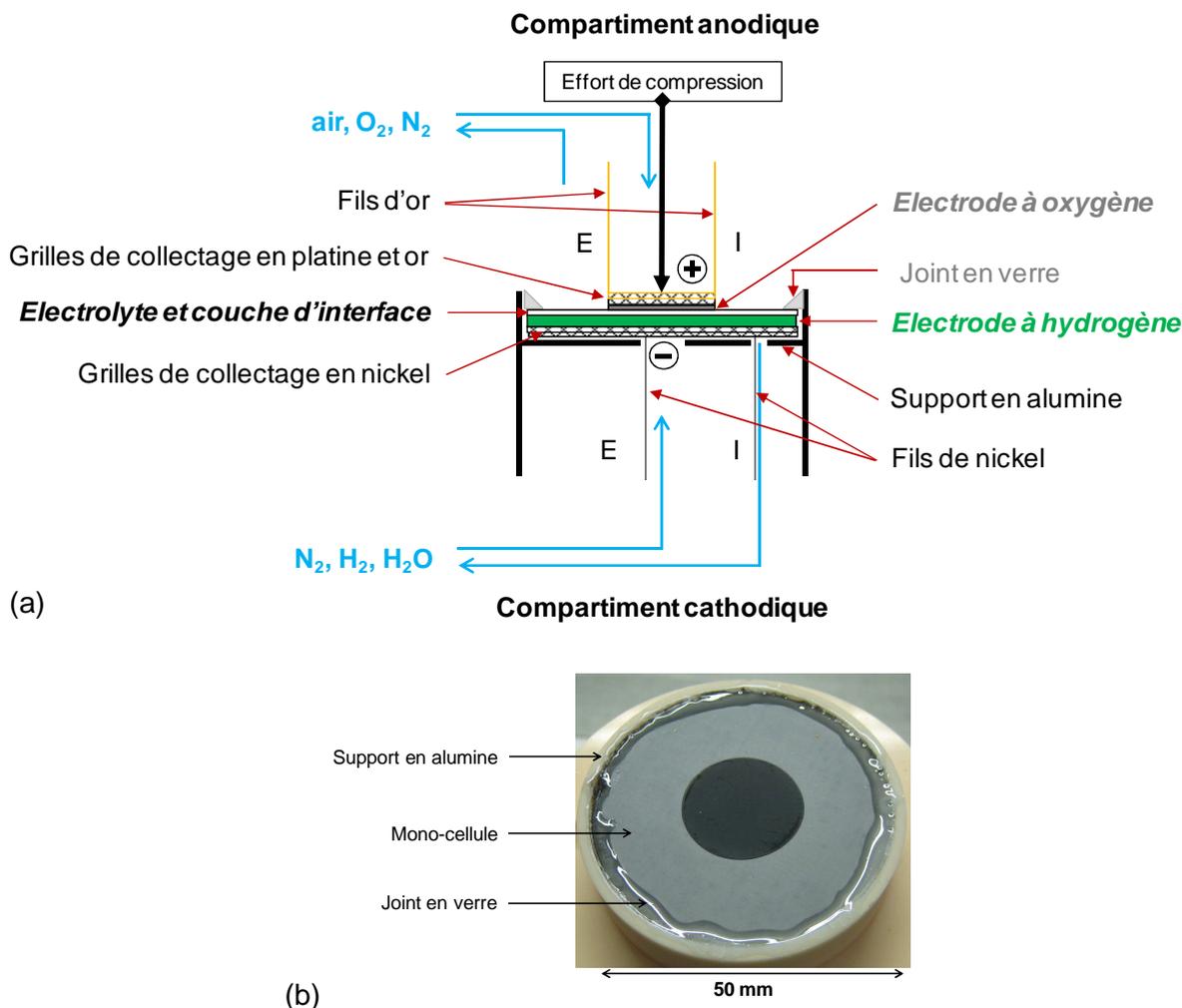


Figure 1. (a) Représentation schématique de la configuration du banc de mesures (b) Photographie d'une mono-cellule à l'issue des mesures électrochimiques.

## 2.2. Géométrie des cellules complètes

Le type de mono-cellule caractérisée dans cette étude est une *cellule à cermet support*, de 50 mm de diamètre. Sa géométrie est présentée à la Figure 2. Les épaisseurs indiquées ont été déterminées par analyse MEB en coupe, à l'issue des mesures électrochimiques. La cellule est constituée d'une demi-cellule commerciale (H.C. Starck, de référence ASC4 sans électrode à oxygène) et d'une électrode à oxygène poreuse de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. Cette dernière a été déposée par sérigraphie et recuite pendant 1 heure sous air à 1180°C. Cette température a été préalablement optimisée (cf. chapitre 3). Ainsi, la différence entre les mono-cellules étudiées ici et la cellule de référence commerciale devrait provenir uniquement de la nature chimique et de la microstructure de l'électrode à oxygène, ce qui permet, autant que possible, la comparaison de ces deux électrodes à oxygène. Nous avons donc fait l'hypothèse que la contribution de la demi-cellule commerciale était identique pour chaque cellule étudiée.

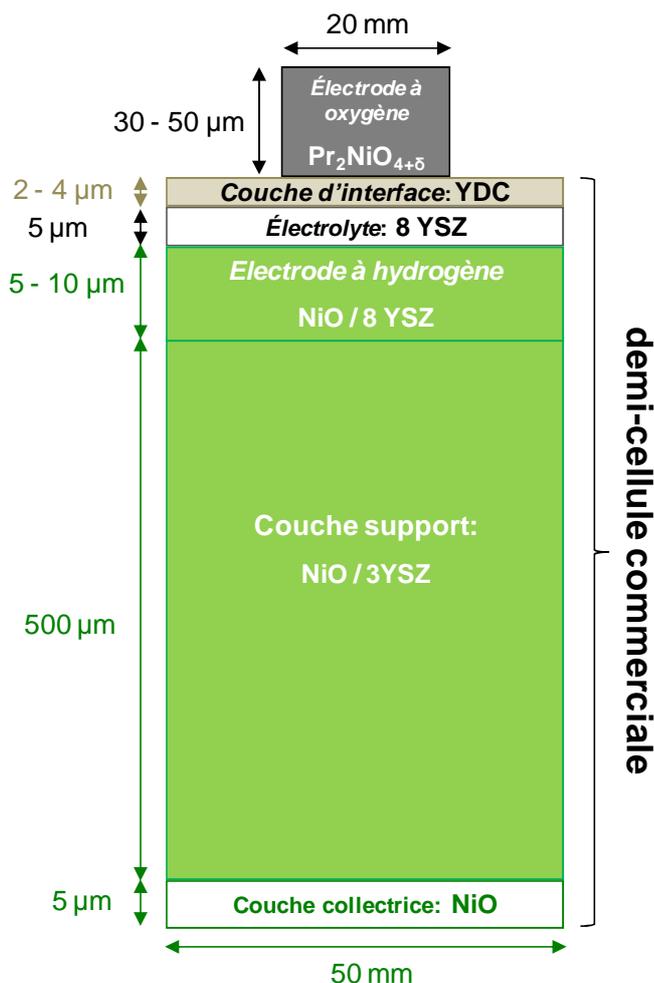


Figure 2. Géométrie de la cellule étudiée.

La demi-cellule commerciale présente une couche d'interface mince (2-4  $\mu\text{m}$ ) à base de cériine substituée à l'oxyde d'yttrium  $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,5}$  (YDC). Cette composition chimique a été déterminée à l'aide de mesures par microsonde EPMA en collaboration avec Sébastien Fourcade et Michel Lahaye (ICMCB Bordeaux). D'après des analyses par MEB effectuées à l'ICMCB à l'issue des mesures, la microstructure de la couche d'interface commerciale est plus dense et présente moins de porosité ouverte que les couches mises en forme dans le cadre de ce travail et caractérisées au sein de cellules symétriques au chapitre 3 (*cf.* Figure 3). La densité de la couche d'YDC a ainsi été estimée à 80% par analyse d'image des clichés MEB. L'électrolyte mince (5  $\mu\text{m}$ ) et dense est constitué de zircone substituée par 8% molaire d'oxyde d'yttrium (8YSZ).

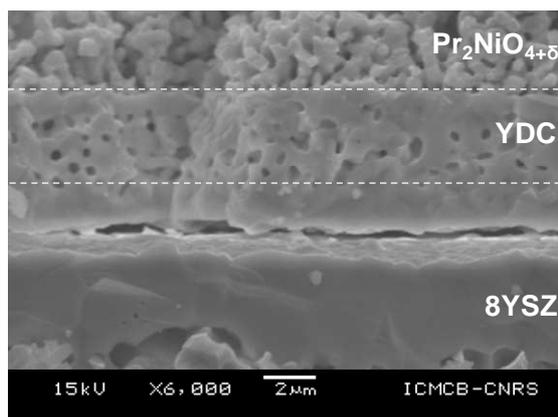


Figure 3. Micrographie MEB d'une des trois mono-cellules à cermet support étudiées ici, à l'issue des mesures électrochimiques.

L'électrode à hydrogène est constituée d'un cermet de NiO et de 8YSZ. Le support mécanique de la cellule est assuré par un autre cermet, de 500 µm d'épaisseur, composé d'oxyde de nickel NiO et de zircone stabilisée dans sa forme quadratique par 3% molaire d'oxyde d'yttrium (3YSZ). Cette composition de zircone substituée possède de bonnes propriétés mécaniques. Par ailleurs, la demi-cellule commerciale comporte une couche collectrice de NiO. L'oxyde de nickel NiO a été réduit *in situ* sous hydrogène, comme détaillé au § 2.3.2.

Les diamètres des deux électrodes étant différents, nous avons choisi, comme cela est couramment réalisé dans la littérature [6], d'effectuer la normalisation des paramètres expérimentaux (intensité du courant, débits gazeux) et des grandeurs caractéristiques comme la résistance totale de la cellule, en considérant la surface géométrique de l'électrode la plus petite, soit celle de l'électrode à oxygène, égale à 3,14 cm<sup>2</sup>.

## 2.3. Protocole d'essai

### 2.3.1. Mise en forme *in situ* du joint verre

Le joint verre a été réalisé à partir de pâte de verre commerciale (Schott, référence 8422) mise en suspension dans un solvant organique. Ce verre, dont la formulation à base de borosilicate de sodium est indiquée au Tableau 1 [7], présente une viscosité permettant d'assurer une bonne étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique, dans toute la gamme de température étudiée lors des caractérisations électrochimiques de la cellule [8].

Tableau 1. Formulation du joint verre commercial, d'après [7].

Composition	% massique
SiO <sub>2</sub>	64,48
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,33
Na <sub>2</sub> O	11,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,2
K <sub>2</sub> O	5,96
CaO	0,3
BaO	0,4

Afin de le mettre en forme, le verre a été chauffé *in situ* à 900°C, soit bien au dessus de sa température de transition vitreuse de l'ordre de 500°C, selon le cycle de montée en température présenté à la Figure 4. La cellule a ensuite été refroidie à la température à laquelle les premières caractérisations électrochimiques ont été effectuées (800°C). Pendant toute la phase de chauffage, l'électrode à hydrogène a été balayée par de l'azote contenant 3 % vol d'hydrogène, la somme des débits des gaz (N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) étant égale à 3,2 NmL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> (soit 0,6 NL.h<sup>-1</sup>) et l'électrode à oxygène a été balayée par de l'air avec un débit identique. Les rampes de chauffage et de refroidissement furent lentes (0,5°C/min) afin de favoriser la mise en place du verre et d'éviter tout endommagement mécanique de la cellule, constituée d'un assemblage de matériaux présentant des coefficients de dilatation thermique différents.

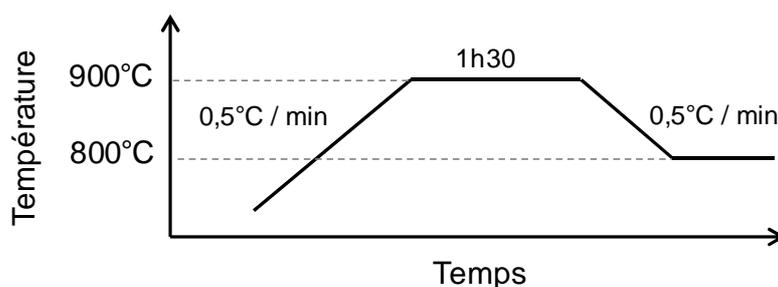


Figure 4. Cycle thermique appliqué à la cellule permettant la mise en place *in situ* du joint verre.

### 2.3.2. Réduction du cermet

La réduction *in-situ* du NiO en Ni a ensuite été réalisée à 800°C, sous un mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. De l'hydrogène non humidifié est introduit dans la chambre cathodique progressivement (au cours de 7 paliers successifs) jusqu'à atteindre une teneur volumique en hydrogène égale à 100%. Pour chaque palier, la somme des débits surfaciques des gaz (N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) est égale à 10 NmL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>. Pour éviter toute contrainte de pression, l'électrode

à oxygène a été balayée par de l'air avec un débit identique de  $10 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Après réduction, la tension en circuit ouvert (OCV) mesurée sous  $\text{H}_2$  sec à  $800^\circ\text{C}$  est de l'ordre de  $1,08 \text{ V}$ . Cette valeur correspond à une pression partielle d'oxygène dans la chambre cathodique égale à  $10^{-21} \text{ atm}$ , d'après la relation de Nernst, permettant une bonne réduction du cermet.

### 2.3.3. Optimisation des contacts électriques et conditionnement

Les étapes d'optimisation des contacts électriques et de conditionnement ont été réalisées dans les conditions de température et sous les débits nominaux souhaités pour les premières caractérisations électrochimiques des cellules, *i.e.* de façon générale, à  $800^\circ\text{C}$  sous  $90\% \text{ H}_2\text{O}$  et  $10\% \text{ H}_2$ , pour un débit total de  $12 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

L'application d'un effort de compression sur le diffuseur situé au dessus de l'électrode à oxygène permet d'assurer un meilleur contact entre la cellule et la grille de platine. La cellule est polarisée en fonctionnent EVHT afin d'atteindre une tension à ses bornes égale à  $1,1 \text{ V}$ . Des masses sont ajoutées à l'extérieur du four et la charge est transmise au diffuseur par l'intermédiaire d'un tube en alumine. L'optimisation des contacts électriques est suivie par spectroscopie d'impédance électrochimique, au moyen d'un potentiostat (Autolab PGSTAT 302N) équipé d'un analyseur de réponse en fréquence (FRA). Le principe de cette méthode a été présenté au Chapitre 3. Un diagramme est enregistré après l'ajout de chaque masse (environ  $1 \text{ kg}$ ), jusqu'à ce que les valeurs de la résistance série  $R_s$  et de la tension de cellule tendent vers des valeurs stables. L'évolution typique de  $R_s$ , mesurée pour une monocellule à  $800^\circ\text{C}$  à l'OCV, en fonction de la masse ajoutée est illustrée à la Figure 5.

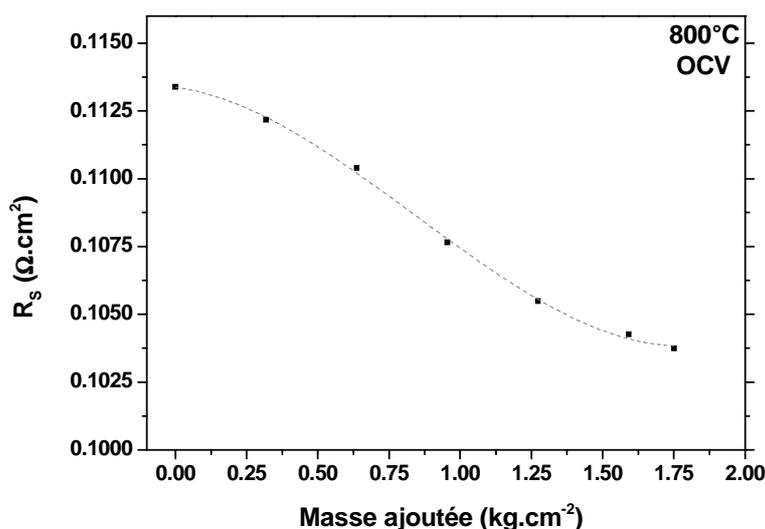


Figure 5. Evolution de la résistance série  $R_s$  à  $800^\circ\text{C}$  et à l'OCV en fonction de la masse ajoutée sur le diffuseur. L'électrode à hydrogène est balayée par  $90\% \text{ H}_2\text{O}$  et  $10\% \text{ H}_2$  et l'électrode à oxygène par de l'air.

La masse totale est pour les différents essais de l'ordre de 4 à 6 kg soit 1,3 à 1,9 kg.cm<sup>-2</sup>. Bien que la valeur de  $R_s$  diminue quand l'effort de compression augmente, celle-ci reste supérieure à la valeur de la résistance attendue pour un électrolyte dense constitué d'une couche de 5  $\mu\text{m}$  de 8YSZ et d'une couche d'interface de 3  $\mu\text{m}$  d'YDC, cette valeur étant de l'ordre de 0,035  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  à 800°C. La résistance additionnelle de l'ordre de 0,069  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  est attribuée aux résistances de contact entre les grilles de collectage et les électrodes. Cette résistance de contact est inférieure à 0,1  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . On peut donc en conclure que le banc de mesure et l'effort de compression permettent un bon collectage du contact.

L'étape de conditionnement a consisté à polariser la cellule en mode EVHT sous une tension de 1,1 V à 800°C, sous des conditions gazeuses identiques à celles utilisés lors de l'optimisation des contacts (90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène et de l'air à l'électrode à oxygène). Cette étape a pour but de diminuer la tension de cellule, en faisant fonctionner l'échantillon avant les mesures électrochimiques. La durée du conditionnement a été fixée à 24 heures ou moins, l'arrêt de cette étape étant soumis à l'obtention d'un signal de tension stable. Pour la présente étude, cette étape a généralement entraîné une faible diminution de la tension de cellule, de l'ordre de 1 %.

### 3. Caractérisations électrochimiques initiales des mono-cellules

Trois mono-cellules d'électrolyse contenant une électrode à oxygène de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+ $\delta$</sub>  ont été caractérisées, elles portent les références suivantes: B1480, B1481 et C689. Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées entre 800°C et 650°C, de la température la plus élevée à la plus basse. Un temps de stabilisation de plusieurs heures a été respecté à chaque modification de température et/ou des conditions gazeuses. Au cours des mesures, l'électrode à oxygène a été balayée par de l'air avec un débit égal à la somme des débits des gaz balayant l'électrode à hydrogène. Ainsi, seules les conditions gazeuses de l'électrode à hydrogène seront indiquées, en pourcentage volumique, dans ce paragraphe. Dans ce chapitre, un courant compté négativement définit un fonctionnement en mode EVHT alors qu'un courant compté positivement correspond à un fonctionnement en mode SOFC.

#### 3.1. Mesures en fonctionnement SOEC

Les performances des mono-cellules en fonctionnement SOEC ont été évaluées par des mesures réalisées pour deux valeurs caractéristiques : (i) la densité de courant traversant la cellule à la tension thermo-neutre (1,3 V) et (ii) la résistance totale de la cellule, normalisée par rapport à la surface géométrique de l'électrode à oxygène, notée ASR (*Area Specific Resistance*). Par convention, l'ASR de cellule est égale à la valeur absolue de la

penne en chaque point de la courbe de polarisation. Les valeurs d'ASR ont été déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que par régression linéaire des points de mesures des courbes de polarisation, à différentes tensions de cellule, sur un intervalle de densité de courant de  $\pm 0,05 \text{ A.cm}^{-2}$ . Si la tension n'évolue pas linéairement sur cet intervalle, celui-ci a été réduit à  $\pm 0,025 \text{ A.cm}^{-2}$ .

### 3.1.1. Etude de l'influence de la P(H<sub>2</sub>O) sur les courbes de polarisation à 800°C

L'électrode à hydrogène a été balayée sous flux gazeux contenant deux teneurs volumiques en eau, soit de la plus élevée à la plus faible : 90% H<sub>2</sub>O - 10% H<sub>2</sub> et 50% H<sub>2</sub>O - 40% N<sub>2</sub> - 10% H<sub>2</sub>, correspondant à une humidité absolue égale à 90% et 50% respectivement. A l'OCV, quelle que soit la teneur en H<sub>2</sub>O, un balayage d'hydrogène reste nécessaire afin d'éviter la réoxydation du nickel. Pour cette étude, la proportion en hydrogène est égale à 10% volumique et le débit incident d'hydrogène est de  $1,2 \text{ NmL.min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . La Figure 6 présente les courbes de polarisation obtenues, avec une vitesse de balayage de  $10 \text{ mA.s}^{-1}$ . Le taux de conversion  $\theta$  de la vapeur d'eau en hydrogène (appelé aussi *Steam Conversion SC*) est indiqué pour les deux teneurs en eau indiquées précédemment. Il a été calculé d'après la relation (1):

$$\text{Taux de conversion } \theta = \frac{D(H_2)}{D(H_2O)} \quad (1)$$

où  $D(H_2O)$  et  $D(H_2)$  désignent les débits molaires d'eau incident et d'hydrogène produit, respectivement. Le volume molaire  $V_m$  des gaz, considérés comme des gaz parfaits, est égal à  $22,4 \text{ mol.L}^{-1}$  dans les conditions normales de température et de pression. Le débit d'hydrogène produit a été calculé d'après la loi de Faraday, à partir de la valeur absolue de l'intensité du courant  $I$  traversant la cellule, en supposant un rendement de 100%, selon (2):

$$D(H_2) = \frac{I}{zF} \quad (2)$$

où  $z$  désigne le nombre d'électrons échangés par mole d'hydrogène, (ici  $z = 2$ ) et  $F$  le nombre de Faraday.

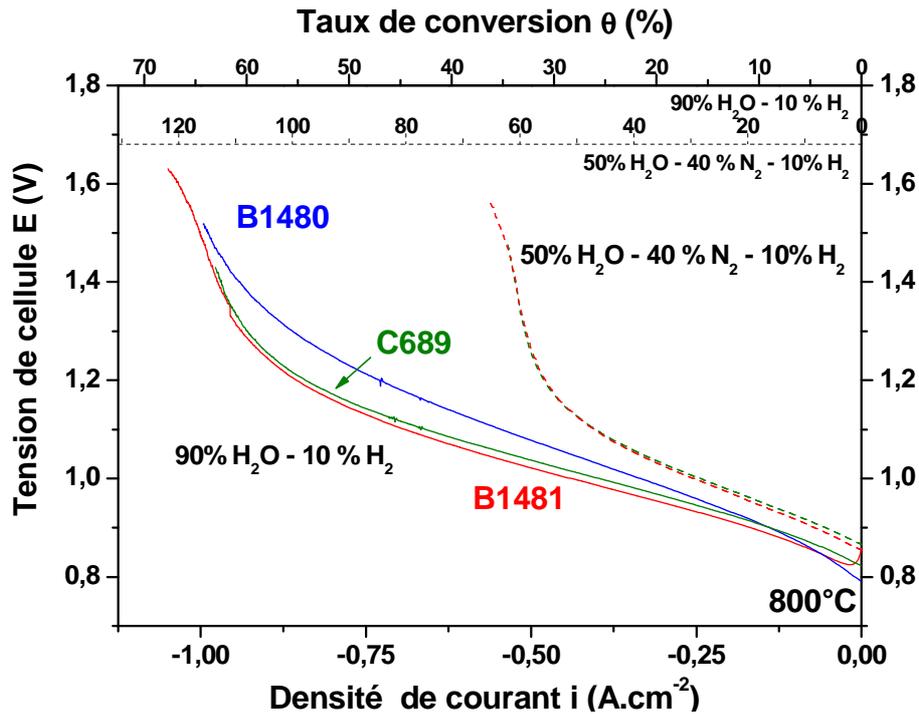


Figure 6. Courbes de polarisation des trois mono-cellules caractérisées à 800°C, contenant une électrode à oxygène de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , sous différentes conditions gazeuses à l'électrode à hydrogène : traits pleins pour 90%  $\text{H}_2\text{O}$  – 10%  $\text{H}_2$  et traits pointillés pour 50%  $\text{H}_2\text{O}$  – 40%  $\text{N}_2$  – 10%  $\text{H}_2$ .

Comme attendu, l'OCV augmente quand la  $P(\text{H}_2\text{O})$  diminue en raison de la diminution de la  $P(\text{O}_2)$  d'équilibre dans le mélange  $\text{H}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  au niveau de l'électrode à hydrogène. De plus, les valeurs des OCV mesurées à 800°C sont proches des valeurs calculées par la relation de Nernst. Ces valeurs théoriques sont égales à 0,84 V et 0,87 V, pour des mélanges respectivement constitués de 90%  $\text{H}_2\text{O}$  - 10%  $\text{H}_2$  et 50%  $\text{H}_2\text{O}$  - 40%  $\text{N}_2$  - 10%  $\text{H}_2$  à l'électrode à hydrogène, l'électrode à oxygène étant balayée par de l'air. Le montage expérimental présente donc une bonne étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique.

Pour les trois cellules, les courbes de polarisation présentent des allures similaires. Pour un taux de conversion de l'ordre de 50 à 60%, une forte augmentation de la tension de cellule est observée, correspondant à un changement de régime limitant. La valeur absolue du courant limite diminue lorsque la pression partielle d'eau  $P(\text{H}_2\text{O})$  diminue. Ce comportement a déjà été reporté au cours d'études antérieures de mono-cellules à *cermet support* présentant une électrode à oxygène à base d'un composite LSM-YSZ [5, 9] (cf. Figure 7). Observé à des taux de conversion inférieurs à 30%, ce régime limitant a été précédemment attribué à une diffusion insuffisante du réactif  $\text{H}_2\text{O}$  à travers l'électrode à hydrogène [9]. En effet, la limitation de la réaction d'électrode par la diffusion de l'eau

jusqu'aux sites réactionnels de l'électrode à hydrogène entrainerait l'apparition de surtensions de concentration. Par ailleurs, l'évacuation des gaz produits pourrait également générer de telles surtensions de concentration. A titre d'exemple, les courbes de polarisation de la cellule notée C689 sont comparées à la Figure 7 à celles obtenues pour la cellule de référence, dans le cadre de la thèse d'Aurore Mansuy, dans des conditions expérimentales similaires, telles que le banc de mesure, la température de la cellule ainsi que les conditions gazeuses aux électrodes.

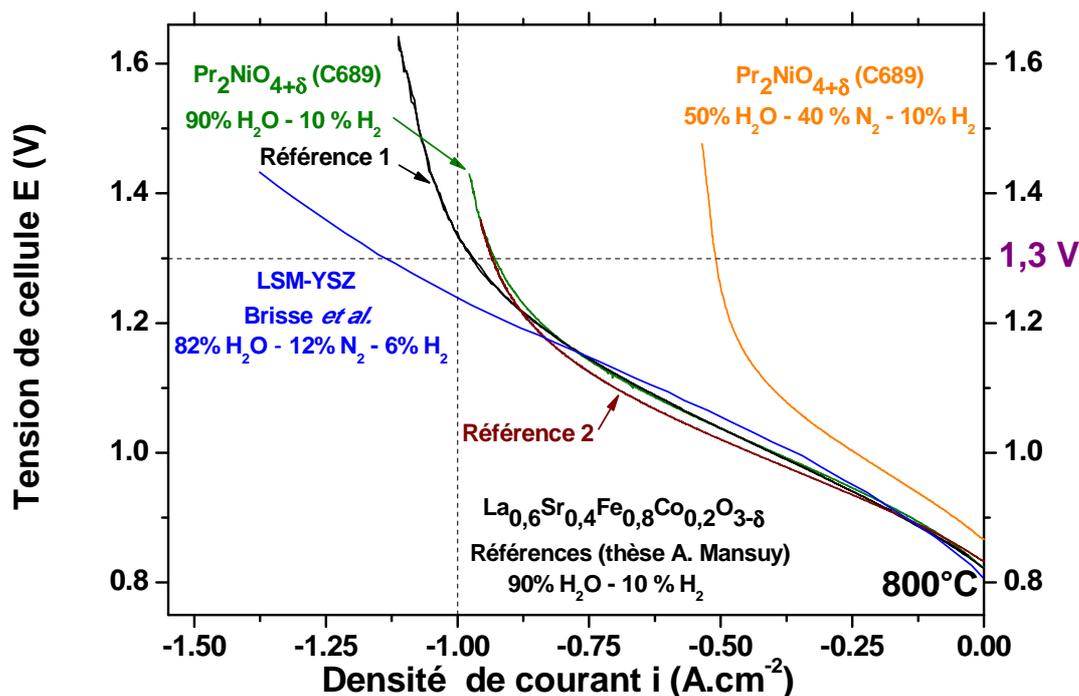


Figure 7. Courbes de polarisation obtenues sous différentes atmosphères cathodiques, de la mono-cellule notée C689, de deux cellules de référence et issus de travaux antérieurs [9].

Bien que, les résultats reportés à la Figure 7 aient été obtenus avec des compositions de mélanges gazeux aux électrodes et des valeurs des taux de conversion différents d'une étude à l'autre, il semble que les courbes de polarisation mesurées pour les cellules B1480, B1481 et C689 présentent une allure similaire à celles des deux cellules de référence ainsi que celle issue de la littérature [5, 9].

Sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène, les densités de courant mesurées pour les trois cellules à une tension de 1,3 V sont de l'ordre de - 0,9 A.cm<sup>-2</sup>, pour un taux de conversion proche de 58% (cf. Tableau 2). Elle est donc proche de celle mesurée pour les cellules de référence et de la « valeur-cible » recherchée dans le cadre du projet FidelHyo, égale à - 1 A.cm<sup>-2</sup>. Par ailleurs, pour les trois cellules étudiées, la valeur de l'ASR déduite des courbes de polarisation dans leur partie linéaire est égale à environ 0,41 Ω.cm<sup>2</sup> en moyenne (cf. Tableau 2). Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs

mesurées, dans la littérature, à 800°C. Celles-ci sont égales à 0,42  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  sous 82% H<sub>2</sub>O, 12% N<sub>2</sub> et 6% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène et sous air de synthèse à l'électrode à oxygène [9] et à 0,37  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  sous 50% H<sub>2</sub>O et 50% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène [5]. En conclusion, sous fortes P(H<sub>2</sub>O), les cellules de cette étude présentant une électrode à oxygène de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+ $\delta$</sub>  permettent donc d'atteindre des niveaux de performances élevés, au même titre que les cellules de référence.

Tableau 2. Densités de courant à 1,3 V et ASR de cellule déduites des courbes de polarisation dans leur partie linéaire et à 1,3 V pour les mono-cellules incluant une électrode à oxygène de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+ $\delta$</sub>  et pour les mono-cellules de référence, à 800°C, sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène.

Cellule	B1480	B1481	C689	Référence 1	Référence 2
<b>Electrode à oxygène</b>	<b>Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+<math>\delta</math></sub></b>			<b>La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3-<math>\delta</math></sub></b>	
<b>i à 1,3V (A.cm<sup>-2</sup>)</b>	- 0,86	- 0,94	- 0,93	- 0,97	- 0,93
<b>ASR partie linéaire (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,48	0,37	0,37	0,39	0,35
<b>ASR à 1,3 V (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,97	1,63	1,68	1,09	1,97

Au regard des caractérisations électrochimiques menées au chapitre 3, l'électrode Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+ $\delta$</sub>  accompagné d'une couche d'YDC devrait montrer un niveau de performance plus élevé que celui relatif à l'électrode La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  (cf. Chapitre 3, Figure 32). Or, les mesures présentées ici, réalisées à l'échelle de la cellule complète ne semblent pas mettre en valeur les bonnes propriétés du matériau d'électrode Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+ $\delta$</sub> . Ceci pourrait être dû à la couche YDC de la demi-cellule commerciale qui comporte une microstructure relativement dense et une faible rugosité en surface. Afin d'améliorer l'ancrage mécanique de l'électrode Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+ $\delta$</sub> , des essais d'optimisation de l'interface entre Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+ $\delta$</sub>  et YDC ont été réalisés : une couche d'interface YDC plus poreuse a été déposée par sérigraphie à l'ICMCB sur la demi-cellule commerciale. Cependant, ces essais n'ont pas permis d'améliorer les performances des cellules complètes présentant une électrode à oxygène de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+ $\delta$</sub> . Il n'est pas exclu que la résistance du cermet puisse être également mise en cause.

### 3.1.2. Caractérisation par impédance à 800°C sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub>

Le fonctionnement de la cellule semble donc plus favorable sous fortes P(H<sub>2</sub>O). Les cellules ont alors été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique à 800°C sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub>. Les diagrammes ont été enregistrés avec une amplitude optimisée comprise entre 5 à 50 mA, pour une gamme de fréquence variant de 10<sup>4</sup> Hz à 10<sup>-2</sup> Hz. Les mesures ont été réalisées à l'OCV ( $i_{dc} = 0 \text{ A.cm}^{-2}$ ) et à deux valeurs de  $i_{dc}$

correspondant à des tensions de cellule égales à 1,1 V et 1,3 V. La Figure 8 présente les diagrammes mesurés pour la cellule B1481. Les valeurs d'ASR de cellule à l'OCV, à 1,1 V et à 1,3 V obtenues par impédance sont proches des valeurs déduites des courbes de polarisation, ce qui permet de vérifier la cohérence de ces mesures électrochimiques (cf. Tableau 3).

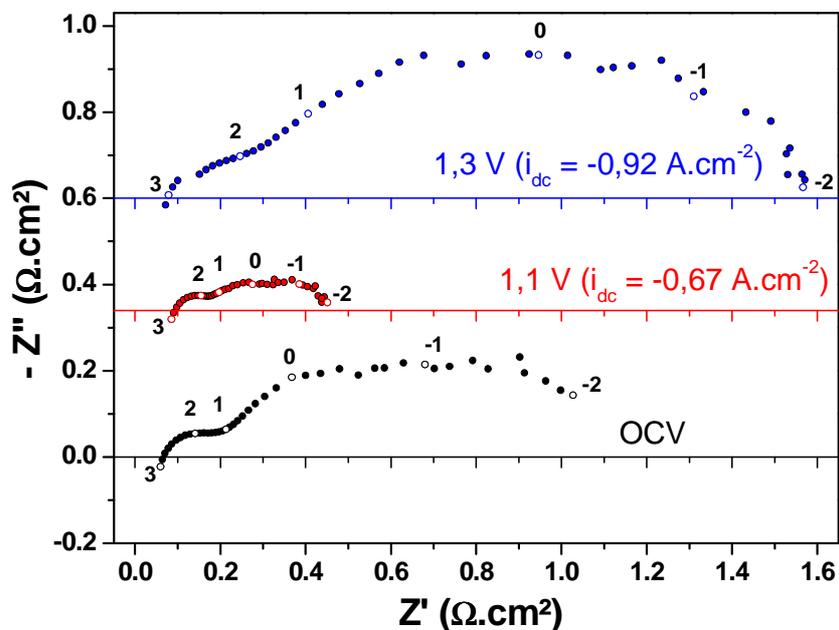


Figure 8. Diagrammes d'impédance mesurés à l'OCV, à 1,1 V et 1,3 V de la cellule B1481, à 800°C sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène.

Tableau 3. Valeurs des ASR de la cellule B1481 à 800°C, à l'OCV, à 1,1 V et à 1,3 V sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène, déduites de la courbe de polarisation et mesurées par impédance.

Méthodes de caractérisation	Issue de la courbe de polarisation	Issue de la spectroscopie d'impédance électrochimique
ASR (Ω.cm <sup>2</sup> )	OCV	0,85
	1,1 V	0,47
	1,3 V	1,63

Les évolutions des valeurs d'ASR, de  $R_p$  et de  $R_s$  (déterminées par impédance) en fonction de la densité de courant traversant les cellules B1480, B1481 et une cellule de référence, à 800°C sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène sont présentées à la Figure 9. Les diagrammes d'impédance mesurés pour la cellule C689 ont été trop bruités pour être exploitables.

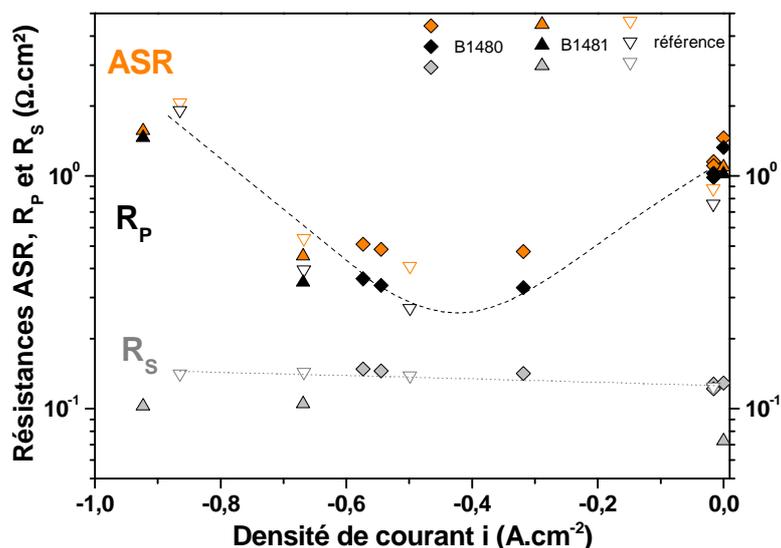


Figure 9. Valeurs d'ASR, de  $R_p$  et de  $R_s$  déterminées par impédance en fonction de la densité de courant traversant les cellules B1480, B1481 et une cellule de référence, à 800°C sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène.

Comme attendu pour ces cellules à cermet support, l'ASR de la cellule provient majoritairement de la résistance de polarisation  $R_p$ , la valeur de la résistance série  $R_s$  étant bien inférieure. Conformément aux allures des courbes de polarisation, l'ASR est minimale entre -0,6 et -0,4 A.cm<sup>-2</sup>. La valeur de  $R_s$  est quasi-constante dans le domaine de densité de courant étudié.

La décomposition des diagrammes d'impédance met en jeu un circuit électrique équivalent dont le choix a fait l'objet de nombreux travaux antérieurs [10 - 12]. Afin de caractériser au mieux les différents phénomènes contribuant à la résistance totale de la cellule, nous nous sommes focalisés sur deux circuits en particulier. Ils sont composés d'une résistance  $R_s$  et de trois ou quatre associations en série de résistance  $R$  et d'élément CPE placés en parallèle. Les modélisations du diagramme d'impédance mesuré à l'OCV à l'aide de ces deux circuits électriques sont comparées à la Figure 10.

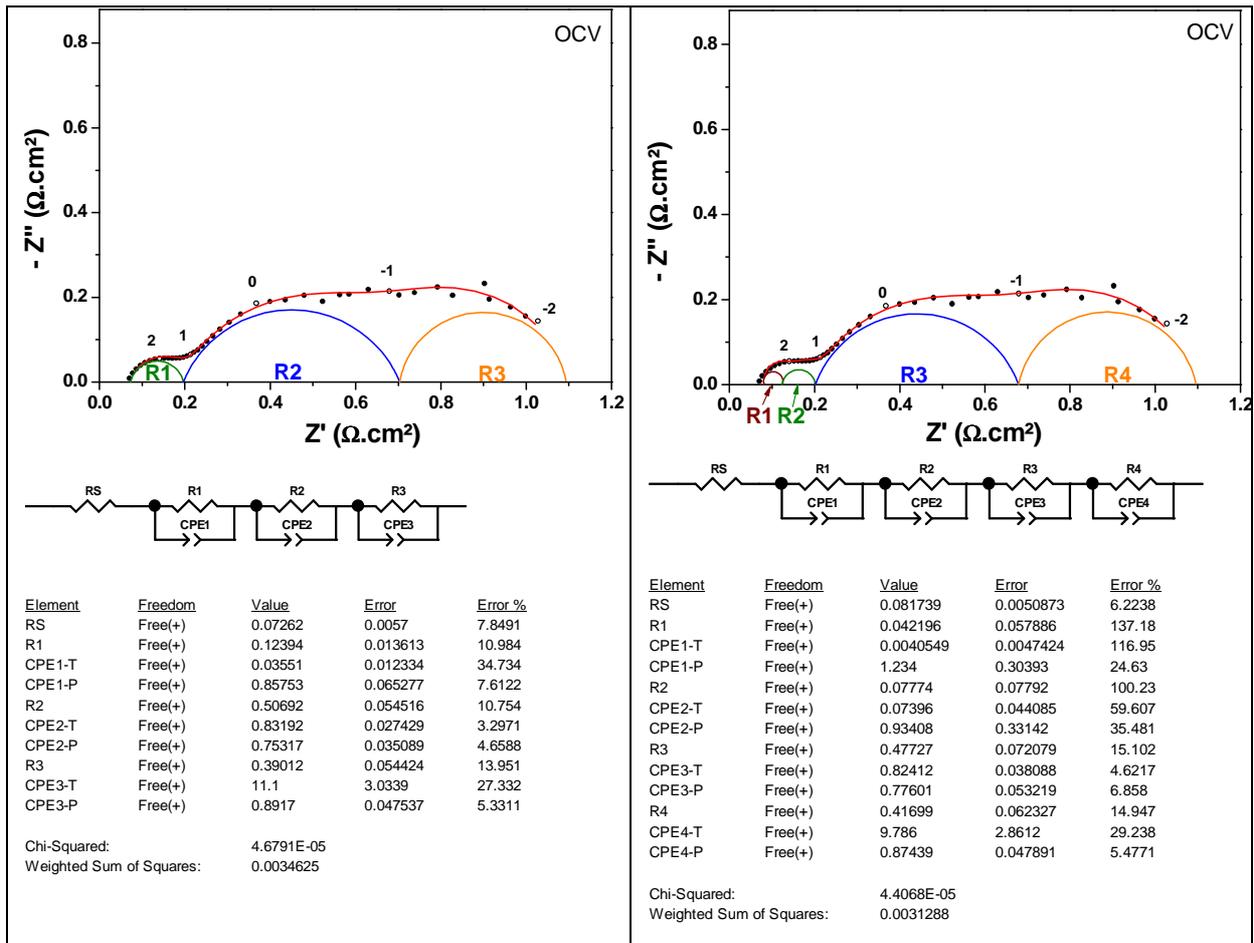


Figure 10. Comparaison des modélisations du diagramme d'impédance mesuré à l'OCV de la cellule B1481, à 800°C sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène, avec deux circuits électriques différents.

Lorsque le circuit électrique comprend quatre associations R-CPE, la valeur du paramètre de décentrage de la contribution aux moyennes fréquences (noté CPE1-P) est supérieure à 1 (ici égale à 1,234), ce qui n'a pas de sens physique pour cette cellule. De plus, les pourcentages d'erreur calculés pour la majorité des paramètres sont supérieurs à ceux obtenus avec un circuit électrique constitué de trois associations R-CPE, notamment pour R1 (137% au lieu de 11%) et R2 (100% au lieu de 11%). Nous avons donc considéré, pour la suite de cette étude, un circuit équivalent contenant trois contributions R-CPE pour modéliser les diagrammes d'impédance mesurés.

La Figure 11 présente l'évolution des résistances, des capacités équivalentes et des fréquences de relaxation des trois contributions dites MF, BF et TBF pour moyennes, basses et très basses fréquences respectivement, mises en jeu pour la modélisation des diagrammes d'impédance obtenus en fonction de la densité de courant.

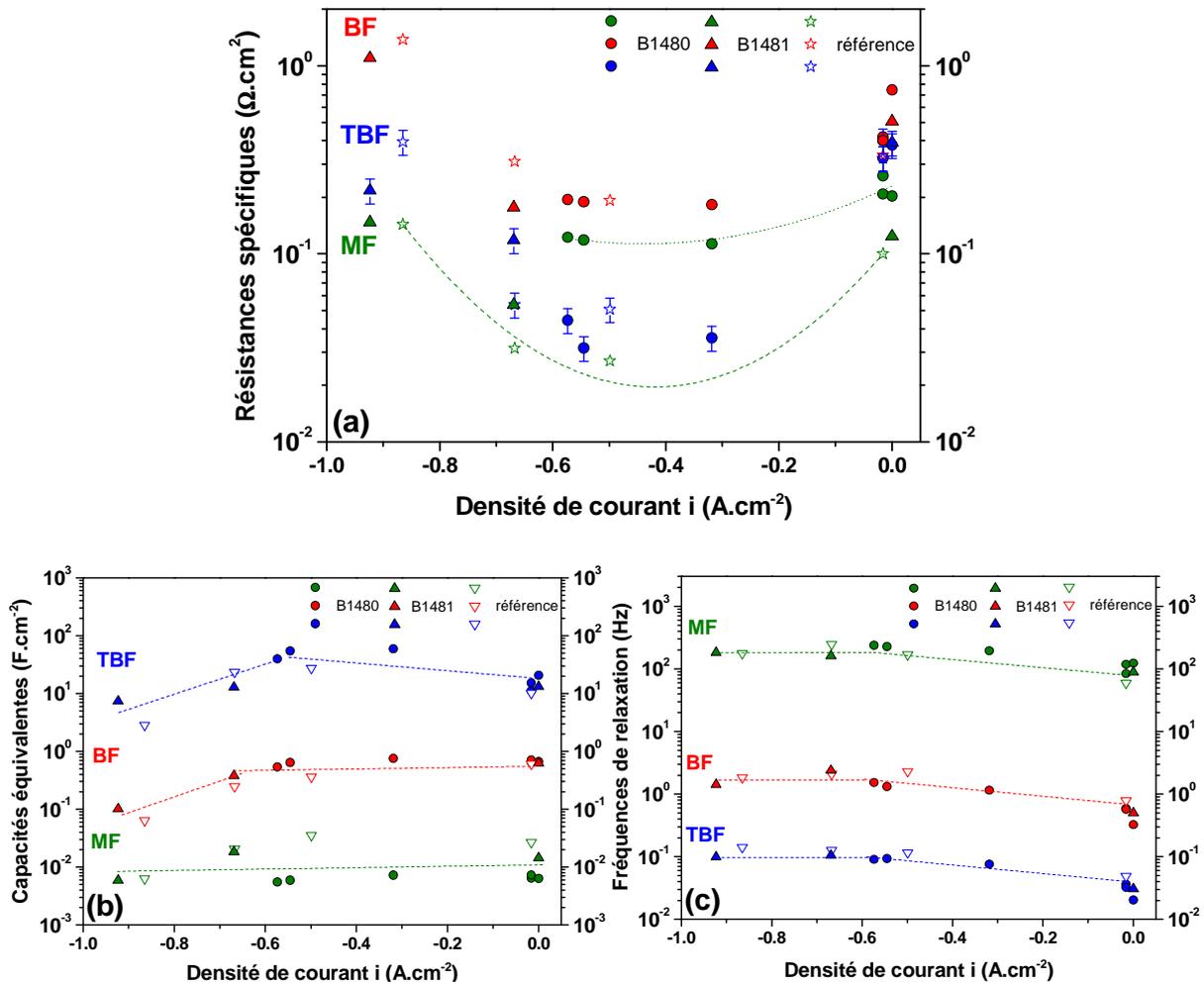


Figure 11. Evolution (a) des résistances, (b) des capacités équivalentes et (c) des fréquences de relaxation, déterminées par impédance, en fonction de la densité de courant traversant les cellules B1480 et B1481 et une cellule de référence, à 800°C sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène.

Les trois contributions ont des fréquences de relaxation bien distinctes, ce qui facilite la déconvolution des diagrammes d'impédance. Elles sont quasi-constantes lorsque la densité de courant augmente. Les capacités équivalentes et les fréquences de relaxation des mono-cellules B1480 et B1481 sont similaires à celles obtenues pour la cellule de référence, les phénomènes associés semblent donc de même nature. Les trois résistances (moyenne fréquence  $R_{MF}$ , basse fréquence  $R_{BF}$  et très basse fréquence  $R_{TBF}$ ) passent par un minimum entre  $-0,6$  et  $-0,4$  A.cm<sup>-2</sup>. La partie très basse fréquence des diagrammes d'impédance semble bruitée, en particulier pour des valeurs absolues de densités de courant élevées (*cf.* Figure 8). Les valeurs des résistances à très basse fréquence sont donc entachées d'une erreur de l'ordre de 15%. Les résistances des mono-cellules sont proches de celles déterminées pour la cellule de référence à l'exception de  $R_{MF}$  pour la cellule B1480. Dans ce cas,  $R_{MF}$  est supérieure aux résistances moyennes fréquences de la cellule B1481

et de la cellule de référence, en particulier sous polarisation. Ainsi, les performances légèrement plus faibles de la cellule B1480 (cf. Figure 6) pourraient être liées à une contribution moyenne fréquence plus résistive.

Ainsi, à 800°C et sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène, nous avons montré que les trois cellules caractérisées dans le cadre de cette étude présentent des performances similaires et que l'impédance des cellules comprend des contributions équivalentes à celle de la cellule de référence.

### 3.1.3. Caractérisations en fonction de la température sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub>

Les mono-cellules ont été caractérisées à différentes températures. La Figure 12 présente les courbes de polarisation obtenues, lorsque l'électrode à hydrogène est balayée par 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub>.

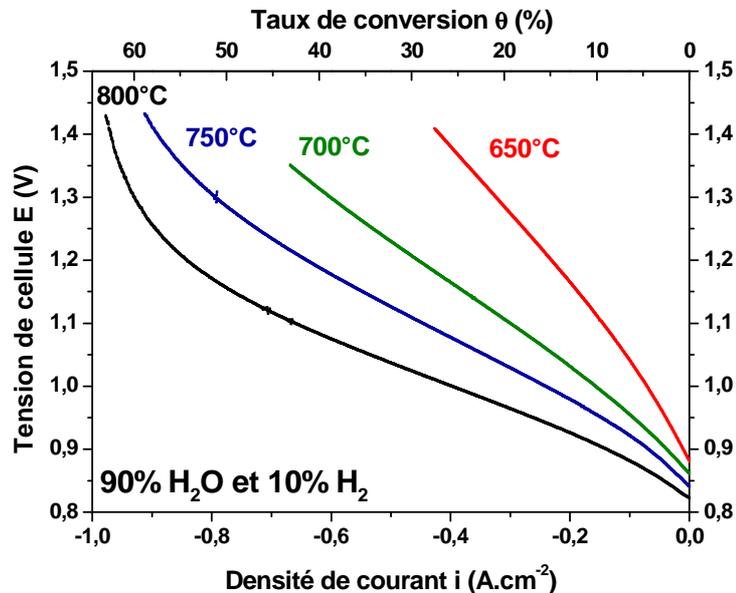


Figure 12. Courbes de polarisation de la cellule C689 mesurées à différentes températures, sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène.

La valeur de l'OCV augmente lorsque la température diminue, conformément à la diminution de l'enthalpie libre de réaction. Comme attendu, lorsque la température diminue, la valeur absolue de la pente de la courbe de polarisation, correspondant à l'ASR totale de la cellule, augmente pour une densité de courant donnée. Pour illustrer cette évolution sur toute la gamme de densité de courant, les données expérimentales ont été moyennées, puis la dérivée première de la tension a été calculée en fonction de la densité de courant. Les courbes dérivées sont consignées à la Figure 13. Pour vérifier cette méthode de mesure d'ASR de la cellule, celle-ci a été également déterminée par régression linéaire des points de mesure.

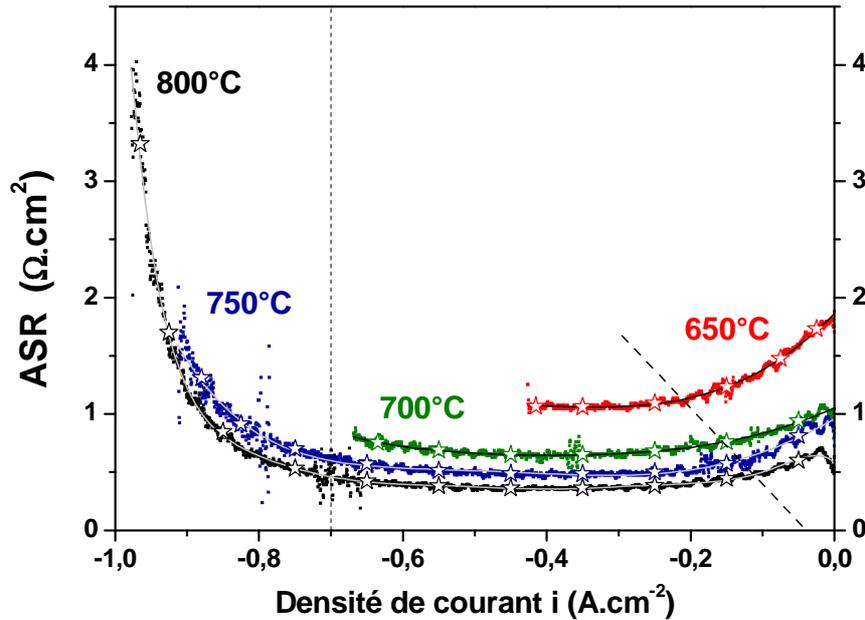


Figure 13. Opposée de la dérivée première des courbes de polarisation de la cellule C689, mesurées à différentes températures, sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène.

Les étoiles indiquent les valeurs d'ASR obtenues par régression linéaire.

Les valeurs d'ASR obtenues par ces deux méthodes de calcul sont en très bon accord. L'évolution de la résistance de la cellule peut être décrite selon trois régimes différents. Le premier domaine concerne les faibles densités de courant jusqu'à  $-0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $600^\circ\text{C}$  et  $-0,2 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $800^\circ\text{C}$ . Dans cette partie de la courbe, l'ASR de la cellule diminue quand la valeur absolue de la densité de courant augmente et dépend fortement de la température, on parle de régime d'activation. Pour les densités de courant intermédiaires (jusqu'à  $i > -0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ ), les courbes de polarisation semblent gouvernées par le régime de la chute ohmique, l'ASR est alors minimale et quasi-constante. Enfin, à  $800^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ , une augmentation de l'ASR est observée pour  $i < -0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ , correspondant au régime limitant évoqué précédemment (cf. § 3.1.1). Celui-ci n'est pas visible aux températures plus basses, ces densités de courant ne pouvant être atteintes pour la gamme de tension fixée.

Les cellules ont également été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction de la température. Les diagrammes expérimentaux ont été modélisés à l'aide d'un circuit électrique constitué de trois associations R-CPE. La modélisation du diagramme mesuré à  $650^\circ\text{C}$  a fait intervenir une 4<sup>e</sup> contribution R-CPE, à une fréquence de 250 Hz (notée HF pour Hautes Fréquences). Une contribution supplémentaire a déjà été observée par d'autres auteurs pour ce même type de cellule à  $650^\circ\text{C}$  [13]. Les évolutions thermiques de  $R_p$ , des résistances de chaque contribution, des capacités associées et des fréquences de relaxation de la cellule B1481, sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène, sont comparées à celles d'une cellule de référence à la

Figure 14. Lors de l'étude de la cellule B1481, un des quatre fils de mesure s'est cassé à 800°C, ce qui a engendré une résistance additionnelle augmentant artificiellement la valeur de  $R_S$ . Ainsi, les valeurs d'ASR et de  $R_S$  ont pu être corrigées à 800°C mais leurs évolutions thermiques ne peuvent pas être comparées à celles d'une cellule de référence et ne seront pas présentées ici.

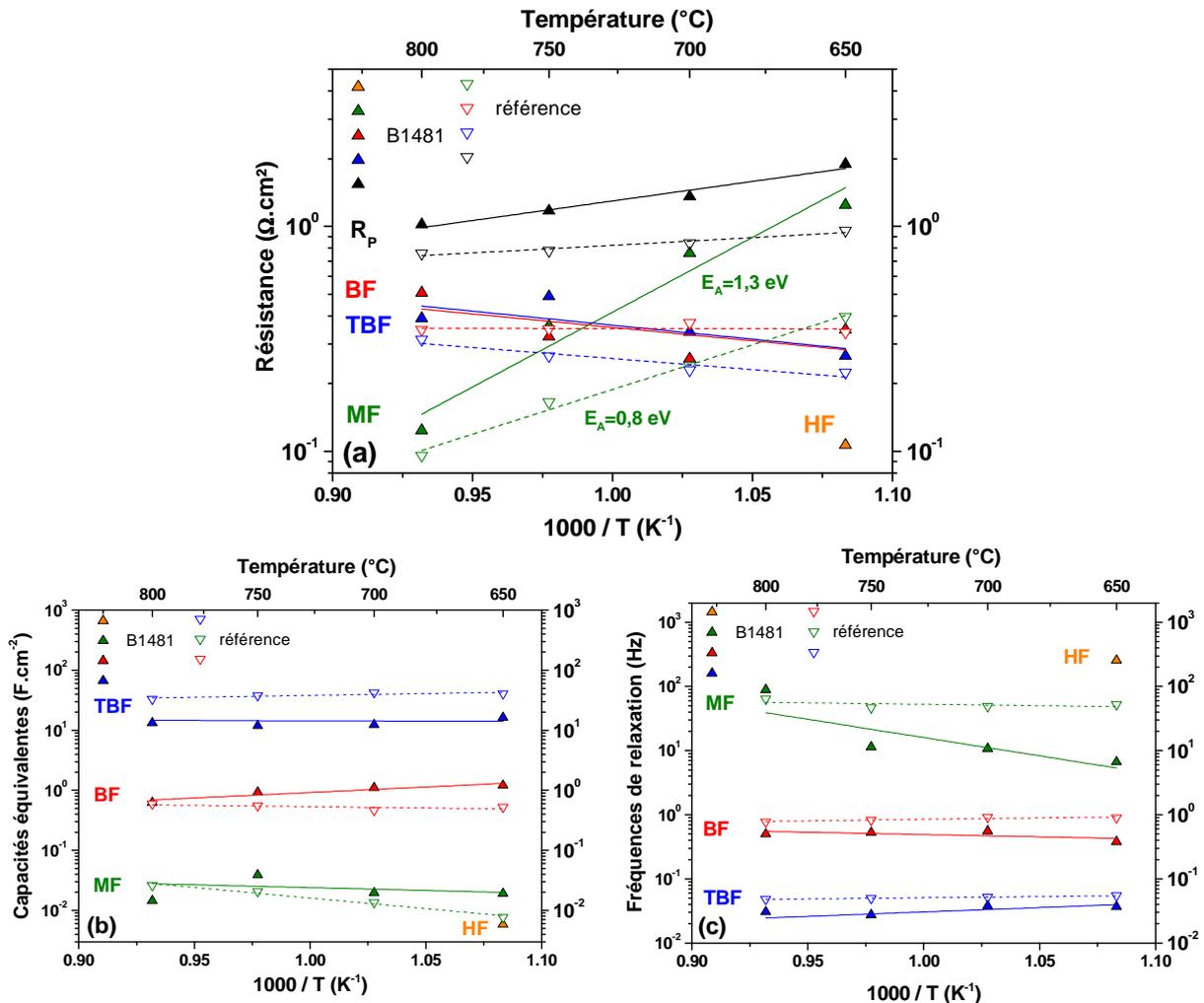


Figure 14. Evolutions thermiques (a) des résistances, (b) des capacités équivalentes et (c) des fréquences de relaxation, déterminées par impédance à l'OCV pour la cellule B1481 et une cellule de référence, sous 90%  $\text{H}_2\text{O}$  et 10%  $\text{H}_2$  à l'électrode à hydrogène.

Comme précédemment, les trois contributions présentent des fréquences de relaxation bien distinctes, ce qui facilite la déconvolution des diagrammes d'impédance. La cellule B1481 présente des valeurs de  $R_p$  plus élevées que celles de la cellule de référence. La contribution MF est fortement activée thermiquement, avec une énergie d'activation égale à 1,3 eV et 0,8 eV, pour la cellule B1481 et la cellule de référence, respectivement. Les contributions aux basses et très basses fréquences ne dépendraient pas de la température,

voire diminueraient lorsque la température diminue, contrairement à ce qui est escompté, sans que cela soit expliqué pour le moment.

Les valeurs de fréquences de relaxation BF et TBF sont stables avec la température et proches des valeurs correspondant à la cellule de référence. Les valeurs des capacités sont stables quelle que soit la température et proches des valeurs obtenues avec la cellule de référence. Il semble donc que les phénomènes apparaissant aux basse et très basse fréquences sont de même nature que ceux observés pour la cellule de référence et que la nature des processus mis en jeu évolue peu avec la température entre 800°C et 650°C.

Les mesures d'impédances ayant été effectuées pour les deux électrodes simultanément (dans une configuration dite « en deux électrodes »), les contributions observées ne peuvent pas être attribuées directement aux phénomènes ayant lieu à l'anode ou à la cathode. Afin de pouvoir séparer la réponse électrochimique de chaque électrode, l'une des solutions consisterait à utiliser une électrode dite de référence. Or, les cellules sélectionnées dans ce travail présentent un électrolyte mince (5 - 10  $\mu\text{m}$ ). L'utilisation d'une électrode de référence semble difficile avec cette géométrie de cellule, comme cela a été discuté en fonctionnement SOFC [14]. Cette configuration permet d'obtenir de meilleures caractéristiques électrochimiques mais la faible épaisseur de l'électrolyte entraîne des perturbations du potentiel de l'électrode de référence lors du passage du courant. L'attribution des contributions d'impédance à différents phénomènes peut également être guidée en étudiant l'influence de différents paramètres expérimentaux tels que les pressions partielles des gaz, les débits aux électrodes, la température et la densité de courant [12]. L'étude des paramètres réalisée dans ce travail (température, densité de courant et pression partielle d'eau) n'a pas permis de séparer clairement les contributions anodique et cathodique du diagramme d'impédance.

Par ailleurs, chaque électrode peut également être caractérisée indépendamment l'une de l'autre au sein de demi-cellules symétriques [10, 15]. Cette méthode, utilisée au chapitre 3, a permis de déterminer les fréquences de relaxation des phénomènes mis en jeu dans la réaction de l'électrode à oxygène pour le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  accompagnée d'une couche d'interface YDC. La Figure 15 présente les évolutions thermiques des fréquences de relaxation mesurées par impédance pour les deux géométries de cellules symétriques étudiées à  $i_{\text{dc}} = 0$  (dites en « 2 électrodes » et « 3 électrodes »). Ces valeurs sont comparées à celles obtenues lors de l'étude la mono-cellule B1481 à l'OCV. Pour ces différentes cellules, l'électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été mise en forme par sérigraphie dans des conditions expérimentales similaires. Notons cependant que les couches YDC des cellules symétriques et complètes présentent deux microstructures de porosités différentes, comme mentionné au § 2.2.

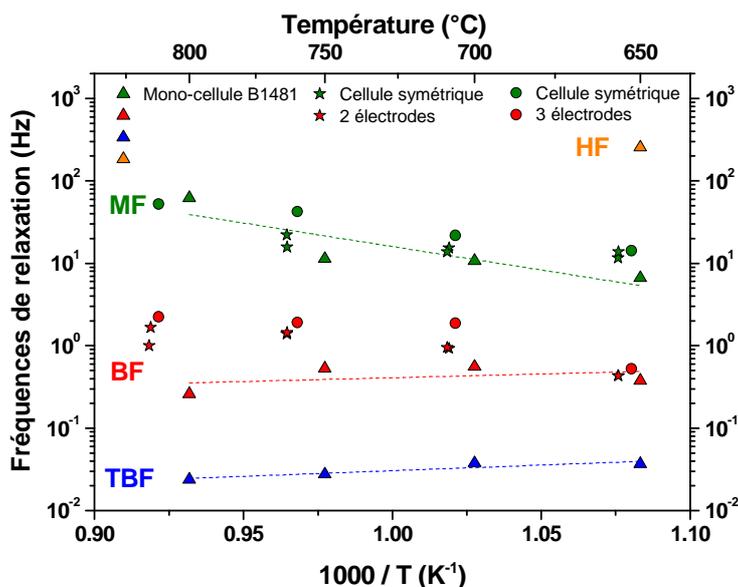


Figure 15. Evolution thermique des fréquences de relaxation déterminées par impédance pour des cellules symétriques (de géométries dites « 2 électrodes » et « 3 électrodes ») et de la mono-cellule B1481, présentant une électrode à oxygène de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

La comparaison des gammes de fréquences et de capacités des contributions MF, BF et TBF semblerait indiquer que les phénomènes MF et BF sont obtenus dans le cas des cellules symétriques et complètes alors que la partie TBF ( $F_{\text{relax}} = 0,03 \text{ Hz}$  et  $C_{\text{éq}} = 10 \text{ F.cm}^{-2}$ ) n'est observée que dans le cas de la cellule complète. La comparaison des évolutions thermiques des capacités mesurées pour ces cellules symétriques et complète abouti à un résultat identique. Ainsi, nous pouvons supposer que le phénomène aux très basses fréquences pourrait être lié à une contribution spécifique de la cellule complète telle que la contribution de l'électrode à hydrogène. Le phénomène TBF pourrait être lié à la diffusion de la vapeur d'eau au sein de la couche support d'épaisseur élevée de la cellule. Des études complémentaires seraient nécessaires afin d'évaluer la pertinence de cette analyse.

A l'heure actuelle, les demi-cellules et la cellule complète de référence commerciales ont été développées et sont vendues en tant que cellules SOFC. Ainsi, les mono-cellules étudiées dans le cadre de cette étude ont été caractérisées également en fonctionnement SOFC à 800°C. Les mesures sont présentées en annexe. Les performances des cellules sont proches de celles obtenues avec une cellule de référence. A 800°C, pour une tension de cellule égale à 0,7 V, la densité de courant obtenue est égale à 0,79  $\text{A.cm}^{-2}$  pour la cellule C689 avec un taux d'utilisation en hydrogène de 47%. Ce niveau de performance est proche de celui indiqué pour un taux d'utilisation proche de 63% par le fournisseur des cellules [3].

### 3.2. Analyses post mortem

Le protocole d'arrêt des cellules est très important pour pouvoir réaliser des analyses post-test pertinentes. Pour cela, à l'issue des caractérisations électrochimiques, la pression appliquée sur les contacts est réduite (les masses sont enlevées sauf une masse de 1 kg) et la cellule est refroidie jusqu'à la température ambiante selon une rampe de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'électrode à hydrogène a été balayée par un flux d'azote contenant 3%  $\text{H}_2$  afin d'éviter la réoxydation du cermet et l'électrode à oxygène a été balayée par de l'air. Les débits totaux des gaz de part et d'autre de la cellule ont été égaux à  $5,1 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

De manière générale, les premières observations visuelles permettent de constater que l'électrode à oxygène est partiellement délaminée, en particulier au niveau des points de contact avec la grille de platine. L'électrode à hydrogène présente des irisations concentriques, témoignant d'une éventuelle réoxydation partielle de la couche collectrice de nickel, par ailleurs partiellement délaminée, comme illustré à la Figure 16.

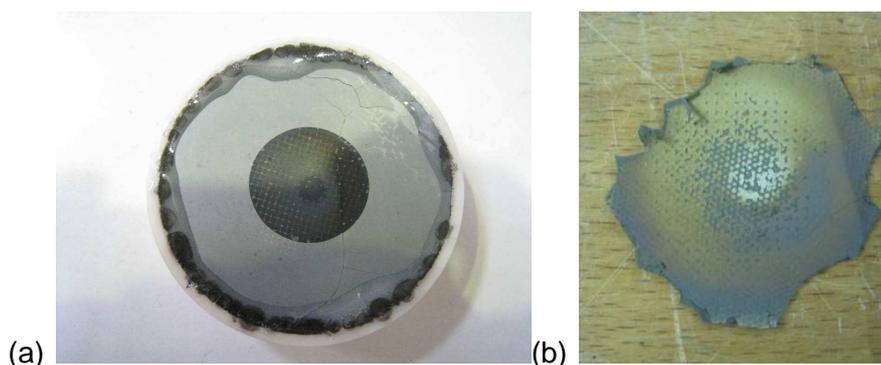


Figure 16. Photographies des mono-cellules (a) B1480 du côté de l'électrode à oxygène (b) C689 du côté de l'électrode à hydrogène, à l'issue des mesures électrochimiques.

Les caractérisations post mortem ont pour but d'analyser les éventuelles modifications des propriétés structurales et microstructurales des cellules à l'issue des mesures électrochimiques. Ces caractérisations ont été principalement réalisées par analyse DRX en surface de l'électrode à oxygène ainsi que par MEB en coupe après fracture et en surface de l'électrode à oxygène. Les enregistrements DRX ont indiqué une modification au moins superficielle de la composition chimique de l'électrode à oxygène, les phases supplémentaires qui ont pu être identifiées étant  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{PrNiO}_3$ . Il convient de rappeler la stabilité thermique controversée de la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à  $800^{\circ}\text{C}$ , sous air [16] et plus particulièrement sous oxygène (cf. Chapitre 2). Les phases supplémentaires seraient donc issues de la décomposition de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sous conditions oxydantes en raison du dégagement de l'oxygène moléculaire en fonctionnement EVHT.

D'après les analyses MEB de la cellule B1480, les interfaces solide/solide de l'électrode à hydrogène restent de bonne qualité, à l'exception de l'interface entre la couche support et la couche de collectage partiellement délaminée. Une fissuration longitudinale partielle de l'électrolyte, au voisinage de l'interface 8YSZ / YDC a également été observée (cf. Figure 17 (a) et (b)). Lors des caractérisations électrochimiques, la cellule a été maintenue accidentellement une nuit à 700°C sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'OCV au lieu d'une tension de cellule de 1,1 V. La valeur de R<sub>s</sub> mesurée par la suite à 700°C est environ deux fois supérieure à celle obtenue avec la cellule C689 dans des conditions expérimentales similaires, sans cette étape à l'OCV. Ainsi, cet épisode à l'OCV sous forte teneur en eau à l'électrode à hydrogène pourrait être en partie à l'origine des fissures observées au sein de l'électrolyte. Différents phénomènes pourraient également favoriser cette fissuration, comme une diffusion cationique entre l'électrolyte et la couche YDC [17].

En surface de l'électrode à oxygène, nous pouvons remarquer un réseau de craquelures ainsi que des zones délaminées, comme illustré à la Figure 17 (c) et (d). Au voisinage de ces craquelures, une densification plus importante de l'électrode à oxygène est visible, ce qui pourrait perturber localement la diffusion de l'oxygène moléculaire (cf. Figure 17 (e)). Des craquelures similaires mais moins nombreuses ont pu être observées en surface de l'électrode dès la mise en forme de l'électrode. Ces craquelures ont pu être accentuées au cours du fonctionnement de la cellule, en raison du dégagement de l'oxygène moléculaire.

Ainsi, il semblerait que le fonctionnement de la cellule B1480 au cours des caractérisations électrochimiques ait pu engendrer des modifications chimiques et microstructurales, susceptibles de pénaliser *in fine* ses performances.

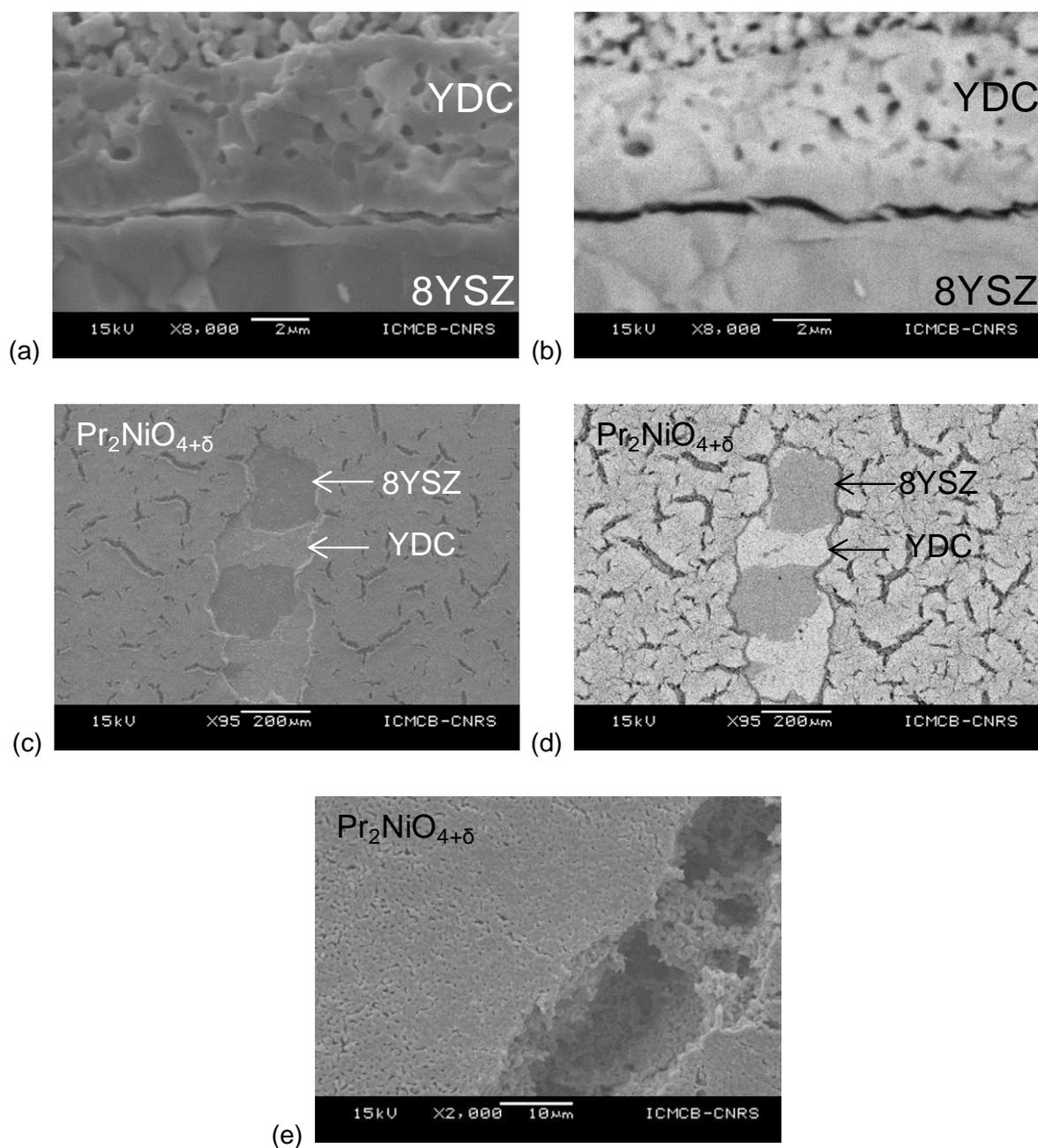


Figure 17. Micrographies MEB (a) (b) en coupe après fracture et (c) (d) (e) en surface de l'électrode à oxygène de la mono-cellule B1480 à l'issue des mesures électrochimiques. Les clichés (a), (c) et (e) ont été réalisés en électrons secondaires alors que les clichés (b) et (d) ont été réalisés en électrons rétrodiffusés.

#### 4. Etude de la durabilité d'une mono-cellule

##### 4.1. Méthodologie de l'étude

En vue de l'application, les performances des cellules d'électrolyse doivent rester idéalement stables pendant plusieurs milliers d'heures de fonctionnement. Ainsi, l'étude de l'évolution au cours du temps des caractéristiques électrochimiques des cellules semble primordiale.

La durabilité d'une mono-cellule contenant une électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été étudiée sur le même banc que celui employé pour les mesures précédemment décrites, en utilisant un protocole d'essai identique. Nous avons choisi de suivre en continu la variation d'un point de fonctionnement et de réaliser de manière intermédiaire des caractérisations électrochimiques telles que les mesures de courbes de polarisation et de diagrammes d'impédance. Cette étude a été réalisée pendant 1100 heures, en fonctionnement EVHT intensostatique et isotherme. Les valeurs des densités de courant mises en jeu au cours de caractérisations antérieures de la durabilité de cellules ou stacks en fonctionnement EVHT sont généralement comprises entre  $-0,25$  et  $-2 \text{ A.cm}^{-2}$ , pour des taux de conversion de l'ordre de 25 à 40 % [6, 18 - 22]. Nous avons choisi des conditions de vieillissement modérées en se plaçant à  $-0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $800^\circ\text{C}$ , pour un taux de conversion égal à 32 %. De plus, il a été montré au § 3.1.3 que cette densité de courant correspond à une valeur de  $R_p$  minimale. Cette densité de courant semble donc favorable au bon fonctionnement de la cellule. Plus le taux de conversion est élevé, plus la dégradation en tension semble importante [6], ainsi un taux de conversion intermédiaire a été utilisé pour cette étude.

L'étude des performances de nos cellules à cermet support a également souligné l'importance du taux d'alimentation de l'électrode à hydrogène en vapeur d'eau, les meilleures courbes de polarisation étant obtenues pour les plus fortes  $P(\text{H}_2\text{O})$ , *i.e.* dans le cadre de ce travail, sous 90%  $\text{H}_2\text{O}$  et 10%  $\text{H}_2$ . Ainsi, l'étude de durabilité a-t-elle été réalisée avec ces conditions gazeuses à l'électrode à hydrogène et sous air pour l'électrode à oxygène. Le débit total des gaz aux deux électrodes est le même que précédemment ( $12 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ). L'évolution de la tension de cellule au cours du temps a été enregistrée et des caractérisations électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique et voltamétrie cyclique ont été réalisées toutes les 250 heures environ, dans le but de mieux suivre et comprendre les phénomènes de dégradation.

## 4.2. Caractérisations électrochimiques

Les performances initiales de la cellule utilisée pour cette étude, notée C688, ont été caractérisées uniquement dans les conditions de l'étude de durabilité, c'est-à-dire pour une température (800°C) et une teneur en eau à l'électrode à hydrogène de 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub>. La courbe de polarisation correspondante est comparée à la Figure 18 à celles mesurées lors de l'étude des performances de cellules similaires (*cf.* Figure 6).

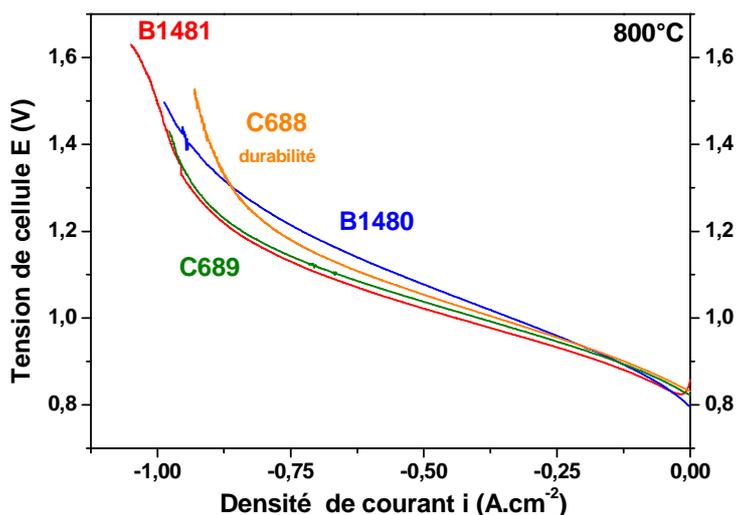


Figure 18. Courbe de polarisation initiale de la cellule C688 avant l'étude de vieillissement, comparée aux courbes des cellules B1480, B1481 et C689 obtenues à 800°C, sous 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène.

Les courbes de polarisation de l'ensemble des cellules présentent une allure similaire et les valeurs d'ASR de cellule calculées par régression linéaire des courbes de polarisation (entre -0,55 et - 0,45 A.cm<sup>-2</sup>) sont proches : de l'ordre de 0,41 Ω.cm<sup>2</sup> ± 0,05 Ω.cm<sup>2</sup>. Ces mesures ont donc permis de vérifier que cette quatrième cellule présente des performances comparables aux cellules étudiées au paragraphe précédent, tout en minimisant son éventuelle dégradation avant l'étude de vieillissement. L'évolution de la tension de cellule enregistrée au cours du temps est présentée à la Figure 19.

Notons que les caractérisations électrochimiques entraînent des discontinuités, dont les amplitudes augmentent avec la durée du vieillissement. L'augmentation de la tension de cellule au cours du temps est la signature de phénomènes de dégradation. La tension de cellule reste inférieure à 1,3 V correspond à un fonctionnement endothermique pendant toute la durée de l'étude.

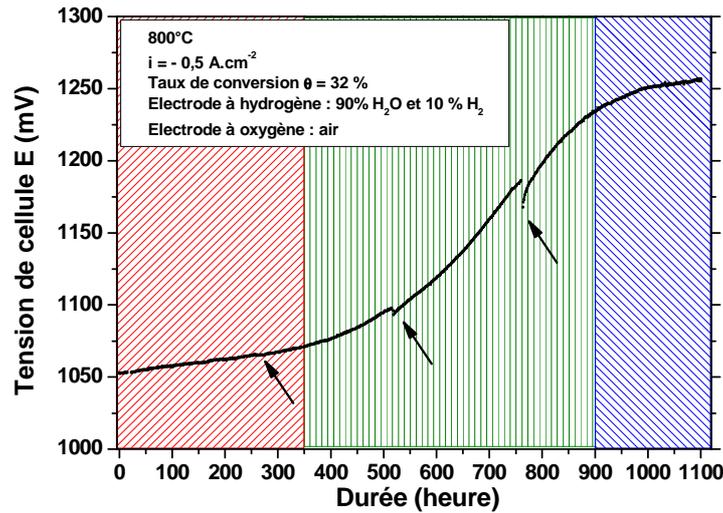


Figure 19. Evolution de la tension au cours du temps de la cellule C688, comportant une électrode à oxygène de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Les flèches indiquent les caractérisations électrochimiques intermédiaires.

L'évolution de la tension au cours du temps présente une allure non linéaire de forme sigmoïdale : on distingue alors trois régimes de dégradation, indiqués au Tableau 4. Le taux de dégradation en tension observé entre les instants  $t_{\text{initiale}}$  et  $t_{\text{finale}}$  (exprimés en heures) a été calculé, en pourcentage par 1000 heures, par la relation (3) :

$$\frac{\Delta E}{E}(t_{\text{finale}} - t_{\text{initiale}}) (\%) = \frac{E(t_{\text{finale}}) - E(t_{\text{initiale}})}{E(t_{\text{initiale}})} \times \frac{1000}{t_{\text{finale}} - t_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (3)$$

Pendant l'ensemble de l'étude (1100 heures), le taux de dégradation à l'aide de la relation ci-dessus est égal à 19 % par 1000 heures. Cette valeur est élevée au regard des résultats obtenus lors de travaux menés en parallèle au CEA-LITEN, mettant en jeu le vieillissement de la cellule de référence présentant une électrode à oxygène de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , dans des conditions expérimentales similaires [2, 23]. Ces travaux ont conduit à une évolution quasi-linéaire de la tension en fonction du temps et à un taux de dégradation proche de 6 % par 1000 heures. La forme sigmoïdale de la courbe de vieillissement mesurée dans la présente étude pourrait donc être attribuée à l'électrode à oxygène de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Il serait pertinent de reproduire cette étude afin de vérifier cette allure « inhabituelle » de la courbe de vieillissement. Bien que mesurés dans des conditions de vieillissement différentes d'une étude à l'autre, des taux de dégradation inférieurs ont été précédemment obtenus dans la littérature: jusqu'à 5 % par 1000 heures [19 - 21] pour des mono-cellules et jusqu'à 10 % par 1000 heures pour des cellules de stacks EVHT [6, 22].

Tableau 4. Caractéristiques des trois régimes de vieillissement observés en fonction du temps, à 800°C, sous - 0,5 A.cm<sup>-2</sup> et 90% H<sub>2</sub>O et 10% H<sub>2</sub> à l'électrode à hydrogène.

Régime de vieillissement	0h - 350h	350 h – 900 h	900 h – 1100 h
Evolution de la tension en fonction du temps	Faible et linéaire	Forte et d'allure sigmoïdale	Modérée et quasi-linéaire
Taux de dégradation ΔE/E (% / 1000 h)	5	28	9

Afin de rendre compte de l'évolution non linéaire de la tension, le taux de dégradation a été calculé sur un intervalle de temps plus court, égal à 10 heures, soit (4):

$$t_{finale} - t_{initiale} = 10 \text{ heures} \quad (4)$$

La Figure 20 présente l'évolution du taux de dégradation ainsi obtenu, en pourcentage par 1000 heures, au cours du vieillissement. Chaque valeur correspond à la moyenne des valeurs calculées sur les 50 dernières heures glissantes.

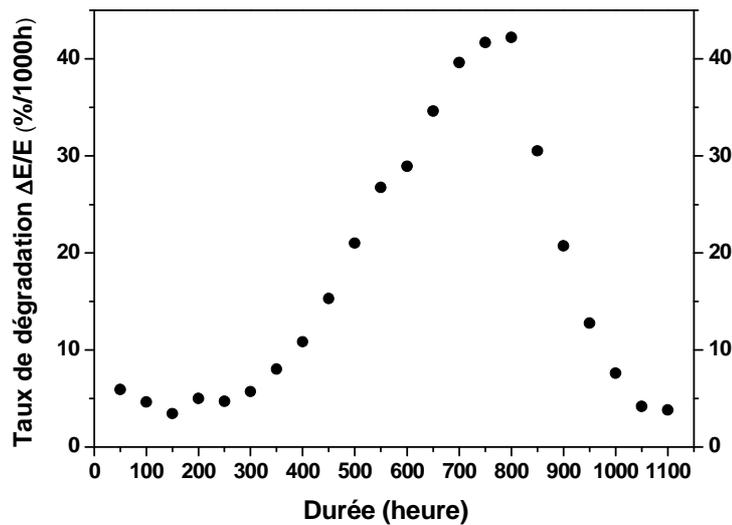


Figure 20. Evolution du taux de dégradation en tension par 1000h en fonction de la durée de vieillissement. Chaque valeur correspond à la moyenne des valeurs calculées sur les 50 dernières heures.

La Figure 20 souligne la forte augmentation du taux de dégradation entre 350 et 900 heures. Les courbes de polarisation mesurées au cours du vieillissement sont présentées à la Figure 21. Ces caractérisations électrochimiques réalisées aux temps intermédiaires indiquent une modification importante des propriétés de la cellule.

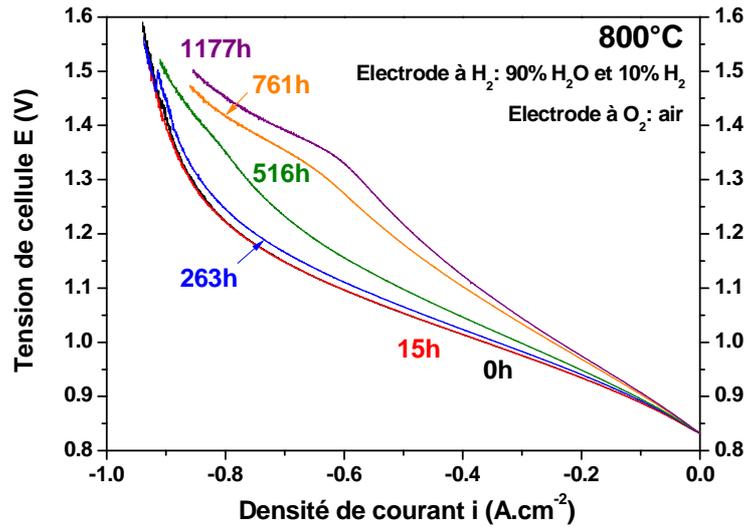
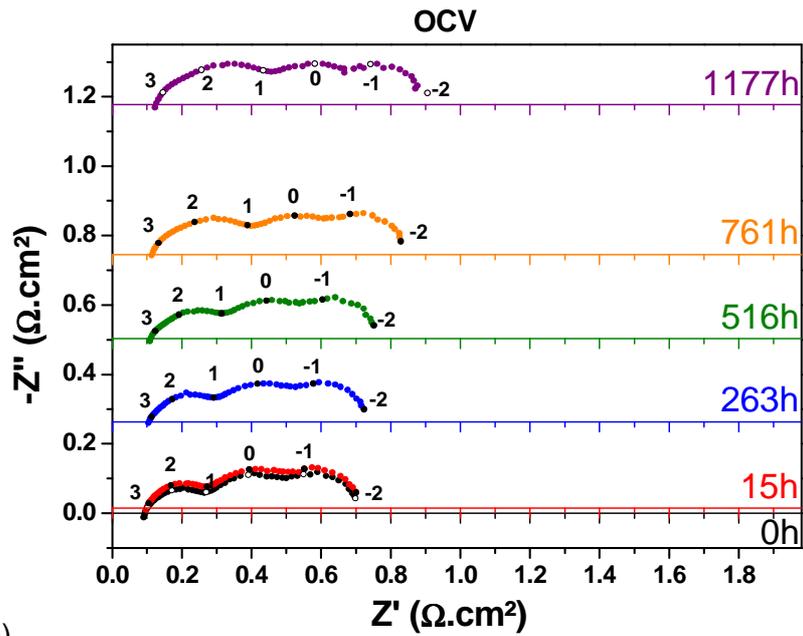


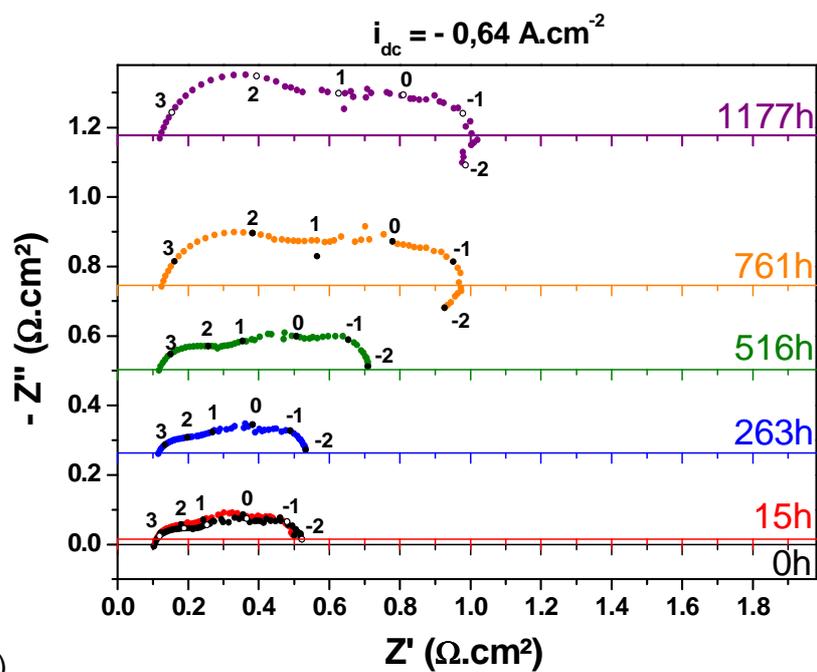
Figure 21. Courbes de polarisation mesurées en fonction de la durée du vieillissement de la cellule.

Au cours de l'étude de vieillissement, l'OCV est quasi-constante et sa valeur égale à  $0,833 \text{ V} \pm 2 \text{ mV}$  est proche de la valeur déduite de la relation de Nernst ( $0,84 \text{ V}$ ). On peut donc en déduire que l'étanchéité entre les chambres anodique et cathodique est conservée pendant les 1100 heures de l'étude. Notons une modification significative de l'allure de la courbe de polarisation à partir de 500 heures en particulier sous forte polarisation.

Le processus de vieillissement a été suivi également par spectroscopie d'impédance électrochimique, lors de mesures réalisées à l'OCV ainsi qu'à  $i_{dc} = -0,64 \text{ A.cm}^{-2}$  (cf. Figure 22). Pour cette valeur de densité de courant, choisie dans le domaine des densités de courants intermédiaires, la tension de cellule a particulièrement augmenté au cours du vieillissement, passant de  $1,12 \text{ V}$  initialement à  $1,36 \text{ V}$  après 1177 heures de fonctionnement.



(a)



(b)

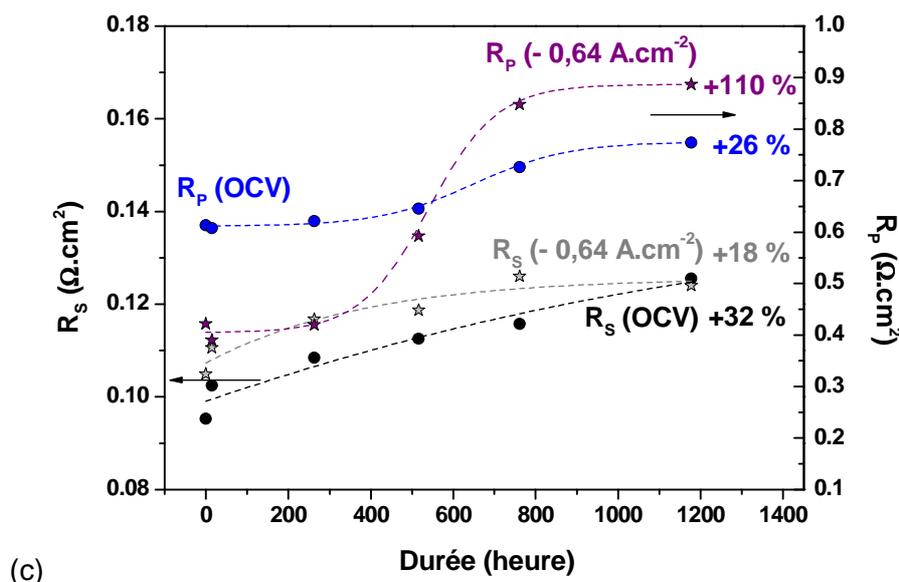


Figure 22. Diagrammes d'impédance mesurés (a) à l'OCV (b) à  $i = -0,64 \text{ A.cm}^{-2}$ , en fonction de la durée du vieillissement de la cellule C688 à  $800^\circ\text{C}$ . Les logarithmes des fréquences sont indiqués sur la figure. (c) Evolution au cours du temps des résistances  $R_s$  et  $R_p$  mesurées à l'OCV et à  $i = -0,64 \text{ A.cm}^{-2}$ . Le pourcentage d'augmentation de chaque résistance à 1177 heures est indiqué.

Les diagrammes d'impédances de la Figure 22 (a) et (b) mettent en évidence une augmentation modérée de  $R_s$  et plus importante de  $R_p$ . D'après la Figure 22 (c), l'évolution de  $R_p$  mesurée à l'OCV et sous polarisation ( $i = -0,64 \text{ A.cm}^{-2}$ ) comporte une allure sigmoïdale, similaire à l'augmentation au cours du temps de la tension de cellule (cf. Figure 19). L'augmentation de  $R_p$  est particulièrement marquée sous polarisation : + 110% pour  $i = -0,64 \text{ A.cm}^{-2}$ . La dégradation de la cellule au cours du temps résulterait donc principalement de l'augmentation de la résistance de polarisation. A l'OCV, la résistance de la partie moyenne fréquence a augmenté de manière significative. A  $i = -0,64 \text{ A.cm}^{-2}$ , l'ensemble du diagramme semble évoluer en fonction du temps et la partie très basse fréquence ( $< 10^{-1} \text{ Hz}$ ) semble moins stable à partir de 761 heures. Les diverses causes de dégradation des performances des mono-cellules à cermet support en fonctionnement EVHT concernent :

- la perte d'activité électrochimique des deux électrodes, par exemple en raison d'une modification de la microstructure poreuse, par exemple par coalescence des particules de nickel [24] ou sa réoxydation partielle [25]

- l'augmentation des résistances d'interfaces entre les électrodes et l'électrolyte en raison de la réactivité chimique ou de phénomènes de délamination en particulier à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode à oxygène [26]

Des études complémentaires à diverses conditions de fonctionnement seraient nécessaires afin de mieux comprendre l'origine des mécanismes de dégradation de cette cellule.

### 4.3. Analyses post-mortem

Après le refroidissement de la cellule selon le protocole décrit au § 3.2, une délamination partielle de l'électrode à oxygène est visible, en particulier au niveau des points de contact avec la grille de collectage en platine. L'électrode à hydrogène présente des irisations concentriques, témoignant d'une éventuelle réoxydation partielle de la couche collectrice de nickel, par ailleurs partiellement délaminée. Ces observations sont semblables à celles précédemment réalisées à la suite des caractérisations des performances des cellules. Les analyses post mortem de la cellule ont été effectuées par DRX à la surface de l'électrode à oxygène, ainsi que par MEB en coupe après fracture et en surface de l'électrode à oxygène (vue de dessus). Comme dans le cas des cellules précédemment caractérisées (*cf.* § 3.2), la composition chimique de l'électrode à oxygène a été modifiée, au moins de manière superficielle, puisque les phases supplémentaires qui ont pu être identifiées sont  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{PrNiO}_3$ .

Les analyses MEB ont confirmé la délamination partielle de la couche de collectage de nickel. A l'exception de cette couche, les interfaces des cermets semblent de bonne qualité et la microstructure des deux couches de cermet peu modifiée par le vieillissement. Les clichés MEB ont montré une légère augmentation de la rugosité à la surface des grains de l'électrode à oxygène (*cf.* Figure 23 (a) et (b)). Aucune fissuration de l'électrolyte n'a pu être observée, comme l'illustre la Figure 23 (c), conformément à l'augmentation modérée de  $R_s$  au cours du vieillissement. En surface de l'électrode à oxygène, nous observons des zones délaminées ainsi qu'un réseau de craquelures aux bords desquelles des zones de faible porosité sont observées (*cf.* Figure 23 (d) (e)). L'ensemble de ces modifications est susceptible d'être partiellement la cause de la dégradation des performances de l'électrode au cours du temps.

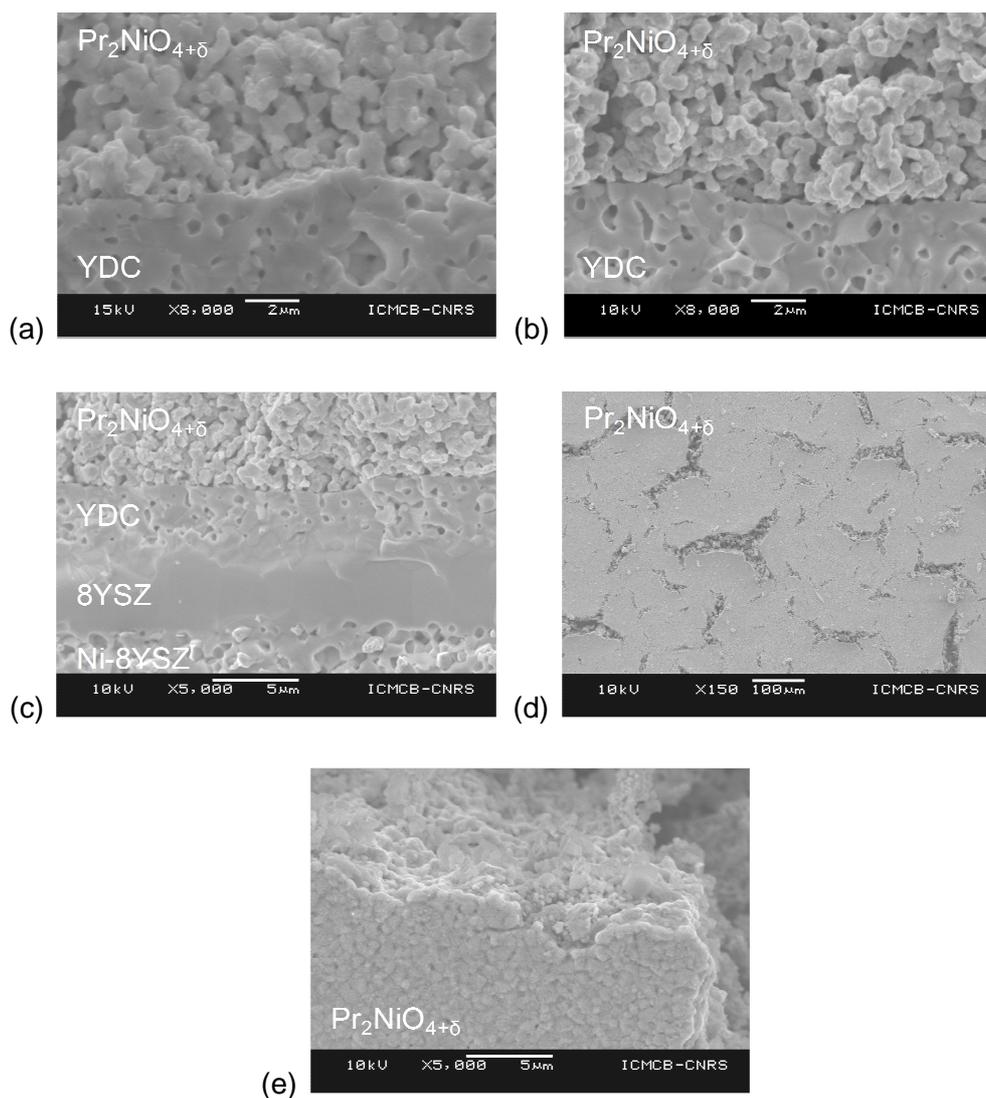


Figure 23. Micrographies MEB en électrons secondaires, à l'issue des mesures électrochimiques, de l'électrode à oxygène des cellules (a) de la cellule B1480, (b), (c), (d) et (e) de la cellule de durabilité. Les clichés (a), (b) et (c) ont été réalisés en coupe après fracture alors que les clichés (d) et (e) ont été réalisés en surface de l'électrode à oxygène.

## 5. Conclusions

Les études rassemblées dans ce chapitre ont permis la caractérisation électrochimique de mono-cellules complètes à cermet support. Ces cellules ont été préparées grâce à la mise en forme par sérigraphie du matériau d'électrode à oxygène  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sur une demi-cellule commerciale composée d'une couche d'interface d'YDC, d'un électrolyte de 8YSZ et d'une électrode à hydrogène formée d'un cermet Ni-YSZ.

Au cours de ces travaux, les cellules ont été caractérisées en circuit ouvert ainsi que sous polarisation EVHT et SOFC, dans une gamme de température comprise entre 650°C et

800°C et pour le fonctionnement EVHT sous différents teneurs en eau à l'électrode à hydrogène. L'ASR de ces cellules à cermet support provient principalement de la résistance de polarisation. En fonctionnement EVHT, les valeurs caractéristiques des performances des cellules sont proches de celles obtenues avec une cellule commerciale, composée d'une électrode à oxygène de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  et étudiée au cours des travaux de thèse d'Aurore Mansuy [2]. Pour une tension de cellule de 1,3 V, la densité de courant mesurée à 800°C est de l'ordre de  $-0,9 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sous 90%  $\text{H}_2\text{O}$  et 10%  $\text{H}_2$  à l'électrode à hydrogène, le taux de conversion étant proche de 58%. De plus, à partir d'un taux de conversion de l'ordre de 60%, un régime de courant limite a été mis en évidence, qui serait lié à l'alimentation de l'électrode à hydrogène en réactif  $\text{H}_2\text{O}$ .

L'étude de la durabilité de ces mono-cellules a montré une dégradation des propriétés électrochimiques de la cellule, selon un taux de dégradation en tension moyen de 19% par 1000 heures. L'évolution de la tension au cours du temps présente toutefois une allure sigmoïdale, selon trois régimes de vieillissement distincts. Cette allure de courbe serait à confirmer par des études complémentaires. L'augmentation de l'ASR de la cellule au cours du temps est liée principalement à l'augmentation de la résistance de polarisation  $R_p$  des électrodes, en particulier sous densités de courant élevées.

Dans le cadre du projet ANR FidelHyo, le composé  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été sélectionné comme matériau d'électrode à oxygène innovant. Les propriétés électrochimiques de ce matériau d'électrode caractérisées en cellule symétrique semblent prometteuses. A l'échelle de la mono-cellule, les performances initiales obtenues sont du même ordre de grandeur que celles de la cellule de référence. Ainsi, il semble qu'un effort de mise en forme reste à poursuivre avant de pouvoir envisager la caractérisation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à l'échelle d'un SRU (pour *Single Repeat Unit*). Le terme SRU désigne ici un assemblage contenant deux interconnecteurs disposés de part et d'autre d'une mono-cellule d'électrolyse. Au cours du projet, la géométrie du SRU a été préalablement optimisée par nos partenaires en termes de gestion des gaz, de résistances de contact et de solutions d'étanchéité [6]. Elle a permis d'obtenir à l'échelle du SRU et du stack des courbes de polarisation similaires à celle obtenue lors de la caractérisation des mono-cellules de référence.

## 6. Références

- [1] Mansuy, A. « *Protocole de référence pour l'étude électrochimique de cellules en mode EVHT sur le banc CARMEN* »; Technical Report, 2010.
- [2] Mansuy, A.; Mougin, J.; Petitjean, M.; Mauvy, F. Durability studies of Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC). *10th European Solid Oxide Fuel Cell Forum 2012, Luzern, Switzerland, Chap 15, B0704*, 2012; pp 23–31.
- [3] GmbH, H. S. C. *Solid Oxide Fuel Cells Products ASC4*, on-line, 2012. <http://www.hcstarck.com/hcs-admin/file/ASC4.pdf>.
- [4] Berkel, F. P. V.; Zhang-Steenwinkel, Y.; Schoemakers, G.; Tuel, M. V.; Rietveld, B. G. *ECS Transactions* **2009**, *25*, 2717–2726.
- [5] Schefold, J.; Brisse, A.; Zahid, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, B897–B904.
- [6] Petitjean, M.; Reytier, M.; Chatroux, A.; Bruguière, L.; Mansuy, A.; Sassoulas, H.; Di Iorio, S.; Morel, B.; Mougin, J. *ECS Transactions* **2011**, *35*, 2905–2913.
- [7] Nonnet, H.; Khedim, H.; Méar, F. *Ionics* **2012**, *18*, 441–447.
- [8] Schott, *Schott Technical Glasses, Physical and technical properties*; Technical Report, 2007.
- [9] Brisse, A.; Schefold, J.; Zahid, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 5375–5382.
- [10] Jorgensen, M.; Primdahl, S.; Mogensen, M. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 4195–4201.
- [11] Barfod, R.; Mogensen, M.; Klemenso, T.; Hagen, A.; Liu, Y.-L.; Vang Hendriksen, P. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, B371–B378.
- [12] Leonide, A.; Sonn, V.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, *155*, B36–B41.
- [13] Nechache, A.; Mansuy, A.; Ringuedé, A.; Cassir, M. Study of the electrochemical behavior of an electrode-supported cell for the electrolysis of water vapor at high temperature. *10th European Solid Oxide Fuel Cell Forum 2012, Luzern, Switzerland, Chap 15, B0707*, 2012; pp 53–61.
- [14] Mogensen, M.; Hendriksen, P. V. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, Design and Applications*; Elsevier, 2003; pp 261–289.
- [15] Jorgensen, M. J.; Mogensen, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, A433–A442.
- [16] Montenegro-Hernandez, A.; Vega-Castillo, J.; Mogni, L.; Caneiro, A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 15704–15714.
- [17] Tietz, F.; Sebold, D.; Brisse, A.; Schefold, J. *Journal of Power Sources* **2013**, *223*, 129–135.
- [18] Hauch, A. Ph.D. thesis, Risø National Laboratory, 2007.
- [19] Hauch, A.; Ebbesen, S. D.; Jensen, S. H.; Mogensen, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, *155*, B1184–B1193.
- [20] Schefold, J.; Brisse, A.; Tietz, F. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, A137–A144.
- [21] Ebbesen, S.; Graves, C.; Hauch, A.; Jensen, S.; Mogensen, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, B1419–1429.
- [22] Schefold, J.; Brisse, A.; Zahid, M.; Ouweltjes, J. P.; Nielsen, J. U. *ECS Transactions* **2011**, *35*, 2915–2927.

- [23] Chatroux, A.; Couturier, K.; Petitjean, M.; Reytier, M.; Gousseau, G.; Mougín, J.; Lefebvre-Joud, F. Enhanced Performance and Durability of a High Temperature Steam Electrolysis stack. *10th European Solid Oxide Fuel Cell Forum 2012, Luzern, Switzerland, Chap 9, A1103*, 2012; pp 24–33.
- [24] Marina, O. A.; Pederson, L. R.; Williams, M. C.; Coffey, G. W.; Meinhardt, K. D.; Nguyen, C. D.; Thomsen, E. C. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, B452–B459.
- [25] Eguchi, K.; Hatagishi, T.; Arai, H. *Solid State Ionics* **1996**, *86-88, Part 2*, 1245–1249.
- [26] Mawdsley, J. R.; Carter, J. D.; Kropf, A. J.; Yildiz, B.; Maroni, V. A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 4198–4207.

---

## Conclusion

---

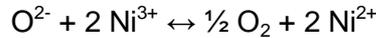
Menés dans le cadre d'une étroite collaboration entre l'ICMCB-CNRS à Bordeaux et le CEA LITEN à Grenoble, ces travaux de thèse ont eu comme objectif principal l'étude d'une nouvelle architecture de cellule d'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température. Dans le but d'améliorer le niveau de performance de ces cellules, de nouveaux matériaux d'électrode à oxygène ont été préparés puis caractérisés, au sein de cellules présentant une fine couche d'interface de microstructure optimisée. Cette couche joue le rôle de barrière de diffusion, afin de limiter la réactivité chimique entre l'électrode et l'électrolyte, mais permet également d'améliorer l'adhésion de l'électrode sur l'électrolyte. Utilisée au sein de cellules SOFC, elle a conduit à une amélioration significative des propriétés électrochimiques. Ce travail de thèse a cherché à évaluer l'apport de cette couche additionnelle pour une application en fonctionnement SOEC.

Ces travaux ont été en partie intégrés au projet national ANR-HPAC FidelHydro (2010-2013), qui a trait à l'étude de cellules à cermet support fonctionnant à une température de 800°C utilisant un électrolyte composé de zircone yttrée (8YSZ).

Des matériaux innovants d'électrode à oxygène ont été sélectionnés en raison de leurs propriétés de conduction mixte électronique et ionique  $O^{2-}$  (MEIC), qui favoriseraient en principe la délocalisation de la réaction d'électrode à l'interface électrode-gaz. Cinq composés ont fait l'objet de cette étude : les nickelates de terre rare  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = La, Pr$  ou  $Nd$ ) et  $Pr_4Ni_3O_{10\pm\delta}$  ainsi que le composé de structure perovskite  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ , choisi comme référence.

Nous nous sommes tout d'abord attachés à réaliser quelques caractérisations physico-chimiques précises, visant à étudier préalablement les matériaux dans des conditions les plus proches possibles de la future application. Par exemple, nous avons effectué des analyses thermo-gravimétriques en cyclage sous flux d'oxygène. Elles nous ont permis de mettre en évidence la capacité des composés  $Pr_2NiO_{4+\delta}$ ,  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  et  $Pr_4Ni_3O_{10\pm\delta}$  à incorporer une sur-stœchiométrie en oxygène  $\delta$  supplémentaire par rapport aux mêmes matériaux équilibrés sous air. Par ailleurs, un point d'interrogation concernait la possibilité pour le praséodyme de présenter le double degré d'oxydation  $Pr^{3+}/Pr^{4+}$  au sein du matériau  $Pr_2NiO_{4+\delta}$ , cette éventualité pouvant être exacerbée sous atmosphère oxydante. Des mesures originales par spectroscopie d'absorption des rayons X ont conduit à la conclusion non ambiguë selon laquelle le praséodyme reste trivalent, et ce entre la température

ambiante et 800°C. Il s'agit à notre connaissance d'une étude qui n'était pas encore disponible dans la littérature. Par ailleurs, le taux de Ni<sup>3+</sup> diminue quand la température augmente. Le bon accord entre ces mesures et les analyses thermogravimétriques réalisées sous air indique que, dans ces conditions, quand la température augmente, le nickelate Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> est *a priori* le siège d'un équilibre redox uniquement relatif au nickel, formulé:



Outre le recours à la pression partielle d'oxygène, un autre moyen de moduler la sur-stœchiométrie en oxygène dans ces matériaux a été de substituer progressivement l'ion terre rare par le strontium. Nous avons étudié cet effet grâce à l'étude du système Pr<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (0 ≤ x ≤ 1). La composition en oxygène diminue lorsque x augmente, et pour les taux de substitution les plus élevés (x = 1), le matériau peut même devenir sous-stœchiométrique à haute température (800°C).

Les propriétés de diffusion de l'oxygène au sein de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> ont été caractérisées en présence d'un champ électrique. Au cours de cette étude originale, la méthode IEDP d'échange isotopique de l'oxygène <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O suivie de la mesure de profils de diffusion par SIMS a été mise en œuvre. L'application d'une polarisation négative (caractéristique du fonctionnement en cathode SOFC) semble entraîner une réduction du coefficient de diffusion de l'oxygène D\*. Ce phénomène pourrait être expliqué par la diminution de la valeur de la sur-stœchiométrie en oxygène δ. En effet, la baisse de la valeur de δ peut entraîner un état cristallographique contraint. Dans ce cas, la diffusion de l'oxygène au sein du nickelate serait pénalisée. Au contraire, sous polarisation positive (caractéristique du fonctionnement en anode SOEC), la valeur de D\* n'est que peu influencée par la polarisation et le composé conserverait ses propriétés de conduction ionique par les ions O<sup>2-</sup>.

Par ailleurs, la stabilité thermique des composés sélectionnés a été étudiée au moyen de traitements thermiques d'une durée de un mois, à 800°C, sous air et sous oxygène. A l'issue de ces recuits, les analyses par DRX ont montré que l'ensemble des matériaux conservent leur structure cristallographique initiale, à l'exception de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> qui s'oxyde pour conduire à la formation des phases des termes n = 3 et n = ∞ de la série de Ruddlesden-Popper : Pr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10±δ</sub> et PrNiO<sub>3</sub>. Les nickelates Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (Ln = Pr ou Nd) rendent compte d'une réactivité chimique élevée vis-à-vis du matériau d'interface YDC. Cependant, cette réactivité est susceptible d'améliorer l'adhésion de l'électrode sur l'électrolyte 8YSZ, au cours de l'étape de mise en forme des cellules, mais également de jouer un rôle positif dans le mécanisme de la réaction d'électrode.

Les matériaux d'électrode ont été déposés par sérigraphie de manière symétrique sur les deux faces d'une pastille d'électrolyte dense de 8YSZ, afin d'être caractérisés d'un point

de vue électrochimique par spectroscopie d'impédance électrochimique et voltamétrie cyclique. Une étude préliminaire a permis d'ajuster la température et l'atmosphère de recuit de chaque électrode au regard des résistances de polarisation obtenues, en l'absence de polarisation continue. En particulier, pour  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ , l'étroit domaine de stabilité nécessite un recuit de cette électrode sous flux d'oxygène à une température inférieure ou égale à  $1100^\circ\text{C}$ .

Deux compositions de la couche d'interface ont été étudiées ( $\text{Ce}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$  et  $\text{Ce}_{0,82}\text{Y}_{0,18}\text{O}_{2-\delta}$ ) et la microstructure de cette couche déposée par sérigraphie a été optimisée. D'une manière générale, la présence d'une couche d'interface conduit à une diminution des résistances de polarisation des cinq matériaux d'électrodes étudiés, mesurées sous air entre  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . La résistance de polarisation des composés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  ou  $\text{Pr}$ ) est divisée par 3 en présence d'une couche d'interface à base de cérine. Notons que les plus faibles résistances de polarisation ont été obtenues pour la demi-cellule  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta} / \text{CGO}$ , jusqu'à une valeur égale à  $0,05 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , à  $800^\circ\text{C}$ . Vis-à-vis du choix initial des matériaux, nous avons aussi pu montrer que le fait de conserver une sur-stœchiométrie en oxygène élevée à haute température dans un matériau tel que  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  semblait déterminant pour obtenir de bonnes propriétés électro-catalytiques. En ce sens, les matériaux substitués par le strontium ont des résistances de polarisation plus élevées.

Pour les matériaux de l'étude, l'analyse des diagrammes d'impédance montre que la résistance moyenne fréquence diminue d'un ordre de grandeur alors que la résistance basse fréquence semble moins affectée par la présence d'une couche d'interface. Les mécanismes de réaction d'électrode ont été examinés sous différentes pressions partielles d'oxygène pour les composés présentant les plus faibles résistances de polarisation:  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Nous avons pu montrer que la présence d'une couche d'interface semble modifier la nature de l'étape limitant la réaction d'électrode à  $800^\circ\text{C}$ , à basse fréquence pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et à moyenne fréquence pour  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Les demi-cellules ont ensuite été caractérisées sous polarisation anodique continue pour se rapprocher des conditions rencontrées par l'anode d'un électrolyseur en fonctionnement, à l'aide d'un montage comportant une électrode de référence. Parmi l'ensemble des électrodes étudiées, les électrodes de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  accompagnées d'une couche d'interface sont caractérisées par les densités de courant les plus élevées pour une surtension donnée. Cependant, à partir de  $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , un régime limitant aux basses fréquences a été mis en évidence, il pourrait être lié à un phénomène de transport de masse qui pourrait être lié à l'accumulation d'oxygène au dessus de l'électrode et qui serait probablement minimisé par un balayage d'air approprié. Un modèle électrochimique récemment développé pour des matériaux d'électrode conducteurs électronique purs comme

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  a été appliqué aux matériaux MEIC de cette étude afin de décrire et d'analyser les courbes de polarisation expérimentales. Il a ainsi été montré que la surtension d'activation serait très largement supérieure à la surtension de concentration au sein de l'électrode poreuse de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Afin de prendre en compte l'éventuelle délocalisation de la réaction d'électrode à l'interface électrode-gaz, un second modèle est en cours de développement en collaboration avec Dr J. Laurencin (CEA LITEN).

Parmi les composés sélectionnés, l'électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , ayant les plus faibles résistances de polarisation et surtensions anodiques a été étudiée au sein de mono-cellules complètes sur un banc de mesures dédié au CEA LITEN, en fonctionnement d'électrolyse. Les influences de la teneur en eau, de la densité de courant et de la température sur les propriétés électrochimiques de trois mono-cellules ont été caractérisées. Ces cellules ont permis d'atteindre des niveaux de performance prometteurs, comparables à ceux des cellules de référence commerciales comportant une électrode à oxygène de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . La densité de courant mesurée à 800°C pour une tension de cellule de 1,3 V est proche de  $-0,9 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pour un taux de conversion égal à 58% (l'électrode à hydrogène étant balayée par 90%  $\text{H}_2\text{O}$  et 10%  $\text{H}_2$  et l'électrode à oxygène par de l'air). En ce qui concerne les mesures d'impédances, la comparaison des fréquences de relaxation déterminées pour des demi-cellules et pour des mono-cellules permettrait d'attribuer la contribution basse fréquence à un phénomène associé au fonctionnement du cermet. La diffusion des réactifs au sein de la couche support pourrait être à l'origine de cette contribution. Enfin, l'étude de la durabilité d'une mono-cellule à cermet support comportant une électrode à oxygène de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  présente une forme sigmoïdale « inhabituelle ». Il conviendrait de reproduire cette étude pour vérifier et mieux comprendre cette allure singulière. De plus, l'étude de l'influence des conditions de fonctionnement (température, densités de courant, taux de conversion) de ces cellules sur leur durabilité à long terme, pourrait permettre de mieux comprendre certains mécanismes de dégradation.

En termes de perspectives, ce travail de thèse a montré qu'il serait intéressant de déterminer le degré d'oxydation du nickel par spectroscopie d'absorption des rayons X, au sein d'une électrode de  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ) sous diverses conditions de polarisations électriques (anodiques ou cathodiques) *in situ* à haute température. Ce type d'étude permettrait une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation ou de réduction de l'électrode sous l'effet d'un champ électrique.

Il serait également pertinent d'approfondir la caractérisation des mécanismes mis en jeu à l'interface entre les matériaux d'électrode à oxygène et la couche de céramique, afin de les relier aux propriétés électrochimiques nettement améliorées de ces cellules architecturées.

La caractérisation d'une cellule architecturée, dont la mise en forme a été optimisée dans le cadre de ce travail, pourrait mettre en œuvre des techniques spécifiques pointues.



### Annexe 1. Etude du frittage de $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$

L'étude du frittage  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  a compris l'optimisation de la granulométrie de la poudre, des mesures dilatométriques effectuées sous différentes pressions partielles d'oxygène ainsi que des essais de densification proprement dits effectués à différentes températures de frittage.

Après la préparation de la phase, deux étapes de broyage par attrition ont été réalisées afin d'obtenir des particules de diamètre médian  $D_v(0,5)$  de l'ordre de  $0,4 \mu\text{m}$ . Il a été vérifié que le diamètre maximal pour 90% du volume des particules  $D_v(0,9)$  est inférieur à  $1 \mu\text{m}$ , afin de favoriser la densification [1]. La Figure 1 présente les mesures dilatométriques réalisées sous trois pressions partielles d'oxygène :  $5 \cdot 10^{-4}$  atm (sous flux d'argon),  $0,21$  atm (sous air) et  $1$  atm. Les pastilles ont été mises en forme à partir d'une poudre broyée afin d'en mesurer le retrait en fonction de la température.

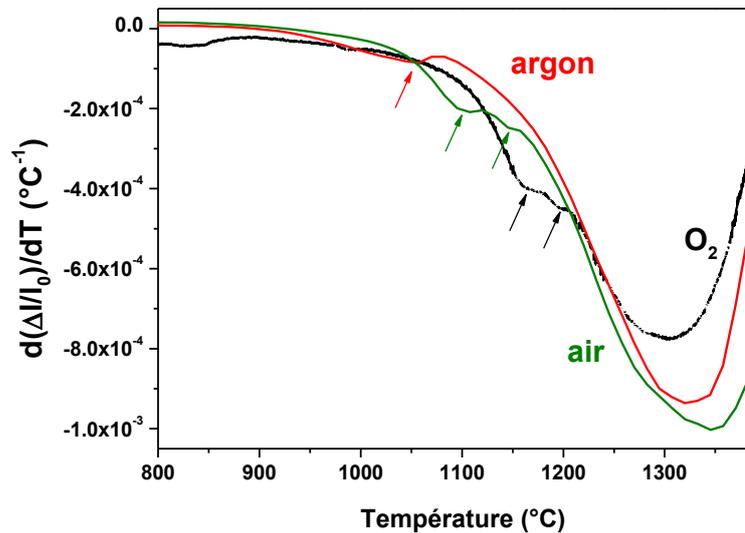


Figure 1. Evolution thermique sous flux d'argon, d'air et d'oxygène de la dérivée par rapport à la température du retrait  $\Delta l/l_0$  d'une pastille fabriquée à partir de la poudre de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ . Les flèches indiquent les deux premières étapes de retraits.

Chaque courbe présente trois étapes de retraits successifs, correspondant à deux minima locaux et au minimum des courbes à des températures comprises entre  $1300$  et  $1350^{\circ}\text{C}$ . Les températures respectives des deux premières étapes (indiquées par des flèches à la Figure 1) augmentent avec la pression partielle d'oxygène. A l'issue de ces mesures dilatométriques, les trois pastilles de céramique sont denses (de compacité géométrique supérieure à  $96\%$ ). Cependant, d'après leur caractérisation par DRX réalisée en surface après une étape de polissage, on peut observer qu'elles semblent toutes constituées d'un mélange de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et de  $\text{NiO}$ . Ainsi, une des deux premières étapes de retrait comprises entre  $1050^{\circ}\text{C}$  et  $1200^{\circ}\text{C}$  pourrait être liée à la décomposition de la phase  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ .

Des essais de densification de pastilles, mises en forme préalablement par pressage isostatique sous 2500 bar, ont été réalisés pendant 12 heures, sous flux d'oxygène à différentes température de frittage comprises entre 1100°C et 1300°C. Ces traitements thermiques ont abouti à l'obtention de céramiques d'une compacité insuffisante (Cf. Tableau 1). Notons qu'Amow *et al.* ont également rencontré cette difficulté lors de la densification de  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ , la compacité des pastilles obtenues étant seulement de l'ordre de 58% [2].

Tableau 1. Compacité et composition des pastilles après densification de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ , en fonction de la température de frittage, sous flux d'oxygène, pendant 12 heures.

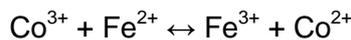
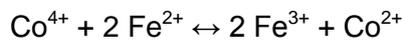
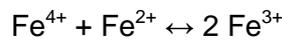
Température de frittage	Compacité	Composition
1100°C	62 %	$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta} + \varepsilon \text{Pr}_6\text{O}_{11}$
1200°C	67%	$\text{PrO}_{2-x} + \text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{NiO}$
1300°C	81%	$\text{PrO}_{2-x} + \text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{NiO}$

Afin d'améliorer la densification de la poudre de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ , des essais de frittage par frittage flash (SPS pour *Spark Plasma Sintering*) ont été réalisés en collaboration avec le Dr. Claude Estournès et Geoffroy Chevalier (CIRAMAT Toulouse). Malgré l'utilisation d'une atmosphère neutre d'argon, les céramiques denses obtenues sont impures. Afin de limiter la décomposition de la phase  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ , un essai de frittage SPS a été réalisé en collaboration avec le Dr. Alain Largeteau (ICMCB Bordeaux), en positionnant la poudre dans une capsule de platine et en réalisant le frittage sous vide. Malgré ces conditions expérimentales, la céramique dense obtenue (de compacité égale à 96%) est inhomogène en composition. En effet, un côté de la pastille est composé d'un mélange de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et de NiO, l'autre d'un mélange de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et de NiO.

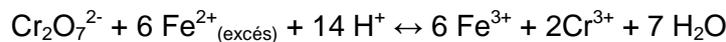
## Annexe 2. Principe du dosage par oxydoréduction par la méthode du sel de Mohr

Les dosages effectués par la méthode du sel de Mohr permettent de déterminer le taux  $\tau$  de cations tétravalents  $\text{Fe}^{4+}$  ou  $\text{Co}^{4+}$  dans le composé de structure perovskite  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , à l'issue des ATG sous air ou sous oxygène. Bien que ce dosage ne permette pas de différencier le  $\text{Co}^{4+}$  du  $\text{Fe}^{4+}$ , il conduit à la détermination de la sous-stœchiométrie en oxygène  $\delta$ .

Le principe de cette mesure repose sur un dosage en retour, après dissolution du composé à doser dans une solution d'acide chlorhydrique diluée présentant un excès de sel de Mohr. Dans un premier temps, le sel de Mohr ( $\text{Fe}^{2+}$ ) réduit les ions tétravalents ( $\text{Fe}^{4+}$  et  $\text{Co}^{4+}$ ) ainsi que l'ion cobalt trivalent  $\text{Co}^{3+}$ , issus du composé suivant les équilibres :



L'excès d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  est ensuite déterminé par dosage à l'aide d'une solution étalon de dichromate de potassium suivant l'équilibre :



L'indicateur coloré est le diphenylamine sulfonate de baryum. De l'acide phosphorique est ajouté à la solution afin de décolorer celle-ci par complexation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et rendre ainsi le virage de couleur plus visible. Un dosage à blanc est effectué dans les mêmes conditions de température, de temps et de milieu permettant la détermination de la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution de sel de Mohr.

Le taux  $\tau$  de cations tétravalent ( $\text{Co}^{4+}$  et  $\text{Fe}^{4+}$ ) est déterminé par la relation :

$$\tau = \frac{N\Delta V(M_0 - 8x) - my}{m - 8N\Delta V}$$

avec  $N$  la normalité de la solution de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (égale à 0,1 N ici)

$m$  la masse de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  pesée

$\Delta V = V_0 - V$  avec  $V_0$  le volume équivalent obtenu lors du dosage à blanc et  $V$  le volume équivalent obtenu lors du dosage

$M_0$  la masse molaire de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3,0}$

$x$  le taux de substitution du lanthane par le strontium (égal à 0,4)

$y$  le taux de substitution du fer par le cobalt (égal à 0,2)

### Annexe 3. Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) consiste à suivre l'absorption d'un atome en fonction de l'énergie des rayons X incidents. Le phénomène physique à l'origine des variations de ce coefficient est l'absorption d'un photon X, suivi de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome absorbant.

La Figure 2 représente un spectre d'absorption typique, généralement divisé en deux domaines appelées XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) et EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine-structure Spectroscopy*). Ces différents domaines résultant du même phénomène physique, les frontières ne sont pas fondamentalement définies. La partie XANES comprenant le pré-seuil et le seuil est très sensible à l'état de valence de l'atome sondé alors que la partie EXAFS réfère aux oscillations lointaines et est utilisée pour déterminer l'environnement de l'atome i.e. la coordinence et les distances interatomiques avec ses plus proches voisins [3]. Le balayage en énergie du photon incident est effectué au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome dont on souhaite étudier l'environnement (ici le praséodyme). Lorsque l'énergie du rayonnement incident est égale à l'énergie de liaison d'un électron de cœur, on observe une augmentation brusque du coefficient d'absorption, correspond à la transition de cet électron vers des niveaux d'énergies plus élevés.

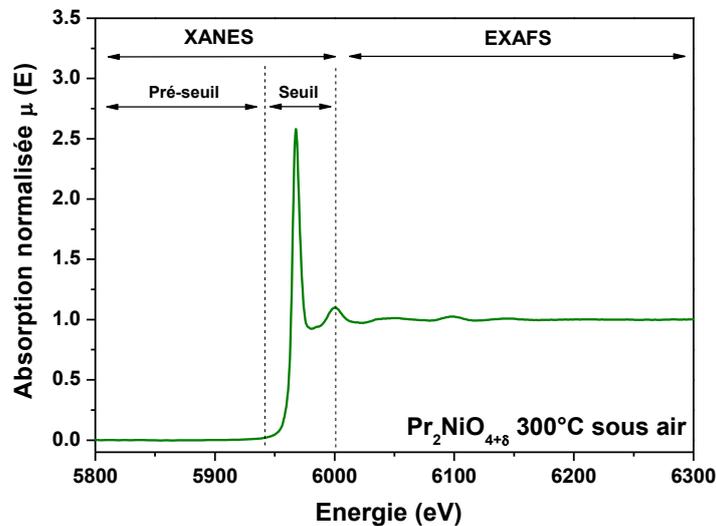


Figure 2. Spectre d'absorption X au seuil  $L_{III}$  du Pr pour le composé  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  à  $300^\circ C$  sous air.

#### Annexe 4. Etude du collectage du courant par une électrode de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Dans le but de mesurer les performances électrochimiques de demi-cellules symétriques et de mono-cellules complètes, il semble également nécessaire de vérifier que les nouveaux matériaux d'électrode à oxygène sélectionnés n'induisent pas de résistance électrique additionnelle lors du collectage du courant avec une grille d'or. En effet, l'existence de telles résistances peut s'avérer très pénalisante pour les performances électrochimiques de ces empilements complexes. A haute température, ces résistances sont incluses dans la valeur de la résistance série  $R_s$ , déterminée par spectroscopie d'impédance complexe.

Un banc de mesure mécanique spécifique au CEA Grenoble permettant de contrôler précisément l'effort de serrage appliqué à la cellule a été utilisé dans cette étude. Des cellules symétriques ont été préparées en déposant deux électrodes de  $1 \text{ cm}^2$  de surface géométrique de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par sérigraphie symétriquement sur les deux faces d'un électrolyte mince ( $90 \mu\text{m}$  d'épaisseur) et commercial (H.C. Starck). L'électrolyte est constitué de zircone stabilisée par 3% mol d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  (3YSZ). Les électrodes ont été recuites sous air dans les conditions optimisées au chapitre 3. Des grilles d'or maintenues par deux plaques métalliques (en alliage CROFER) permettent le collectage du courant et les mesures électrochimiques sont réalisées grâce à quatre fils d'or, soudés sur ces plaques métalliques (cf. Figure 3). L'effort de serrage, égal à 10 N, est appliqué à température ambiante puis l'échantillon est chauffé sous air jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

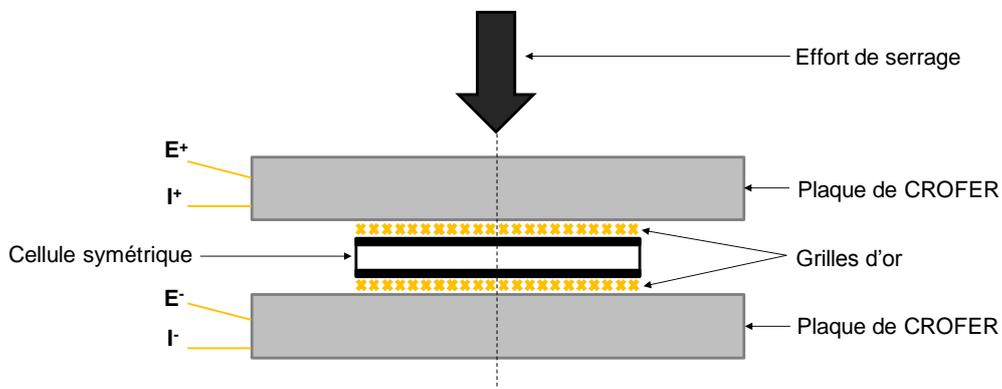


Figure 3. Représentation schématique du banc de mesure.

Les évolutions de  $R_s$  de trois cellules symétriques mesurées régulièrement en fonction du temps sont présentées à la Figure 4.

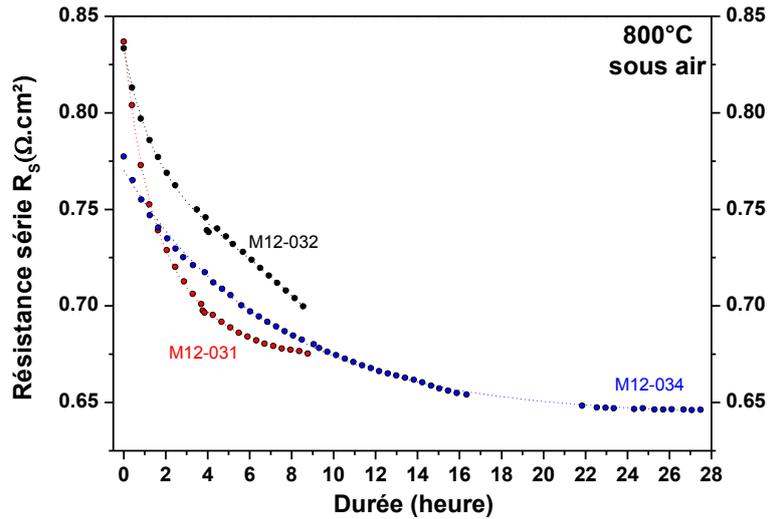


Figure 4. Evolutions des résistances séries  $R_s$  en fonction du temps mesurées pour trois cellules symétriques contenant des électrodes de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et un électrolyte de 3YSZ.

Pour les trois cellules, une décroissance exponentielle de la valeur de la résistance  $R_s$  en fonction du temps est observée, jusqu'à sa stabilisation après environ 16 heures, à une valeur de l'ordre de  $0,65 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Cette valeur est proche de la résistance ohmique d'un électrolyte de 3YSZ (de  $90 \mu\text{m}$  d'épaisseur), de l'ordre de  $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , et de celle précédemment obtenue ( $0,55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) avec le matériau d'électrode à oxygène  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) dans des conditions expérimentales similaires [4]. Ces mesures ont permis de vérifier l'absence de résistances additionnelles liées au collectage du courant par une grille d'or sur l'électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . En termes de perspectives, il conviendrait de déterminer la résistance de contact éventuelle envisagée entre une couche de collectage telle que LSM et l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , afin de compléter ces mesures.

## Annexe 5. Caractérisations électrochimiques des mono-cellules en fonctionnement SOFC

Les mono-cellules complètes ont été également caractérisées en fonctionnement SOFC. L'électrode à hydrogène est alors balayée par de l'hydrogène humidifié (97% H<sub>2</sub> et 3% H<sub>2</sub>O en volume) pour un débit total de 12 NmL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>. L'électrode à oxygène est balayée par de l'air avec le même débit (12 NmL.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>). Les performances des mono-cellules en fonctionnement SOFC sont proches de celles obtenues pour une cellule de référence et celles préconisées par le fournisseur H.C. Starck.

Les performances des mono-cellules en fonctionnement SOFC ont été évaluées par la mesure de quatre valeurs caractéristiques : l'ASR et la densité de courant traversant la cellule pour des points de fonctionnement à 0,9 et 0,7 V. Les valeurs d'ASR ont été déterminées par régression linéaire entre les points de mesures des courbes de polarisation à différentes tensions de cellule sur un intervalle de densité de courant de  $\pm 0,05$  A.cm<sup>-2</sup> ainsi que par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation obtenues sont présentées à la Figure 5 et les valeurs de densité de courant et d'ASR caractérisant les performances des cellules sont rassemblées au Tableau 2.

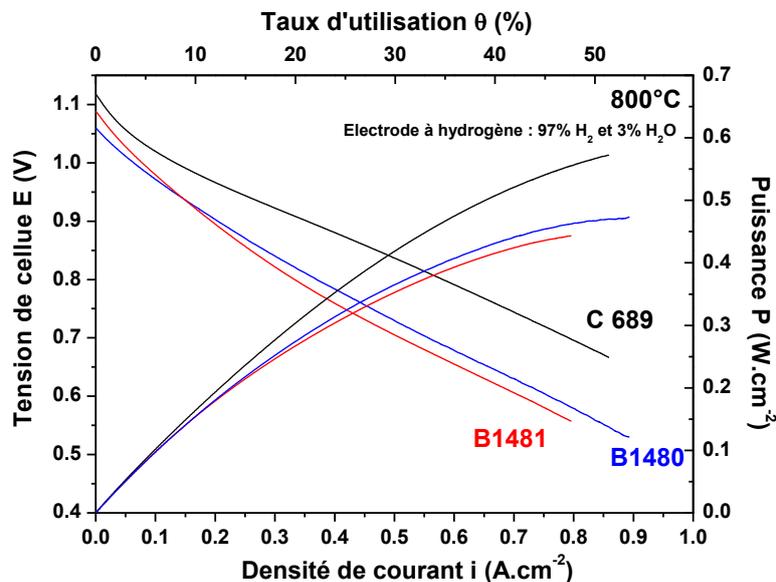


Figure 5. Courbes de polarisation des cellules B1480, B1481 et C689 en fonctionnement SOFC, à 800°C, sous 97% H<sub>2</sub> et 3% H<sub>2</sub>O à l'électrode à hydrogène.

Tableau 2. Densités de courant à 0,9 et 0,7 V et valeurs des ASR à l'OCV, 0,9 V et 0,7 V déduites des courbes de polarisation des cellules en fonctionnement SOFC à 800°C, sous 97% H<sub>2</sub> et 3% H<sub>2</sub>O à l'électrode à hydrogène.

Cellule	i (A.cm <sup>-2</sup> )		ASR (Ω.cm <sup>2</sup> )		
	E <sub>cellule</sub> = 0,9 V	E <sub>cellule</sub> = 0,7 V	OCV	E <sub>cellule</sub> = 0,9 V	E <sub>cellule</sub> = 0,7 V
B1480	0,20	0,56	1,10	0,65	0,52
B1481	0,19	0,51	1,33	0,80	0,51
C689	0,35	0,79	1,46	0,42	0,49

Les valeurs des OCV mesurées, de l'ordre de 1,09 V ± 30 mV, sont proches de la valeur déduite de la relation de Nernst égale à 1,10 V. Les régimes d'activation et de chute ohmique sont observés sur la courbe de polarisation reportée à la Figure 5. Cependant, notons qu'aucun régime limitant n'est détecté même sous forte polarisation, jusqu'à un taux de conversion égal à 55 %. En fonctionnement SOFC, les cellules permettent d'atteindre des niveaux de performances élevés et prometteurs. L'impédance des mono-cellules a également été mesurée. Les diagrammes obtenus pour la cellule B1481 sont présentés à la Figure 6 et les évolutions sous polarisation des valeurs d'ASR, de R<sub>p</sub> et R<sub>s</sub> reportées à la Figure 7.

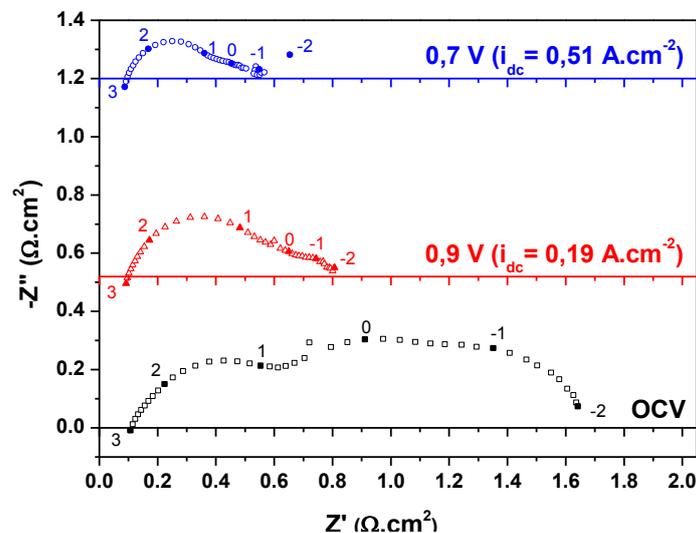


Figure 6. Diagrammes d'impédances mesurés sur la cellule B1481 à l'OCV, 0,9 V et 0,7 V à 800°C, sous 97% H<sub>2</sub> et 3% H<sub>2</sub>O à l'électrode à hydrogène.

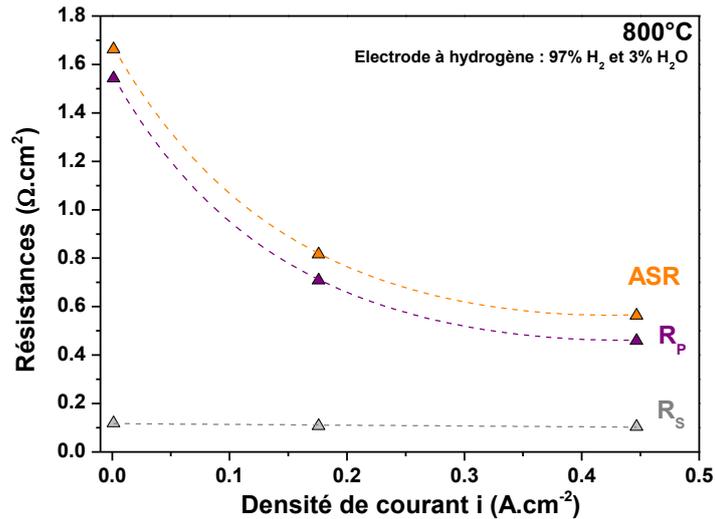


Figure 7. Valeurs d'ASR, de  $R_p$  et de  $R_s$  déterminées par impédance en fonction de la densité de courant traversant la cellule B1481, à 800°C sous 97% H<sub>2</sub> et 3% H<sub>2</sub>O à l'électrode à hydrogène.

De manière similaire au comportement observé en fonctionnement EVHT, la valeur de l'ASR de la cellule semble majoritairement contrôlée par la valeur de la résistance de polarisation des électrodes  $R_p$ . Au cours de la polarisation de la cellule, une diminution de l'ASR est mesurée, dans toute la gamme de densité de courant étudiée, en raison d'une diminution de  $R_p$ ,  $R_s$  restant quasi-constant. A l'aide d'un circuit électrique comprenant trois associations R-CPE, les données expérimentales ont été modélisées. Les évolutions des résistances, des capacités et des fréquences de relaxation en fonction de la densité de courant sont rassemblées à la Figure 8.

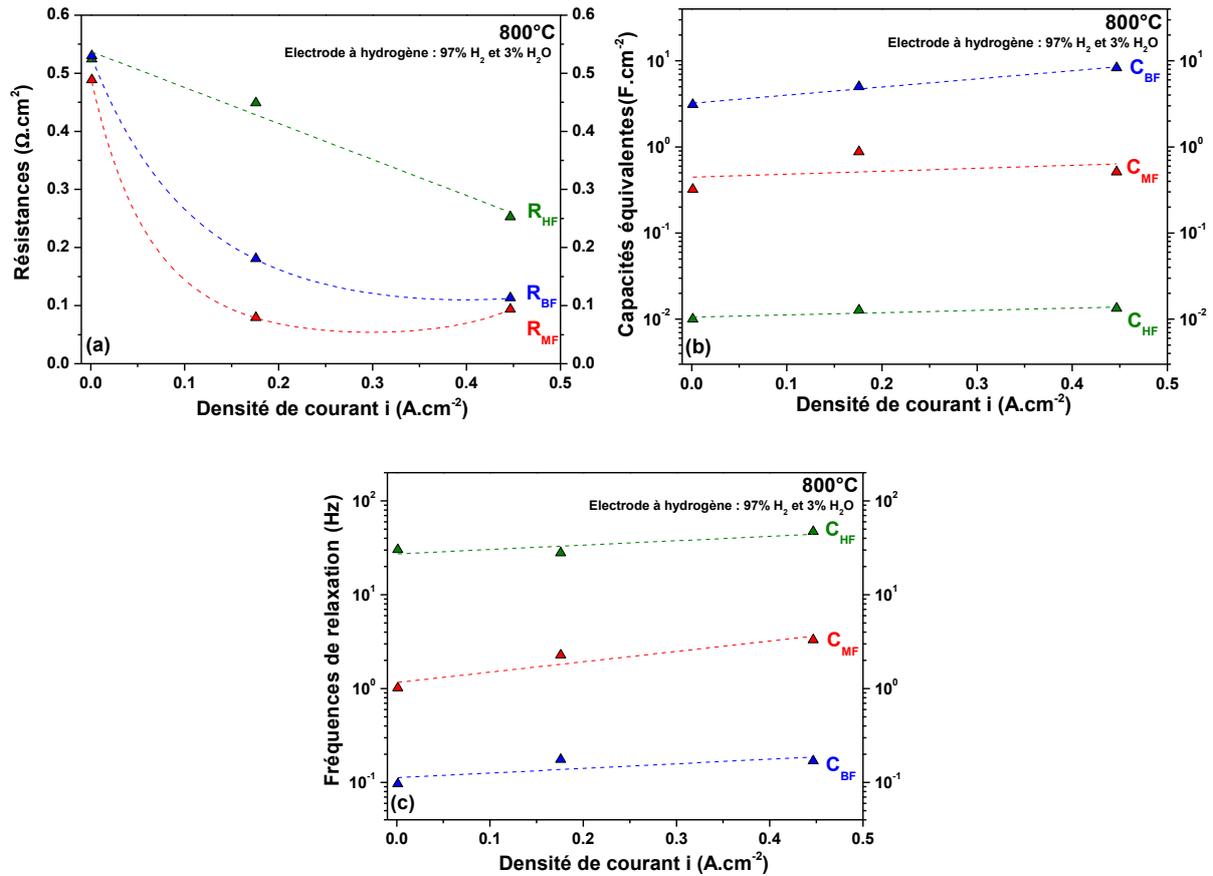


Figure 8. Evolution (a) des résistances, (b) des capacités équivalentes et (c) des fréquences de relaxation, déterminées par impédance à 800°C pour la cellule B1481 en fonctionnement SOFC, sous 97% H<sub>2</sub> et 3% H<sub>2</sub>O à l'électrode à hydrogène.

En fonctionnement SOFC, dès les faibles polarisations, les résistances  $R_{MF}$  et  $R_{BF}$  diminuent de manière significative. Lorsque la densité de courant augmente, les valeurs des capacités et des fréquences augmentent dans une faible mesure, signe d'une activation électrique des phénomènes.

## Références

- [1] Letilly, M.; Joubert, O.; Caldes, M.-T.; Le Gal La Salle, A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 4346–4355.
- [2] Amow, G.; Davidson, I.; Skinner, S. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1205–1210.
- [3] Newville, M. *Consortium of Advanced Radiation Sources, University of Chicago* **2004**, 1–41.
- [4] Morel, B.; Reytier, M.; Oresic, B. *Proceeding of the 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, 2010*; pp 12.14–12.22.

Titre : Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température

Résumé :

Afin d'améliorer les performances électrochimiques de cellules d'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT), de nouveaux matériaux d'électrode à oxygène de type  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$ ),  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ont été étudiés. Ces composés ont été sélectionnés pour leurs propriétés de conduction mixte électronique et ionique. Après la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques, les matériaux ont été mis en forme au sein de demi-cellules symétriques, en intercalant une couche d'interface fine à base de cériine entre l'électrode et l'électrolyte de zircone yttrée. Cette architecture contribue à la diminution de la résistance de polarisation de l'électrode ( $R_p < 0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$ ) et de la surtension anodique. Un modèle électrochimique a été développé afin de décrire et d'analyser les courbes de polarisation expérimentales. L'électrode présentant les plus faibles surtensions,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , a été sélectionnée et caractérisée au sein de cellules complètes à cermet support. En fonctionnement EVHT à  $800^\circ\text{C}$ , une densité de courant élevée a été obtenue, de l'ordre de  $i = -0,9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour une tension de cellule de  $1,3\text{V}$  et un taux de conversion d'environ 60%.

Mots clés :

- Production d'hydrogène
- Electrolyse de l'eau à haute température
- Matériaux d'anode
- Electrode à oxygène
- Oxydes nickelates

---

Title : Innovative anode materials and architected cells for high temperature steam electrolysis operation

Abstract :

In order to improve the electrochemical performances of cells for high temperature steam electrolysis (HTSE), innovative oxygen electrode materials have been studied. The compounds  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  or  $\text{Nd}$ ),  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  and  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  have been selected for their mixed electronic and ionic conductivity. First, their physical and chemical properties have been investigated. Then, the electrodes were shaped on symmetrical half-cells, adding a thin ceria-based interlayer between the electrode and the yttria doped zirconia-based electrolyte. These architected cells lead to low polarization resistances ( $R_p < 0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  at  $800^\circ\text{C}$ ) as well as reduced anodic overpotentials. An electrochemical model has been developed in order to describe and analyze the experimental polarization curves. The electrode with the lower overpotential, i.e.  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , has been selected and characterized into complete cermet-supported cells. Under HTSE operation, at  $800^\circ\text{C}$ , a high current density was measured, close to  $i = -0.9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  for a cell voltage equals to  $1.3 \text{ V}$ , the conversion rate being about 60%.

Keywords :

- Hydrogen production
- High temperature steam electrolysis
- Anode materials
- Oxygen electrode
- Nickelates oxides