



**HAL**  
open science

# Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) préparées par infiltration

Clement Nicollet

► **To cite this version:**

Clement Nicollet. Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) préparées par infiltration. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0065 . tel-01373967

**HAL Id: tel-01373967**

**<https://theses.hal.science/tel-01373967>**

Submitted on 29 Sep 2016

**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

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Clément NICOLLET

**Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates  
 $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr) préparées par infiltration**

Sous la direction de : Jean-Marc BASSAT et Aline ROUGIER

Soutenue le 13 Mai 2016

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche	ICMCB - Bordeaux	Président
Mme ANSART, Florence	Professeur	CIRIMAT - Toulouse	Rapporteur
M. LAURENCIN, Jérôme	Ingénieur Chercheur	CEA/LITEN - Grenoble	Rapporteur
M. CHARTIER, Thierry	Directeur de recherche	SPCTS - Limoges	Examinateur
M. PICCARDO, Paolo	Professeur	Université de Gênes - Italie	Examinateur
M. GRENIER, Jean-Claude	Directeur de recherche émérite	ICMCB - Bordeaux	Invité
M. BASSAT Jean-Marc	Directeur de recherche	ICMCB - Bordeaux	Directeur de thèse
Mme ROUGIER Aline	Directeur de recherche	ICMCB - Bordeaux	Directeur de thèse



---

# Remerciements

---

Je tiens à remercier Claude Delmas et Mario Maglione, les deux directeurs de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux qui se sont succédés, pour m'avoir accueilli au sein de l'ICMCB et permis d'effectuer ce travail de recherche. Je tiens également à remercier Mario Maglione pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Je remercie Florence Ansart du CIRIMAT de Toulouse et Jérôme Laurencin du CEA de Grenoble pour le temps qu'ils ont consacré au rapport de ce manuscrit, et pour l'intérêt qu'ils y ont porté.

Je tiens également à remercier Paolo Piccardo, professeur à l'Université de Gênes, à la fois pour nos nombreux échanges dans le cadre du projet européen ENDURANCE, ainsi que pour sa participation à mon jury de soutenance. À ce titre je remercie également Thierry Chartier, du SPCTS de Limoges pour sa participation à mon jury de soutenance et son expertise sur la mise en forme des céramiques.

Je remercie mes directeurs de thèse, Jean-Marc Bassat et Aline Rougier, pour m'avoir suivi et fait confiance pendant ces trois années. Je tiens à exprimer ma gratitude à Jean-Claude Grenier, pour l'intérêt qu'il a pu porter à ce travail et pour son aide précieuse. Je lui présente également mes excuses car je me sens coupable d'avoir autant fait travailler un retraité ! Je remercie également Michel Pouchard pour l'enthousiasme qu'il manifeste à partager sa grande sagesse.

L'étroite collaboration et l'amitié que j'ai pu développer avec Aurélien Flura (a.k.a. Flurassic Park ou Fluraski) et Vaibhav Vibhu (a.k.a. VV ou Vibhuski) ont été sans aucun doute la partie la plus enrichissante de ce travail de thèse, et je n'aurais pas pu produire ce travail sans eux. Je leur suis énormément reconnaissant.

Je tiens à remercier Annelise, puisque c'est elle qui m'a initié aux piles à combustible, Sebastien sans qui je n'aurais pas pu faire la moitié du travail expérimental présenté dans ce mémoire, Lucile qui, grâce à ses conseils, m'a permis d'éviter d'écrire n'importe quoi dans mon chapitre sur les piles complètes, et Alice qui a dû me supporter pendant ma rédaction, à grand renfort de demi-café italiens. Je remercie également les trois stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer : Axel, Thomas et Jenny.

La place primordiale qu'occupent les services collectifs dans un laboratoire de recherche n'est à mon sens pas suffisamment mise en avant, j'adresse donc mes sincères remerciements à Eric pour la diffraction des RX, Laetitia pour les granulométries et analyses chimiques, Sonia, Lionel, et Philippe pour la microscopie électronique, Rodolphe pour les mesures électriques, Stéphane pour son aide sur la bibliographie et l'utilisation de Jabref, et Carole pour les missions.

Il est difficile de concevoir d'être efficace dans ses recherches sans une bonne ambiance de travail. Je remercie donc naturellement tous les étudiants, ingénieurs et post-doc que j'ai pu côtoyer et avec qui je me suis bien marré, pendant les pauses café et les soirées Chouffe : l'équipe SOFC (la meilleure bien entendu) Sophie, Tiphaine, Benoit, Pierre, Alexandre ; l'équipe diélectriques (ils font des isolants mais on les aime bien quand même) Thomas, David, professeur Quentin, Sergei, Christopher ; et enfin



l'équipe électrochromes (ils colorient du verre mais on les aime bien quand même) Abdel, Cyril, Laura, Giljoo, Khawla, Mathias, Timothée.

Enfin je remercie mes amis qui me permettent de penser à autre chose qu'à la spectroscopie d'impédance de temps en temps, mes frères, ma sœur, et mes parents.

---

# Sommaire

---

## Introduction

## Chapitre 1 : Généralités et état de l'art

1	Généralités.....	5
2	Fonctionnement des piles à combustible.....	6
3	Généralités de piles SOFC .....	9
3.1	Piles à électrolyte support .....	9
3.2	Piles à anode support.....	9
3.3	Piles à métal support .....	10
4	Eléments principaux d'une SOFC.....	10
4.1	Anode .....	10
4.2	Electrolyte .....	11
4.3	Cathode.....	13
4.3.1	Matériaux à conduction mixte électronique et ionique .....	14
4.3.2	Cathodes composites .....	17
4.4	Interconnecteurs et collectage du courant cathodique.....	18
4.4.1	Interconnecteurs .....	18
4.4.2	Couche de collectage.....	18
5	Mise en forme des cathodes .....	19
5.1	Paramètres microstructuraux.....	20
5.1.1	Surface spécifique .....	20
5.1.2	Porosité.....	20
5.1.3	Epaisseur .....	21
5.1.4	Interface électrode / électrolyte .....	22
5.1.5	Fractions de phases dans les composites.....	22
5.2	Sérigraphie .....	23
5.2.1	Poudre de départ.....	24
5.2.2	Encre.....	24
5.2.3	Traitement thermique .....	25
5.3	Infiltration.....	26
5.3.1	Stratégies d'infiltration – principaux résultats .....	27
5.3.2	Paramètres ajustables .....	33

5.3.3	Durabilité.....	35
6	Cadre de l'étude .....	36
7	Références .....	38

## **Chapitre 2 : Cathodes à base de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ préparées par infiltration**

1	Introduction.....	45
2	Partie expérimentale.....	45
2.1	Préparation des échantillons.....	45
2.1.1	Squelette GDC.....	45
2.1.2	Infiltration.....	48
2.2	Caractérisation par spectroscopie d'impédance.....	50
3	Influence des paramètres d'infiltration sur les propriétés électrochimiques.....	52
3.1	Température de recuit.....	52
3.2	Concentration de la solution d'infiltration .....	54
3.3	Taux d'infiltration .....	55
3.4	Epaisseur d'électrode .....	58
3.5	Conclusion sur l'optimisation des paramètres d'infiltration.....	59
4	Application du modèle d'Adler, Lane & Steele.....	59
4.1	Calcul de la longueur de diffusion .....	60
4.1.1	Echange de surface.....	61
4.1.2	Conduction ionique .....	62
4.2	Influence de la nature de l'interface électrode / électrolyte .....	65
4.2.1	Analyse des diagrammes d'impédance .....	65
4.2.2	Modification de l'interface électrode / électrolyte.....	68
4.3	Détermination des propriétés de transport .....	70
4.3.1	Détermination de l'étape limitant l'échange de surface.....	77
4.4	Conclusion à propos de la modélisation.....	79
5	Etude de la réactivité entre YSZ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	79
5.1	Cellules comportant un électrolyte YSZ et un squelette YSZ infiltré par $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	80
5.2	Cellules comportant un électrolyte YSZ et un squelette YSZ infiltré par $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	82
5.3	Analyse de l'influence de la nature du squelette sur les mesures d'impédance.....	83
5.3.1	Discussion à propos de l'évolution des résistances de polarisation.....	84
5.3.2	Discussion à propos de la forme des diagrammes.....	85
5.3.3	Evolution des diagrammes avec la pression partielle d'oxygène.....	86

5.3.4	Discussion sur le rôle du squelette conducteur ionique .....	87
6	Etude des phases actives après recuit à basse température .....	89
6.1	Recuits à 600 °C .....	89
6.2	Recuits à 800 °C .....	93
7	Conclusion.....	95
8	Références .....	96

### **Chapitre 3 : Cathodes à base de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ préparées par sérigraphie**

1	Introduction .....	99
2	Influence de l'épaisseur d'électrode.....	99
2.1	Préparation des cellules symétriques.....	99
2.2	Mesures d'impédances .....	101
3	Influence de la morphologie de l'électrode.....	102
3.1	Préparation des échantillons.....	102
3.2	Caractérisations morphologiques .....	102
3.2.1	Porosité de l'électrode .....	102
3.2.2	Surface spécifique de l'électrode .....	103
3.3	Mesures électrochimiques .....	106
4	Discussion sur les diagrammes d'impédance.....	110
4.1	Cellules symétriques $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{GDC}/\text{YSZ}/\text{GDC}/\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	110
4.2	Cellules symétriques sans couche barrière de GDC.....	115
5	Conclusion.....	117
6	Références .....	119

### **Chapitre 4 : Cathodes à base de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ préparées par infiltration**

1	Introduction .....	121
2	Etude de la formation de la phase $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	122
2.1	Sous forme de poudre.....	122
2.2	Sous forme d'électrodes infiltrées.....	125
3	Caractérisation électrochimique d'électrodes $\text{Pr}_2\text{Ni}$ infiltrées .....	127
3.1	Préparation des cellules symétriques.....	127
3.2	Performances des cellules recuites à 900 °C et 1000 °C sous azote .....	129
3.3	Performances des cellules recuites entre 600 °C et 800 °C .....	131
3.4	Analyse des diagrammes d'impédance .....	133

3.5	Infiltration de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ dans une électrode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	135
4	Etude des propriétés électrocatalytiques de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	136
4.1	Caractérisations électrochimiques d'électrodes $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ infiltrées.....	137
4.2	Influence de la nature du squelette.....	139
4.3	Propriétés de transport de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	141
4.3.1	Préparation de pastilles denses de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	142
4.3.2	Conductivité électrique .....	143
4.3.3	Diffusion ionique et coefficient d'échange de surface.....	144
5	Modélisation des électrodes $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ par le modèle de Nielsen.....	145
6	Conclusion.....	154
7	Références .....	156

## **Chapitre 5 : Caractérisations des performances des cathodes en configuration piles complètes**

1	Introduction .....	159
2	Description et préparation des piles .....	160
2.1	Description des demi-cellules commerciales .....	160
2.2	Préparation des cathodes .....	161
3	Protocole de mesure .....	163
3.1	Description du montage .....	163
3.2	Réduction de l'anode et mesures.....	164
4	Performances des piles .....	164
4.1	Piles $\text{La}_2\text{Ni}$ infiltrées .....	164
4.1.1	Influence du cycle thermique .....	164
4.2	Piles $\text{Pr}_2\text{Ni}$ infiltrées .....	167
4.2.1	Influence des débits de réactifs sur les performances .....	167
4.3	Pile $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sérigraphiée .....	170
4.4	Pile $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ infiltrée.....	171
5	Stabilité des piles.....	173
6	Conclusion.....	177
7	Références .....	179

## **Conclusion Générale et perspectives**

Annexe 1 : Calcul du facteur thermodynamique.....	185
---	-----





---

# Introduction Générale

---

La production d'énergie actuelle, principalement basée sur l'exploitation de ressources fossiles, pose en particulier le problème des rejets de gaz à effet de serre, comme le dioxyde de carbone. La problématique du réchauffement climatique, dont les rejets de gaz carbonique sont en partie responsables, devient une question de plus en plus préoccupante. Elle anime d'ailleurs des débats internationaux comme les conférences des Nations Unies sur le changement climatique, visant à mettre en place des solutions à l'échelle mondiale pour limiter les émissions de gaz à effet de serre dans l'espoir de ralentir ce réchauffement. En ce sens, le développement des énergies renouvelables paraît primordial. Le solaire ou l'éolien, par exemple, sont de bons candidats à la production d'électricité propre. Cependant, ce type de production d'énergie repose sur des sources intermittentes, dont la disponibilité n'est pas continue. Pour que les énergies renouvelables prennent une part plus importante dans le paysage énergétique mondial, il faut pouvoir « stocker » l'énergie, pour tamponner sa production discontinue, et la faire correspondre à la demande. L'électricité étant très difficilement stockable directement, il est nécessaire de trouver des solutions de stockage indirect.

L'hydrogène, de par sa forte densité énergétique massique ( $120 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), est un vecteur énergétique de choix pour les applications de stockage et de conversion de l'énergie. Il peut être produit par électrolyse de l'eau, en utilisant l'énergie électrique lorsque sa production est forte mais la demande faible. Il est alors possible de le stocker et de le réutiliser dans une pile à combustible lorsque la demande augmente. Cette stratégie est particulièrement intéressante dans le cas de sites isolés où le raccord au réseau électrique est difficile, elle permet alors d'offrir une indépendance énergétique à l'échelle locale.

Il existe plusieurs variétés de pile à combustible, classées en fonction du type de matériaux qu'elles mettent en jeu et donc de leur température de fonctionnement. Les piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs), constituent la catégorie la plus à même de correspondre au cahier des charges des applications stationnaires de production d'énergie. Elles présentent l'avantage de fonctionner à haute température ( $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), permettant une plus grande versatilité dans le choix du combustible, une robustesse face à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone, ainsi que la possibilité de récupérer la



chaleur issue de la réaction de formation de l'eau. Celle-ci permet d'une part de maintenir la température du système, mais aussi de fournir de l'énergie supplémentaire sous forme de chaleur, ce qui conduit à améliorer le rendement énergétique du système (jusqu'à 90 %).

Les performances des piles SOFCs sont principalement limitées par la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode, plus lente que l'oxydation du combustible à l'anode. Ainsi, pour améliorer les performances de la pile deux stratégies d'optimisation relatives à la cathode sont envisagées : prospecter de nouvelles familles de matériaux dans l'espoir de trouver de meilleurs catalyseurs à la réduction de l'oxygène, et/ou travailler sur la mise en forme de matériaux déjà connus pour élaborer des microstructures contrôlées et optimisées vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Ce travail de thèse s'est focalisé sur cette dernière stratégie, en s'intéressant particulièrement à deux matériaux connus :  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Depuis plusieurs années, les phases de type  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sont étudiées à l'ICMCB pour leurs propriétés de conduction mixte (électronique et ionique des ions  $\text{O}^{2-}$ ), qui en font de bons candidats pour l'application aux cathodes de pile SOFCs. De plus, leurs coefficients d'échange de surface de l'oxygène, caractéristiques de l'efficacité catalytique d'un matériau vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, figurent parmi les plus élevés de la littérature. Cependant, malgré des propriétés de transport de l'oxygène potentiellement supérieures à celles des matériaux de référence comme  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , les performances électrochimiques mesurées sur  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  employés comme cathode de pile à combustible restent à ce jour plus faibles que celles des électrodes de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Il nous a semblé indispensable d'étudier et d'optimiser l'élaboration d'électrodes comportant ces deux matériaux pour essayer d'en améliorer les performances électrochimiques.

La sérigraphie est la technique de mise en forme d'électrodes pour piles SOFC la plus répandue. Elle a été utilisée dans ce travail pour préparer des électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  de diverses microstructures et en étudier les propriétés électrochimiques. L'utilisation d'une deuxième technique, plus originale et développée pour la première fois au laboratoire, constitue le cœur de cette étude. Il s'agit de la mise en forme d'électrodes par infiltration. Une étude bibliographique, présentée au premier chapitre a permis de montrer que parmi les différentes stratégies d'infiltration la plus efficace est celle consistant à infiltrer un matériau d'électrode dans un squelette conducteur ionique. La mise en forme d'électrodes par infiltration a donc

été appliquée aux matériaux  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , en suivant cette stratégie (chapitres 2 et 4).

La technique d'infiltration a dans un premier temps été développée et optimisée en utilisant  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , qui a été infiltré dans un squelette de cérine substituée au gadolinium (GDC). La première partie du chapitre 2 concerne le développement de cette technique. Les étapes de préparation d'une électrode infiltrée y sont décrites, puis une étude sur l'optimisation des paramètres d'infiltration que sont la température de recuit, la concentration de la solution, le taux d'infiltration et l'épaisseur de l'électrode, est présentée. L'optimisation des paramètres d'infiltration étant suivie par spectroscopie d'impédance, les diagrammes correspondants mesurés sur les électrodes préparées ont ensuite été affinés à l'aide du modèle d'Adler, Lane, et Steele. Les informations apportées par la modélisation ont conduit à une deuxième phase d'optimisation des électrodes, présentée dans la seconde partie du chapitre 2.

Les électrodes à base de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ont été mises en forme à la fois par sérigraphie (chapitre 3) et par infiltration (chapitre 4). Les électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées ont déjà été étudiées et des résultats intéressants publiés dans la littérature. Cependant, aucune étude approfondie portant sur l'influence de la microstructure sur les propriétés électrochimiques n'était disponible. Dans ce travail nous avons pu moduler la microstructure de l'électrode en modifiant principalement sa porosité et sa surface spécifique, pour étudier systématiquement la réponse électrochimique et ainsi établir le lien existant entre les deux. Cette étude est présentée au chapitre 3.

Le chapitre 4 décrit la préparation et le comportement électrochimique d'électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  préparées par infiltration dans un squelette de GDC. Dans un premier temps la formation de la phase sous forme de poudre (et à partir d'une solution identique à celle employée pour l'infiltration) a été étudiée, puis au sein des électrodes infiltrées, dans le but de déterminer sa température de préparation. En dépit de performances électrochimiques très intéressantes, l'expérience a montré qu'il est difficile d'obtenir le matériau pur, et donc nous nous sommes intéressés également à l'infiltration de chacune des deux phases secondaires résiduelles, à savoir NiO et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Le premier cas ne présentant que peu d'intérêt la suite de ce travail a été focalisée sur la préparation d'électrodes de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par infiltration afin d'en mesurer les propriétés électrochimiques. Parallèlement, ses propriétés de conduction (électronique et ionique) de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , ainsi que son coefficient d'échange de surface, ont été

déterminés. Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente la modélisation des diagrammes d'impédance enregistrés sur les électrodes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  préparées par infiltration.

Finale­ment, les électrodes originales développées dans ce travail ont été intégrées dans des piles complètes dont les demi-cellules anode-électrolyte sont commerciales. Les piles ainsi préparées ont été mesurées sur un banc de test de piles complètes. Leurs performances initiales ainsi que leur stabilité pendant des durées de fonctionnement prolongées sont présentées et comparées au chapitre 5.

---

# Chapitre 1 : Généralités et état de l'art

---

## 1 Généralités

Afin de diminuer l'empreinte écologique de la production d'énergie, il est primordial de développer les énergies renouvelables telles que l'éolien, le solaire, la géothermie, *etc.* L'inconvénient majeur de ce type de production d'énergie est sa dépendance à des sources intermittentes. Par exemple, la nuit ou par mauvais temps un panneau photovoltaïque ne produira que peu ou pas d'électricité. Il apparaît donc nécessaire de développer d'autres types de production d'énergie pour pallier ce problème. À ce titre l'hydrogène se place comme un vecteur énergétique de choix puisqu'utilisé dans une pile à combustible, il peut produire de l'électricité, et à l'inverse il peut être produit dans un électrolyseur à partir d'eau et d'électricité. De ce fait l'hydrogène peut être considéré comme vecteur de stockage indirect de l'électricité s'il est associé à d'autres systèmes de production d'énergie intermittents. Par exemple, si un panneau solaire produit de l'électricité pendant des heures de faible consommation, l'excès d'électricité peut être utilisé pour produire de l'hydrogène via un électrolyseur, pour être ensuite stocké dans des bouteilles. Lorsque le panneau solaire ne fournit plus d'énergie (la nuit par exemple) ou que la demande est forte (en hiver par exemple), l'hydrogène précédemment produit pourra être réutilisé dans une pile à combustible pour fournir le supplément d'électricité nécessaire.

Les piles à combustible pourraient être utilisées indépendamment mais actuellement l'hydrogène nécessaire à leur fonctionnement est majoritairement produit par vaporeformage du gaz naturel selon la réaction (1) :



Cette réaction produit du dioxyde de carbone, si bien que la production d'électricité par une pile à combustible alimentée par du dihydrogène issu du vaporeformage présentera un bilan carbone peu intéressant.

## 2 Fonctionnement des piles à combustible

Le fonctionnement d'une pile à combustible est basé sur la réaction d'oxydo-réduction de l'oxygène par un combustible, le plus généralement utilisé étant l'hydrogène puisque dans

ce cas le seul produit de réaction est l'eau. La Figure 1 illustre le fonctionnement d'une pile à combustible, dans le cas où l'électrolyte est un conducteur des ions  $O^{2-}$ .

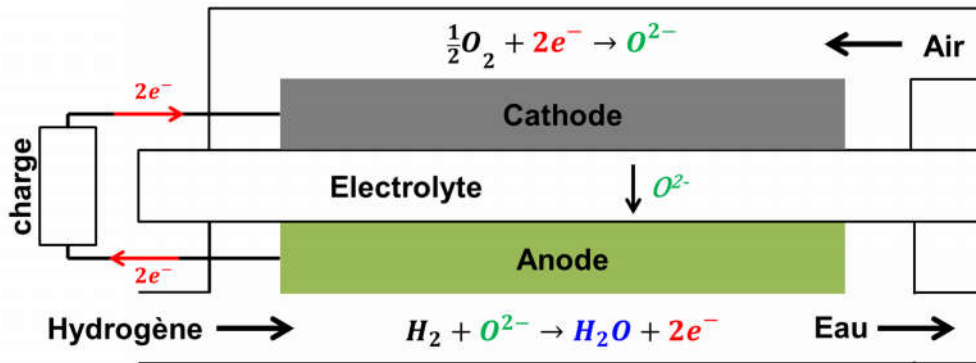


Figure 1 : Illustration du fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse d'ions  $O^{2-}$ .

À la cathode, l'oxygène gazeux est réduit en ions  $O^{2-}$  selon la réaction (2) :



Les ions  $O^{2-}$  diffusent à travers l'électrolyte et réagissent avec l'hydrogène à l'anode. Cette réaction forme de l'eau et des électrons selon la réaction (3). Ces électrons peuvent ainsi alimenter un circuit externe reliant anode et cathode.



Le bilan global de la pile à combustible correspond à la combinaison de ces deux équations, soit la réaction de production d'eau à partir d'hydrogène et d'oxygène selon l'équation bilan (4) :



L'enthalpie de la réaction :  $\Delta H = \Delta G - T\Delta S$  comporte deux termes : d'une part la production d'électricité, correspondant à l'enthalpie libre  $\Delta G$ , et d'autre part la production de chaleur correspondant au terme entropique  $T\Delta S$ . Pour connaître la part de production électrique, il faut s'intéresser à la caractéristique courant - tension de la pile à combustible, à commencer par sa force électromotrice (*f.e.m.*), donnée par la loi de Nernst (équation (5)) :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0,5}}{p_{H_2O}} \quad (5)$$

avec  $E^0$  le potentiel standard de la réaction,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $n$  le nombre de moles d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday, et  $p_{H_2}, p_{H_2O}, p_{O_2}$  les pressions partielles d'hydrogène, d'eau, et d'oxygène, respectivement. Le potentiel standard

$E^0$  peut être calculé à partir de l'enthalpie libre standard de formation de l'eau selon la relation (6) :

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} \quad (6)$$

A température ambiante (25 °C),  $\Delta_r G^0 = -237,14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [1] ce qui correspond à un potentiel standard de 1,23 V. Il est à noter que dans le cas d'une membrane échangeuse d'ions  $O^{2-}$ , pour laquelle aucune réaction ne se produit, la force électromotrice peut également s'exprimer uniquement en considérant le couple  $O_2/O^{2-}$  et les pressions partielles d'oxygène de part et d'autre de la membrane électrolytique [2] selon la relation (7) :

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}^{cathode}}{p_{O_2}^{anode}} \quad (7)$$

avec  $P_{O_2}^{cathode}$  et  $P_{O_2}^{anode}$  les pressions partielles d'oxygène de part et d'autre de la membrane.

Ce potentiel correspond au potentiel de la pile dit « à l'abandon », c'est-à-dire quand elle ne délivre aucun courant. Cependant le passage du courant induit des phénomènes de polarisation qui diminuent la tension de la pile : d'une part une chute ohmique associée à la résistance des différents composants de la pile, et d'autre part des surtensions auxquelles les électrodes sont sujettes. Ces dernières sont de deux sortes : les surtensions d'activation, et les surtensions de concentration. Les surtensions d'activation correspondent à la consommation d'une partie de l'énergie potentielle du système (c'est-à-dire la *f.e.m.*) nécessaire pour vaincre la barrière énergétique permettant d'initier les réactions redox. Elles sont prédominantes aux faibles densités de courant. Les surtensions de concentration correspondent à la limitation de la réaction électrochimique par le transfert de masse, c'est-à-dire soit l'apport de réactifs soit l'évacuation de produits. Elles deviennent limitantes aux densités de courant élevées, c'est-à-dire quand la consommation de réactifs est importante.

Le site de production d'eau dépendra de la nature de la membrane électrolytique : par exemple dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, les ions  $H^+$  traversent l'électrolyte et l'eau se forme à la cathode. En revanche, dans le cas d'une membrane conductrice anionique, ce sont les ions  $O^{2-}$  qui traversent l'électrolyte et l'eau se forme à l'anode. Il existe plusieurs catégories de piles à combustible, classées notamment par la nature de la membrane, définissant leur température de fonctionnement [3]. Les deux catégories les plus étudiées sont les piles à combustible à membrane polymère échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC) fonctionnant entre la température ambiante

et 100 °C, et les piles à combustible à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) fonctionnant à haute température (typiquement entre 600 °C et 1000 °C).

Les PEMFCs constituent actuellement la technologie la plus mature puisqu'elles sont déjà largement commercialisées. Fonctionnant à basse température elles sont bien adaptées aux applications mobiles (transports, informatique, militaire) puisqu'elles peuvent être rapidement mises en route et sont résistantes aux cycles marche / arrêt caractéristiques de ces applications. En revanche, l'inconvénient majeur des PEMFCs est qu'elles utilisent le platine comme catalyseur, impliquant un coup de fabrication élevé. Les recherches en cours sur ces piles visent principalement à diminuer au maximum la quantité de platine utilisée par unité de puissance fournie : pour l'application automobile par exemple, l'objectif est d'atteindre 0,2 g de platine par kW produit, pour espérer une compétitivité avec le prix des moteurs thermiques [4]. Un autre inconvénient est qu'elles sont très sensibles au monoxyde de carbone qui inhibe la réaction et diminue fortement les performances, ce qui est particulièrement problématique si l'hydrogène utilisé contient des impuretés.

Les SOFCs ont connu un développement moins rapide que les PEMFCs mais leur commercialisation a débuté (Bloom Energy, CERES Power, Solid Power, *etc.*). Ces systèmes emploient des composants céramiques et fonctionnent à haute température pour que la conductivité ionique de la membrane électrolytique soit suffisante. Le fonctionnement à haute température permet de tirer profit de la chaleur dégagée par la réaction, contrairement au cas des piles fonctionnant à basse température. La chaleur produite par la pile permet à la fois de maintenir la température de cellule voulue grâce à une gestion de flux thermiques appropriée, elle peut également être réutilisée dans le cas de systèmes de cogénération (Combined Heat and Power, CHP), pouvant atteindre des rendements supérieurs à 90 %. De plus, à haute température le monoxyde de carbone qui est un poison des PEMFCs peut être oxydé et ne dégrade donc pas les performances de la cellule. L'autre avantage principal des piles SOFCs est qu'elles autorisent une grande versatilité quant au combustible utilisé (méthane, alcools, *etc.*). Cependant elles présentent des problèmes liés au fonctionnement à haute température, qui induit une inter-diffusion entre les différents composants affectant les performances de la pile (création de phase isolante, empoisonnement des sites actifs par le chrome par exemple).

### 3 Générations de piles SOFC

Le développement des SOFC est passé par celui de plusieurs architectures de cellules qui dépendent principalement de l'élément de la cellule constituant le support mécanique.

#### 3.1 Piles à électrolyte support

Les premières piles développées sont dites à électrolyte support, c'est-à-dire que la membrane électrolytique est préparée suffisamment épaisse (entre 0,1 et 1 mm) pour pouvoir assurer la tenue mécanique de la cellule, et les électrodes y sont déposées de part et d'autre. Cette architecture a l'avantage d'être particulièrement robuste vis-à-vis des cyclages en température (entre la température de fonctionnement et l'ambiante). L'inconvénient majeur est que la chute ohmique induite par une membrane épaisse est élevée, il faut donc considérer des températures de fonctionnement élevées (900 – 1000 °C), auxquelles la conductivité ionique de l'électrolyte est suffisamment importante pour contrebalancer l'effet de l'épaisseur sur la résistance. De telles températures de fonctionnement provoquent des phénomènes de dégradation accélérés, ainsi que la nécessité d'utiliser des plaques d'interconnexion céramiques onéreuses comme celles à base de chromite de lanthane  $\text{LaCrO}_3$  [5].

#### 3.2 Piles à anode support

Pour éviter les problèmes précédents, il est nécessaire de diminuer la température de fonctionnement. Si l'épaisseur de la membrane électrolytique est réduite au minimum (sans perdre son étanchéité aux gaz), la température de fonctionnement peut être abaissée tout en gardant une chute ohmique acceptable ( $\approx 0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Dans ce cas la membrane ne peut plus faire office de support mécanique. En préparant une anode épaisse ( $\approx 500 \mu\text{m}$ ) et en déposant une fine membrane d'électrolyte ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) le problème lié à la chute ohmique est résolu puisque l'anode, conductrice électronique, présente une résistance électrique négligeable comparée à celle de l'électrolyte (conducteur ionique pur et isolant électronique). Les piles à anode support fonctionnent généralement entre 600 °C et 800 °C, limitant fortement les problèmes de dégradation, tout en permettant de considérer des plaques d'interconnexion en alliages métalliques bien meilleur marché que le chromite de lanthane.

#### 3.3 Piles à métal support

L'architecture dite à métal support est apparue assez récemment [6] ; elle consiste à utiliser un support métallique poreux, généralement de type acier inoxydable, sur lequel sont déposées les trois couches actives céramiques (électrodes et électrolyte). Le principal avantage de cette architecture est qu'il est possible de réduire l'épaisseur des parties



céramiques de l'ensemble au minimum et ainsi de réduire sensiblement le coût de fabrication. Les aciers inoxydables potentiellement utilisables sont dans ce cas relativement peu onéreux. Par ailleurs, l'utilisation d'un support métallique peut améliorer la tenue aux cyclages en température de par la ductilité des métaux qui peuvent plus facilement adapter les variations de volume provoquées par les dilatations thermiques et/ou liées aux cycles réduction-oxydation du nickel à l'anode. Le principal verrou de cette architecture est la difficulté d'association entre des matériaux métalliques et des matériaux céramiques. En effet les procédés de mise en forme des céramiques impliquent généralement des traitements thermiques à haute température (1000-1400 °C) qui sont inapplicables en présence d'un support métallique sous peine de l'oxyder complètement et le rendre obsolète. Trouver des méthodes de mise en forme alternatives est donc primordial pour cette architecture, comme par exemple des traitements thermiques sous atmosphère réductrice ou des procédés de dépôt céramique ne nécessitant pas de traitement à haute température (dépôts physiques en phase vapeur (pulvérisation cathodique), méthodes de dépôt spray).

## **4 Eléments principaux d'une SOFC**

### **4.1 Anode**

L'anode d'une SOFC est le siège de l'oxydation du combustible, et devra présenter plusieurs caractéristiques : être un bon catalyseur de la réaction d'oxydation, avoir une bonne conductivité ionique pour pouvoir conduire les ions oxydes jusqu'aux sites réactionnels, ainsi qu'une bonne conductivité électronique pour assurer la circulation des électrons produits par l'oxydation vers le circuit externe. Le matériau d'anode doit également être stable dans les conditions de fonctionnement, c'est-à-dire à haute température dans une atmosphère réductrice, et pouvoir supporter des pressions partielles d'eau élevées puisque l'eau issue de la réaction est produite à l'anode.

Les anodes les plus utilisées à ce jour sont des composites céramique-métal (cermet) de type Ni-YSZ combinant la forte conductivité électronique et les bonnes propriétés électrocatalytiques du nickel métallique à la forte conductivité ionique de matériaux comme la zircone yttrée (YSZ). L'inconvénient de l'utilisation du nickel comme catalyseur est qu'il catalyse également la formation de carbone lorsqu'un hydrocarbure est utilisé comme combustible à la place de l'hydrogène [7]. Le carbone formé se dépose sur les sites réactionnels et inhibe la réaction d'oxydation du combustible, augmentant sensiblement la

surtension d'activation de l'anode. Les sulfures présents dans le gaz naturel sont également un poison pour les anodes Ni-YSZ. Certaines études se sont donc concentrées sur la recherche d'alternatives aux cermets Ni-YSZ notamment pour les piles fonctionnant avec du gaz naturel.

Ce problème peut par exemple être résolu en remplaçant le nickel par du cuivre, qui est un mauvais catalyseur de la formation de carbone et qui présente une meilleure résistance à la pollution par les sulfures [8]. Toujours dans le but de résoudre les problèmes d'empoisonnement des anodes par le carbone ou les sulfures, d'autres recherches portant sur la mise au point de nouveaux matériaux d'anodes ont visé à étudier des phases conductrices mixtes électronique et ionique de structure pérovskite comme les chromites ou les titanates de lanthane [9], ou les manganites de lanthane [10], mais leurs faibles performances comparées à celles des cermets Ni-YSZ ont limité leur développement. Récemment de très bons résultats ont également été obtenus avec le matériau double pérovskite  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  [11].

### 4.2 Electrolyte

La membrane électrolytique constitue la séparation entre les deux compartiments de la pile. À ce titre elle doit être parfaitement dense pour être imperméable aux gaz. En effet, comme la tension de cellule dépend de la différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane selon la loi de Nernst (équation (7)), une perméabilité aux gaz non nulle résulterait en une diminution de la tension de cellule en circuit ouvert (OCV). La membrane doit également être excellente conductrice ionique pour que les ions oxydes puissent la traverser, si possible à température modérée. La conductivité ionique de l'électrolyte a un fort impact sur les performances finales de la cellule puisque la résistance de la membrane électrolytique est la cause majeure de la chute ohmique de la cellule. Plus la conductivité ionique de la membrane est élevée plus la chute ohmique due au passage du courant sera faible. De la même façon, l'épaisseur de la membrane impactera négativement la chute ohmique, il s'agira donc de préparer une membrane la plus fine possible, mais suffisamment épaisse pour assurer l'imperméabilité aux gaz. De plus, la conductivité électronique de la membrane doit être la plus faible possible puisqu'une conduction électronique dans la membrane agirait comme un court-circuit d'électrons, qui ne passeraient plus préférentiellement dans le circuit extérieur, limitant fortement les performances de la cellule.

Parmi les matériaux considérés comme potentiels électrolytes, la zircone stabilisée à l'yttrium est le matériau le plus largement employé en raison de sa bonne conductivité ionique mais également de sa grande stabilité chimique. De structure fluorine, son taux de substitution en  $Y_2O_3$  influe sur la symétrie de la phase, ainsi que sur ses propriétés de transport. Les deux taux de substitution massiques les plus courants sont 3 % (TZ3Y) et 8 % (8YSZ) d' $Y_2O_3$ . La zircone 8YSZ cristallise dans une symétrie cubique, elle est la plus utilisée de par sa conductivité ionique ( $0,05 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [12]. La zircone TZ3Y possède une conductivité ionique plus faible ( $0,02 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [12] mais une meilleure résistance mécanique [13], elle peut de ce fait être utilisée comme support (dans l'anode) pour augmenter la robustesse de la cellule. La substitution avec le scandium permet d'atteindre des conductivités ioniques plus élevées qu'avec l'yttrium, cependant le prix du scandium limite l'utilisation de la zircone scandiée [14].

Une autre famille de matériaux de structure fluorine, celle des cérines substituées, est également utilisée. Généralement substituées par du gadolinium (GDC), du samarium (SDC), ou de l'yttrium (YDC), les cérines substituées présentent des conductivités ioniques très intéressantes ( $0,018 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  pour  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ ) [15]. Cependant le cérium a tendance à se réduire du côté du combustible ( $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ ) à des températures supérieures à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , induisant une conductivité électronique non négligeable [16]. La compagnie CERES power a néanmoins choisi la cérine gadolinée comme électrolyte, et fait fonctionner ses systèmes entre  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  [17].

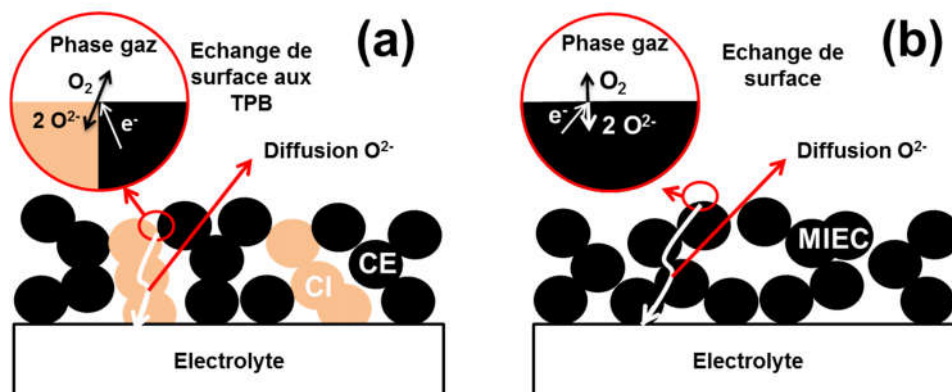
La pérovskite  $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$  (LSGM) possède également une conductivité ionique très élevée, de l'ordre de grandeur de celles des cérines, avec l'avantage par rapport à ces dernières d'être stable aux faibles pressions partielles d'oxygène [18]. Le problème principal des électrolytes LSGM est leur difficulté de mise en forme. En effet, dans le cas de cellules à anode support, élaborer un film mince fritté à haute température (typiquement  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) induit une réactivité avec le nickel du cermet. Il est alors nécessaire de développer des méthodes de préparation alternatives pour pouvoir envisager ce matériau comme potentiel électrolyte. Il est par exemple possible de préparer d'abord un support poreux / dense / poreux de LSGM, fritté à haute température, puis d'infiltrer les catalyseurs (nickel côté anode et LSM côté cathode) pour éviter la réaction entre le nickel et LSGM [19].

La membrane électrolytique est le plus généralement préparée par voie humide comme la sérigraphie ou le coulage en bande, car ce sont des techniques facilement transposables à

grande échelle dans une optique de production industrielle. D'autres techniques sont également utilisables comme le dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou les techniques de spray coating [20], qui permettent d'obtenir des couches plus fines et denses sans recourir à des températures de frittage élevées ( $\sim 1400$  °C), normalement requises dans le cas de dépôts en voie humide.

### 4.3 Cathode

La cathode est le siège de la réduction de l'oxygène, elle requiert donc sensiblement les mêmes caractéristiques que l'anode : une bonne activité électrocatalytique (dans ce cas vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène) et *a minima* une conduction électronique. Dans le cas de conducteurs électroniques (et mauvais conducteurs ioniques) comme les manganites de lanthane substitués au strontium (LSM) la réaction de réduction de l'oxygène est limitée aux zones de triple contact (Triple Phase Boundaries ou TPBs) entre la phase gaz, l'électrolyte et LSM. De ce fait, les performances d'une électrode conductrice électronique sont faibles et il est nécessaire de travailler à haute température (900 - 1000 °C) pour limiter la surtension cathodique, généralement plus importantes que la surtension anodique. Comme mentionné précédemment, l'évolution tend à réduire les températures de fonctionnement pour améliorer la durabilité des cellules. Pour que cette diminution de température soit réaliste il est nécessaire d'augmenter la densité de TPBs dans la cathode pour diminuer ces surtensions. Deux voies d'amélioration ont été considérées : préparer un composite entre un bon conducteur électronique (LSM par exemple) et un bon conducteur ionique (YSZ par exemple) pour multiplier les TPBs (Figure 2a), ou rechercher d'autres phases présentant une conductivité mixte ionique et électronique (MIEC) permettant d'étendre les zones de points triples à toute la surface de l'électrode (Figure 2b).



**Figure 2 : Mécanisme de réduction de l'oxygène sur une cathode composite conducteur ionique (CI) et conducteur électronique (CE) (a), et sur un matériau conducteur mixte électronique et ionique (MIEC) (b).**

### 4.3.1 Matériaux à conduction mixte électronique et ionique

#### 4.3.1.1 Pérovskites

Les phases de type pérovskite  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{métal}$ ) ont été largement étudiées comme potentiels matériaux de cathode. En effet la valence mixte d'un métal de transition comme le cobalt, le cuivre ou le nickel sur le site  $M$  permet généralement d'obtenir des conductivités électroniques élevées. En substituant du strontium sur le site du lanthane, par exemple, il est possible de créer des lacunes dans le sous-réseau anionique (équation (8)), pour induire la conduction ionique.



La valence mixte du métal de transition joue également un rôle primordial dans l'efficacité de la réaction solide / gaz puisque la capacité des atomes de surface à changer rapidement de valence pour adsorber et incorporer de l'oxygène régit la vitesse d'échange de surface. Les pérovskites les plus étudiées, et qui se placent aujourd'hui comme matériaux de référence, sont les cobaltites de lanthane substituées au strontium :  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC). Cependant malgré des coefficients de diffusion  $D^*$  et d'échange de surface  $k^*$  très intéressants ( $D^* = 2,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k^* = 9,1 \times 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$  [21]), LSC présente un coefficient d'expansion thermique élevé ( $20,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [22] comparé à celui de la zirconie ( $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [23] ; les électrodes correspondantes auront donc tendance à délaminer. La substitution partielle du cobalt par le fer sur le site  $M$  permet de diminuer le coefficient d'expansion thermique, mais s'accompagne d'une baisse des propriétés de transport. En recherchant le meilleur compromis entre expansion thermique et performances électrochimiques, la composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) a émergé et est maintenant considérée comme matériau de référence. Néanmoins LSC, de par sa forte conductivité électronique ( $\sigma_e = 2035 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$  [22]), peut être utilisé comme collecteur de courant (*cf.* 4.4.2). Plus récemment, Shao et Haile [24] ont publié de très bonnes propriétés de transport (par exemple  $D_v = 7,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $775^\circ\text{C}$ ) pour la pérovskite  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , cependant cette phase tend à se décomposer rapidement à cause de la tendance du baryum à réagir avec le  $\text{CO}_2$  présent dans l'air pour former des carbonates [25].

D'autres phases, dont la structure dérive directement de la pérovskite, possèdent également des propriétés de conduction mixte et peuvent être considérées comme potentiels matériaux d'électrode à oxygène. Il s'agit des doubles pérovskites et des phases de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , présentées sur la Figure 3 et détaillées ci-après.

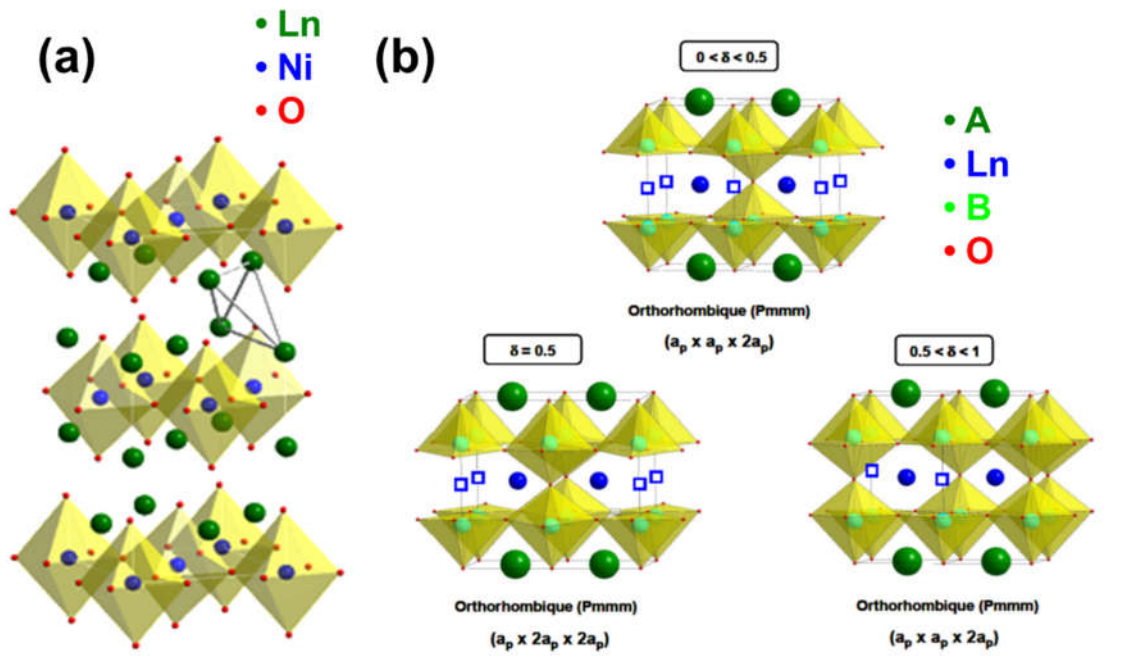


Figure 3 : Phases dérivées de la pérovskite :  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a) et double pérovskite  $\text{LnAB}_2\text{O}_{5+\delta}$  b)

#### 4.3.1.2 Double pérovskites

Les doubles pérovskites sont une famille de composés de formule générale  $\text{LnAB}_2\text{O}_{5+\delta}$ , où Ln est une terre rare, A un métal alcalin et B un métal de transition. Ces structures s'ordonnent en formant des plans alcalins AO et des plans de terres rares  $\text{LnO}_\delta$  alternés selon l'axe c, si bien que le paramètre c est doublé par rapport à celui d'une pérovskite classique (Figure 3b). Les études sur les cathodes de piles à combustible se sont intéressées particulièrement aux phases  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  et  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Une description approfondie est donnée dans la thèse d'Alexis Grimaud [3].

#### 4.3.1.3 $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Les matériaux de type  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr, Nd) ont aussi une structure dérivant de la pérovskite. Ils appartiennent à la série de Ruddlesden-Popper de formulation générale  $\text{Ln}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$ . La structure peut être décrite comme une intercroissance de  $n$  couches d'octaèdres  $\text{MO}_6$  et d'une couche LnO (de type NaCl). Cette dernière possède des sites interstitiels pouvant accueillir des atomes d'oxygène additionnels. Généralement, les phases stœchiométriques en oxygène comme par exemple  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.0}$  sont mécaniquement très contraintes et peu stables. Pour relâcher ces contraintes (et se stabiliser) la structure accepte naturellement une sur-stœchiométrie en oxygène dans ces sites interstitiels, dont le taux est inversement proportionnel au rayon de la terre rare. La sur-stœchiométrie ainsi créée induit une conductivité ionique puisque les atomes d'oxygène additionnels peuvent se déplacer avec

une grande mobilité selon un mécanisme dit de « push-pull » impliquant aussi les oxygènes apicaux des octaèdres  $MO_6$  [26]. De plus, l'addition d'oxygène implique une oxydation partielle du  $Ni^{2+}$  en  $Ni^{3+}$ . Cette valence mixte confère à ce type de phase à la fois une bonne conductivité électronique mais aussi une très bonne activité vis-à-vis de la réaction d'échange gaz-solide. Leurs propriétés de transport de l'oxygène sont plus élevées que celles des cobaltites : à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  par exemple la conductivité ionique de  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  est d'environ  $2 \times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  contre  $5 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour LSCF [27]. Les nickelates sont donc des candidats potentiels intéressants comme matériaux de cathode. De plus, ces matériaux présentent le gros avantage par rapport aux cobaltites de référence LSC et LSCF de ne pas contenir de strontium. Le strontium a en effet tendance à réagir avec le zirconium quand l'électrolyte considéré est YSZ [28]. Cette réaction forme une phase isolante de type  $SrZrO_3$  à l'interface cathode-électrolyte, qui diminue fortement l'efficacité avec laquelle l'électrode réduit l'oxygène puisque la diffusion des ions oxydes vers l'électrolyte se trouve limitée par la présence de cette phase. Cette réactivité peut être limitée en intercalant une couche dite « barrière de diffusion » comme la cérine gadolinée (GDC) entre cathode et électrolyte, mais la migration du strontium peut s'effectuer par voie gazeuse et traverser la couche barrière si elle n'est pas complètement dense. Etudier les phases de type  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  semble donc intéressant pour pouvoir s'affranchir de ce problème.

### 4.3.2 Cathodes composites

Comme dans le cas des anodes, l'approche composite a rapidement intéressé la communauté, notamment parce que le matériau de référence LSM, très bon conducteur électronique, n'est pas conducteur ionique. Dans le cas d'une électrode LSM pure, la réaction de réduction de l'oxygène s'effectue donc à l'interface avec l'électrolyte, c'est-à-dire là où les TPBs sont concentrés. Même si la diffusion d'espèces adsorbées d'oxygène à distance de ces points triples est également possible, il s'agit seulement d'une diffusion de surface d'un site d'adsorption à un autre jusqu'aux points triples, qui n'est que d'une aide très limitée pour le processus global. En effet la réaction de transfert de charge proprement dite a nécessairement lieu aux TPBs (Figure 2a), qui peuvent rapidement saturer et limiter les performances s'ils ne sont pas suffisamment nombreux. L'approche composite permet d'étendre très largement la concentration en points triples à toute l'épaisseur de l'électrode, et ainsi améliorer considérablement son efficacité. Perry Murray et Barnett, par exemple, ont mesuré une résistance de polarisation de  $0,49\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $750\text{ }^\circ\text{C}$  pour un composite LSM / GDC (rapport massique de 50 % [29]). Armstrong et Virkar ont obtenu des densités de puissance allant

jusqu'à  $1,4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pour des cellules complètes comportant des cathodes composites entre LSGM et LSM au rapport massique de 50 % également [30]. Dans le cas des matériaux MIEC, puisque la réaction de transfert de charge est déjà délocalisée sur toute l'électrode cette approche semble *a priori* inutile. Cependant, certaines études ont montré qu'au contraire l'approche composite MIEC / conducteur ionique conduit à une amélioration des performances électrochimiques: Dusastre et Kilner [31] ont observé qu'en mélangeant 36 % vol. de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  à  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  la résistance de polarisation de l'électrode est divisée par 4. Laberty *et al.* [32] ont également mesuré de très fortes densités de puissance pour des cellules complètes comportant une cathode composite  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  - SDC, soit  $2,2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'origine de ces améliorations semble double : *i*) d'une part les conducteurs ioniques purs comme la cérine substituée ont des conductivités ioniques supérieures à celle des MIEC, donc la vitesse d'échange aux points triples pourrait être globalement toujours plus élevée qu'à la surface du MIEC seul, *ii*) d'autre part, introduire un conducteur ionique dans la cathode peut accommoder les différences de dilatation thermique entre le MIEC et l'électrolyte, conduisant à une amélioration des interfaces et donc des performances de la cathode.

## 4.4 Interconnecteurs et collectage du courant cathodique

### 4.4.1 Interconnecteurs

Les interconnecteurs ont plusieurs rôles : collecter le courant circulant dans les électrodes et connecter plusieurs mono-cellules pour construire un stack, et ainsi multiplier la tension délivrée par le système. Les interconnecteurs doivent également adopter une géométrie particulière pour que la distribution des gaz réactifs et l'évacuation de l'eau produite soit optimisée. L'alliage choisi doit présenter un coefficient d'expansion thermique similaire à ceux des autres composants de la pile (autour de  $10\text{-}15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ainsi qu'être résistant à l'oxydation dans les conditions de fonctionnement de la pile, à savoir sous air et mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  et à haute température ( $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Les matériaux d'interconnecteurs les plus répandus sont les alliages ferritiques contenant une large proportion de chrome, comme le Crofer<sup>®</sup> 22 APU (Thyssen Krupp) ou le K41X (ArcelorMittal). Le chrome sert de protection contre la corrosion, puisqu'il a un potentiel d'oxydation plus faible que le fer, et que l'oxyde de chrome forme une couche dense protectrice à la surface de l'alliage qui limite la vitesse d'oxydation. Le chrome est intéressant pour la protection de l'alliage métallique, en revanche il peut contribuer à l'empoisonnement de la cathode : à haute température le chrome forme des espèces volatiles comme l'oxyde  $\text{CrO}_3$  ou bien, sous atmosphère humide, un oxy-

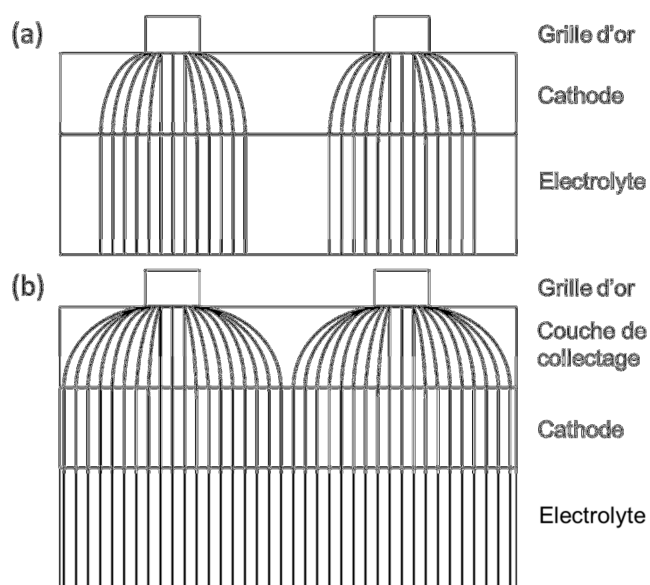


hydroxyde  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  [5], espèces qui peuvent se redéposer sur les sites actifs de la cathode et limiter la réaction d'échange solide / gaz. Pour limiter la volatilité des espèces chromées, des couches de protection ont été développées, avec des matériaux comme les spinelles manganèse cobalt  $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$  [33, 34].

Les interconnecteurs ne sont généralement pas suffisants pour assurer une collection du courant optimale. Il est donc nécessaire de considérer une couche intermédiaire entre l'interconnecteur et la cathode, appelée couche de collectage.

#### 4.4.2 Couche de collectage

Dans le cas où le matériau utilisé comme cathode possède une conductivité électronique limitée, placer l'interconnecteur directement sur la cathode peut provoquer des problèmes de collectage électronique et une répartition non homogène des lignes de courant dans l'électrode et l'électrolyte, comme l'illustre la Figure 4a. En effet, comme l'interconnecteur (ou les grilles de collectage) n'est pas en contact continu avec la cathode, sans couche de collectage le courant ne peut pas être distribué sur toute la surface de l'électrode, si bien qu'une partie de celle-ci n'est pas active et que son efficacité est limitée. Si la conduction électronique de la cathode est faible ce problème peut même se répercuter jusqu'à l'électrolyte, augmentant la résistance de ce dernier.



**Figure 4 : Distribution des lignes de courant sans (a) et avec (b) une couche de collectage**

Une couche de collectage suffisamment conductrice électronique et d'épaisseur adéquate (généralement autour de  $10\ \mu\text{m}$ ) permet en général une circulation de courant sur

toute la surface de l'électrode et celle de l'électrolyte (Figure 4b) [35 - 38]. Les problèmes de collectage sont particulièrement gênants dans le cas d'électrodes composites comprenant un conducteur ionique et le matériau de cathode, puisqu'une fraction volumique importante de l'électrode ne conduit pas les électrons, rendant plus difficile la bonne distribution des lignes de courant sur toute la surface.

## **5 Mise en forme des cathodes**

Trouver un matériau ayant de bonnes propriétés de transport n'est pas une condition suffisante pour élaborer une électrode réduisant efficacement l'oxygène, et ce même si une conductivité mixte électronique et ionique est considérée. En effet le matériau choisi doit être associé à un électrolyte pour créer une chaîne électrochimique, soit pour construire une pile complète (cathode / électrolyte / anode), soit pour fabriquer une cellule dite « symétrique » permettant de caractériser les performances d'une seule électrode, en déposant deux électrodes de même nature de part et d'autre de l'électrolyte. Fabriquer de tels objets fait appel aux méthodes de mise en forme des céramiques. Il est donc nécessaire de maîtriser ces méthodes pour pouvoir élaborer des électrodes performantes, puisque la microstructure finale de l'électrode joue un rôle clé sur les propriétés électrochimiques de l'électrode.

### **5.1 Paramètres microstructuraux**

Les paramètres principaux caractérisant cette microstructure, décrits ci-après, sont les suivants : sa surface spécifique, sa porosité, son épaisseur, la qualité de l'interface avec l'électrolyte, et les rapports de phases dans le cas des composites.

#### **5.1.1 Surface spécifique**

La surface spécifique de l'électrode doit être élevée puisqu'elle représente l'interface solide / gaz, soit la quantité de sites disponibles pour la réduction de l'oxygène. L'idée première serait donc de diminuer au maximum la taille des grains pour obtenir la plus grande surface spécifique possible. Des études sur des électrodes mises en forme par voie sol-gel [39] ont montré que des nanostructures fines conduisent à des résistances de polarisation sensiblement plus faibles que des électrodes à base du même matériau mais préparées classiquement (conduisant à des grains de l'ordre du micromètre). Cependant, les SOFCs doivent fonctionner à haute température (600 - 800 °C) et il semble difficile de maintenir les bonnes performances initiales sur de longues durées à cause des problèmes de croissance granulaire [39]. Le moteur de ces phénomènes est la réduction de l'énergie de surface des

particules par diffusion, qui est activée thermiquement. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre performances et durabilité.

### 5.1.2 Porosité

La porosité est également un facteur microstructural important puisqu'elle régit la facilité avec laquelle l'oxygène gazeux peut accéder aux sites actifs. En effet, la diffusion du réactif dans la phase gazeuse jusqu'aux sites réactionnels peut induire une résistance de polarisation supplémentaire qui pourrait affecter les performances de la pile. Cet effet est exacerbé sous courant, il correspond à la surtension de concentration de l'électrode. Si la porosité de l'électrode n'est pas optimisée la surtension de concentration peut rapidement devenir la principale limitation des performances de la pile. Plusieurs paramètres permettent de décrire la porosité de l'électrode et son effet sur la diffusion de l'oxygène gazeux :

- La fraction volumique de pores
- Le facteur de tortuosité de la phase gazeuse
- Le diamètre moyen des pores

Le diamètre moyen des pores peut par exemple permettre de connaître le type de diffusion gouvernant le transport de l'oxygène gazeux. Celle-ci est de deux types : la diffusion de « bulk », prédominante si le diamètre des pores est largement supérieur au libre parcours moyen de l'oxygène, et la diffusion de type Knudsen qui doit être considérée lorsque le diamètre des pores est de l'ordre du libre parcours moyen de l'oxygène ou inférieur [40].

### 5.1.3 Epaisseur

L'épaisseur de l'électrode doit aussi être considérée comme un paramètre microstructural à optimiser lors de la préparation des électrodes. Dans une électrode poreuse conductrice mixte (monophasique de type MIEC ou composite) il existe une épaisseur *efficace* depuis l'interface électrode / électrolyte appelée longueur de diffusion  $l_{diff}$  [41 - 43]. La Figure 5 illustre ce principe : cette longueur correspond à l'épaisseur d'électrode nécessaire pour transformer tout le courant électronique issu des collecteurs en courant ionique traversant l'électrolyte. Elle dépend des vitesses auxquelles s'effectuent la réaction d'échange de surface et la diffusion des ions oxydes jusqu'à l'électrolyte. Un échange de surface rapide et une diffusion lente résulteront en une longueur de diffusion faible alors qu'un échange lent et une diffusion rapide conduiront à une longueur de diffusion élevée. Elle dépend donc des propriétés intrinsèques du matériau de cathode (coefficients d'échange de surface et de diffusion ionique) mais également de la microstructure puisque la surface

spécifique influe sur l'échange de surface, alors que la fraction volumique et la tortuosité de la phase solide influent sur la vitesse de diffusion des ions oxydes.

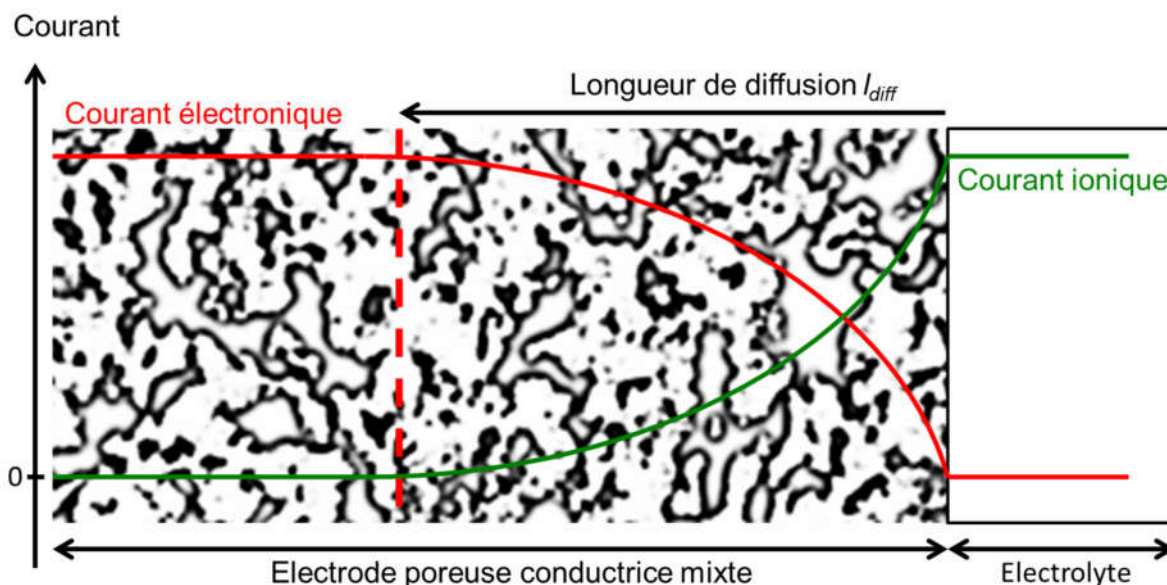


Figure 5: Illustration de la notion de longueur de diffusion  $l_{diff}$ .

Ainsi, si l'épaisseur de l'électrode est plus faible que la longueur de diffusion, les performances ne seront pas optimales puisque tout le potentiel de catalyse de l'électrode ne sera pas utilisé. À l'inverse, si l'épaisseur est plus grande que la longueur de diffusion une partie de l'électrode ne réduira pas l'oxygène et ne sera qu'un prolongement des collecteurs de courant.

#### 5.1.4 Interface électrode / électrolyte

L'interface électrode / électrolyte influence largement la réponse électrochimique de l'électrode. Deux types de problèmes peuvent apparaître à cette interface :

- L'électrode adhère mal à l'électrolyte. Une mauvaise adhésion peut provenir d'un traitement thermique effectué à une température trop faible, ne permettant pas au matériau de « fritter » avec l'électrolyte et d'assurer l'interaction chimique qui assure une bonne tenue mécanique. Elle peut également résulter d'une trop grande différence entre les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux, induisant une délamination de l'électrode pendant le traitement thermique de frittage ou en fonctionnement. Ces phénomènes engendrent l'apparition de résistances de contact supplémentaires qui réduiront les performances de la pile.

- Une interphase isolante est créée pendant le traitement thermique, qui limite le flux d'ions oxydes vers l'électrolyte. Les interphases les plus connues sont celles créées entre un électrolyte à base de zircone et une électrode à base de lanthane et de strontium, qui peuvent former, par inter-diffusion à l'interface, des oxydes comme le pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [44], ou la pérovskite  $\text{SrZrO}_3$  [45]. La formation d'interphase peut être atténuée ou supprimée par l'ajout d'une couche barrière de la diffusion cationique. Dans le cas de la formation de la phase pyrochlore, il a précédemment été démontré que l'ajout d'une couche de cérine substituée permet d'éviter sa formation et ainsi d'améliorer largement les performances électrochimiques de la cathode [46].

### 5.1.5 Fractions de phases dans les composites

Dans le cas des électrodes composites il s'agit de considérer quel est le rapport volumique entre les deux phases conduisant aux meilleures performances électrochimiques. Par exemple, Dusastre et Kilner [31] ont montré qu'il existe une composition optimale entre LSCF et  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  autour de 30 - 40 % volumiques de cérine. Xia *et al.* ont également publié des proportions similaires dans le cas d'un composite  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ , où une fraction de 30 % massiques de cérine conduit à la surtension cathodique la plus faible [47].

Il existe un large panel de techniques envisageables pour mettre en forme les électrodes de pile SOFC. Ce travail a été focalisé sur deux d'entre elles :

- la sérigraphie qui est aujourd'hui la technique la plus utilisée en raison de son coût relativement faible, de sa versatilité en termes de paramètres ajustables pour l'obtention d'une large variété de films, et de sa facilité de transfert d'une échelle laboratoire à une échelle industrielle [48].

- L'infiltration, largement utilisée par exemple dans le domaine de la catalyse hétérogène, qui permet de déposer des nanoparticules de métaux précieux à la surface de supports à très grande surface spécifique [49]. Dans notre cas, l'objectif est d'élaborer des électrodes composites dans lesquelles le catalyseur est introduit par infiltration dans différents types de supports (conducteur ionique, électronique, ou mixte). Cette technique n'est à ce jour pas couramment utilisée pour préparer des électrodes de piles SOFCs, cependant elle présente des intérêts certains par rapport à la sérigraphie.

Le principe de ces deux techniques est décrit ci-dessous.

## 5.2 Sérigraphie

Comme mentionné précédemment, la sérigraphie est une technique de choix pour préparer des électrodes de piles à combustible. Son fonctionnement est illustré à la Figure 6. Une encre contenant le matériau à déposer est appliquée sur l'échantillon *via* un masque et à l'aide d'une raclette. Le masque est constitué d'une grille au maillage fin imprégnée d'un polymère photosensible et imperméable à l'encre. Par un traitement lumineux il est possible d'éliminer la couche polymère sur certaines zones du masque pour y dessiner des empreintes perméables à l'encre de sérigraphie, au travers desquelles s'effectuera le dépôt sur l'échantillon. En se déplaçant, la raclette applique l'encre sur l'empreinte, lui faisant traverser le masque pour la déposer sur l'échantillon. De cette manière, le dépôt prend la forme de l'empreinte dessinée dans le masque. Dans le cas des dépôts céramiques comme les électrodes de SOFCs, le dépôt est ensuite recuit à haute température pour éliminer les matières organiques et activer le frittage qui confèrera sa tenue mécanique à l'électrode.

Plusieurs paramètres sont modifiables pour faire varier la microstructure de la couche déposée, du choix de la morphologie de la poudre de départ jusqu'au traitement thermique appliqué pour fritter le dépôt.

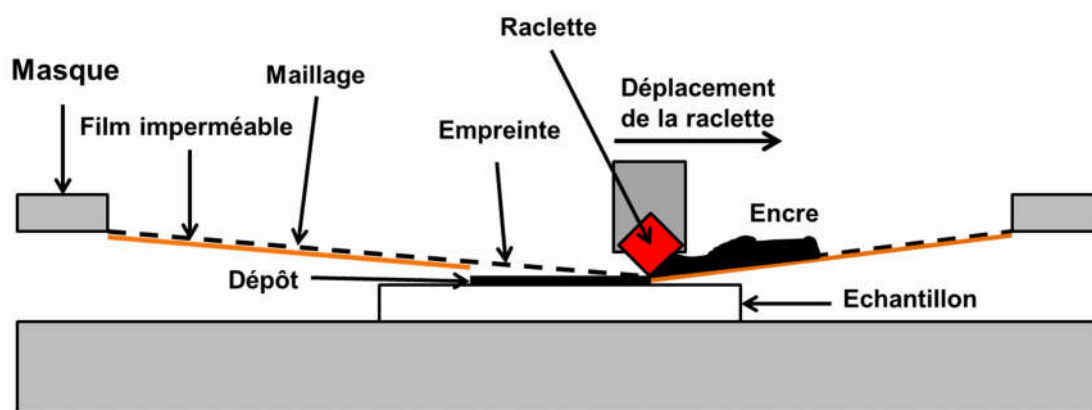


Figure 6 : Illustration du fonctionnement de la technique de dépôt par sérigraphie.

### 5.2.1 Poudre de départ

La morphologie de la poudre de départ a une influence importante d'une part sur la formulation de l'encre, et d'autre part sur la morphologie finale du dépôt. Dans le cas du dépôt d'une couche barrière de diffusion par exemple, l'objectif étant d'obtenir une couche dense, il sera préférable de partir d'une poudre fine pour que le cru (le dépôt sec avant traitement thermique) soit le plus compact possible. Il est possible d'adapter la granulométrie des poudres de départ soit par des étapes de broyage pour la réduire, soit par des étapes de

recuit pour l'augmenter. Certaines poudres ont également tendance à l'agglomération, une étape de broyage doux peut aider à casser les agglomérats et ainsi obtenir une poudre de départ plus homogène pour la formulation de l'encre de sérigraphie.

### **5.2.2 Encre**

La formulation de l'encre est un point clé de la mise en forme par sérigraphie. L'encre comporte trois éléments principaux : la poudre du matériau à déposer, un solvant qui joue le rôle de vecteur lors du dépôt, et un liant organique qui assure la tenue mécanique du dépôt pendant l'étape de séchage (départ du solvant).

Le solvant, généralement organique, doit présenter une faible pression de vapeur saturante de façon à ce que l'encre formulée évolue peu dans le temps. La quantité de solvant impacte fortement la viscosité de l'encre et donc la qualité et l'épaisseur du dépôt final : si la quantité de solvant est trop faible l'encre ne peut pas fluer suffisamment ; par ailleurs puisque dans ce cas l'encre est visqueuse, le dépôt sera épais, la fraction volumique de charge (poudre) étant plus importante. En revanche, une encre contenant beaucoup de solvant sera très liquide, et l'épaisseur du dépôt plus faible. Une encre trop chargée en solvant a également tendance à couler après le passage du masque, résultant en un dépôt qui ne respecte pas la forme de l'empreinte du masque. Chaque couche déposée par sérigraphie est séchée pour éliminer le solvant et ne laisser que la poudre de départ et le liant.

Le liant assure la cohésion entre les grains de poudre après le départ du solvant. Un objectif est que le dépôt ne s'endommage pas lors des dépôts suivants ou des manipulations précédant le traitement thermique à haute température. La proportion de liant fait également l'objet d'un compromis : une fraction de liant trop faible ne permet pas une cohésion suffisante entre les grains et le dépôt sera fragilisé. Une fraction trop importante résulte en une porosité résiduelle importante après traitement thermique, qui peut s'avérer particulièrement problématique lorsque le dépôt doit être dense.

### **5.2.3 Traitement thermique**

Le traitement thermique est l'une des étapes cruciales de la mise en forme par sérigraphie, comme c'est le cas pour toutes les techniques de dépôt en voie humide (tape casting, dip-coating, spin-coating, spray-coating, *etc.*). Il a deux rôles : d'une part éliminer toutes les matières organiques issues de la formulation de l'encre (liant et solvant) pour ne garder que la phase minérale, et d'autre part activer le frittage entre les grains de poudre pour créer un réseau 3D du matériau déposé. La qualité des liaisons entre les grains impactera la

tenue mécanique du dépôt, mais aussi la conductivité ionique et électronique du dépôt dans le cas des MIEC utilisés comme électrodes de SOFC. Le frittage est régi par la diffusion des espèces, phénomène activé thermiquement, il est donc nécessaire d'employer des températures élevées, souvent supérieures à 1000 °C, pour fritter correctement l'électrode. La recherche de la température de frittage optimale n'est pas triviale, elle varie sensiblement *i)* d'un matériau à un autre (selon l'activation thermique de la diffusion) et *ii)* d'une morphologie de poudre à une autre: une poudre fine frittera plus facilement qu'une poudre grossière puisque le moteur du frittage est la réduction de l'énergie de surface (les atomes de surface ayant des liaisons vacantes ils présentent un excédent d'énergie). Par exemple les électrodes à base de pérovskites comme LSCF sont généralement frittées entre 900 °C et 1000 °C [50] alors que celles à base de matériaux de type  $K_2NiF_4$  comme  $La_2NiO_{4+\delta}$  ou  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  nécessitent des températures de frittage d'environ 100 à 150 °C plus élevées pour obtenir des microstructures équivalentes.

Le traitement thermique peut dans certains cas engendrer de l'inter-diffusion entre le matériau d'électrolyte et celui d'électrode. Celle-ci peut être bénéfique car la liaison électrode / électrolyte s'en trouvera améliorée. Cependant, comme décrit précédemment, l'inter-diffusion peut aussi entraîner la formation des phases isolantes, pénalisantes pour les propriétés électrochimiques de l'ensemble.

Il est donc difficile de prédire le traitement thermique à adopter pour le frittage d'un dépôt sérigraphié, il conviendra donc d'opérer par tâtonnements pour trouver un bon compromis entre tenue mécanique, taille de grains, et réactivité interfaciale, afin d'obtenir de bonnes performances électrochimiques.

### 5.3 Infiltration

La mise en forme d'électrodes par infiltration connaît un gain d'intérêt depuis 15 ans, puisqu'elle pourrait potentiellement répondre en particulier à certaines problématiques posées par la sérigraphie. Elle a été initialement proposée dans le cas des anodes cermet Ni-YSZ et Cu-YSZ dans le but de séparer le frittage des deux composants pour limiter les problèmes de réactivité entre les deux matériaux [51]. Le protocole d'infiltration est décrit à la Figure 7 : dans un premier temps un squelette poreux est déposé sur l'électrolyte par une méthode classique (sérigraphie, spin coating, tape casting *etc.*) et fritté seul. Une solution contenant les précurseurs de l'électrode, généralement des nitrates, est ensuite infiltrée dans le squelette. Après calcination des précurseurs un oxyde intermédiaire est obtenu. Ce dernier doit ensuite



être recuit à une température appropriée pour obtenir la phase désirée. Il existe plusieurs stratégies de préparation d'électrodes utilisant le procédé d'infiltration, la description ci-après se focalisera sur la préparation des cathodes. Les stratégies de préparation des cathodes par infiltration peuvent être regroupées en deux catégories : *i*) infiltrer un catalyseur dans un matériau d'électrode comme LSM pour améliorer la vitesse d'échange de surface de l'ensemble, *ii*) infiltrer un matériau d'électrode dans un conducteur ionique pour former une électrode composite. Dans les deux cas, la motivation à utiliser l'infiltration part du même constat : en abaissant la température de fonctionnement de 900-1000 °C à 600-800 °C pour limiter le vieillissement des cellules, le matériau de référence, LSM, n'est plus suffisamment actif et les résistances de polarisation mesurées sur les cellules correspondantes sont élevées, en grande partie à cause de la très faible conductivité ionique de LSM ( $\sigma_i \approx 4 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 800 °C [52]).

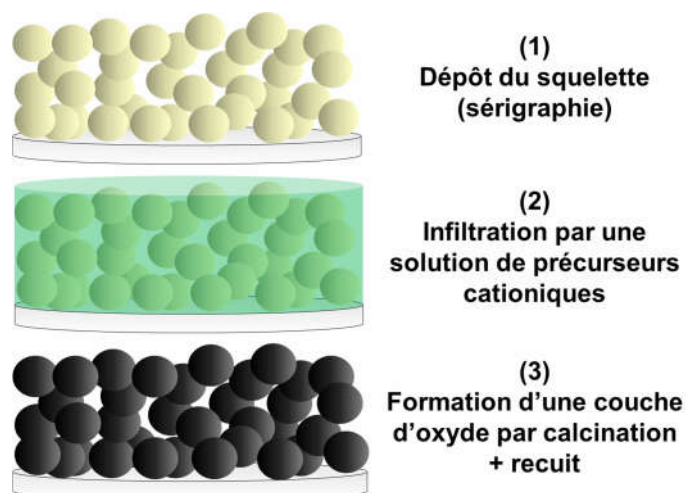


Figure 7: Illustration du procédé d'infiltration

### 5.3.1 Stratégies d'infiltration – principaux résultats

#### 5.3.1.1 Cathodes infiltrées de conducteurs ioniques ou de catalyseurs métalliques

Cette stratégie consiste à partir d'une électrode poreuse et améliorer ses performances en l'infiltrant soit avec une phase conductrice ionique pour augmenter le nombre de points triples, soit avec un catalyseur, dans les deux cas le but étant d'augmenter la vitesse d'échange de surface. La première solution, majoritairement appliquée aux électrodes LSM, a été développée principalement par San Pin Jiang *et al.* [53]. Les auteurs ont démontré qu'en infiltrant GDC dans une cathode LSM les performances sont améliorées puisque la présence de GDC, excellent conducteur ionique, permet d'augmenter largement le nombre de points triples de l'électrode. Ils ont ainsi mesuré une diminution de la résistance de polarisation d'un

facteur 56 par rapport à une électrode de LSM pur [54]. Plusieurs études ont également montré l'efficacité de cette approche en infiltrant SDC dans LSM [55 - 60], matériau qui présente une conductivité ionique légèrement plus élevée que GDC. D'autres études ont également appliqué l'infiltration de cérine substituée au samarium [61] ou au praséodyme [62] sur des électrodes composites YSZ / LSM. Certains auteurs ont étudié l'infiltration d'autres conducteurs ioniques que les cérines dans des électrodes LSM, comme l'oxyde de bismuth substitué à l'yttrium [63]. Il existe également des études portant sur l'infiltration de conducteurs ioniques dans des squelettes à conductivité mixte. Par exemple Nie *et al.* [64] ont infiltré SDC dans un squelette de LSCF, mais cette stratégie semble moins efficace ; en effet, puisque le squelette présente une conductivité ionique, la réaction de réduction de l'oxygène est déjà délocalisée sur toute sa surface et non uniquement aux points triples. Ces auteurs ont toutefois mesuré une diminution de la résistance de polarisation d'un facteur 2 par rapport à une électrode LSCF seule ; la raison pourrait être que l'activité électrocatalytique est meilleure aux points de contacts triples entre LSCF, SDC, et la phase gaz, que sur la simple surface de LSCF.

Dans le cas d'électrodes de type LSCF, la stratégie la plus courante d'amélioration de performances est l'infiltration d'un matériau présentant un coefficient d'échange de surface plus élevé. Dans un article de revue récent, Ding *et al.* ont pu dresser une liste de travaux concernant cette technique, dans lesquels LSCF est infiltré avec, respectivement,  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , LSC,  $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ , LSM,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , et  $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$  [65]. Récemment Zhang *et al.* ont également infiltré  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  dans LSCF, conduisant à une diminution de la résistance de polarisation dans une configuration de cellule symétrique [66].

Certains groupes de recherche ont étudié l'apport que pouvait avoir l'infiltration de métaux nobles sur les performances électrochimiques. Pour des électrodes LSM par exemple, Watanabe *et al.* ont mesuré une nette diminution de la surtension cathodique lorsque LSM est infiltré par des particules de platine [67], et Liang *et al.* ont mesuré de fortes densités de puissance ( $1,42 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour des piles complètes avec une cathode composite LSM-YSZ infiltré avec du palladium [68]. Le Tableau 1 résume les résultats des études citées, en comparant les performances des électrodes avec et sans l'infiltration.

**Tableau 1 : Récapitulatif des performances obtenues en infiltrant un matériau d'électrode avec un conducteur ionique ou un catalyseur métallique. Les résistances de polarisation  $R_p$  sont données pour des mesures réalisées sur cellules symétriques, et les densités de puissance maximale dans le cas de cellules complètes.**

Squelette	Phase infiltrée	Refs	T° mesure (°C)	Performances avant infiltration	Performances après infiltration
LSM	GDC	[53]	850	$R_p = 7,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p = 0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$
LSM	GDC	[54]	700	$R_p = 11,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p = 0,21 \Omega \cdot \text{cm}^2$
LSM	SDC	[55]	700	$R_p = 5,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p = 0,23 \Omega \cdot \text{cm}^2$
		[57]	600	-	$P_{max} = 203 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$
		[58]	600	$P_{max} = 52 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	$P_{max} = 334 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$
		[59]	600	$P_{max} = 90 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	$P_{max} = 400 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$
		[60]	700	$R_p = 30 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p = 0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$
		YSZ/LSM	LSM-SDC	[61]	700
YSZ/LSM	$\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	[62]	700	$R_p = 5 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p = 1,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$
LSM	$(\text{Y}_{0,25}\text{Bi}_{0,75})_2\text{O}_3$	[63]	600	$R_p = 85,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p = 1,08 \Omega \cdot \text{cm}^2$
LSCF	SDC	[64]	700	$R_p = 0,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p = 0,17 \Omega \cdot \text{cm}^2$
LSCF	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	[66]	700	$R_p = 1,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p = 0,04 \Omega \cdot \text{cm}^2$
YSZ/LSM	Pd	[68]	750	$P_{max} = 0,2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	$P_{max} = 1,42 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

### 5.3.1.2 Squelettes ioniques infiltrés par des conducteurs électroniques ou mixtes

La deuxième stratégie d'infiltration est l'inverse de celle décrite précédemment, il s'agit donc de préparer un squelette conducteur ionique, généralement de même nature que l'électrolyte, et d'y infiltrer des catalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène. La motivation d'utiliser cette stratégie est décrite dans un article de revue proposé par Vohs et Gorte [49]. La raison pour laquelle le composite YSZ / LSM est très étudié, d'une manière générale, est que la réactivité entre YSZ et LSM formant la phase pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  n'apparaît qu'au-delà de 1250 °C [69] donc l'électrode composite peut être préparée par mélange de poudres, sérigraphiée, puis frittée sans former la phase pyrochlore. Ce n'est pas le cas d'autres pérovskites comme  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) ou  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ , (LSF) qui réagissent avec YSZ en dessous de 1000 °C, rendant impossible la fabrication d'électrodes composites par la voie classique. L'infiltration permet d'éviter ces problèmes de réactivité et de préparer ces composites. En effet dans ce cas la zircone peut être frittée à haute température indépendamment du matériau d'électrode (dans une première étape). Le matériau d'électrode est ensuite infiltré et recuit à plus basse température, ce dernier ne nécessitant pas de frittage à haute température. La réactivité formant la phase pyrochlore peut ainsi être évitée. Dans le cas de LSC, la préparation par infiltration présente un autre avantage important : comme mentionné précédemment, LSC présente de très bonnes propriétés de

transport, mais son coefficient d'expansion thermique est trop élevé par rapport à celui de la zircone, si bien qu'une électrode de LSC préparée classiquement a tendance à délaminer. En employant la technique d'infiltration c'est le squelette conducteur ionique qui joue le rôle de support mécanique. Ainsi les problèmes précédents deviennent négligeables, la phase infiltrée LSC étant nanométrique (ou submicronique) et surtout dispersée sur toute la surface du squelette.

Ainsi, Armstrong et Rich ont mesuré des densités de puissance allant jusqu'à  $2,1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une cellule avec une cathode d'YSZ infiltrée par LSC [70]. Cependant, malgré de très bonnes performances initiales, Sase *et al.* ont mesuré une dégradation rapide des performances à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  associées à une augmentation de la résistance série, qui trouve vraisemblablement son origine dans la formation progressive de la phase pyrochlore [71]. En utilisant GDC comme squelette et LSC comme infiltrat, Samson *et al.* [72] ont mesuré des résistances de polarisation remarquablement faibles sur cellules symétriques, soit  $0,044 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . De plus, les performances d'une pile complète intégrant cette électrode sont très stables à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  et sous  $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 1500 h [73]. Une conclusion importante est que LSC constitue une très bonne électrode à oxygène lorsqu'associée à un électrolyte sans zircone.

Le groupe de Vohs et Gorte s'est intéressé à l'étude de l'infiltration de LSF dans un squelette YSZ. Ces auteurs ont pu mesurer une résistance de polarisation initiale de  $0,1 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  avec LSF infiltré à 40 % massiques puis recuit à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  [74], température permettant d'éviter la formation de la phase pyrochlore. Cependant une seconde étude a montré que cette résistance est multipliée par 6 lorsque la cellule est maintenue 2500 h en circuit ouvert à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  [75].

Les composites avec LSM ont également été préparés par infiltration et étudiés, notamment par Armstrong et Virkar [30]. Ces derniers ont mesuré une densité de puissance de  $1,4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sur des cellules utilisant une cathode LSM / LSGM infiltrée. Sholklafter *et al.* ont travaillé sur le composite LSM / YSZ préparé par infiltration, avec l'originalité d'effectuer l'infiltration en une seule étape [76], contrairement aux multiples étapes normalement requises pour atteindre un taux d'infiltration suffisant. Ils ont mesuré une densité de puissance de  $0,27 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à seulement  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  en configuration pile complète.

La pérovskite LSCF, très étudiée comme matériau de cathode à conduction mixte, fait aussi l'objet d'études en tant qu'infiltrat d'électrode composite. Shah et Barnett ont publié une

étude dans laquelle LSCF est infiltré dans un squelette GDC déposé sur un électrolyte GDC également [77], et ont mesuré des résistances de polarisation aussi faibles que  $0,24 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le cobaltite de samarium substitué au strontium  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (SSC) est un candidat potentiel comme cathode de SOFC, Zhao *et al.* ont obtenu de très fortes densités de puissance à des températures relativement faibles [78] : en infiltrant SSC dans un squelette de SDC ces auteurs ont mesuré en configuration pile complète une densité de puissance de  $950 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le Tableau 2 résume les résultats présentés dans ce paragraphe, sur l'infiltration de matériaux d'électrode dans des squelettes conducteurs ioniques. Il ne constitue pas un rapport exhaustif sur tous les résultats disponibles dans la littérature mais permet simplement de comparer quelques exemples significatifs.

**Tableau 2: Récapitulatif des principaux résultats obtenus en infiltrant des squelettes conducteurs ioniques. Les résistances de polarisation  $R_p$  sont données si les mesures ont été réalisées sur cellules symétriques, et les densités de puissance maximale dans le cas de cellules complètes.**

Squelette	Phase infiltrée	Refs	T° mesure (°C)	Performances après infiltration
GDC	LSC	[72]	600	$R_p = 0,044 \Omega \cdot \text{cm}^2$
YSZ	LSF	[74]	700	$R_p = 0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$
GDC	LSCF	[77]	600	$R_p = 0,24 \Omega \cdot \text{cm}^2$
YSZ	LSC	[70]	800	$P_{max} = 2,1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$
YSZ	LSM	[76]	650	$P_{max} = 0,27 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$
LSGM	LSM	[30]	800	$P_{max} = 1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$
SDC	$\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$	[78]	600	$P_{max} = 0,95 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

De ces deux stratégies d'infiltration il apparaît clairement que l'infiltration de matériaux d'électrode dans des squelettes conducteurs ioniques conduit aux meilleures performances, tant sur les études en cellules symétriques ( $R_p$  faibles) qu'en piles complètes (densités de puissance élevées). Dans ce travail, cette stratégie sera préférentiellement utilisée pour préparer des électrodes composites à base de nickelates.

### 5.3.1.3 Les nickelates en infiltration

Bien que les nickelates soient, comme LSFC, des conducteurs mixtes bien connus, leur développement dans des électrodes infiltrées peut également être prometteur. Les études portant sur les nickelates infiltrés sont d'ailleurs très récentes, la majorité des travaux les concernant ayant été publiés lors des deux dernières années.

Les premiers travaux qui s'y rapportent sont ceux de Choi *et al.* [79], au cours desquels les auteurs ont étudié les performances de trois termes des phases de Ruddlesden-Popper :  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  et  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  infiltrés dans des squelettes de YSZ, en configuration pile complète (anode support Ni-YSZ/YSZ). Les densités de puissance mesurées sont élevées, soit  $0,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $0,97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ , et  $1,20 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Yang *et al.* ont également étudié l'infiltration de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , dans des squelettes LSGM et SDC et dans une configuration plus originale puisque des cellules symétriques ont été préparées et utilisées en configuration pile complète, c'est à dire que de façon très inhabituelle l'une des deux électrodes  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrée travaille du côté combustible et donc en oxydation de l'hydrogène [80]. La réduction de la phase conduit à la formation de nano particules de nickel d'environ 20 nm, très actives vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène. Les auteurs mesurent de cette façon des densités de puissance allant jusqu'à  $550 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zhang *et al.* ont essayé d'améliorer les performances d'une électrode de LSCF en l'infiltrant avec  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [66]. Comme détaillé précédemment, l'idée est d'accélérer la réaction solide / gaz de LSCF en infiltrant  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à sa surface puisque ce matériau a un coefficient d'échange de surface plus élevé que LSCF. À  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , la résistance de polarisation de la cellule symétrique est très fortement diminuée, de  $1,34 \Omega\cdot\text{cm}^2$  pour LSCF non infiltré à  $0,042 \Omega\cdot\text{cm}^2$  pour LSCF infiltré par  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

L'infiltration de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été étudiée par Railsback *et al.* [81]. Ces auteurs ont utilisé des squelettes de LSGM et mesuré des résistances de polarisation faibles, soit  $0,11 \Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  en configuration de cellule symétrique. Ils ont également montré que la stabilité chimique de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  est améliorée dans le cas de l'électrode infiltrée comparativement à celle d'une poudre. Cependant, la résistance de polarisation augmente d'environ 10 % lorsque la cellule est maintenue à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  en circuit ouvert pendant 500 h.

La phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été largement étudiée par Chen *et al.* comme infiltrat dans des conducteurs ioniques pour la préparation d'électrodes à oxygène [82 - 84]. Dans leur publication de 2014, ces auteurs ont préparé des électrodes constituées de squelettes de zircone substituée au scandium (SSZ) infiltrés par  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , en configuration cellule symétrique et pile complète (avec une anode Ni-YSZ). Les résistances de polarisation des cellules symétriques sont de  $0,166 \Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $0,04 \Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , et les densités de puissance des cellules complètes sont de  $0,52 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1,26 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [84]. Dans leurs travaux publiés en 2015, les mêmes auteurs ont mesuré les performances de ces mêmes électrodes en mode électrolyse, l'une des études concernant une cellule à métal

support et l'autre une cellule à anode support. Les performances sont également excellentes ; par ailleurs et de façon assez surprenante la cellule à métal support donne de meilleurs résultats que celle à anode support : la densité de courant est de  $-2 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $800 \text{ °C}$  et sous  $1,3 \text{ V}$  dans le premier cas, contre seulement de  $-1 \text{ A.cm}^{-2}$  dans le second cas [82, 83]. Ces résultats sont en accord avec de précédents travaux conduits sur des électrodes  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrées dans des squelettes YSZ reportés par Laguna-Bercero *et al.* [85].

Ce tour d'horizon non exhaustif des principales électrodes à oxygène élaborées par infiltration a permis de faire état des différentes stratégies et des principaux résultats obtenus selon la combinaison de matériaux de squelette et d'infiltrat utilisée. Cependant, même si la technique est très simple à mettre en œuvre, il est également nécessaire de discuter des paramètres expérimentaux qui permettent d'obtenir les électrodes infiltrées, puisque certains d'entre eux peuvent avoir une influence non négligeable sur les performances finales de l'électrode ; ceux-ci vont de la formulation de la solution d'infiltration jusqu'au recuit final.

### 5.3.2 Paramètres ajustables

#### 5.3.2.1 Composition de la solution

La formulation de la solution à infiltrer est le premier paramètre à considérer. La voie la plus répandue, et également la plus simple, est la solubilisation de nitrates métalliques, généralement dans l'eau, dans les proportions stœchiométriques ( $\text{La:Ni} = 2:1$  pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par exemple). Il existe aussi des approches plus originales, comme l'infiltration de sels fondus, ou d'une suspension nanométrique de la phase considérée. Huang *et al.* ont utilisé les trois approches pour préparer des électrodes LSM infiltrées dans des squelettes YSZ, et mesuré des performances de cellules similaires quelle que soit la technique utilisée [86]. Ce résultat peut expliquer la tendance générale à préférer la première solution étant donné sa simplicité. De plus, l'infiltration de suspensions nanométriques suppose que le matériau envisagé puisse être préalablement synthétisé sous forme de nanoparticules, ce qui à ce jour n'a été validé que pour LSM.

Dans le cas de l'infiltration d'une solution aqueuse de précurseurs nitrates, certaines études montrent que l'addition d'éléments modifiant les propriétés de la solution peut conduire à une amélioration des propriétés électrochimiques. L'utilisation d'agents chélatants permet par exemple une meilleure dispersion cationique lors de l'infiltration et l'obtention de la phase désirée avec des recuits à plus basse température que dans le cas d'une simple solution de nitrate. Zhu *et al.* [87] ont par exemple comparé l'effet de l'ajout d'éthylène

glycol, d'acide citrique et de glycine dans les solutions sur la formation de la phase LSM. Dans les trois cas la phase formée est pure après un cycle de 800 °C sous air pendant 1h, alors que dans le cas d'une solution sans chélatant des impuretés subsistent. Les auteurs ont également pu définir que l'ajout de glycine conduit à l'obtention de particules de LSM plus fines qu'avec les deux autres chélatants. L'utilisation de l'acide citrique a également été rapportée dans d'autres études, mais sans que les auteurs ne détaillent son apport comparé à l'infiltration de solution sans additifs [74, 79]. D'autres études ont également considéré l'ajout de surfactants dans la solution, comme le Triton X, mais les résultats obtenus ne permettent pas de formuler des conclusions générales quant à leur utilisation et les possibles bénéfices qu'ils peuvent apporter [76, 88].

Quelques études se sont focalisées sur la mouillabilité de la solution vis-à-vis du substrat. Par exemple, Lou *et al.* [89] ont publié une mesure de l'angle de mouillage de solutions de nitrates de Sm, Sr, et Co (en vue de former  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ) sur des substrats LSCF, LSM, YSZ, et GDC, en fonction du solvant, variant entre eau pure et eau / éthanol au rapport 1:0,6. Ces auteurs ont ainsi montré que l'ajout d'éthanol dans la solution d'infiltration améliore largement la mouillabilité de la solution, conduisant ainsi à un dépôt de catalyseur plus homogène. Ce résultat a également été observé par Lee *et al.* [90].

### **5.3.2.2 Concentration**

Lors de la préparation des solutions d'infiltration, la tendance générale est d'essayer de les concentrer autant que possible pour limiter le nombre d'étapes nécessaires à l'obtention d'un taux d'infiltrat suffisant. Sholklapper *et al.* [76] ont préparé une solution très concentrée en évaporant le solvant après dissolution des précurseurs, de façon à pouvoir obtenir le taux d'infiltration désiré en une seule étape d'infiltration. Dans son article de revue, San Pin Jiang émet des doutes sur cette technique en avançant qu'une solution trop concentrée pourrait rendre difficile sa pénétration dans toute l'épaisseur du squelette [91]. Vohs et Gorte émettent également des doutes quant à ce résultat mais sur l'aspect durabilité d'une électrode infiltrée en une seule étape [49]. Nicholas *et al.* [88] ont également utilisé une solution très concentrée pour infiltrer SSC dans GDC, et ont obtenu de meilleurs résultats qu'avec une solution faiblement concentrée, mais en précisant que le taux d'infiltration était également plus élevé avec la solution concentrée. Ces auteurs suggèrent que la fraction de phase infiltrée joue un rôle plus important sur les performances que la composition ou la concentration de la solution de départ. L'effet de la concentration semble également être mal compris, il conviendra donc d'étudier l'influence de ce paramètre lors de la préparation des solutions d'infiltration.



### **5.3.2.3 Taux d'infiltration**

Lorsque le squelette est un conducteur ionique, c'est la phase infiltrée qui assure la conductivité électronique. Il est donc crucial que les particules infiltrées forment un réseau percolant pour que les électrons puissent circuler jusqu'à l'interface avec l'électrolyte. Le taux minimum nécessaire pour obtenir un réseau connecté de particules s'appelle le seuil de percolation. Dans le cas des composites classiques comme les cermets anodiques Ni-YSZ, Dees *et al.* [92] ont déterminé, *via* des mesures de conductivité en fonction de la fraction volumique de nickel, que le seuil de percolation est de l'ordre de 30 %, en précisant tout de même qu'il dépend de la taille des particules de chaque phase. Récemment, Zhang *et al.* [93] ont développé une approche numérique permettant de simuler des microstructures d'électrodes infiltrées, et d'en déduire les paramètres caractéristiques comme le seuil de percolation, la longueur de points triples, la surface spécifique, *etc.* Les conclusions de cette étude numérique vont dans le sens des suggestions faites par Dees *et al.* puisque le seuil de percolation est très influencé à la fois par la taille des particules infiltrées et celle des grains du squelette.

### **5.3.2.4 Traitement thermique**

La température de recuit de la phase infiltrée est un paramètre influençant sensiblement à la fois la morphologie et le niveau de cristallisation de l'électrode, et donc ses performances électrochimiques. Les faibles températures de recuit permettent de conserver des particules d'infiltrat très fines, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres mais ne permettront peut-être pas de cristalliser la phase souhaitée. À l'inverse, des températures de recuit plus élevées permettront de former une phase infiltrée pure et bien cristallisée, mais au détriment de la surface spécifique, diminuée par les phénomènes de frittage des particules infiltrées.

Il s'agit donc de trouver le meilleur compromis entre surface spécifique élevée et pureté de la phase infiltrée en travaillant à la plus faible température possible. Bien entendu il n'est pas possible de transférer une optimisation de température de recuit d'un matériau à un autre puisque la cristallisation d'une phase dépend de sa composition et de sa morphologie. Cependant, certaines tendances déjà discutées sont générales, comme les ajouts de chélatants ou de surfactants (*cf.* 5.3.2.1) [74]. Par ailleurs, dans ce travail nous utiliserons certaines conclusions issues de travaux précédents portant sur les nickelates, cités dans la partie 5.3.1.3.

### 5.3.3 Durabilité

La microstructure des électrodes préparées par infiltration est susceptible d'évoluer pendant le fonctionnement d'une pile, et d'en affecter les performances électrochimiques, à cause du possible frittage des nanoparticules qui conduirait à une diminution de la surface spécifique, et donc de la vitesse d'échange de surface. Dans un article de revue relatif aux électrodes infiltrées, Sholklafter *et al.* [94] ont proposé une méthode de prédiction de la dégradation d'électrodes infiltrées basée sur le murissement d'Ostwald des nanoparticules infiltrées. À partir de mesures de vieillissement sur des durées courtes (500 h), ces auteurs prévoient une dégradation des performances de la cellule d'environ 10 % après 5 000 h de fonctionnement, et de 50 % après 50 000 h. Cependant, il existe aussi des exemples d'électrodes infiltrées ayant montré une bonne stabilité en fonctionnement [73, 95 - 97]. Par exemple, Samson *et al.* [73] ont mesuré la stabilité d'une pile complète comportant une cathode de LSC infiltré dans un squelette de GDC, pour laquelle aucune dégradation de la tension de cellule n'est observée après 1500 h à 700 °C et 0,5 A.cm<sup>-2</sup>. De telles études sont encourageantes pour le développement de l'infiltration puisqu'elles permettent de légitimer cette voie de mise en forme pour la production d'électrodes à la fois performantes mais aussi stables sur des échelles de temps longues.

## 6 Cadre de l'étude

Dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à l'amélioration des performances électrochimiques des cathodes SOFC. La stratégie a été la suivante : plutôt que de rechercher des matériaux plus performants que ceux connus, l'idée était d'en considérer quelques-uns et de voir *quel impact l'optimisation de la mise en forme de l'électrode pouvait avoir sur leurs performances électrochimiques*. Plus précisément, deux matériaux de cathodes étudiés depuis plusieurs années ont fait l'objet de cette étude : La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> et Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. Leurs caractéristiques intrinsèques sont très intéressantes : les conductivités électroniques sont suffisantes à 600 °C < T < 800 °C, l'activité électrocatalytique et la conductivité ionique sont particulièrement élevées, notamment à température modérée comparativement à celles d'autres électrodes à oxygène classiquement utilisées. Cependant, les performances d'électrodes préparées avec ces deux matériaux restent inférieures voire à peine équivalentes à celles d'électrodes à base du matériau LSCF qui est considéré comme une référence [50]. Les efforts de développement d'électrodes à oxygène à base de LSCF sont bien plus anciens et nombreux que ceux relatifs aux nickelates, faussant peut-être les

comparaisons. Ainsi, il nous est apparu indispensable de conduire ce travail afin de pouvoir véritablement trancher sur les futures potentialités d'utilisation de ces matériaux. Ce travail s'organise autour des deux nickelates que sont  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Pour chaque matériau deux techniques de mise forme ont été considérées : la sérigraphie et l'infiltration. Cette dernière n'ayant jamais été utilisée au laboratoire, une partie de ce travail a porté sur son développement.

Dans le cas de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , seule la mise en forme des électrodes par infiltration sera présenté dans ce mémoire, la mise en forme par sérigraphie ayant été optimisée parallèlement par Aurélien Flura [98]. D'après l'étude bibliographique la meilleure stratégie d'infiltration est d'utiliser un squelette conducteur ionique infiltré par un matériau d'électrode. La cérine gadolinée GDC est un très bon conducteur ionique et présente l'avantage de ne pas former de phase isolante par réaction avec les nickelates. Le second chapitre de ce mémoire décrira le développement de la technique d'infiltration ainsi que les résultats obtenus sur des cellules symétriques préparées en infiltrant  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  dans des squelettes de GDC.

Dans le cas de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  les électrodes préparées par sérigraphie présentent des performances très intéressantes : Vibhu *et al.* [99] ont mesuré des résistances de polarisation de  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cependant l'influence de la microstructure de l'électrode sur les performances reste mal comprise. Dans le troisième chapitre, nous nous proposons donc d'étudier des électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  préparées par sérigraphie, et plus particulièrement l'impact des paramètres de mise en forme sur les performances électrochimiques, de façon systématique. Cette étude pourrait permettre de conclure s'il est possible ou pas d'améliorer d'avantage les performances de telles électrodes.

En parallèle la technique d'infiltration a également été employée pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Le quatrième chapitre présente donc l'étude d'électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  préparées par infiltration dans un squelette de GDC. Une étude par diffraction des rayons X de la cristallisation de la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  après infiltration a d'abord été conduite, puis les performances électrochimiques des électrodes correspondantes ont été mesurées sur des cellules symétriques.

Le dernier chapitre de ce travail concerne l'étude de piles complètes comportant les électrodes à oxygène issues des optimisations précédentes (préparées sur des supports anode / électrolyte commerciaux). Suivre les propriétés électrochimiques des cathodes dans cette configuration a permis d'avoir une idée de leur comportement *sous courant*, toutes les

études sur cellules symétriques décrites dans les chapitres précédents ayant été réalisées à courant nul. Les densités de puissance ont été mesurées en fonction du débit des gaz, de l'histoire thermique des cellules, *etc.* La stabilité en tension des cellules au court du temps et sous charge de courant a également été mesurée et les résultats sont présentés dans la dernière partie du chapitre.

## 7 Références

- [1] Chase, M. NIST-JANAF thermochemical tables. *Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph* **9**, 1324–1325 (1998).
- [2] Déportes, C., Duclot, M., Fabry, P., Fouletier, J., Hammou, A., et al. *Electrochimie des Solides* (Presses Universitaires de Grenoble, 1994).
- [3] Grimaud, A. *Propriétés de conduction mixte  $O^{2-}/H^+/e^-$  dans quelques phases dérivées de la pérovskite : application aux cathodes de piles à combustible  $H^+$ -SOFC*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2011).
- [4] Brouzgou, A., Song, S., Tsiakaras, P. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental* **127**, 371–388 (2012).
- [5] Fontana, S. *Interconnecteurs métalliques de piles à combustible de type SOFC - Résistance à la corrosion et conductivité électrique à haute température*. Ph.D. thesis, Université de Bourgogne (2009).
- [6] Tucker, M. Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* **195**, 4570–4582 (2010).
- [7] Zhu, W., Deevi, S. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering A* **362**, 228–239 (2003).
- [8] Gorte, R., Kim, H., Vohs, J. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon. *Journal of Power Sources* **106**, 10–15 (2002).
- [9] Pudmich, G., Boukamp, B., Gonzalez-Cuenca, M., Jungen, W., Zipprich, W., et al. Chromite/titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **135**, 433–438 (2000).
- [10] Tao, S., Irvine, J. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. *Nature Materials* **2**, 320–323 (2003).
- [11] Sengodan, S., Choi, S., Jun, A., Shin, T., Ju, Y.-W., et al. Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Nature Materials* **14**, 205–209 (2015).
- [12] Weber, A., Ivers-Tiffée, E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *Journal of Power Sources* **127**, 273–283 (2004).
- [13] Owen, D., Chokshi, A. The high temperature mechanical characteristics of superplastic 3 mol% yttria stabilized zirconia. *Acta Materialia* **46**, 667–679 (1998).
- [14] Haile, S. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia* **51**, 5981–6000 (2003).
- [15] Steele, B. Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C. *Solid State Ionics* **129**, 95–110 (2000).
- [16] Steele, B. Materials for IT-SOFC stacks - 35 years R&D: The inevitability of gradualness? *Solid State Ionics* **134**, 3–20 (2000).
- [17] Brandon, N., Blake, A., Corcoran, D., Cumming, D., Duckett, A., et al. Development of metal supported solid oxide fuel cells for operation at 500-600 °C. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **1**, 61–65 (2004).
- [18] Fergus, J. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **162**, 30–40 (2006).
- [19] Yan, J., Lu, Z., Jiang, Y., Dong, Y., Yu, C., et al. Fabrication and testing of a doped lanthanum gallate electrolyte thin-film solid oxide fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society* **149**, A1132–A1135 (2002).
- [20] Nguyen, T., Djurado, E. Deposition and characterization of nanocrystalline tetragonal zirconia films using electrostatic spray deposition. *Solid State Ionics* **138**, 191–197 (2001).
- [21] Berenov, A., Atkinson, A., Kilner, J., Bucher, E., Sitte, W. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics* **181**, 819–826 (2010).

- [22] Petric, A., Huang, P., Tietz, F. Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ionics* **135**, 719–725 (2000).
- [23] Kharton, V., Marques, F., Atkinson, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review. *Solid State Ionics* **174**, 135–149 (2004).
- [24] Shao, Z., Halle, S. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature* **431**, 170–173 (2004).
- [25] Zhou, W., Ran, R., Shao, Z. Progress in understanding and development of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* **192**, 231–246 (2009).
- [26] Ceretti, M., Wahyudi, O., Cousson, A., Villesuzanne, A., Meven, M., et al. Low temperature oxygen diffusion mechanisms in  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  via large anharmonic displacements, explored by single crystal neutron diffraction. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 21140–21148 (2015).
- [27] Boehm, E. *Les nickelates  $A_2\text{MO}_{4+\delta}$ , nouveaux matériaux pour piles à combustible SOFC moyenne température*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2002).
- [28] Chen, Y., Zhou, W., Ding, D., Liu, M., Ciucci, F., et al. Advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: Complex oxides without alkaline earth metal elements. *Advanced Energy Materials* **5**, 1500537 (2015).
- [29] Perry Murray, E., Barnett, S. (La,Sr)MnO<sub>3</sub>-(Ce,Gd)O<sub>2-x</sub> composite cathodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **143**, 265–273 (2001).
- [30] Armstrong, T., Virkar, A. Performance of solid oxide fuel cells with LSGM-LSM composite cathodes. *Journal of the Electrochemical Society* **149**, A1565–A1571 (2002).
- [31] Dusastre, V., Kilner, J. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. *Solid State Ionics* **126**, 163–174 (1999).
- [32] Laberty, C., Zhao, F., Swider-Lyons, K., Virkar, A. High-performance solid oxide fuel cell cathodes with lanthanum-nickelate- based composites. *Electrochemical and Solid-State Letters* **10**, B170–B174 (2007).
- [33] Yang, Z., Xia, G., Simner, S., Stevenson, J. Thermal growth and performance of manganese cobaltite spinel protection layers on ferritic stainless steel SOFC interconnects. *Journal of the Electrochemical Society* **152**, A1896–A1901 (2005).
- [34] Yang, Z., Xia, G.-G., Li, X.-H., Stevenson, J. (Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 3648–3654 (2007).
- [35] Tucker, M., Cheng, L., Dejonghe, L. Selection of cathode contact materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **196**, 8313–8322 (2011).
- [36] Guan, W., Zhai, H., Jin, L., Li, T., Wang, W. Effect of contact between electrode and interconnect on performance of SOFC stacks. *Fuel Cells* **11**, 445–450 (2011).
- [37] Jiang, S., Love, J., Apateanu, L. Effect of contact between electrode and current collector on the performance of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **160**, 15–26 (2003).
- [38] Yang, Z., Xia, G., Singh, P., Stevenson, J. Electrical contacts between cathodes and metallic interconnects in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **155**, 246–252 (2006).
- [39] Hayd, J., Dieterle, L., Guntow, U., Gerthsen, D., Ivers-Tiffée, E. Nanoscaled  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  as intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode: Microstructure and electrochemical performance. *Journal of Power Sources* **196**, 7263–7270 (2011).
- [40] Chan, S., Khor, K., Xia, Z. Complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources* **93**, 130–140 (2001).
- [41] Adler, S. Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes. *Solid State Ionics* **111**, 125–134 (1998).

- [42] Fleig, J. Solid oxide fuel cell cathodes: Polarization mechanisms and modeling of the electrochemical performance. *Annual Review of Materials Research* **33**, 361–382 (2003).
- [43] Nielsen, J., Jacobsen, T., Wandel, M. Impedance of porous IT-SOFC LSCF:CGO composite cathodes. *Electrochimica Acta* **56**, 7963–7974 (2011).
- [44] Tsai, T., Barnett, S. Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance. *Solid State Ionics* **93**, 207–217 (1997).
- [45] Tu, H., Takeda, Y., Imanishi, N., Yamamoto, O.  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **117**, 277–281 (1999).
- [46] Mai, A., Haanappel, V., Tietz, F., Stöver, D. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. part ii. influence of the CGO interlayer. *Solid State Ionics* **177**, 2103–2107 (2006).
- [47] Xia, C., Rauch, W., Chen, F., Liu, M.  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  cathodes for low-temperature SOFCs. *Solid State Ionics* **149**, 11–19 (2002).
- [48] Bacher, R. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, chap. Screen-printing, 8281–8283 (Elsevier, 2001).
- [49] Vohs, J., Gorte, R. High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration. *Advanced Materials* **21**, 943–956 (2009).
- [50] Philippeau, B., Mauvy, F., Mazataud, C., Fourcade, S., Grenier, J.-C. Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr and Nd) and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics* **249-250**, 17–25 (2013).
- [51] Craciun, R., Park, S., Gorte, R., Vohs, J., Wang, C., et al. Novel method for preparing anode cermets for solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* **146**, 4019–4022 (1999).
- [52] Ji, Y., Kilner, J., Carolan, M. Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) composites. *Solid State Ionics* **176**, 937–943 (2005).
- [53] Jiang, S., Leng, Y., Chan, S., Khor, K. Development of (La,Sr) $\text{MnO}_3$ -based cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters* **6**, A67–A70 (2003).
- [54] Jiang, S., Wang, W. Fabrication and performance of GDC-impregnated (La,Sr) $\text{MnO}_3$  cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* **152**, A1398–A1408 (2005).
- [55] Xu, X., Jiang, Z., Fan, X., Xia, C. LSM-SDC electrodes fabricated with an ion-impregnating process for SOFCs with doped ceria electrolytes. *Solid State Ionics* **177**, 2113–2117 (2006).
- [56] Zhang, L., Zhao, F., Peng, R., Xia, C. Effect of firing temperature on the performance of LSM-SDC cathodes prepared with an ion-impregnation method. *Solid State Ionics* **179**, 1553–1556 (2008).
- [57] Tian, R., Fan, J., Liu, Y., Xia, C. Low-temperature solid oxide fuel cells with  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  as the cathodes. *Journal of Power Sources* **185**, 1247–1251 (2008).
- [58] Chen, K., Lü, Z., Ai, N., Chen, X., Hu, J., et al. Effect of SDC-impregnated LSM cathodes on the performance of anode-supported YSZ films for SOFCs. *Journal of Power Sources* **167**, 84–89 (2007).
- [59] Chen, K., Lü, Z., Chen, X., Ai, N., Huang, X., et al. Development of LSM-based cathodes for solid oxide fuel cells based on YSZ films. *Journal of Power Sources* **172**, 742–748 (2007).
- [60] Ding, D., Gong, M., Xu, C., Baxter, N., Li, Y., et al. Electrochemical characteristics of samaria-doped ceria infiltrated strontium-doped  $\text{LaMnO}_3$  cathodes with varied thickness for yttria-stabilized zirconia electrolytes. *Journal of Power Sources* **196**, 2551–2557 (2011).

- [61] Højberg, J., Søgaard, M. Impregnation of LSM based cathodes for solid oxide fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters* **14**, B77–B79 (2011).
- [62] Ren, Y., Ma, J., Ai, D., Zan, Q., Lin, X., et al. Fabrication and performance of Pr-doped CeO<sub>2</sub> nanorods-impregnated Sr-doped LaMnO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 25042–25049 (2012).
- [63] Jiang, Z., Zhang, L., Feng, K., Xia, C. Nanoscale bismuth oxide impregnated (La,Sr)MnO<sub>3</sub> cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **185**, 40–48 (2008).
- [64] Nie, L., Liu, M., Zhang, Y., Liu, M. La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> cathodes infiltrated with samarium-doped cerium oxide for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **195**, 4704–4708 (2010).
- [65] Ding, D., Li, X., Lai, S., Gerdes, K., Liu, M. Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration. *Energy and Environmental Science* **7**, 552–575 (2014).
- [66] Zhang, X., Zhang, H., Liu, X. High performance La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>-infiltrated (La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)<sub>0.995</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> cathode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **269**, 412–417 (2014).
- [67] Watanabe, M., Uchida, H., Shibata, M., Mochizuki, N., Amikura, K. High performance catalyzed-reaction layer for medium temperature operating solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* **141**, 342–346 (1994).
- [68] Liang, F., Chen, J., Jiang, S., Chi, B., Pu, J., et al. High performance solid oxide fuel cells with electrocatalytically enhanced (La,Sr)MnO<sub>3</sub> cathodes. *Electrochemistry Communications* **11**, 1048–1051 (2009).
- [69] Mertens, J., Haanappel, V., Wedershoven, C., Buchkremer, H.-P. Sintering behavior of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> type cathodes for planar anode-supported SOFCs. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **3**, 415–421 (2006).
- [70] Armstrong, T., Rich, J. Anode-supported solid oxide fuel cells with La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> - Zr<sub>0.84</sub>Y<sub>0.16</sub>O<sub>2-δ</sub> composite cathodes fabricated by an infiltration method. *Journal of the Electrochemical Society* **153**, A515–A520 (2006).
- [71] Sase, M., Ueno, D., Yashiro, K., Kaimai, A., Kawada, T., et al. Interfacial reaction and electrochemical properties of dense (La,Sr)CoO<sub>3</sub>- cathode on YSZ (1 0 0). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**, 343–348 (2005).
- [72] Samson, A., Søgaard, M., Knibbe, R., Bonanos, N. High performance cathodes for solid oxide fuel cells prepared by infiltration of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> into Gd-doped ceria. *Journal of the Electrochemical Society* **158**, B650–B659 (2011).
- [73] Samson, A., Søgaard, M., Hjalmarsson, P., Hjelm, J., Bonanos, N., et al. Durability and performance of high performance infiltration cathodes. *Fuel Cells* **13**, 511–519 (2013).
- [74] Huang, Y., Vohs, J., Gorte, R. Fabrication of Sr-Doped LaFeO<sub>3</sub> YSZ composite cathodes. *Journal of the Electrochemical Society* **151**, A646–A651 (2004).
- [75] Wang, W., Gross, M., Vohs, J., Gorte, R. The stability of LSF-YSZ electrodes prepared by infiltration. *Journal of the Electrochemical Society* **154**, B439–B445 (2007).
- [76] Sholklipper, T., Lu, C., Jacobson, C., Visco, S., De Jonghe, L. LSM-infiltrated solid oxide fuel cell cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **9**, A376–A378 (2006).
- [77] Shah, M., Barnett, S. Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> into Gd-Doped Ceria. *Solid State Ionics* **179**, 2059–2064 (2008).
- [78] Zhao, F., Wang, Z., Liu, M., Zhang, L., Xia, C., et al. Novel nano-network cathodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **185**, 13–18 (2008).



- [79] Choi, S., Yoo, S., Shin, J.-Y., Kim, G. High performance SOFC cathode prepared by infiltration of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, \text{ and } 3$ ) in porous YSZ. *Journal of the Electrochemical Society* **158**, B995–B999 (2011).
- [80] Yang, G., Su, C., Ran, R., Tade, M., Shao, Z. Advanced symmetric solid oxide fuel cell with an infiltrated  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Type  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  electrode. *Energy and Fuels* **28**, 356–362 (2014).
- [81] Railsback, J. G., Gao, Z., Barnett, S. A. Oxygen electrode characteristics of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -infiltrated porous  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics* **274**, 134 – 139 (2015).
- [82] Chen, T., Liu, M., Yuan, C., Zhou, Y., Ye, X., et al. High performance of intermediate temperature solid oxide electrolysis cells using  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  impregnated scandia stabilized zirconia oxygen electrode. *Journal of Power Sources* **276**, 1–6 (2015).
- [83] Chen, T., Zhou, Y., Liu, M., Yuan, C., Ye, X., et al. High performance solid oxide electrolysis cell with impregnated electrodes. *Electrochemistry Communications* **54**, 23–27 (2015).
- [84] Chen, T., Zhou, Y., Yuan, C., Liu, M., Meng, X., et al. Impregnated  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -scandia stabilized zirconia composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **269**, 812–817 (2014).
- [85] Laguna-Bercero, M., Hanifi, A., Monzón, H., Cunningham, J., Etsell, T., et al. High performance of microtubular solid oxide fuel cells using  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based composite cathodes. *Journal of Materials Chemistry A* **2**, 9764–9770 (2014).
- [86] Huang, Y., Vohs, J., Gorte, R. SOFC cathodes prepared by infiltration with various LSM precursors. *Electrochemical and Solid-State Letters* **9**, A237–A240 (2006).
- [87] Zhu, X., Ding, D., Li, Y., Lü, Z., Su, W., et al. Development of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathode with an improved stability via  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  film impregnation. *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, 5375–5382 (2013).
- [88] Nicholas, J., Barnett, S. Measurements and modeling of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  SOFC cathodes produced using infiltrate solution additives. *Journal of the Electrochemical Society* **157**, B536–B541 (2010).
- [89] Lou, X., Liu, Z., Wang, S., Xiu, Y., Wong, C., et al. Controlling the morphology and uniformity of a catalyst-infiltrated cathode for solid oxide fuel cells by tuning wetting property. *Journal of Power Sources* **195**, 419–424 (2010).
- [90] Lee, S., Miller, N., Manivannan, A. Microstructural control of composite cathode by wetting nature of infiltrated solutions. *ECS Transactions*, vol. 35, 2401–2407 (2011).
- [91] Jiang, S. Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 449–470 (2012).
- [92] Dees, D., Claar, T., Easler, T., Fee, D., Mrazek, F. Conductivity of porous  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  cermets. *Journal of the Electrochemical Society* **134**, 2141–2146 (1987).
- [93] Zhang, Y., Sun, Q., Xia, C., Nib, M. Geometric properties of nanostructured solid oxide fuel cell electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **160**, F278–F289 (2013).
- [94] Sholklipper, T., Jacobson, C., Visco, S., Dejonghe, L. Synthesis of dispersed and contiguous nanoparticles in solid oxide fuel cell electrodes. *Fuel Cells* **8**, 303–312 (2008).
- [95] Ding, D., Liu, M., Liu, Z., Li, X., Blinn, K., et al. Efficient electro-catalysts for enhancing surface activity and stability of SOFC cathodes. *Advanced Energy Materials* **3**, 1149–1154 (2013).
- [96] Song, H., Lee, S., Hyun, S., Kim, J., Moon, J. Compositional influence of LSM-YSZ composite cathodes on improved performance and durability of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **187**, 25–31 (2009).

- [97] Burye, T., Nicholas, J. Precursor solution additives improve desiccated  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$  infiltrated solid oxide fuel cell cathode performance. *Journal of Power Sources* **301**, 287–298 (2016).
- [98] Flura, A., Nicollet, C., Vibhu, V., Zeimetz, B., Rougier, A., et al. Application of the Adler-Lane-Steele model to porous  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  cathode for SOFC application: influence of the interface with gadolinia doped ceria. *Journal of the Electrochemical Society* DOI : **10.1149/2.0891606jes** (2016).
- [99] Vibhu, V., Rougier, A., Nicollet, C., Flura, A., Grenier, J.-C., et al.  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as suitable cathodes for metal supported SOFCs. *Solid State Ionics* **278**, 32–37 (2015).



---

# Chapitre 2 : cathodes à base de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ préparées par infiltration

---

## 1 Introduction

Ce chapitre décrit le développement d'électrodes à oxygène composites utilisant  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  comme catalyseur, infiltré dans des squelettes de cérine substituée gadolinium  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (GDC). Dans un premier temps, les paramètres de mise en forme ont été optimisés en étudiant systématiquement leur influence sur la valeur de la résistance de polarisation en l'absence de courant, mesurée par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques. Dans un deuxième temps, les diagrammes d'impédance ont été analysés et modélisés pour mieux comprendre quels sont les paramètres qui influencent le plus les performances de l'électrode. Cet effort de compréhension a permis de mettre en évidence les points clés régissant les performances d'une électrode infiltrée, une nouvelle phase d'optimisation est ainsi présentée dans une dernière partie.

## 2 Partie expérimentale

### 2.1 Préparation des échantillons

#### 2.1.1 Squelette GDC

La première étape de préparation d'une électrode infiltrée est le dépôt sur une membrane dense d'électrolyte d'un squelette dans lequel sera infiltré le catalyseur. Ce dépôt est réalisé par sérigraphie, de la même façon que pour une électrode classique mais en employant une encre différente. Il est ensuite fritté à haute température pour assurer sa bonne tenue mécanique.

##### 2.1.1.1 Préparation de l'encre

La différence avec la sérigraphie d'une électrode classique est que dans le cas d'une électrode infiltrée le squelette devra avoir une porosité finale élevée pour pouvoir ensuite infiltrer un volume suffisant de catalyseur. La méthode la plus simple pour augmenter la porosité du squelette est d'ajouter des agents porogènes à la poudre. Ce sont généralement des charges organiques qui brûleront pendant le traitement thermique, laissant à leur départ un

volume de pores supplémentaire. Il est possible d'estimer la quantité de porogène à ajouter à l'encre pour obtenir la porosité désirée en considérant les fractions volumiques des différents constituants de l'encre. Cette dernière contient le matériau, le porogène, un solvant et un liant. Le solvant s'évapore pendant une étape de séchage et nous admettrons que son départ laisse une porosité négligeable. Nous pouvons donc considérer que seul le liant et le porogène vont effectivement créer des pores lors de leur départ pendant le traitement thermique de frittage. Une encre sans porogène conduit, avec le départ du liant seulement, à des porosités d'environ 30 %. Dans leurs travaux, Samson *et al.* [1] ont préparé un squelette dont la porosité finale varie de 59 % à 71 %. Sur cette base, nous avons ajusté la quantité de porogène à ajouter pour atteindre 70 % de phase organique avant recuit, bien que cette approximation ne prenne pas en compte le fait que le frittage de GDC pendant le traitement thermique diminuera la porosité finale du squelette. Le porogène utilisé est le Carbon Super P<sup>®</sup> (TIMCAL). Deux fractions massiques ont été considérées : 3 % et 6 %. La masse volumique du Carbon Super P<sup>®</sup> étant très faible, ces fractions massiques devraient correspondre à des volumes de porogène suffisants pour atteindre approximativement 70 % de phase organique dans l'encre.

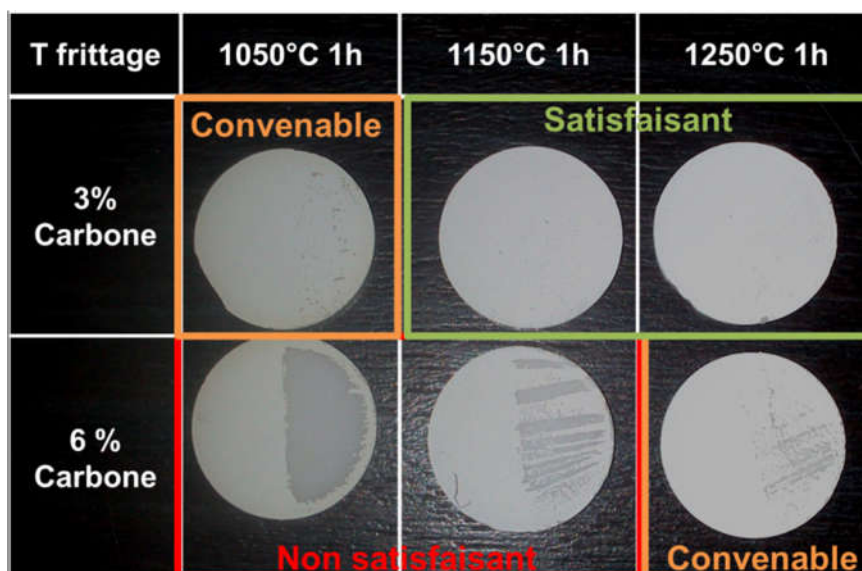
La poudre de GDC (Rhodia) est préalablement attritée avec des billes de zircone pour casser les agglomérats et obtenir des grains de diamètre moyen  $d_v(50) = 0,2 \mu\text{m}$ .

Le porogène et le GDC sont mélangés dans un broyeur planétaire pendant deux heures pour répartir le porogène de façon homogène. Le liant (éthylcellulose) et le solvant (base terpinéol) sont mélangés ensemble à 60 °C pour dissoudre complètement le liant, avant que l'ensemble poudre GDC + porogène n'y soit ajouté pour former l'encre de sérigraphie. L'encre est ensuite homogénéisée dans un broyeur tricylindre pour éviter les agglomérats.

#### **2.1.1.2 Dépôt et Recuit**

Les encres ont ensuite été sérigraphiées des deux côtés d'une membrane de 8YSZ pour réaliser une cellule symétrique mesurable par impédance. Le dépôt peut être répété plusieurs fois pour augmenter l'épaisseur de la couche, avec une étape de séchage à 80 °C entre chaque dépôt. En ce qui concerne le traitement thermique, effectué sous air, trois températures ont été évaluées sur des couches déposées avec les encres à 3 et 6 % de porogène. Après traitement thermique les couches ont été soumises à un test au scotch [2], afin de valider leur tenue mécanique. La Figure 1 présente la photographie des squelettes après le test au scotch, en fonction du taux de porogène et de la température de frittage. Les couches déposées avec l'encre à 6 % de porogène n'ont pas une bonne tenue mécanique, même après un traitement à

1250 °C pendant une heure. Un taux de porogène trop élevé implique en effet que les grains de GDC sont plus éloignés les uns des autres, et donc plus difficiles à connecter pendant le frittage. Les couches préparées avec l'encre à 3 % de porogène sont plus résistantes. En effet, un traitement à 1050 °C semble suffisant pour avoir une tenue mécanique satisfaisante. Cependant lors des étapes d'infiltration le squelette va subir des contraintes mécaniques importantes (essuyage du surplus de solution, calcinations multiples), il s'est avéré plus judicieux de choisir un traitement thermique à 1150 °C pour s'assurer d'une meilleure tenue mécanique du squelette après les étapes d'infiltration. Un traitement thermique à 1250 °C serait également envisageable, mais il conduit nécessairement à une microstructure du squelette plus grossière à cause d'un frittage des grains plus important, affectant ainsi négativement la surface spécifique.



**Figure 1 : Photographie des squelettes de GDC après un scotch test sur la moitié droite, selon le taux de porogène dans l'encre et la température de frittage.**

Dans toute notre étude les squelettes de GDC ont été préparés de la même façon, c'est-à-dire avec une encre contenant 3 % massiques de porogène et un traitement thermique à 1150 °C pendant une heure sous air. La porosité du squelette pourrait être un paramètre à optimiser puisqu'elle influe sur la diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites réactionnels, et une porosité trop faible pourrait augmenter la surtension de concentration cathodique. Cependant la surtension de concentration anodique est très importante dans les cellules à anode support puisque le cermet support est épais (200-1000  $\mu\text{m}$ ), si bien que généralement la surtension de concentration cathodique est négligeable en comparaison [3]. Nous avons donc considéré que

la porosité du squelette n'influera que peu les performances d'une pile et qu'il n'est pas primordial de l'optimiser.

### 2.1.2 Infiltration

Une fois les squelettes préparés, vient l'étape d'infiltration de la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

#### 2.1.2.1 Solution d'infiltration

Bien que plusieurs études aient déjà été publiées sur la composition des solutions d'infiltration (chélatants, surfactants, solvants, *etc.*) comme présenté au premier chapitre, nous avons décidé de commencer avec des solutions les plus simples possibles, avant de les optimiser par la suite. Ainsi, les solutions d'infiltration utilisées sont de simples solutions aqueuses de nitrates de lanthane et nickel au rapport 2:1 (nommées solutions  $\text{La}_2\text{Ni}$  dans la suite de ce chapitre).

Pour obtenir une solution avec le rapport stœchiométrique La / Ni souhaité, il est nécessaire de doser préalablement les précurseurs, puisque le taux d'hydratation des nitrates peut varier et modifier leur masse molaire.

Pour le nitrate de nickel, la concentration en nickel a été déterminée par dosage complexométrique à l'EDTA : la solution à doser est tamponnée par de l'ammoniaque et la murexide est utilisée comme indicateur coloré. Initialement la murexide forme un complexe orange avec le nickel, mais dès que l'EDTA est ajouté il forme un complexe plus stable avec le nickel. Lorsque tout le nickel est complexé par l'EDTA, la murexide n'est plus complexée et sa couleur tourne au violet.

Le dosage du nitrate de lanthane est plus complexe. Il ne peut par exemple pas être dosé par l'EDTA en milieu basique comme le nickel à cause de la précipitation de l'hydroxyde  $\text{La}(\text{OH})_3$  lorsque le pH est supérieur à 7. Il pourrait en revanche être dosé indirectement à l'aide d'une électrode sélective en  $\text{LaF}_3$ . Dans ce travail, plutôt que d'utiliser le nitrate de lanthane, la stratégie suivie fut de dissoudre l'oxyde de lanthane dans l'acide nitrique. L'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  étant très hygroscopique (formation d'hydroxyde sous la simple action de l'humidité de l'air), il a systématiquement été recuit à 900 °C une nuit puis pesé rapidement pour limiter les erreurs de pesées. La quantité d'acide à prélever a été calculée pour correspondre au minimum nécessaire pour dissoudre l'oxyde afin de ne pas former une solution trop corrosive. Malgré cette précaution la solution reste suffisamment acide pour pouvoir dissoudre l'infiltrat. En effet il est nécessaire de répéter l'étape

d'infiltration plusieurs fois pour obtenir la quantité d'infiltrat désirée. Si la solution est trop acide la deuxième étape d'infiltration dissout l'infiltrat déposé par la première étape, il est donc nécessaire de neutraliser la solution avec de l'ammoniaque (une base n'étant pas susceptible de laisser des cations dans l'infiltrat après calcination). À noter par ailleurs que le pH de la solution ne doit pas dépasser 7 pour éviter la précipitation de  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

### **2.1.2.2 Procédé d'infiltration sous vide primaire**

Un cycle d'infiltration se divise en 4 étapes :

- La solution est déposée avec une pipette sur le squelette GDC.
- L'échantillon est placé dans une enceinte hermétique dans laquelle un vide primaire est instauré. L'échantillon y est maintenu pendant deux minutes, car des temps de maintien sous vide plus longs ont tendance à évaporer l'eau de la solution, la rendant plus visqueuse et plus difficile à infiltrer.
- Le surplus de solution est alors essuyé avec un papier, pour éviter qu'un amas d'infiltrat ne se crée en surface après calcination.
- L'échantillon est calciné à  $450\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 20 min, pour brûler les nitrates et former un infiltrat oxyde (amorphe).

Ce cycle est répété pour augmenter la fraction d'infiltrat dans le squelette de GDC. Avec des pesées entre chaque étape d'infiltration, il est possible de connaître la fraction massique d'infiltrat ajouté à chaque étape d'infiltration, et ainsi accommoder le nombre d'infiltrations selon la fraction d'infiltrat désirée.

### **2.1.2.3 Sérigraphie de la couche de collectage**

Comme détaillé dans le premier chapitre, le collectage du courant est un point crucial pour les mesures électrochimiques. Les cathodes composites sont davantage sujettes aux problèmes de collectage que les électrodes classiques car la fraction volumique de phase conductrice électronique est réduite. Dans le cas d'électrodes préparées par infiltration il est donc primordial d'ajouter une couche de collectage qui fera la jonction entre le squelette infiltré et les grilles de collectage du banc de mesure. Ici la phase  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNF) a été utilisée pour trois raisons :

- Sa conductivité électrique est élevée ( $589\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) [4].
- Elle ne contient pas de strontium ce qui permet de garder l'avantage d'un système complet exempt de strontium.



- Son coefficient d'expansion thermique de  $13,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [4] est compatible avec celui de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et de GDC ( $12,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [5].

Une couche de 10  $\mu\text{m}$  de LNF a été sérigraphiée sur les squelettes infiltrés, et les cellules symétriques ont ensuite été recuites à haute température pour à la fois fritter la couche de collectage et former la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Cette étape est décrite en détails ci-après.

## 2.2 Caractérisation par spectroscopie d'impédance

Les propriétés électrochimiques des cellules symétriques ont été mesurées par spectroscopie d'impédance complexe. Le principe de cette technique est d'appliquer à l'échantillon une tension alternative de faible amplitude (typiquement 50 mV) et de mesurer le courant alternatif correspondant pour en déduire l'impédance du système selon la relation :

$$U(\omega) = Z(\omega) * j(\omega) \quad (1)$$

Avec  $U(\omega)$  la tension,  $j(\omega)$  l'intensité du courant,  $Z(\omega)$  l'impédance, et  $\omega$  la fréquence du signal alternatif. L'impédance du système dépend de la fréquence du signal alternatif, qui peut être vue comme une taille de sonde : en appliquant une tension de haute fréquence l'impédance sera dominée par des phénomènes relaxant à haute fréquence comme la diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  dans l'électrolyte. À l'inverse, en appliquant une tension de basse fréquence l'impédance sera dominée par des phénomènes relaxant à basse fréquence comme la réduction de l'oxygène à l'interface solide / gaz de l'électrode. En balayant une large gamme de fréquences et en mesurant l'impédance du système pour chacune d'entre elles il est possible d'obtenir un « spectre » ou diagramme dans lequel les phénomènes électrochimiques seront plus ou moins bien déconvolués.

La Figure 2 donne un exemple de représentation d'un diagramme simulé avec les différents phénomènes observables dans le cas d'une cellule symétrique cathode / électrolyte / cathode. La représentation de la phase en fonction de la fréquence, appelée diagramme de Bode, permet de visualiser simplement les fréquences de relaxation de chaque phénomène. La représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, appelée diagramme de Nyquist, est beaucoup plus utilisée car elle permet de visualiser simplement les résistances de polarisation associées à chaque phénomène. La partie réelle de l'impédance correspond aux phénomènes résistifs alors que la partie imaginaire correspond aux phénomènes soit capacitifs soit inductifs. Dans une pile à combustible, les phénomènes se produisant sont résistifs et capacitifs, et apparaissent sous forme d'arcs de cercle dans le plan de Nyquist, typiques de circuits R-C associés en parallèles.

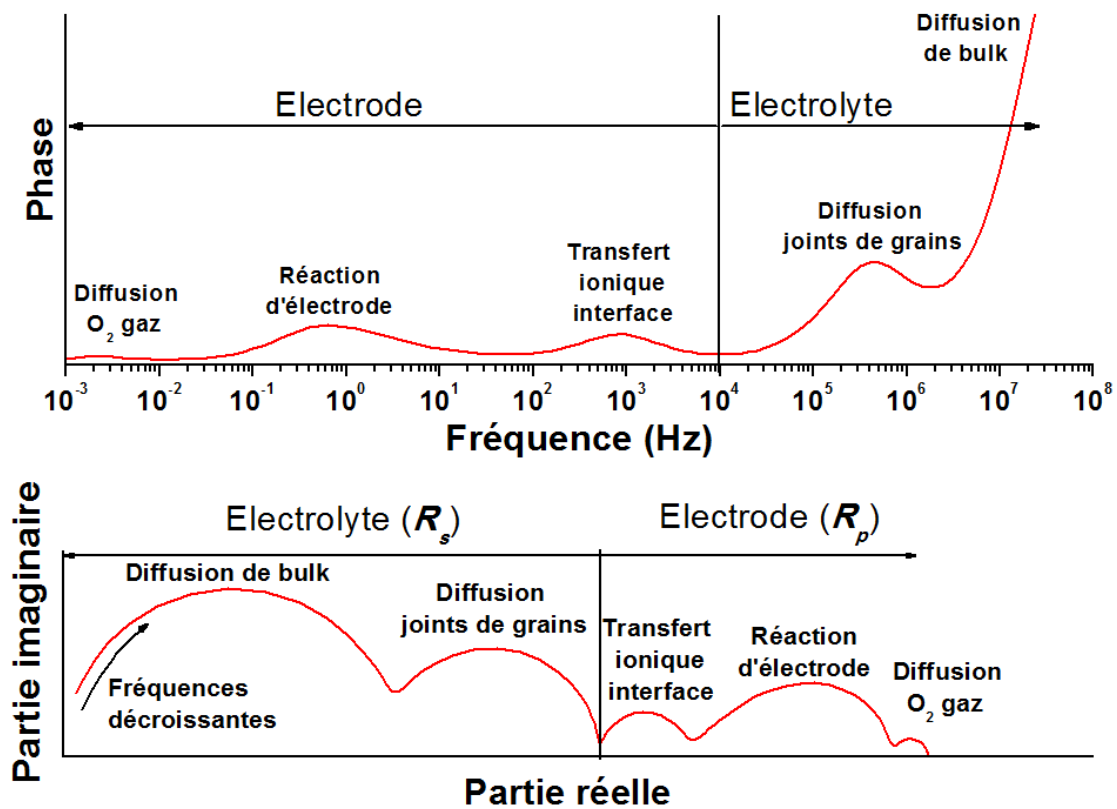


Figure 2 : Spectre d'impédance théorique pour une cellule symétrique cathode/électrolyte/cathode.

La résistance de polarisation d'un phénomène apparaît alors comme la différence entre les deux intersections de l'arc de cercle correspondant avec l'axe des réels. La résistance de polarisation de l'électrode est obtenue en ajoutant les résistances de chaque phénomène relatif à l'électrode. Pour une électrode à oxygène, il s'agit des résistances de transfert ionique à l'interface électrode / électrolyte, de réaction d'électrode, et de diffusion d'oxygène dans la phase gaz. Puisque le système est symétrique la réponse d'électrode correspond à la réponse des deux électrodes, il faut donc la diviser par deux, selon la relation (2) :

$$R_p = (R_{interface} + R_{réaction} + R_{diffusion\ gaz}) \times \frac{S_{électrode}}{2} \quad (2)$$

Avec  $R_p$  la résistance de polarisation totale de l'électrode,  $R_{interface}$ ,  $R_{réaction}$  et  $R_{diffusion\ gaz}$  les résistances de polarisation associées à chaque phénomène, et  $S_{électrode}$  la surface de l'électrode.

Les cellules symétriques ont été mesurées dans le montage présenté à la Figure 3 : la cellule est placée entre deux grilles d'or assurant le collectage du courant, elles-mêmes supportées par des pièces en céramique usinées pour optimiser la diffusion du gaz vers la

cathode. Un poids est ajouté au-dessus du montage pour améliorer le contact entre la cellule et les grilles de collectage. Pour s'assurer de la bonne qualité des mesures d'impédance un test dit de Kramers et Kronig est employé. Il permet de recalculer la partie imaginaire de l'impédance avec la partie réelle, et *vice-versa*. Un faible écart entre le diagramme calculé et le diagramme mesuré témoigne de la stabilité de l'échantillon pendant la mesure et donc de la bonne qualité de la mesure.

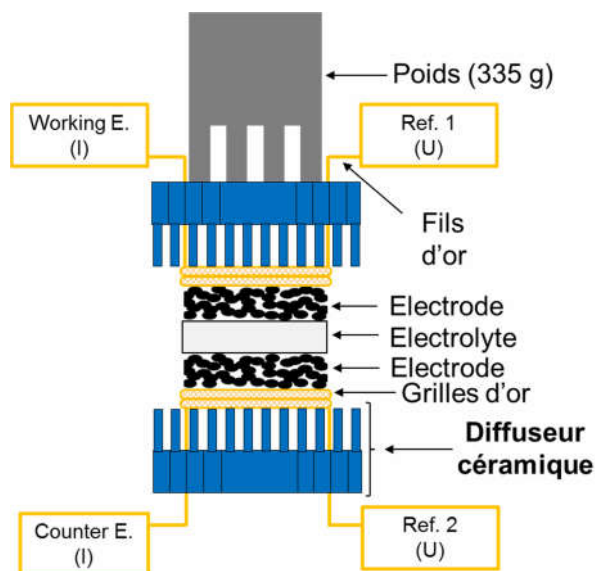


Figure 3 : Schéma du montage utilisé pour les mesures électrochimiques.

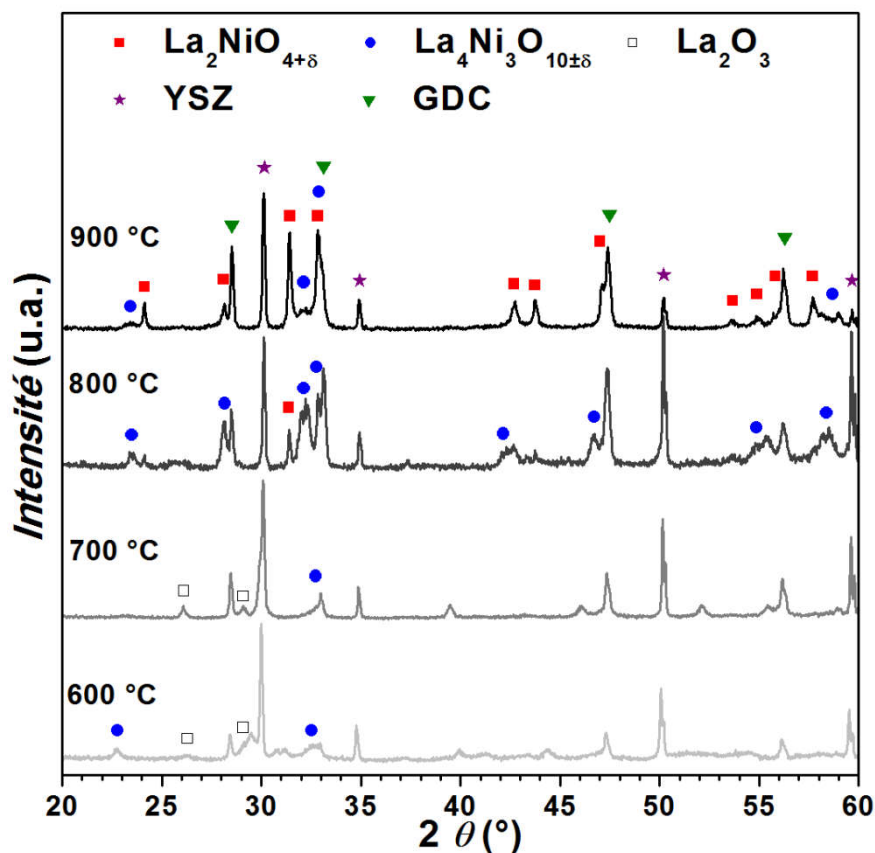
### 3 Influence des paramètres d'infiltration sur les propriétés électrochimiques

Le protocole décrit précédemment constitue la partie invariable du procédé d'infiltration. L'influence des paramètres que sont la température de recuit, la concentration de la solution, le taux d'infiltration, l'épaisseur de l'électrode, et la nature de l'interface électrode / électrolyte, sur les propriétés électrochimiques a ensuite été étudiée. Les résultats sont déclinés ci-dessous en considérant l'un après l'autre les paramètres en question.

#### 3.1 Température de recuit

Avant de pouvoir mesurer les propriétés électrochimiques de l'électrode il a été nécessaire de déterminer la température de recuit nécessaire à l'obtention de la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Une solution  $\text{La}_2\text{Ni}$  a été infiltrée dans des squelettes de GDC, comme indiqué précédemment, mais en augmentant le nombre d'infiltrations pour exalter les pics de diffraction des rayons X relatifs à la phase infiltrée par rapport à ceux du squelette de cériine.

Les électrodes ainsi préparées ont ensuite été recuites à 600 °C, 700 °C, 800 °C, et 900 °C pendant deux heures. La Figure 4 présente les diffractogrammes pour chaque électrode.



**Figure 4 : Diffractogrammes de RX (radiation  $K\alpha$  - Cu) des squelettes GDC infiltrés avec une solution  $\text{La}_2\text{Ni}$ , en fonction de la température de recuit de la phase infiltrée.**

Un recuit à 600 °C ou 700 °C n'est pas suffisant pour cristalliser  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  même en faible quantité, seuls les pics correspondant à d'autres termes de la série de Ruddlesden-Popper ( $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ , ou  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ) apparaissent faiblement. À environ 29 ° les pics principaux de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont également présents et d'intensité plus importante que celle des pics des phases RP. En revanche, lorsque le squelette infiltré est recuit à 800 °C, les pics de  $\text{La}_2\text{O}_3$  disparaissent et la cristallisation de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est initiée, cependant la phase  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  reste majoritaire. Un traitement thermique à 900 °C pendant 2 h permet d'obtenir  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  quasiment pur, avec une faible quantité de  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ , considérée suffisamment faible pour ne pas impacter les performances électrochimiques. Pour la suite de ce travail les cellules ont été recuites à 900 °C pendant 2 h.

Des traitements à plus haute température ont également été essayés pour éliminer les impuretés restantes, cependant la purification de la phase à plus haute température se fait au

détriment de l'interface entre l'infiltrat et l'électrolyte YSZ, c'est-à-dire que la réactivité conduisant à la formation de la phase isolante  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  est exaltée, affectant fortement la résistance de polarisation de la cellule symétrique.

### 3.2 Concentration de la solution d'infiltration

La concentration de la solution d'infiltration peut également être un paramètre influençant les performances électrochimiques dans la mesure où elle joue sur sa viscosité, et donc sur la fraction d'infiltrat introduite après chaque cycle d'infiltration. Dans un article de revue sur l'infiltration [6], San Pin Jiang suppose que des solutions trop concentrées (et donc visqueuses) pourraient rendre l'infiltration de la solution au cœur du squelette difficile.

Deux cellules symétriques ont donc été préparées à partir de deux solutions, l'une concentrée à 1 M et l'autre à 0,5 M. Comparativement avec la solution à 1 M, l'infiltration avec la solution à 0,5 M a nécessité deux fois plus de cycles pour obtenir la même fraction volumique d'infiltrat dans les deux cas. La Figure 5 représente l'évolution des résistances de polarisation mesurées entre 400 °C et 600 °C pour les deux cellules.

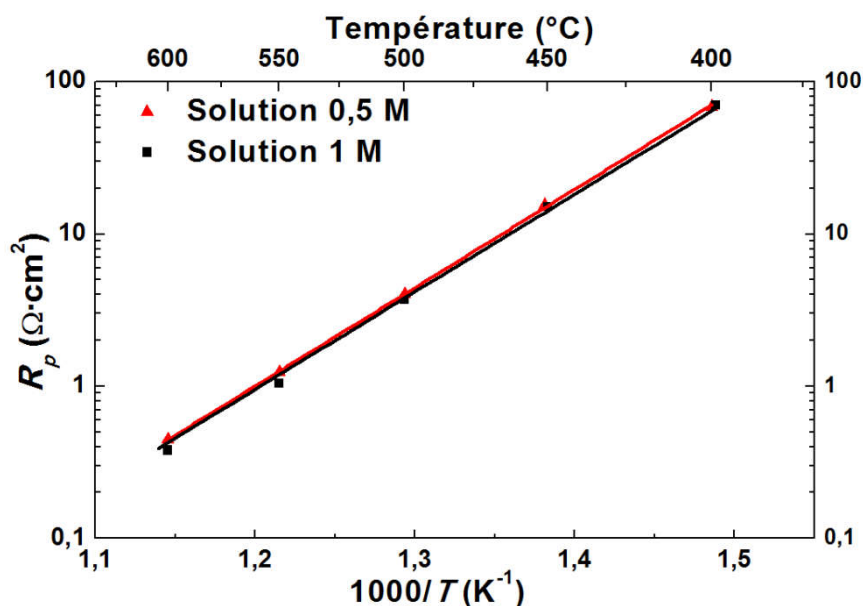


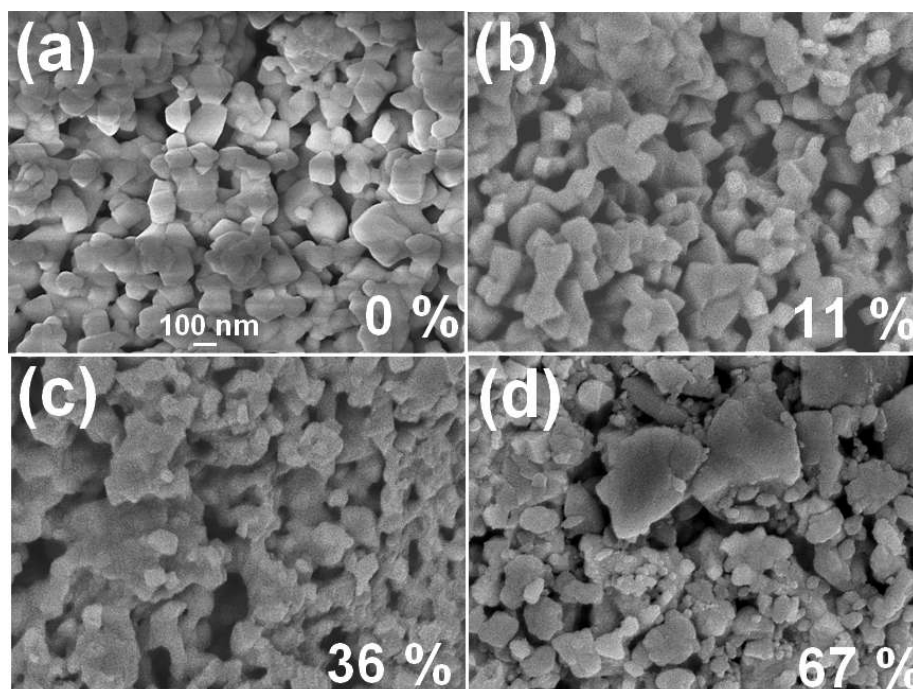
Figure 5: Influence de la concentration de la solution d'infiltration, 0,5 M et 1 M, sur la résistance de polarisation  $R_p$  de l'électrode.

Les valeurs des résistances de polarisation, ainsi que leur évolution avec la température, est identique pour les deux cellules, suggérant que la concentration de la solution n'a qu'un faible impact sur les performances électrochimiques. Dans ce cas il nous a semblé préférable de travailler avec des solutions concentrées pour réduire le nombre de cycles d'infiltration nécessaire. Pour la suite de ce travail les solutions utilisées ont été concentrées à

1 M. À noter également qu'une analyse EDS effectuée sur l'électrode infiltrée avec la solution à 1 M a permis de vérifier la présence d'infiltrat jusqu'à l'interface électrode / électrolyte.

### 3.3 Taux d'infiltration

En faisant varier le nombre de cycles d'infiltration il est possible de contrôler la fraction massique de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré dans le squelette de cérine. Un cycle d'infiltration avec la solution à 1 M produisant environ 10 % massiques d'infiltrat, des cellules symétriques contenant des fractions d'infiltrat variant de 11 % (un cycle d'infiltration) à 67 % (6 cycles d'infiltration), ont été préparées puis mesurées par spectroscopie d'impédance et observées par microscopie électronique à balayage grâce à un microscope à émission de champ Jeol JSM 6700F.



**Figure 6 : Images de microscopie électronique à balayage pour un squelette GDC nu (a), infiltré à 11 % (b), à 36% (c), et à 67 % (d) massique de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .**

La Figure 6 présente les microstructures des électrodes infiltrées à 11 %, 36 % et 67 % massiques, en comparaison avec celle du squelette de GDC seul (Figure 6a). Dans le cas de l'échantillon infiltré à 11 % (Figure 6b) il est difficile de distinguer la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  du squelette. Par ailleurs, ni les images prises en électrons rétrodiffusés ni une analyse EDS ne permettraient d'obtenir plus d'informations : le cérium et le lanthane ont des numéros atomiques trop proche, ils apparaîtront avec le même contraste sur des images prises en électrons rétrodiffusés ; dans le cas de l'analyse EDS la résolution de la sonde (environ  $1 \mu\text{m}^3$ ) est trop faible comparée à la finesse de la microstructure de l'électrode, les grains de

GDC ayant un diamètre moyen de 200 nm. Pour l'électrode infiltrée à 36 % (Figure 6c) les différences avec le squelette seul sont plus notables : d'une part les grains de GDC semblent boursoufflés, indiquant qu'ils sont recouverts par l'infiltrat ; d'autre part des nanoparticules, plus fines que les grains de GDC, sont également distinguables. Dans le cas de l'électrode infiltrée à 67 % (Figure 6d) la microstructure est moins régulière : la présence de gros grains pourrait correspondre soit à des agglomérats de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et/ou de GDC, soit à de gros cristallites de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , mais des analyses TEM supplémentaires seraient nécessaires pour pouvoir conclure sur ce point.

La Figure 7a présente la variation de la résistance de polarisation mesurée à 600 °C en fonction de la fraction massique de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré ; elle atteint rapidement une valeur minimale de  $R_p = 0,38 \Omega \cdot \text{cm}^2$  aux alentours de 30 – 40 % d'infiltration. La cellule infiltrée à 67 % n'apporte pas d'amélioration de performances par rapport à 36 % d'infiltration. 67 % est en effet un taux d'infiltration trop élevée pour la porosité du squelette ( $\approx 50 \%$ ), et une partie de l'infiltrat reste accumulé à la surface du squelette, sans que les propriétés de l'électrode n'en soient modifiées.

Il est intéressant de souligner qu'une résistance de polarisation  $R_p = 0,38 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C est la valeur la plus faible obtenue à ce jour pour une électrode à base de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Hildenbrand *et al.* [7] avaient précédemment mesuré une résistance de polarisation  $R_p = 0,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C pour des cellules  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} / \text{GDC} / \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  comprenant une couche dense de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  déposée sur l'électrolyte GDC par ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) avant la couche poreuse fonctionnelle.

L'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la température est présentée en Figure 7b pour l'ensemble des cellules. Les valeurs absolues des résistances de polarisation et leur énergie d'activation sont identiques sauf pour la cellule infiltrée à 11 % massiques ( $E_a = 1,1 \text{ eV}$  contre 1,3 eV pour les autres cellules). Ce résultat pourrait s'expliquer en considérant qu'à partir d'une certaine fraction de phase infiltrée le seuil de percolation est atteint, c'est-à-dire qu'un réseau de particules connectées est créé. Dans notre cas la phase infiltrée est la seule à assurer la conduction électronique, et donc l'apport d'électrons vers les sites réactionnels. Il est donc possible qu'avec la cellule infiltrée à 11 % massiques de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  le seuil de percolation électronique ne soit pas atteint et que la réduction de l'oxygène soit limitée par l'apport d'électrons vers les sites réactionnels. Un taux minimal de 22% pourrait alors être nécessaire. Dans la suite de ce travail, le taux d'infiltration a été fixé à

environ 30-40 %, sachant que le contrôler avec une grande précision n'est pas impératif puisqu'au-delà de 30 % les performances électrochimiques ne varient plus.

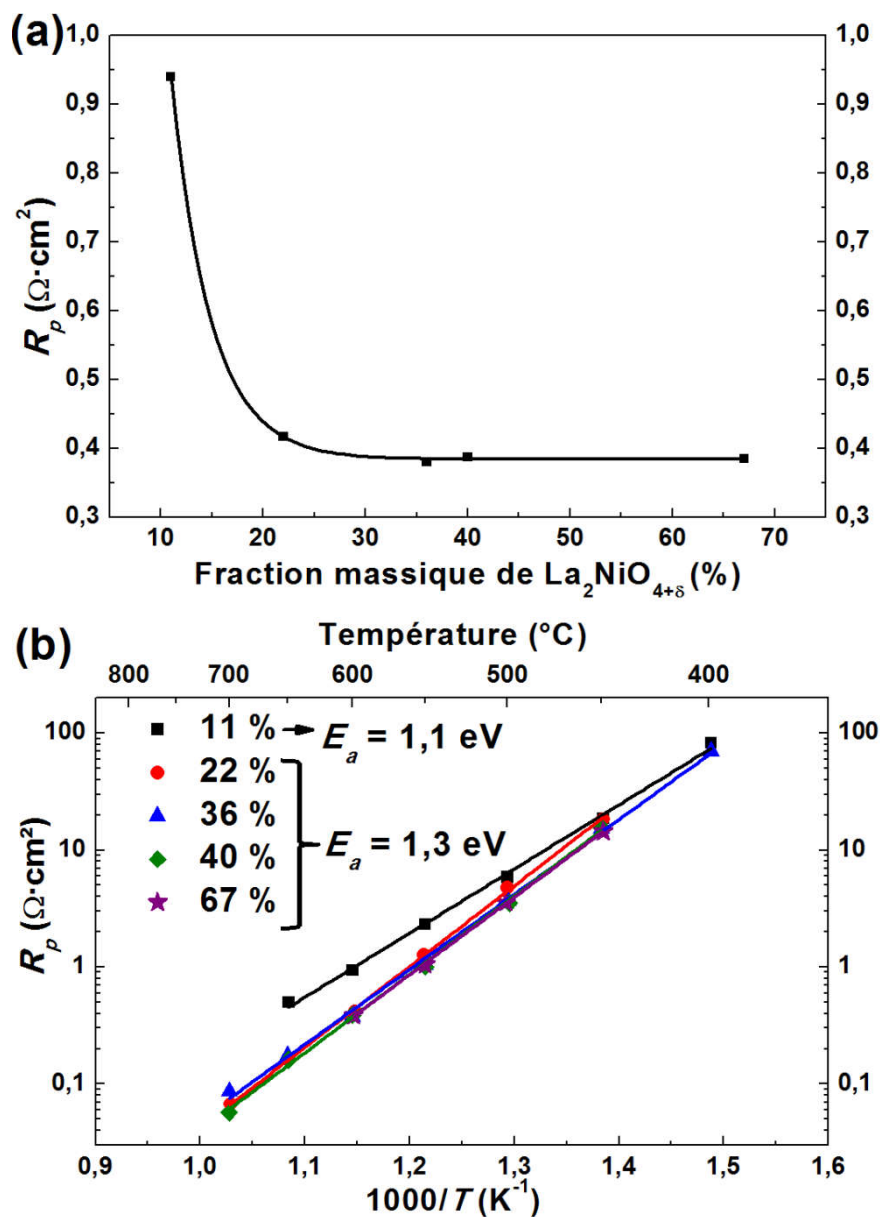


Figure 7: Evolution de la résistance de polarisation des électrodes  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrées : à 600 °C selon la fraction de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré (a), et tous les 50 °C entre 400 °C et 700 °C (b).

### 3.4 Epaisseur d'électrode

Comme décrit au premier chapitre, l'épaisseur de l'électrode est un paramètre important à optimiser, puisqu'elle doit être supérieure à la longueur de diffusion. Il n'est pas judicieux de se baser sur des études menées avec d'autres matériaux pour optimiser l'épaisseur de l'électrode étudiée ici puisque la longueur de diffusion dépend des propriétés de transport du matériau, qui varient significativement d'un matériau à un autre. Trois cellules de trois épaisseurs différentes ont été préparées. L'épaisseur est contrôlée par le nombre de



couches de squelette GDC déposée par sérigraphie : une, deux, et 4 couches correspondent à des squelettes de 4  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$ , et 17  $\mu\text{m}$ , respectivement. Les autres étapes, de frittage du squelette et d'infiltration, restent identiques. La Figure 8a montre l'évolution de la résistance de polarisation avec la température pour les cellules correspondantes.

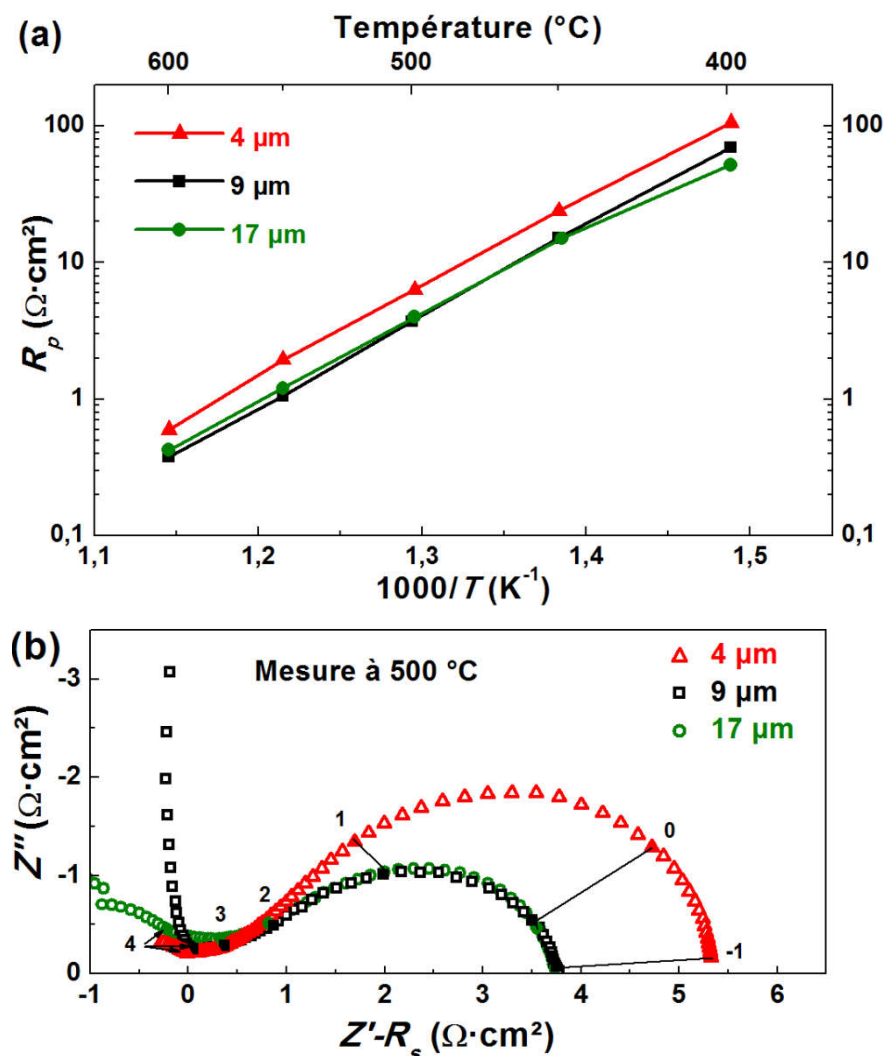


Figure 8 : Evolution des résistances de polarisation  $R_p$  en fonction de la température selon l'épaisseur de l'électrode  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrée (a), diagrammes d'impédance correspondants, enregistrés à 500  $^\circ\text{C}$  (b).

Les cellules comportant des électrodes de 9 et 17  $\mu\text{m}$  d'épaisseur conduisent à des performances similaires, alors que la cellule avec des électrodes de 4  $\mu\text{m}$  présente une résistance plus élevée quelle que soit la température, suggérant que la longueur de diffusion de ce type d'électrode est comprise entre 4 et 9  $\mu\text{m}$ . Les diagrammes d'impédance représentés dans le plan de Nyquist (Figure 8b) ont une forme similaire pour les trois électrodes (aucune contribution supplémentaire n'apparaît pour la cellule avec des électrodes de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Ce résultat suggère qu'avec une électrode de faible épaisseur les mécanismes de

réduction mis en jeu restent les mêmes mais que la capacité de l'électrode à réduire de l'oxygène gazeux n'est pas exploitée à son maximum. Pour la suite du travail présenté dans ce chapitre l'épaisseur des électrodes sera fixée à 9  $\mu\text{m}$ .

### 3.5 Conclusion sur l'optimisation des paramètres d'infiltration

La première partie de ce chapitre a présenté le développement de la technique d'infiltration sur le composite  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / GDC. Celui-ci a permis de comprendre quels paramètres de préparation ont le plus d'influence sur les propriétés électrochimiques, et a conduit à obtenir une très nette diminution de la résistance de polarisation par rapport aux électrodes  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées. Il servira également de base de travail pour le développement d'autres électrodes infiltrées, comme celles présentées au chapitre 4. Les paramètres comme la concentration de la solution et le taux d'infiltration ont par exemple été fixés suite à cette étude et appliqués à l'étude de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré.

Bien que les performances des électrodes aient été améliorées, étudier plus en détails leur réponse électrochimique doit permettre de mieux comprendre les facteurs gouvernant leur efficacité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, et ainsi résoudre d'éventuels problèmes pour optimiser d'avantage leurs performances.

## 4 Application du modèle d'Adler, Lane & Steele

La réaction d'électrode est un concours de plusieurs phénomènes physiques : l'adsorption du dioxygène en surface de l'électrode, la dissociation de la molécule, le transfert de charge des oxygènes adsorbés :  $O_{adsorbé} + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ , et la diffusion des ions  $O^{2-}$  vers l'électrolyte. Chaque étape peut potentiellement se traduire par l'apparition d'une contribution sur le diagramme d'impédance. En réalité seules les contributions dont les cinétiques sont les plus lentes apparaîtront car elles constitueront les étapes limitantes. Dans le modèle d'Adler, Lane & Steele (ALS) [8], les auteurs choisissent de simplifier le problème en regroupant les phénomènes de transfert de charge, de dissociation et d'adsorption en un seul appelé échange de surface, et en lui associant une loi de vitesse unique. Ils proposent que la réaction soit limitée à la fois par la diffusion ionique et par cet échange de surface, ce qui permet d'écrire la deuxième loi de Fick pondérée par un terme traduisant l'échange de surface (équation (3)) :

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = f D_v \frac{\partial^2 c_v}{\partial y^2} - S_A r \quad (3)$$

Avec  $c_v$  la concentration en lacunes d'oxygène,  $f$  un facteur thermodynamique (cf. 4.3),  $D_v$  le coefficient de diffusion des lacunes,  $t$  le temps,  $y$  la distance à partir de l'interface électrode / électrolyte,  $S_A$  la surface spécifique, et  $r$  la loi de vitesse régissant l'échange de surface. Les solutions de ce modèle permettent de lier la réponse électrochimique d'une électrode (sa résistance et sa constante de temps) à ses propriétés de transport. Il sera utilisé dans un premier temps pour calculer la longueur de diffusion théorique des électrodes pour la comparer avec les résultats expérimentaux de la partie 3.4. Dans un second temps les propriétés de transport de l'électrode seront calculées et comparées avec les données disponibles dans la littérature.

#### 4.1 Calcul de la longueur de diffusion

La longueur de diffusion théorique d'une électrode peut être calculée en utilisant la relation (4), issue du modèle ALS [9] :

$$l_{diff} = \sqrt{\frac{RT}{8F^2} \cdot \frac{\sigma_i}{\mathfrak{R}_0} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{S_A \tau}} \quad (4)$$

avec  $l_{diff}$  la longueur de diffusion,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $F$  la constante de Faraday,  $\sigma_i$  la conductivité ionique,  $\mathfrak{R}_0$  la vitesse d'échange de surface,  $S_A$  la surface spécifique,  $\varepsilon$  la porosité, et  $\tau$  le facteur tortuosité de l'électrode. L'évolution de cette longueur dépend principalement de deux types de paramètres :

- Les paramètres intrinsèques au matériau que sont la conductivité ionique et la vitesse d'échange de surface.
- Les paramètres décrivant la microstructure de l'électrode. Le terme  $(1 - \varepsilon)/\tau$  corrige la conduction ionique en décrivant le passage exact des ions  $\text{O}^{2-}$ . Par exemple, plus la porosité  $\varepsilon$  est faible, plus la conductivité ionique de la phase solide se rapproche de la valeur intrinsèque déterminée sur un matériau dense. Le facteur de tortuosité  $\tau$  traduit la longueur réelle du chemin de diffusion par rapport à une ligne droite. Plus  $\tau$  diffère de 1 (ligne droite), plus la diffusion de  $\text{O}^{2-}$  dans la microstructure de l'électrode est limitée. La surface spécifique  $S_A$  corrige la vitesse d'échange de surface, cette dernière étant exacerbée lorsque la surface spécifique est élevée.

Cette relation s'applique normalement aux électrodes monophasiques à conduction mixte. Le cas d'une électrode composite est nécessairement plus complexe puisqu'il faut dans

notre cas considérer les deux phases GDC et  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , et déterminer leurs poids respectifs dans les deux phénomènes considérés, à savoir la conduction ionique et l'échange de surface.

#### 4.1.1 Echange de surface

L'échange d'oxygène avec la phase gazeuse peut se produire sur trois types de site :

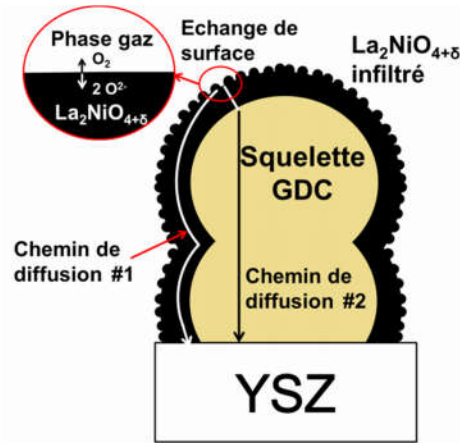
- à la surface de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  comme pour une électrode monophasée
- à la surface de GDC
- aux points triples  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / GDC / gaz.

Comme GDC n'est pas conducteur électronique, l'apport d'électrons nécessaire à la réduction de l'oxygène ne peut pas s'effectuer à sa surface. Au contraire la réaction aux points triples peut être prédominante dans le cas d'une électrode composite, comme l'ont montré Laurencin *et al.* [10] dans le cas d'électrodes composites LSCF / GDC. Dans notre cas le problème est un peu différent de celui d'une électrode composite classique (mélange de deux poudres dans une encre sérigraphiée) : la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est infiltrée, elle est donc supposée recouvrir en grande partie les grains de GDC, si bien que la densité de points triples sera sensiblement plus faible que pour un composite classique. Sur la micrographie présentée précédemment (Figure 6c) la phase infiltrée semble effectivement recouvrir toute la surface du squelette GDC. Pour ce calcul nous considérerons en première approximation que la densité de points triples est négligeable et que l'échange de surface a majoritairement lieu à la surface de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Cette hypothèse simplifie le calcul et permet d'utiliser uniquement la vitesse d'échange de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , disponible dans la littérature [11].

La surface spécifique a été mesurée par adsorption d'azote et calculée par la méthode BET sur la poudre produite en grattant les électrodes, la valeur obtenue est  $S_A = 3,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette surface doit être ramenée au volume de l'électrode pour être utilisée dans la relation (4), elle est donc multipliée par la masse volumique apparente de l'électrode, conduisant à une surface de  $208000 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ .

#### 4.1.2 Conduction ionique

La diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  vers l'électrolyte peut également intervenir de plusieurs manières qu'il est difficile de discriminer, nous considérerons donc trois scénarios. La Figure 9 illustre les différents chemins de diffusion.



**Figure 9 : Illustration des chemins de diffusion possibles : chemin #1 dans la phase infiltrée, et chemin #2 dans le squelette GDC.**

Les chemins de diffusion sont décrits ci-dessous :

- Les ions  $\text{O}^{2-}$  diffusent préférentiellement dans le réseau de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré, auquel cas seule la conductivité ionique de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est à considérer (chemin 1).

- Les ions  $\text{O}^{2-}$  traversent la couche de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  puis diffusent préférentiellement dans le squelette de GDC (chemin 2). Nous proposons d'estimer l'épaisseur de la couche d'infiltrat en considérant des sphères : si une sphère de volume  $V_{GDC}$  correspond à la fraction volumique de squelette (soit environ 65 %) et une sphère de volume  $V_{GDC+LNO}$  correspond au volume de squelette et d'infiltrat (soit 100 % de la phase solide), il est possible de calculer  $V_{GDC}$  en considérant le diamètre moyen des grains de GDC (200 nm). Le volume total de phase solide correspond alors à :  $V_{GDC+LNO} = 100/65 \cdot V_{GDC}$  et la différence des rayons des sphères de volume  $V_{GDC+LNO}$  et  $V_{GDC}$  correspond à l'épaisseur de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Cette estimation conduit à une épaisseur de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  d'environ 15 nm, qui est négligeable comparée à celle du squelette GDC à traverser (plusieurs  $\mu\text{m}$ ). Dans le cas du chemin de diffusion 2, seule la conductivité de GDC sera considérée.

- Les ions  $\text{O}^{2-}$  diffusent parallèlement dans les deux chemins (1+2), auquel cas il faut définir une somme des deux conductivités pondérées par les fractions volumiques et facteurs de tortuosité des deux phases, selon la relation :

$$\bar{\sigma}_i = \sigma_{iLNO} \frac{\phi_{LNO}}{\tau_{LNO}} + \sigma_{iGDC} \frac{\phi_{GDC}}{\tau_{GDC}} \quad (5)$$

où  $\bar{\sigma}_i$  est la conductivité ionique résultante,  $\sigma_{iLNO}$  et  $\sigma_{iGDC}$  les conductivités ioniques de chaque phase,  $\phi_{LNO}$  et  $\phi_{GDC}$  les fractions volumiques, et  $\tau_{LNO}$  et  $\tau_{GDC}$  les facteurs de tortuosité.

Les fractions volumiques ont été calculées *via* les fractions massiques mesurées, les densités de chaque phase et la porosité de l'électrode. Les conductivités ioniques de chaque phase sont disponibles dans la littérature [12, 13]. Les facteurs de tortuosité sont plus difficiles à estimer car leur détermination nécessite normalement le recours à l'imagerie et à la reconstruction 3D. Ces reconstructions n'ont pas été effectuées dans le cadre de cette étude, nous proposons donc d'estimer ces facteurs. Pour le squelette de GDC le facteur de tortuosité devrait être similaire à celui d'une électrode, puisqu'il s'agit d'une couche sérigraphiée du même type que les électrodes de SOFC classiques. Dans la littérature les études d'imagerie 3D sur des électrodes sérigraphiées conduisent souvent à un facteur de tortuosité compris entre 1 et 2 [10, 14], nous l'avons donc fixé de façon arbitraire à 1,5 pour le squelette de GDC. Pour la phase infiltrée, Zhang *et al.* [15] ont récemment publié une relation permettant d'estimer le facteur de tortuosité d'une phase infiltrée, soit :

$$\tau = \phi_{LNO} \left( \phi_{bb} \frac{\phi_{LNO} - \phi_p}{\phi_{bb} - \phi_p} \right)^{-\mu} \quad (6)$$

avec  $\phi_{bb}$  la porosité du squelette avant infiltration,  $\phi_p$  le seuil de percolation de la phase infiltrée (celui-ci a été estimé à 20 % d'après les résultats présentés sur la Figure 7a, c'est-à-dire correspondant à valeur pour laquelle la résistance de polarisation devient indépendante du taux d'infiltration), et  $\mu$  un facteur de Bruggeman dont la valeur typique utilisée par Zhang est 1,5. Cette relation donne un facteur de tortuosité pour la phase infiltrée de l'ordre de 4, valeur qui semble cohérente étant donné que la phase infiltrée présente des grains plus fins que ceux du squelette.

Le Tableau 1 récapitule les valeurs issues de la littérature des conductivités ioniques et vitesses d'échange de surface utilisées dans le calcul des longueurs de diffusion. La Figure 10 présente les résultats du calcul de longueur de diffusion selon les trois hypothèses avancées.

En considérant une diffusion par le squelette GDC (chemin 2) la longueur de diffusion s'étend jusqu'à 17  $\mu\text{m}$  à 400 °C, signifiant que l'électrode de 9  $\mu\text{m}$  serait moins efficace que celle de 17  $\mu\text{m}$  à la même température ; ce résultat n'est pas en accord avec l'observation expérimentale. À l'inverse, en considérant une diffusion dans la phase infiltrée (chemin 1) la longueur de diffusion calculée ne dépasse pas 4  $\mu\text{m}$  même à basse température, signifiant que l'électrode de 4  $\mu\text{m}$  présenterait les mêmes performances que celles de 9  $\mu\text{m}$  et 17  $\mu\text{m}$ . L'expérience montre au contraire que les résistances de polarisation de l'électrode de 4  $\mu\text{m}$  sont plus élevées. Enfin, si les deux chemins sont considérés en parallèle (chemin 1+2), la

longueur de diffusion calculée est sensiblement la même qu'en considérant uniquement le chemin 2, ce qui n'est pas concluant non plus.

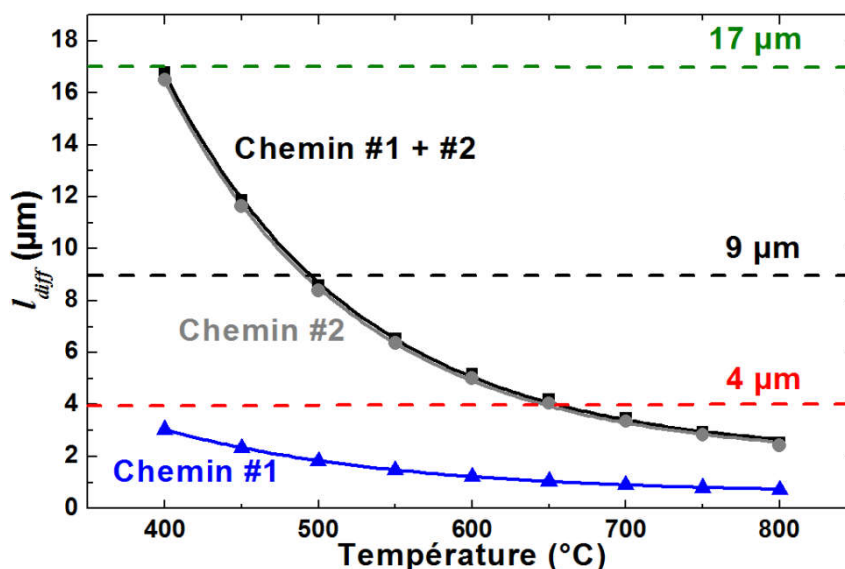


Figure 10 : Longueurs de diffusion calculées en fonction de la température selon les trois hypothèses avancées.

Aucune des trois hypothèses avancées ne semble apporter une interprétation concluante des résultats expérimentaux, si bien que d'autres paramètres doivent influencer les performances de l'électrode, au-delà de la conductivité ionique et de la vitesse d'échange de surface de l'électrode. Les modèles électrochimiques ont tendance à négliger l'interface entre l'électrolyte et l'électrode, en considérant que le transfert ionique ayant lieu à cette interface ne sera pas un facteur limitant la réaction de réduction de l'oxygène. Cette hypothèse est valide uniquement si la mise en forme de l'électrode et surtout son traitement thermique de frittage n'induit pas de réaction chimique pouvant conduire à la création d'interphases isolantes ioniques (comme par exemple la phase pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ou la phase  $\text{SrZrO}_3$  dans le cas de matériaux d'électrodes contenant du strontium [16]). Ces phases peuvent agir comme barrière de diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  à l'interface, qui pourrait limiter le flux d' $\text{O}^{2-}$  dans l'électrode et modifier ainsi la longueur de diffusion. Il est donc nécessaire d'étudier l'interface électrode / électrolyte et son action sur les performances des électrodes pour vérifier cette hypothèse.

**Tableau 1: Valeurs de conductivités ioniques et de vitesses d'échange de surface utilisées dans le calcul, d'après les références [11 - 13].**

Température (°C)	$\sigma_i$ LNO ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_i$ GDC ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\mathfrak{R}_0$ ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )
399	$2,3\times 10^{-4}$	$1,4\times 10^{-3}$	$5,9\times 10^{-11}$
450	$5,8\times 10^{-4}$	$2,9\times 10^{-3}$	$2,8\times 10^{-10}$
500	$1,3\times 10^{-3}$	$5,7\times 10^{-3}$	$1,1\times 10^{-9}$
549	$2,7\times 10^{-3}$	$1,0\times 10^{-2}$	$3,7\times 10^{-9}$
600	$5,1\times 10^{-3}$	$1,7\times 10^{-2}$	$1,1\times 10^{-8}$
650	$9,0\times 10^{-3}$	$2,7\times 10^{-2}$	$2,8\times 10^{-8}$
700	$1,5\times 10^{-2}$	$4,1\times 10^{-2}$	$6,4\times 10^{-8}$
750	$2,4\times 10^{-2}$	$5,9\times 10^{-2}$	$1,4\times 10^{-7}$
800	$3,6\times 10^{-2}$	$8,3\times 10^{-2}$	$2,8\times 10^{-7}$

## 4.2 Influence de la nature de l'interface électrode / électrolyte

La spectroscopie d'impédance est une technique de choix pour étudier l'interface électrode / électrolyte puisque le transfert des ions oxydes de l'électrode à l'électrolyte est un phénomène visible sur les spectres d'impédance. En effet, il correspond à un effet résistif associé à un effet capacitif (accumulation de charges), et apparaît sous la forme d'un demi-cercle caractéristique d'un circuit R-C en parallèle.

### 4.2.1 Analyse des diagrammes d'impédance

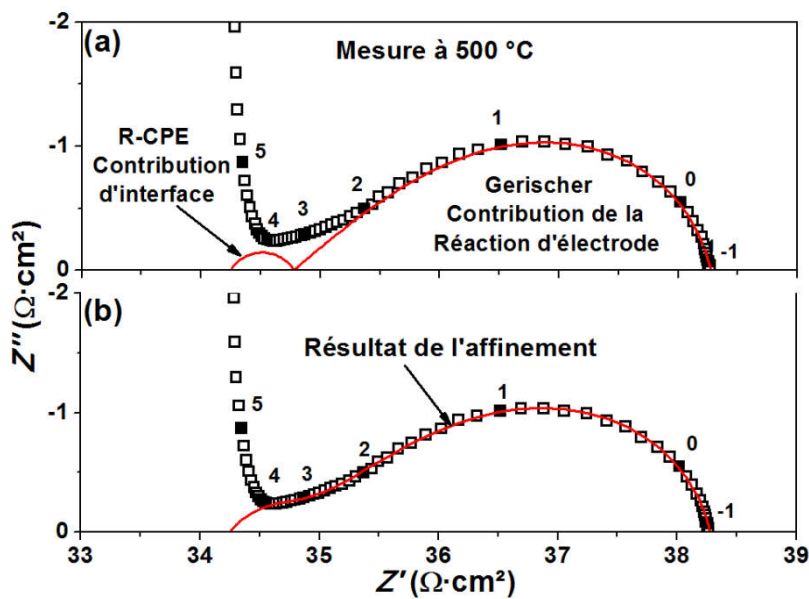
En affinant les diagrammes d'impédance mesurés précédemment avec un circuit électrique équivalent il est possible d'obtenir des informations sur les mécanismes participant à la réaction de réduction de l'oxygène. La réponse de la cellule comprenant une électrode de  $9\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, mesurée à  $500\ ^\circ\text{C}$ , est prise comme exemple (Figure 11). À plus haute température l'impédance des fils de mesure recouvre la partie haute fréquence des diagrammes, rendant leur interprétation et leur affinement bien plus délicats.

Comme indiqué précédemment (Figure 2a) trois phénomènes peuvent être relatifs à l'électrode, soit, à fréquence décroissante : le transfert ionique à l'interface, la réaction d'électrode proprement dite, et la diffusion moléculaire de l'oxygène dans la phase gazeuse.

La diffusion dans la phase gazeuse est très peu activée par la température, et se traduit par une résistance faible de l'ordre de  $10\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . La contribution associée est visible sur les spectres d'impédance uniquement quand la résistance de polarisation liée à la réaction



d'électrode est très faible; le plus souvent cette dernière la recouvre et ainsi elle n'apparaît plus sur le diagramme (sans signifier que le phénomène n'a pas lieu). Des études ont analysé la contribution liée à la diffusion de l'oxygène plus en détails [17, 18], montrant qu'elle trouve son origine dans la diffusion dans la « boundary layer » située au-dessus de l'électrode. La résistance liée à cette contribution est donc largement dépendante du montage de mesure, elle est généralement modélisée par une impédance de Warburg et ne sera pas commentée plus en détails. De plus, à 500 °C comme dans l'exemple choisi, la résistance liée à la contribution d'électrode est importante, et la contribution liée à la diffusion en phase gazeuse devient négligeable.



**Figure 11 : Diagramme d'impédance enregistré sur la cellule comportant une électrode  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrée de 9  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, mesuré à 500 °C, avec les contributions (RCPE + Gerischer) utilisées pour la simulation (déconvoluées) (a), et l'affinement résultant (b).**

D'après le modèle ALS, la réaction d'électrode est co-limitée par la diffusion ionique et l'échange de surface. La contribution correspondante peut être affinée par la solution en courant alternatif de l'équation de diffusion (3). Cette solution est homogène à une impédance de Gerischer dont la forme est (équation (7)) :

$$Z_{chem} = R_{chem} \sqrt{\frac{1}{1 + j\omega t_{chem}}} \quad (7)$$

où  $R_{chem}$  est la résistance chimique correspondant à la réaction d'électrode et  $t_{chem}$  sa constante de temps. L'impédance  $Z_{chem}$  est celle utilisée pour simuler la contribution de la

réaction d'électrode sur le diagramme d'impédance. L'affinement de cette dernière est discuté au paragraphe 4.3.

Le transfert ionique d'interface est une réaction de transfert de charge entre la phase conductrice mixte et une phase conductrice ionique ; dans notre cas il peut avoir lieu à deux niveaux de la cellule : l'interface entre  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et le squelette GDC et l'interface entre  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et l'électrolyte YSZ. Le modèle ALS propose également une équation d'impédance pour décrire ce transfert de charge, qui peut être simplifiée sous la forme (équation (8)) :

$$Z_{int} = \frac{R_{int}}{1 - j\omega R_{int} C_{int}} \quad (8)$$

$R_{int}$  et  $C_{int}$  sont respectivement la résistance et la capacité relatives au transfert de charges. Cette relation est homogène à celle d'un circuit RC en parallèle, il sera donc simple de modéliser ce phénomène avec un circuit équivalent. Sous cette forme la relation de l'impédance de transfert à l'interface représente le cas idéal d'une interface parfaitement dense et plane où l'accumulation de charges est homogène en tout point, se traduisant par une capacité bien définie. Dans le cas d'une électrode poreuse ou dans celui d'un composite les interfaces MIEC / conducteur ionique sont plus irrégulières, si bien qu'une seule capacité ne suffit pas à décrire correctement la réponse du phénomène. Il est alors courant de remplacer la capacité par un élément à phase constante (CPE pour Constant Phase Element), qui permet d'introduire une distribution de capacités plutôt qu'une seule, en ajoutant un paramètre ajustable  $n$  à l'impédance du circuit R/C appelé angle de décentrage :

$$Z_{int} = \frac{R_{int}}{1 - R_{int} Q (j\omega)^n} \quad (9)$$

où  $Q$  est un paramètre de simulation qui doit être corrigé par l'angle de décentrage pour recalculer une capacité équivalente selon l'équation (10) [19] :

$$C_{eq} = (R^{1-n} Q)^{1/n} \quad (10)$$

Les diagrammes d'impédance peuvent être simulés par la méthode d'affinement par les moindres carrés développée par Boukamp [20] et à l'aide du logiciel Zview. L'affinement permet de déterminer les valeurs de résistance et de capacité associées à chaque phénomène. La Figure 11b présente le résultat de l'affinement du diagramme de référence avec les deux impédances  $Z_{int}$  et  $Z_{chem}$  associées en série. À noter que la contribution d'interface n'est pas toujours visible : si aucune réactivité néfaste n'a lieu pendant la préparation de l'électrode le transfert ionique est généralement très rapide comparé à la réaction d'électrode, il n'est donc

pas limitant et sa résistance associée est faible, si bien qu'il n'apparaît pas sur le diagramme d'impédance [21]. Dans notre cas la contribution associée apparaît sur le diagramme avec une résistance  $R_{int}$  non négligeable ( $0,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), qui témoigne d'un blocage du transfert ionique au niveau de l'une ou des deux interfaces  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} / \text{GDC}$  et  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} / \text{YSZ}$ . Pour discriminer ces deux interfaces et pouvoir connaître l'origine de la contribution sur le diagramme d'impédance, deux nouvelles cellules symétriques ont été préparées en faisant varier l'interface électrode / électrolyte.

#### 4.2.2 Modification de l'interface électrode / électrolyte

Deux cellules supplémentaires ont été préparées et mesurées par spectroscopie d'impédance, elles sont schématisées à la Figure 12a:

- Une cellule dont l'électrolyte est YSZ comme précédemment mais contenant une couche barrière de GDC entre l'électrode infiltrée et l'électrolyte. La couche barrière a été déposée par sérigraphie et frittée à  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 6 h pour la densifier au maximum tout en évitant l'inter-diffusion néfaste entre YSZ et GDC qui se produit à plus haute température [22].

- Une cellule dans laquelle l'électrolyte YSZ a été remplacé par GDC, ce qui permet d'éliminer les soupçons portés sur la formation de la phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Les membranes de GDC ont été préparées par pressage uni-axial d'une poudre Rhodia préalablement mélangée à du polyvinyl alcool jouant le rôle de liant, et frittée à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 6 h.

La Figure 12b présente les résistances de polarisation issues de diagrammes d'impédance enregistrés entre  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  pour ces deux nouvelles cellules, en comparaison avec le résultat précédent de la cellule comportant un électrolyte YSZ. La cellule avec l'électrolyte YSZ conduit aux résistances de polarisation les plus élevées alors que la cellule avec l'électrolyte GDC conduit aux meilleures performances, soit  $R_p = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une telle amélioration des performances obtenue en changeant uniquement d'électrolyte suggère bien qu'un problème de réactivité existe entre le matériau d'électrode et la zircone. La cellule comportant une couche barrière de GDC entre l'électrolyte YSZ et l'électrode conduit à mesurer des résistances de polarisation intermédiaires. Une conclusion est donc que la couche de GDC ne permet probablement pas d'éviter totalement cette réactivité. Il est difficile de densifier complètement une couche céramique déposée par sérigraphie (et ce à température modérée), ainsi la solution d'infiltration peut aisément traverser la couche barrière, atteindre la zircone et réagir chimiquement. Cette couche de

GDC doit cependant limiter la surface de contact  $\text{YSZ} / \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  puisque les performances sont améliorées par rapport à la cellule sans couche GDC.

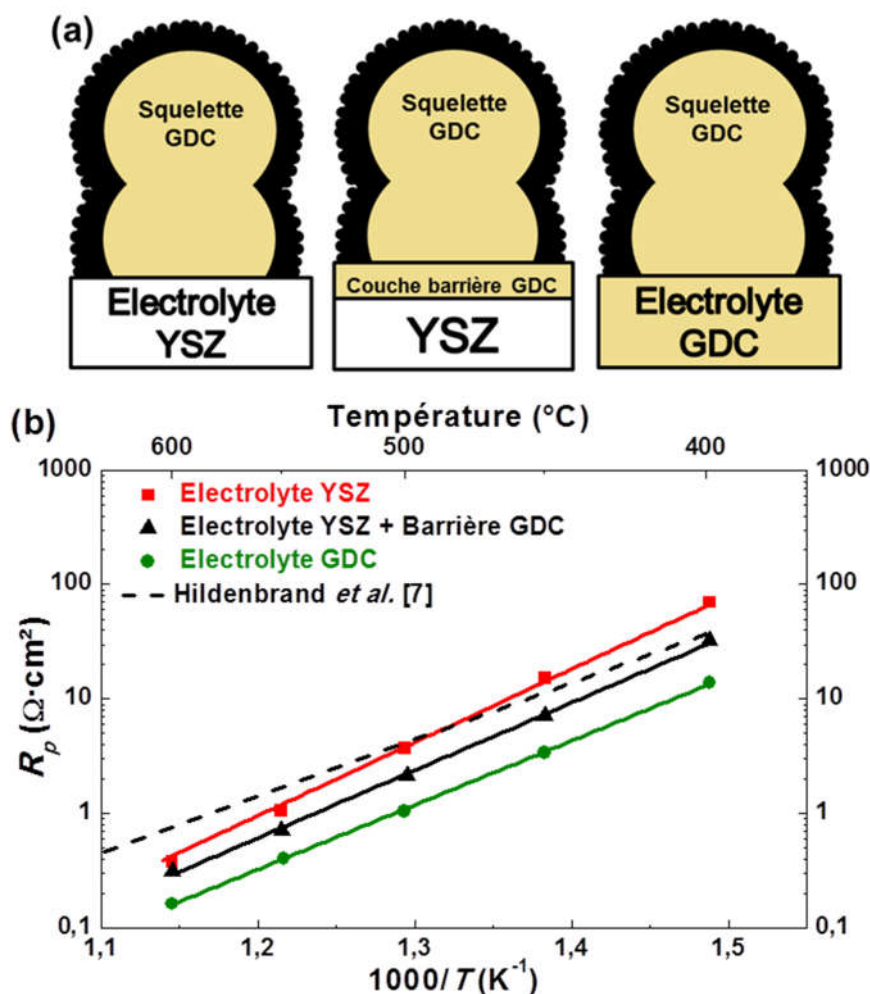


Figure 12 : Illustration des cellules préparées avec un électrolyte YSZ seul, YSZ et une barrière GDC, et un électrolyte GDC seul (a) et leur résistance de polarisation en fonction de la température (b).

Pour vérifier l'hypothèse de la formation d'une interphase isolante ionique les électrodes des différentes cellules ont été retirées par « grattage » afin d'enregistrer un diffractogramme RX sur l'interface. Le résultat est présenté à la Figure 13. L'interface de la cellule comportant un électrolyte GDC n'a pas été analysée, n'étant pas concernée par cette réactivité  $\text{YSZ} / \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Les pics correspondant à la phase pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (connue comme étant isolante ionique) apparaissent sur le diffractogramme et ce même dans le cas de la cellule comportant une couche barrière de GDC. Cette réactivité semble donc bien être à l'origine de la baisse de performances lorsqu'YSZ est utilisé comme électrolyte.

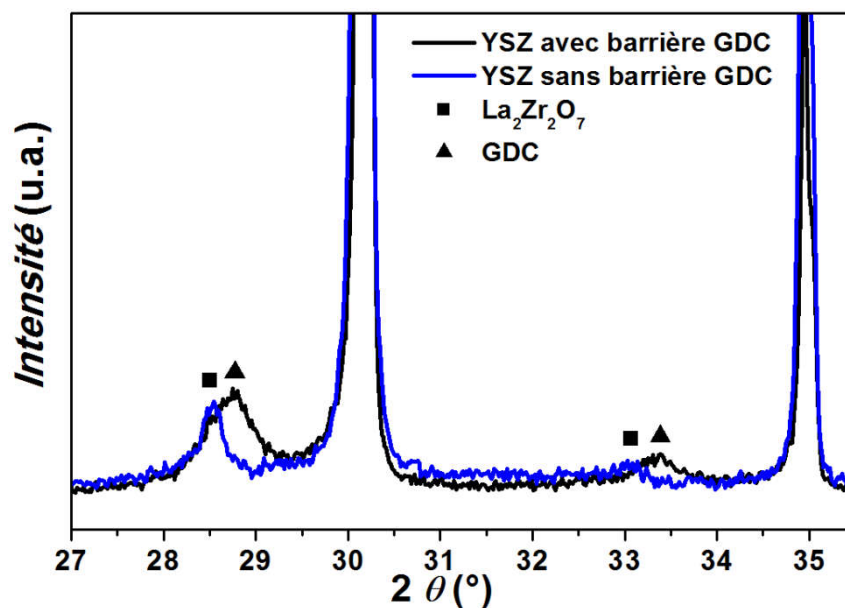


Figure 13: Diffractogramme RX (radiation  $K\alpha$  Cu) enregistré sur l'interface des cellules comportant un électrolyte YSZ après grattage de l'électrode.

Puisque la cellule comportant un électrolyte GDC est la plus performante il est intéressant d'analyser les diagrammes d'impédance correspondants plus en détails, en particulier en affinant la contribution relative à la réaction d'électrode, pour recalculer les propriétés de transport effectives de l'électrode infiltrée *via* le modèle ALS.

### 4.3 Détermination des propriétés de transport

La détermination des propriétés de transport de l'électrode a été menée en considérant les mesures sur la cellule comportant un électrolyte GDC, car sa réponse électrochimique n'est *a priori* pas affectée par une couche isolante formée à l'interface électrode / électrolyte.

Comme mentionné précédemment, le modèle ALS a été développé pour décrire le comportement d'électrodes poreuses monophasiques à conduction mixte. Une électrode composite peut cependant être considérée comme un milieu effectif, ses propriétés calculées *via* le modèle correspondent alors aux propriétés effectives de l'électrode, et non aux propriétés intrinsèques des matériaux la constituant. Le modèle ALS a d'ailleurs déjà été appliqué aux électrodes composites par Esquirol *et al.* [23].

L'application du modèle aux données expérimentales s'est déroulée en deux étapes : l'affinement des diagrammes d'impédance, et l'utilisation des variables affinées pour le calcul des propriétés de transport.

Le diagramme mesuré à 500 °C sur la cellule comportant un électrolyte GDC (Figure 14) ne semble pas présenter de contribution de transfert ionique à l'interface comme c'était le cas avec les cellules comportant un électrolyte de zircone. La réponse de l'électrode se réduit donc aux contributions chimiques de la réaction, à savoir l'échange à l'interface solide / gaz et la diffusion en phase solide des ions  $\text{O}^{2-}$ , modélisable par l'impédance de Gerischer. Elle est normalement caractérisée à haute fréquence par une droite à 45 ° par rapport à l'axe des réels dans le plan de Nyquist, typique des phénomènes diffusifs. Sur le diagramme expérimental la partie haute fréquence de la contribution est en effet une droite, mais l'angle avec l'axe des réels est plus faible que 45 °, et une impédance de Gerischer classique ne suffit pas pour affiner correctement le diagramme expérimental. Au même titre que l'élément à phase constante (CPE) permet de prendre en compte les écarts expérimentaux dans le cas des capacités pures, il est possible d'utiliser un Gerischer dit *fractal* (équation (11)), introduit par Boukamp et Bouwmeester [24], pour prendre en compte l'écart à l'idéalité dans le cas de l'impédance de Gerischer :

$$Z_{chem} = \frac{R_{chem}}{(1 + j\omega t_{chem})^\varphi} \quad (11)$$

Dans cette expression l'angle  $\varphi$  remplace la racine carré de l'impédance de Gerischer. Plus  $\varphi$  est proche de 0,5, plus la relation est proche d'une impédance de Gerischer parfaite, et donc l'angle de la partie haute fréquence proche de 45 ° dans le plan de Nyquist. Le résultat de l'affinement avec un Gerischer *fractal* est également présenté à la Figure 14.

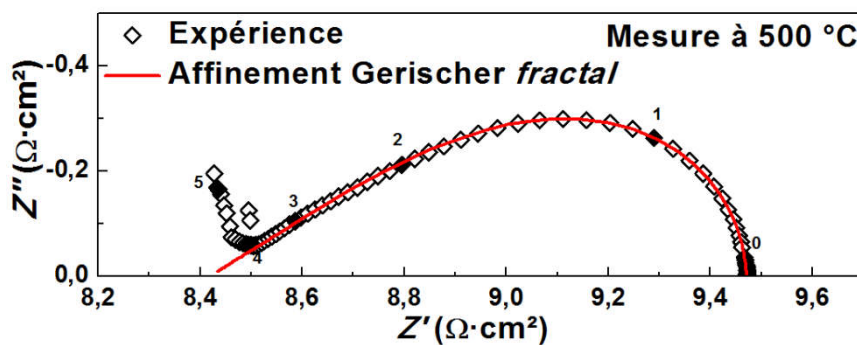


Figure 14: Diagramme d'impédance enregistré à 500°C sur la cellule dont l'électrolyte est GDC, et affinement avec l'impédance de Gerischer *fractal*.

Cette adaptation de l'impédance de Gerischer pourrait induire des erreurs dans le calcul des propriétés de transport de l'électrode. Une autre stratégie d'affinement consiste à considérer que le faible angle avec l'axe des réels à haute fréquence proviendrait d'une contribution supplémentaire traduisant le transfert ionique entre  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et GDC [7]. Dans

ce cas il faudrait utiliser un circuit équivalent composé d'un circuit R-CPE pour le transfert ionique à l'interface  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / GDC, et d'une impédance de Gerischer pour les étapes chimiques (diffusion dans l'électrode et échange solide / gaz). La Figure 15 montre que l'affinement du diagramme d'impédance selon cette stratégie conduit également à un résultat correct. La capacité associée au circuit R-CPE ( $C \approx 10^{-3}$  F) peut sembler élevée au premier abord pour pouvoir correspondre à un transfert ionique à l'interface, mais en considérant que c'est l'interface infiltrat / squelette qui est mise en jeu il faut ramener cette capacité à la surface spécifique du squelette GDC, ce qui la réduit à  $C \approx 1 \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , correspondant ainsi à l'ordre de grandeur d'une capacité interfaciale [9].

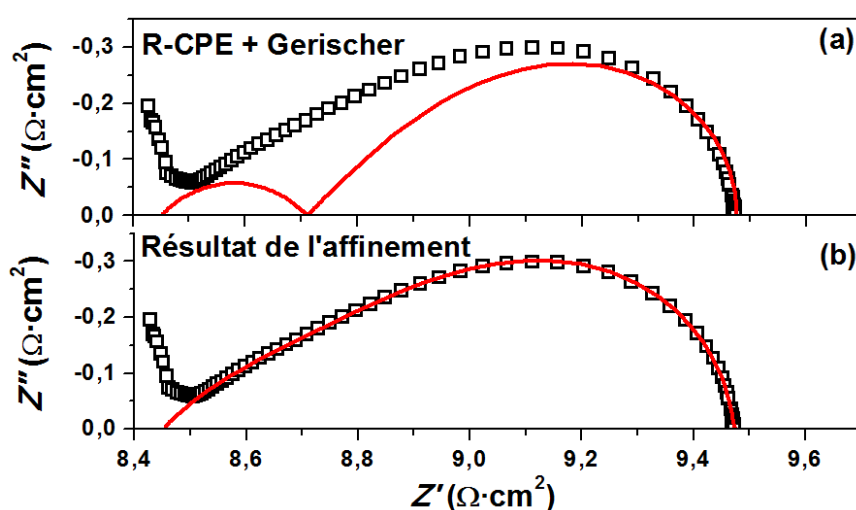


Figure 15 : Affinement avec un circuit R-CPE/Gerischer du diagramme mesuré à 500 °C sur la cellule comportant l'électrolyte GDC : contributions déconvoluées (a), et résultat de l'affinement (b).

Cependant les deux contributions ne sont expérimentalement pas suffisamment résolues en fréquence pour que l'affinement puisse conduire à trouver une solution reproductible : en effet à une forme de diagramme dans le plan de Nyquist donnée peuvent correspondre plusieurs circuits équivalents. Dans ce cas l'incertitude vient de la proportion que l'affinement donnera soit au circuit R-CPE soit à l'impédance de Gerischer, pouvant conduire à l'obtention soit d'une forte résistance due au transfert ionique et une faible résistance chimique, soit l'inverse, et le raisonnement quant aux mécanismes réactionnels s'en trouvera faussé. Les propriétés de transport ont été calculées à partir des deux stratégies d'affinement des diagrammes d'impédance et conduisent finalement à des résultats similaires, nous présenterons uniquement les résultats obtenus avec le Gerischer *fractal*. Les valeurs issues de l'affinement sont résumées dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Valeurs de  $R_{chem}$ ,  $T_{chem}$  et  $\varphi$  extraites de l'affinement**

Température (°C)	$R_{chem}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$t_{chem}$ (s)	$\varphi$
400	13,9	4,44	0,37
450	3,37	0,61	0,35
500	1,04	0,12	0,35
550	0,40	0,033	0,31
600	0,15	0,0086	0,31

Ces valeurs permettent ensuite de calculer la vitesse d'échange de surface (équation (12)) et la conductivité ionique effective (équation (13)) à l'aide des relations provenant du modèle ALS [9] :

$$\mathfrak{R}_0 = \frac{1 - \varepsilon}{fV_m S_A t_{chem}} \quad (12)$$

$$\sigma_{i\,eff} = \frac{RT}{4F^2} \cdot \frac{fV_m t_{chem}}{R_{chem}^2 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (13)$$

$f$  est un facteur thermodynamique traduisant la facilité avec laquelle l'électrode change de stœchiométrie lorsque la pression partielle d'oxygène change (Annexe 1),  $V_m$  est le volume molaire, et les autres termes ont leur signification précédente. Le modèle ALS est initialement écrit pour des matériaux lacunaires en oxygène, il se pose donc naturellement la question de son applicabilité aux phases sur-stœchiométriques en oxygène comme les nickelates. Yakal-Kremiski *et al.* [25] ont publié une adaptation du modèle ALS à la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , dans laquelle ils ne modifient que l'expression du facteur thermodynamique pour adapter le modèle aux phases excédentaires en oxygène. Dans ce travail le facteur thermodynamique a été déterminé expérimentalement par analyse thermogravimétrique à différentes pressions partielles d'oxygène (Annexe 1), il est donné par l'équation (14) :

$$f = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(pO_2)}{\partial \ln(c_o)} \quad (14)$$

avec  $c_o$  la concentration en oxygène dans  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à la température considérée. Le détail de la détermination du facteur thermodynamique est donné à l'Annexe 1. Le volume molaire a été mesuré par diffraction des rayons X en température [5]. Le Tableau 3 rassemble les paramètres utilisés dans les calculs.



**Tableau 3 : Paramètres  $f$ ,  $V_m$ ,  $\varepsilon$ , et  $S_A$ , utilisés pour les calculs de la vitesse d'échange de surface et de la conductivité ionique effective de l'électrode composite.**

Température (°C)	$f$	$V_m$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Porosité $\varepsilon$ (%)	Surface spécifique $S_A$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ )
399	212	58,07	22	208 000
450	226	58,21		
500	240	58,34		
549	254	58,48		
600	267	58,61		

La Figure 16 présente l'évolution de la conductivité effective de l'électrode calculée par le modèle en fonction de la température. Puisque la conductivité correspond à un milieu effectif, l'idée est de la comparer non pas aux conductivités de « bulk » déterminées sur des membranes denses mais plutôt avec ce que la conductivité de chaque phase serait supposée être. Pour ce faire, les valeurs de conductivité ionique de bulk prises dans la littérature pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et GDC doivent être pondérées par les paramètres géométriques de chaque phase. Ainsi, la Figure 16a compare, pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , la conductivité ionique effective calculée (modèle ALS) avec les valeurs de la littérature pondérées par la fraction volumique d'infiltrat (35 % de la phase solide multiplié par  $1-\varepsilon$  la fraction volumique totale de solide et divisé par le facteur de tortuosité précédemment estimé à 4). Le même calcul est effectué avec la conductivité de GDC prise dans la littérature (65 % de GDC dans la phase solide, multiplié par  $1-\varepsilon$  et divisé par le facteur de tortuosité du squelette pris à 1,5). La conductivité ionique effective calculée de l'électrode ne correspond ni à la conductivité ionique supposée du squelette GDC, ni à celle de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré. Le résultat est intermédiaire et suggère que le transport des ions oxydes dans l'électrode ne peut pas être décrit par la conductivité d'une seule des deux phases.

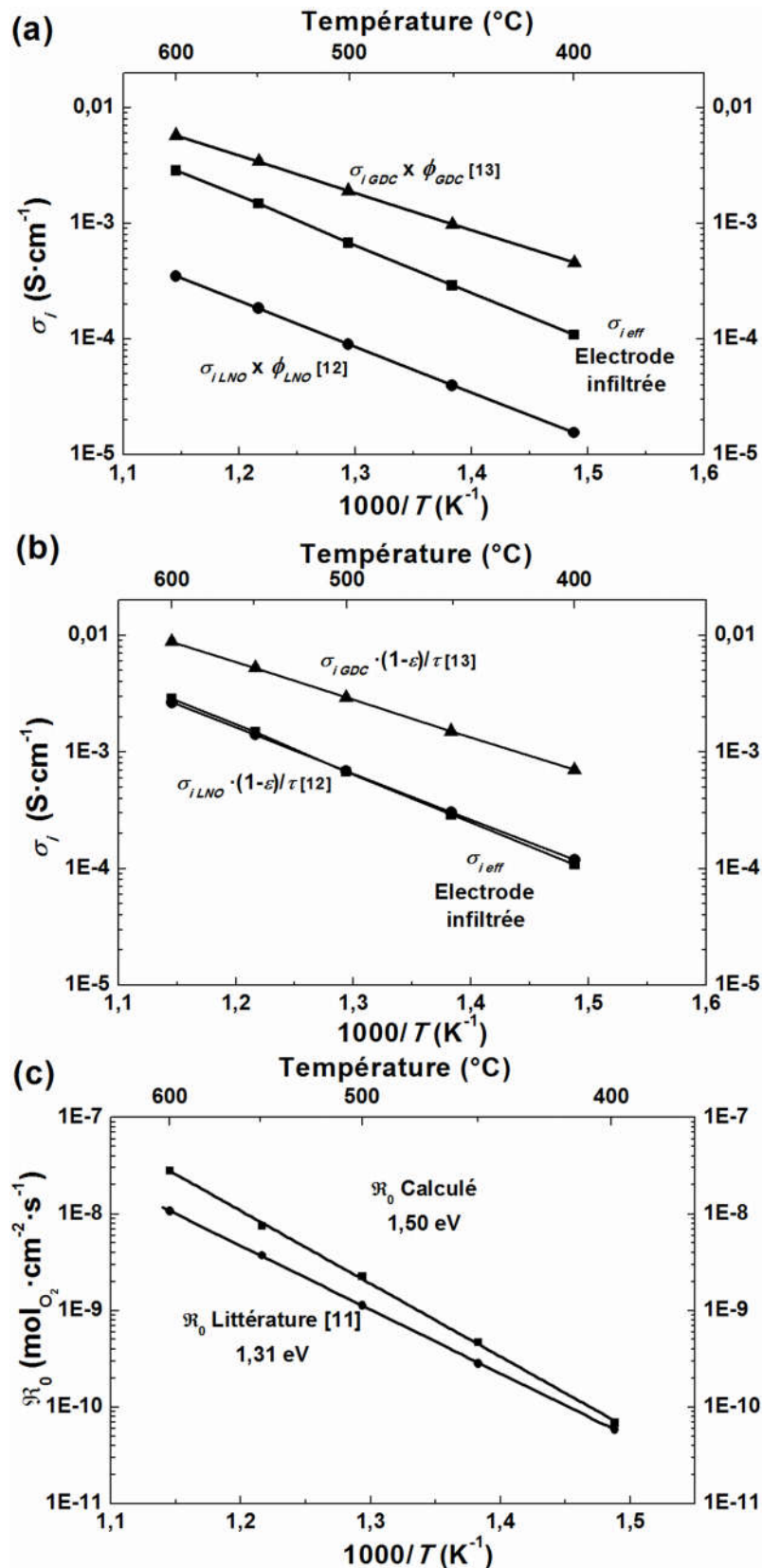


Figure 16 : Conductivités ioniques effectives et vitesses d'échange de surface calculées à partir du modèle : conductivités ioniques de l'électrode calculée et comparée aux valeurs de la littérature pondérées par la fraction volumique et la tortuosité de chaque phase (a), comparée aux mêmes valeurs pondérées par la fraction volumique de la phase solide ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / GDC) (b), vitesses d'échange de surface calculées comparées à la littérature (c).

Une hypothèse est que le flux d'ions oxydes dans le squelette GDC serait limité par le flux d'ions oxydes traversant préalablement la couche de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrée, dans ce cas l'apparente conductivité ionique de l'électrode correspondrait à celle de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  pondérée par la fraction volumique de toute la phase solide, c'est-à-dire  $1-\varepsilon$ , et par le facteur de tortuosité de toute la phase solide également, considéré comme similaire à celui du squelette (1,5). La Figure 16b présente cette comparaison et montre que la conductivité ionique effective correspond parfaitement à la conductivité ionique de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  rapportée aux paramètres géométriques de toute la phase solide, ce qui appuie l'hypothèse d'un flux d'ions  $\text{O}^{2-}$  limité par la phase infiltrée. Ce résultat est surprenant puisqu'il signifierait que la forte conductivité ionique du squelette n'a pas une part importante dans les bonnes performances de l'électrode infiltrée. Il suffirait donc que le squelette ait au moins la conductivité ionique de la phase infiltrée pour obtenir ce résultat. Cependant cette étude a été réalisée en l'absence de courant, et il est probable qu'à courant non nul cette conclusion change, puisque plus le courant sera élevé, plus la quantité d'oxygène réduit sera importante et le flux d'oxygène dans le squelette élevé. Dans ce cas une forte conductivité du squelette pourrait s'avérer primordiale. Kungas *et al.* ont d'ailleurs montré que les performances de cellules complètes dont l'électrode à oxygène est  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$  infiltré dépendent fortement de la conductivité du squelette conducteur ionique [26].

L'évolution en fonction de la température de la vitesse d'échange de surface de l'électrode calculée via le modèle est présentée à la Figure 16c, et comparée avec celle d'une poudre de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  déterminée par la méthode d'échange isotopique pulsée (Pulsed Isotopic Exchange, PIE) par Bouwmeester *et al.* [11]. Les valeurs correspondent relativement bien, suggérant que l'hypothèse de calcul selon laquelle l'échange a lieu majoritairement à la surface de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est cohérente. Le faible écart entre les deux courbes peut provenir de plusieurs phénomènes :

- La mesure de surface spécifique par adsorption d'azote manque de précision et la surface spécifique de l'électrode est sous-estimée.
- La réduction directe aux points triples mentionnée précédemment existe et améliore légèrement la vitesse d'échange de surface de l'électrode composite par rapport à celle de la poudre  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  mesurée par PIE.

Outre la cellule comportant un électrolyte GDC, le modèle a été éprouvé sur les cellules comportant un électrolyte YSZ. Il est intéressant de noter que le calcul de l'échange

de surface donne des résultats similaires à ceux obtenus avec l'électrolyte GDC, et ce pour toutes les cellules, alors que la conductivité ionique effective calculée s'écarte largement des valeurs présentées à la Figure 16, très probablement à cause de la réactivité du nickelate avec la zircone qui diminue le flux d'ions  $\text{O}^{2-}$  dans l'électrode.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la vitesse d'échange de surface est un paramètre rassemblant l'adsorption, la dissociation et le transfert de charge, elle ne permet donc pas de connaître laquelle de ces trois étapes limite la réaction gaz / solide. Il est cependant possible de déterminer l'étape limitant l'échange de surface en mesurant la réponse de l'électrode sous différentes pressions partielles d'oxygène.

#### 4.3.1 Détermination de l'étape limitant l'échange de surface

Pour connaître l'étape limitant la réaction d'électrode, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectuées sous différentes pressions partielles d'oxygène. Les étapes élémentaires constituant la réaction d'électrode sont définies par des lois de vitesse présentant différentes dépendances avec la pression partielle d'oxygène. La Figure 17a présente les diagrammes enregistrés entre 0,1 et  $10^{-3}$  atm et à 500 °C. La première observation est que la forme de l'impédance de Gerischer obtenue sous air est séparée en deux contributions. Cette impédance est relative à la diffusion ionique de l'oxygène dans l'électrode et à la réaction d'échange de surface, or ces deux étapes élémentaires n'ont pas la même dépendance avec la pression partielle d'oxygène. Les résistances associées à chaque étape peuvent être écrites comme une loi de puissance avec la  $p\text{O}_2$  selon la relation suivante [27]:

$$R = C \times (p\text{O}_2)^{-n} \quad (15)$$

où  $C$  est une constante et  $n$  un coefficient qui dépend de l'étape limitante :

- Si  $n = 1$  l'étape correspondant à la contribution est soit de la diffusion d' $\text{O}_2$  dans la phase gazeuse soit l'adsorption d' $\text{O}_2$  en surface de l'électrode.
- Si  $n = 0,5$  l'étape limitante est la dissociation de la molécule d'oxygène adsorbée.
- Si  $n = 0,25$  la réaction de transfert de charge est limitante.
- Si  $n$  est nul alors la contribution ne dépend pas de la  $p\text{O}_2$ , les phénomènes concernés sont les phénomènes de diffusion ionique en phase solide, qui sont indépendants de la  $p\text{O}_2$  dans la phase gazeuse, comme la diffusion ionique dans l'électrode ou le transfert ionique à l'interface électrode / électrolyte.

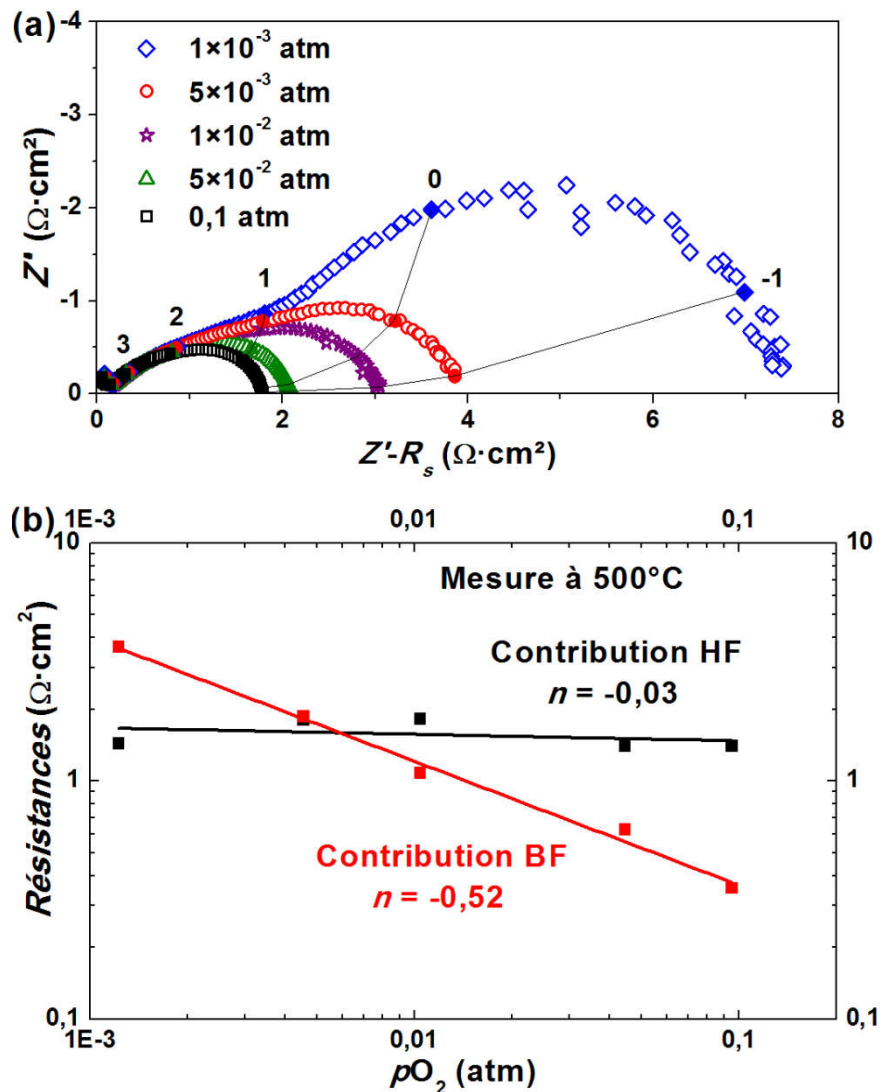


Figure 17 : Diagrammes d'impédance mesurés à 500 °C et sous différentes pressions partielles d'oxygène (a), et résistances de polarisation associées à chaque contribution en fonction de la pression partielle d'oxygène (b).

Puisque l'impédance de Gerischer ne suffit pas pour affiner les diagrammes enregistrés à faible  $p\text{O}_2$ , deux contributions ont été considérées. Les diagrammes ont été affinés avec un circuit équivalent simplement constitué de deux circuits R-CPE en série, et seules les résistances associées seront comparées. Le logarithme des résistances de chaque contribution est représenté en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène pour obtenir une dépendance linéaire dont la pente correspond au coefficient  $n$  (Figure 17b). La contribution haute fréquence (HF) ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène, elle correspond donc soit à la diffusion ionique dans l'électrode soit au transfert à l'interface. Puisque le diagramme a la forme d'un Gerischer sous air, traduisant une co-limitation par la diffusion ionique et l'échange de surface, il est possible que cette contribution corresponde plutôt à la diffusion ionique dans l'électrode. La contribution basse fréquence (BF) a une

dépendance avec la pression partielle d'oxygène très proche de  $n = 0,5$  ce qui suggère que la réaction d'échange de surface est limitée par la dissociation de la molécule d'oxygène adsorbée à la surface de l'électrode.

#### 4.4 Conclusion à propos de la modélisation

Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance que peuvent avoir les interfaces électrolyte / électrode dans la recherche d'électrodes à oxygène performantes. Le principal gain de performance apporté par l'infiltration de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  dans un squelette de GDC ne semble pas provenir de la forte conductivité ionique du squelette car la conductivité ionique effective de l'électrode ne correspond pas à celle du squelette GDC (Figure 16a). L'infiltration permet en revanche un meilleur contrôle de la réactivité interfaciale avec des traitements thermiques effectués à plus basse température que pour des électrodes sérigraphiées, et conduit à une surface spécifique élevée qui diminue la résistance due à l'échange de surface.

Les performances obtenues avec l'électrolyte GDC sont très intéressantes pour l'application SOFC, cependant la transposition à une configuration « pile complète » peut être problématique car le cérium a tendance à se réduire au contact de l'hydrogène du côté de l'anode, créant ainsi une valence mixte du cérium et une conductivité électronique non négligeable dans l'électrolyte qui affecte la tension de cellule. En faisant fonctionner la cellule en dessous de 600 °C ce problème peut être évité, cependant à ces températures l'activité électrocatalytique des électrodes est souvent trop faible pour que les performances de la pile soient satisfaisantes. En utilisant un électrolyte YSZ, l'électrode  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrée devrait atteindre les mêmes performances qu'avec un électrolyte GDC à condition que la réaction entre  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et YSZ soit évitée. Il apparaît donc nécessaire d'étudier cette réactivité, et en particulier la température à laquelle elle est activée.

### 5 Etude de la réactivité entre YSZ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Dans cette partie nous nous proposons d'étudier la réactivité chimique entre  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et YSZ pour savoir s'il est possible d'éviter la formation de la phase pyrochlore, et *in fine* pouvoir préparer ce type d'électrodes sur des demi cellules commerciales Ni-YSZ/YSZ pour en étudier les performances en configuration pile complète.

### 5.1 Cellules comportant un électrolyte YSZ et un squelette YSZ infiltré par $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Plutôt que d'étudier cette réactivité par des mélanges de poudre, peu représentatifs de ce qui peut se passer dans une électrode, la stratégie a été de préparer des cellules symétriques avec un électrolyte YSZ comme précédemment, mais aussi de remplacer le squelette GDC par un squelette YSZ, et de mesurer ces cellules par impédance en fonction de la température de recuit appliquée. Les squelettes YSZ ont été préparés de la même façon que les squelettes GDC : 3 % de porogène dans l'encre, une épaisseur d'environ 9  $\mu\text{m}$  et un traitement de frittage à 1150 °C pendant une heure sous air. Samson *et al.* [1] ont proposé un protocole qui permet d'étudier l'influence de la température de recuit sur les performances de la cellule, présenté à la Figure 18. Puisque la couche de collectage LNF ne serait pas frittée correctement avec des traitements à basse température, elle a été déposée et frittée en même temps que le squelette. L'idée est d'appliquer les traitements thermiques dans le montage de mesure d'impédance et de faire des mesures systématiques entre 600 °C et 400 °C après des montées en température de plus en plus hautes entre 600 °C et 900 °C. Les paliers de recuit sont maintenus pendant deux heures.

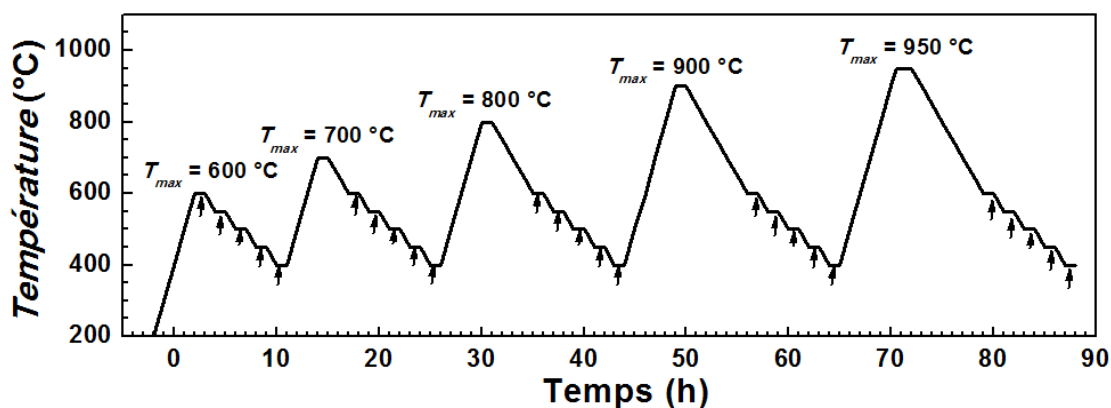


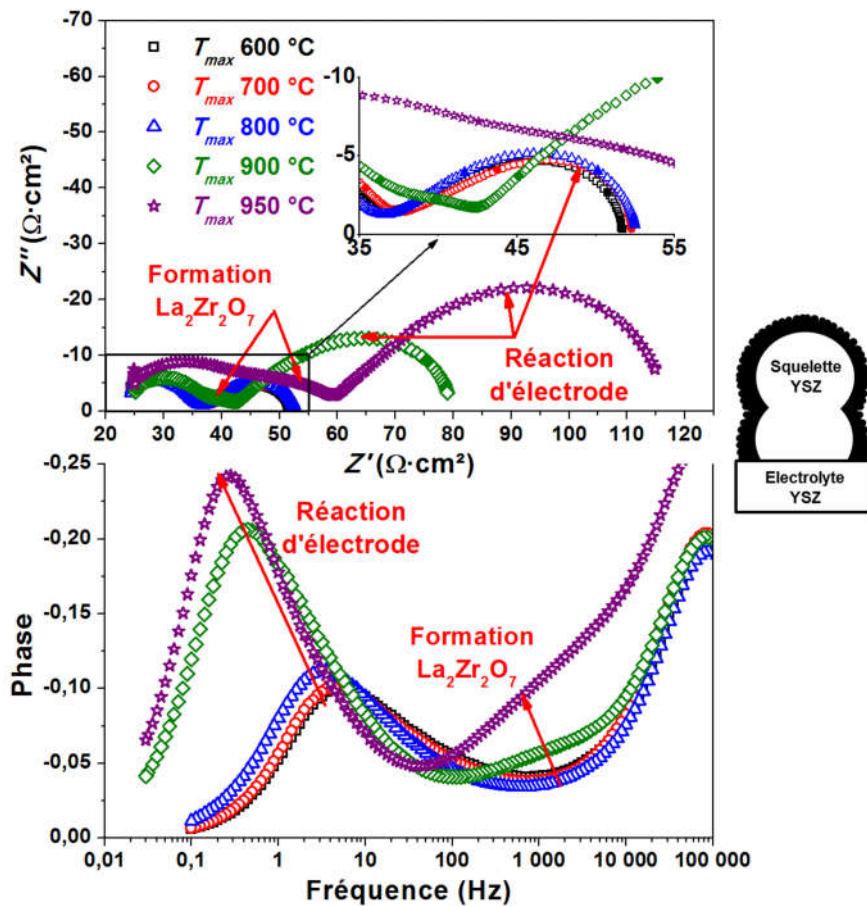
Figure 18 : Cycle thermique appliqué à la cellule avec électrolyte et squelette YSZ. Les flèches correspondent aux mesures d'impédance

La Figure 19 présente les diagrammes d'impédance enregistrés à 400 °C après chaque palier à haute température. La comparaison des diagrammes est plus simple à 400 °C car les résistances de polarisation sont plus élevées, les diagrammes sont donc de meilleure qualité et la partie haute fréquence n'est pas masquée par l'impédance des fils de mesure. Les diagrammes enregistrés après une montée à 600 °C, 700 °C, et 800 °C sont sensiblement similaires, deux contributions apparaissent :

- La contribution haute fréquence qui correspond à la diffusion aux joints de grain dans l'électrolyte. Elle ne correspond pas à la réponse de l'électrode et ne sera pas étudiée plus en détails dans ce travail.

- La contribution basse fréquence qui correspond aux étapes chimiques de la réaction d'électrode (échange de surface et diffusion ionique). Elle prend la forme d'une impédance de Gerischer, comme décrit précédemment.

Le diagramme de Bode met en évidence un décalage de cette dernière contribution vers les basses fréquences lorsque la température de recuit augmente. Ce résultat est directement en lien avec la diminution correspondante de la surface spécifique.



**Figure 19 : Diagrammes d'impédance de la cellule avec électrolyte et squelette YSZ, enregistrés à 400 °C, en fonction de la température de recuit.**

En revanche, lorsque la cellule est chauffée à 900 °C pendant deux heures, une nouvelle contribution apparaît. La capacité équivalente associée à cette nouvelle contribution est d'environ  $10^{-6} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit une valeur typique d'une capacité de double couche se formant à l'interface électrode/électrolyte [9]. Elle est vraisemblablement associée à la formation de la phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  à l'interface YSZ /  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  qui limite le transfert ionique et augmente ainsi

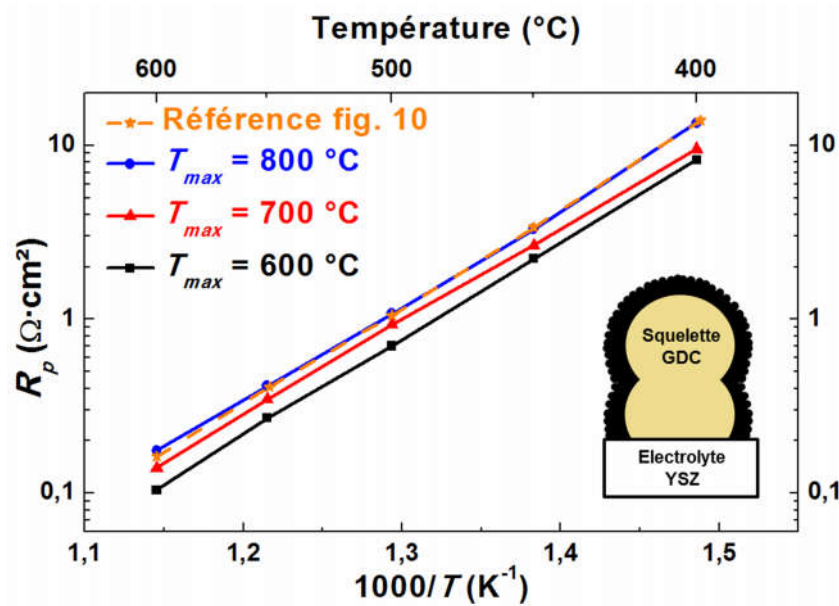


la résistance de la contribution qui était trop faible pour être distinguée sur les diagrammes enregistrés après des cycles thermiques à 600 °C, 700 °C, et 800 °C. La formation de cette phase, en plus d'augmenter la résistance interfaciale, résulte en l'augmentation de la résistance de polarisation de la contribution d'électrode, traduite sur le diagramme par l'impédance de Gerischer. Comme mentionné précédemment une barrière de diffusion ionique à l'interface électrode / électrolyte affecte le flux d'ions  $\text{O}^{2-}$  dans toute l'électrode, et puisque la réaction d'électrode dépend de la diffusion ionique, la résistance liée à la réaction d'électrode augmente. Après un chauffage à 950 °C la contribution d'interface est exaltée, ce qui est cohérent puisque la réactivité chimique est activée par la température. La résistance de polarisation de la contribution chimique augmente également en conséquence.

En limitant la température de recuit de la phase infiltrée en dessous de 800 °C, la réactivité entre la zircone et le lanthane peut être évitée. Recuire les cellules comportant un électrolyte YSZ et un squelette GDC à 800 °C au lieu des 900 °C appliqués précédemment devrait donc permettre d'abaisser leurs résistances de polarisation au niveau des valeurs obtenues sur la cellule comportant un électrolyte et un squelette GDC.

## **5.2 Cellules comportant un électrolyte YSZ et un squelette GDC infiltré par $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$**

Un squelette de GDC a été déposé sur un électrolyte YSZ, fritté à 1150 °C, et infiltré avec une solution  $\text{La}_2\text{Ni}$  à hauteur de 30 % massiques comme précédemment. La cellule a ensuite été placée dans le montage de mesures d'impédance et le cycle thermique illustré à la Figure 18 lui a été appliqué. Chaque température de recuit, référencée comme température maximale  $T_{max}$ , a été maintenue pendant deux heures. Les mesures d'impédances ont été effectuées entre 600 °C et 400 °C tous les 50 °C. Les diagrammes d'impédance ont été affinés avec un circuit équivalent constitué d'une résistance série, de deux circuits R-CPE pour la réaction d'électrode et d'une impédance de Warburg pour la diffusion en phase gazeuse. Les circuits R-CPE ne donnent pas une représentation physique des phénomènes mis en jeu dans la réaction d'électrode, mais ils permettent d'extraire la résistance de polarisation de l'électrode. La Figure 20 compare les résistances de polarisation ainsi déterminées selon la température de recuit  $T_{max}$  appliquée à la cellule.



**Figure 20 : Résistances de polarisation d'une cellule électrolyte YSZ / squelette GDC infiltrée par  $\text{La}_2\text{Ni}$ , déterminées entre 600 °C et 400 °C, en fonction de la température maximale atteinte par la cellule. Les valeurs obtenues pour la cellule comportant un électrolyte GDC et squelette GDC (partie 4.2.2) sont présentées pour comparaison.**

Les performances de la cellule sont les meilleures après un recuit à seulement 600 °C, la résistance de polarisation étant seulement de  $0,1 \Omega\cdot\text{cm}^2$  à 600 °C, soit une valeur encore plus faible que celle obtenue dans le cas de la cellule électrolyte GDC et squelette GDC recuite à 900 °C (partie 4.2.2). La résistance de polarisation augmente ensuite légèrement après des recuits à 700 °C ( $0,14 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ) et 800 °C ( $0,18 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ). Après un recuit à 800 °C les résistances de polarisation mesurées correspondent parfaitement avec celles mesurées sur la cellule avec un électrolyte GDC et un squelette GDC, preuve supplémentaire que la réaction formant  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  n'a pas lieu à 800 °C.

Ces deux études (parties 5.1 et 5.2) ont permis de mettre en évidence la réactivité entre La et Zr dans le but de déterminer les conditions visant à l'éviter. À cet effet de nombreuses mesures d'impédances ont été réalisées en fonction de la nature du squelette et de la température de recuit. Il est désormais intéressant de comparer toutes ces mesures pour étudier le rôle de ces deux paramètres sur les réponses électrochimiques des électrodes.

### 5.3 Analyse de l'influence de la nature du squelette sur les mesures d'impédance

Les mesures d'impédance réalisées sur les cellules comportant un squelette soit YSZ, soit GDC, sont comparées d'une part à travers l'évolution de la résistance de polarisation avec la température de mesure, et d'autre part à travers la forme des diagrammes d'impédance mesurés à 400 °C.

### 5.3.1 Discussion à propos de l'évolution des résistances de polarisation

La Figure 21 présente la comparaison des résistances de polarisation mesurées sur les deux cellules préparées dans la partie 5, l'une avec un squelette GDC et l'autre avec un squelette YSZ, après des recuits à 600 °C, 700 °C, et 800 °C. La phase infiltrée a été préparée rigoureusement de la même façon dans les deux cas.

Les résultats obtenus sur la cellule avec un squelette GDC ont déjà été développés dans la partie précédente : la résistance augmente avec la température de recuit, ce qui pourrait être lié à une diminution de la surface spécifique limitant l'échange de surface. Pour la cellule comportant un squelette YSZ, en revanche, les évolutions des résistances de polarisation mesurées (courbes pointillées) sont exactement superposées quelle que soit la température de recuit, et ce sur toute la gamme de température de mesure (400 - 600 °C). L'hypothèse de diminution de la surface spécifique de l'électrode lorsque la température de recuit augmente ne serait donc plus valide dans le cas d'une électrode avec un squelette YSZ. L'analyse des spectres pourra donner plus d'informations quant à l'origine des comportements différents selon le matériau utilisé comme squelette.

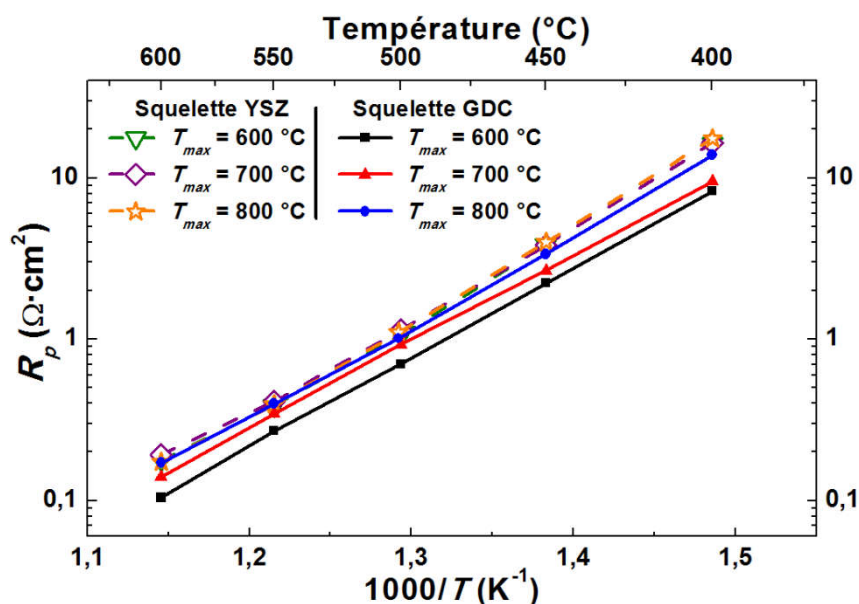


Figure 21 : Résistances de polarisation en fonction du squelette de la cellule mesurée, après un recuit à 600, 700, et 800 °C.

Malgré des évolutions différentes selon les températures de recuit appliquées, les résistances de polarisation des deux cellules sont très proches, et ce particulièrement après un recuit à 800 °C, ce qui semble conforter la conclusion de la modélisation (partie 4.3), c'est-à-

dire que la conductivité ionique du squelette ne semble pas avoir un effet important sur les performances de la cellule.

### 5.3.2 Discussion à propos de la forme des diagrammes

Les diagrammes d'impédance apportent plus d'informations sur les origines de ces différences de comportement selon le squelette utilisé. La Figure 22 présente les diagrammes (dans les plans de Nyquist et de Bode) enregistrés à 400 °C pour chaque cellule (après recuit à 600 °C, 700 °C, et 800 °C). Les diagrammes de la cellule comportant un squelette YSZ, déjà présentés à la Figure 19, permettent de faciliter la comparaison entre les deux cellules. Comme mentionné précédemment la réponse de l'électrode prend la forme d'une impédance de Gerischer correspondant à la co-limitation par la diffusion ionique et par la réaction d'échange de surface. Comme pour les valeurs de résistances de polarisation, les diagrammes d'impédance sont identiques quelle que soit la température de recuit.

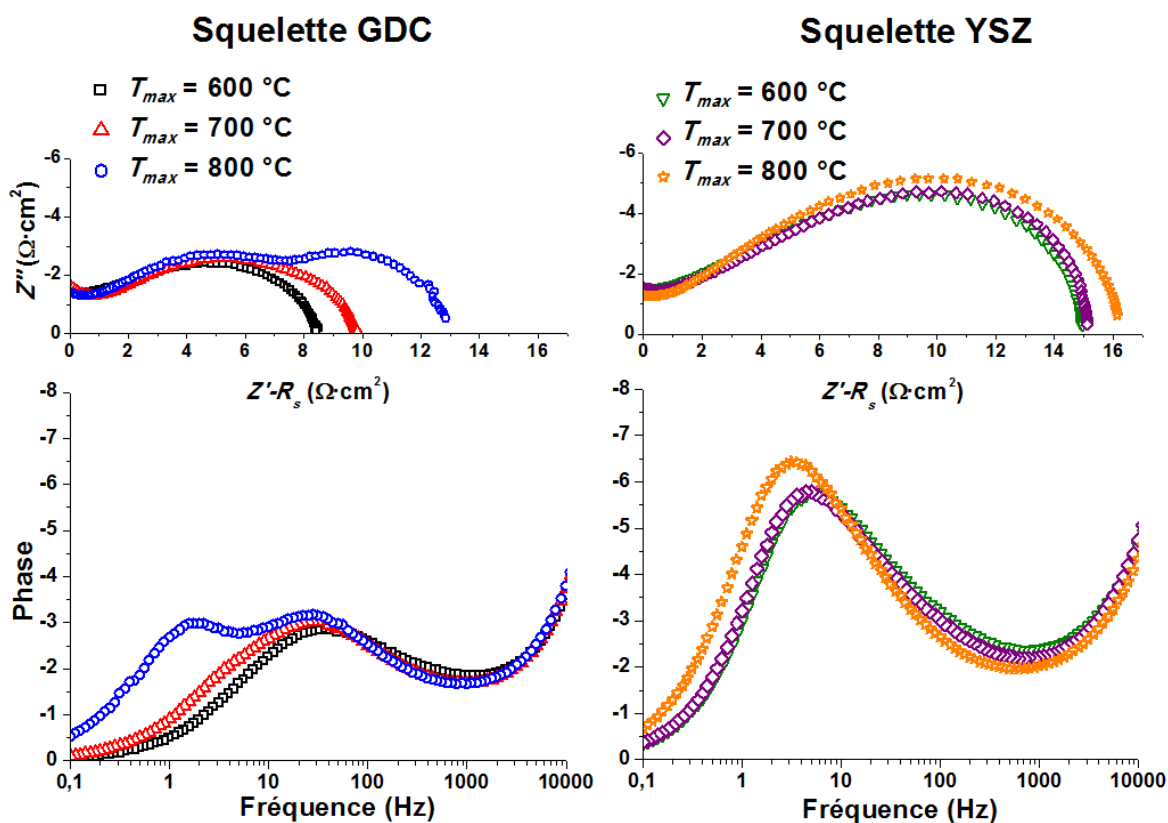


Figure 22 : Diagrammes d'impédance mesurés à 400 °C sur les cellules avec squelettes GDC et YSZ, en fonction de la température maximale appliquée avant la mesure

Les diagrammes mesurés sur la cellule comportant un squelette GDC sont étonnamment très différents de ceux de la cellule comportant un squelette YSZ. Ils ne se présentent pas sous la forme d'une impédance de Gerischer, mais sont constitués de deux arcs distincts. L'arc apparaissant à haute fréquence n'est pas affecté par la température de recuit,

alors que la résistance associée à l'arc apparaissant à basse fréquence augmente avec la température de recuit. Si nous considérons que la température de recuit modifie effectivement la surface spécifique de la phase infiltrée ce résultat suggérerait que la contribution haute fréquence ne dépend pas de la surface spécifique de la phase infiltrée, et qu'elle ne correspond pas une étape de la réaction d'électrode ayant lieu à l'interface gaz / solide. La contribution basse fréquence pourrait alors correspondre à l'étape d'échange de surface.

En enregistrant des diagrammes d'impédance sur la cellule avec un squelette GDC sous différentes pressions partielles d'oxygène il est possible de déterminer à quelle étape de la réaction d'électrode correspond chaque contribution, de la même façon que pour la cellule avec électrolyte et squelette GDC présentée à la Figure 17.

### 5.3.3 Evolution des diagrammes avec la pression partielle d'oxygène

Une nouvelle cellule comportant un squelette GDC a été préparée de la même façon que la précédente et recuite à 800 °C pendant 2 h, les diagrammes d'impédance correspondants ont été enregistrés à 400 °C en faisant varier la pression partielle d'oxygène entre 0,008 atm et 0,4 atm (mélange contrôlé azote / oxygène). Les diagrammes ont été affinés avec un circuit équivalent constitué de deux circuits R-CPE. La Figure 23 présente les résultats ainsi que l'évolution des résistances de polarisation associées à chaque contribution en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Comme dans le cas des mesures présentées dans la partie 4.3.1 sur la cellule recuite à 900 °C, la contribution apparaissant à haute fréquence n'est pas influencée par la  $p\text{O}_2$ , la pente calculée de -0,08 est due à la déformation de cette contribution associée à l'augmentation de la contribution basse fréquence, qui induit des erreurs d'affinement du diagramme. Par conséquent elle pourrait être relative à la diffusion ionique dans l'électrode, le transfert ionique à l'interface électrode/électrolyte étant suffisamment rapide pour ne pas apparaître sur les diagrammes d'impédance, comme détaillé précédemment.

La résistance de la contribution basse fréquence dépend de  $p\text{O}_2$  avec une puissance de -0,4, légèrement inférieure à la valeur déterminée dans la partie 4.3.1 pour une électrode recuite à 900 °C. Cette valeur mesurée est intermédiaire entre -0,25 (réaction d'électrode limitée par le transfert de charge) et -0,5 (limitation par la dissociation de la molécule d'oxygène adsorbée). Par ailleurs puisqu'après un recuit à 800 °C deux phases sont présentes ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ), il est difficile de conclure sur une étape limitant la réaction de surface. En effet si l'étape limitante est différente pour les deux phases, la dépendance en  $p\text{O}_2$

de l'échange de surface de l'électrode sera une moyenne des dépendances de chaque phase, selon leur étape limitante respective.

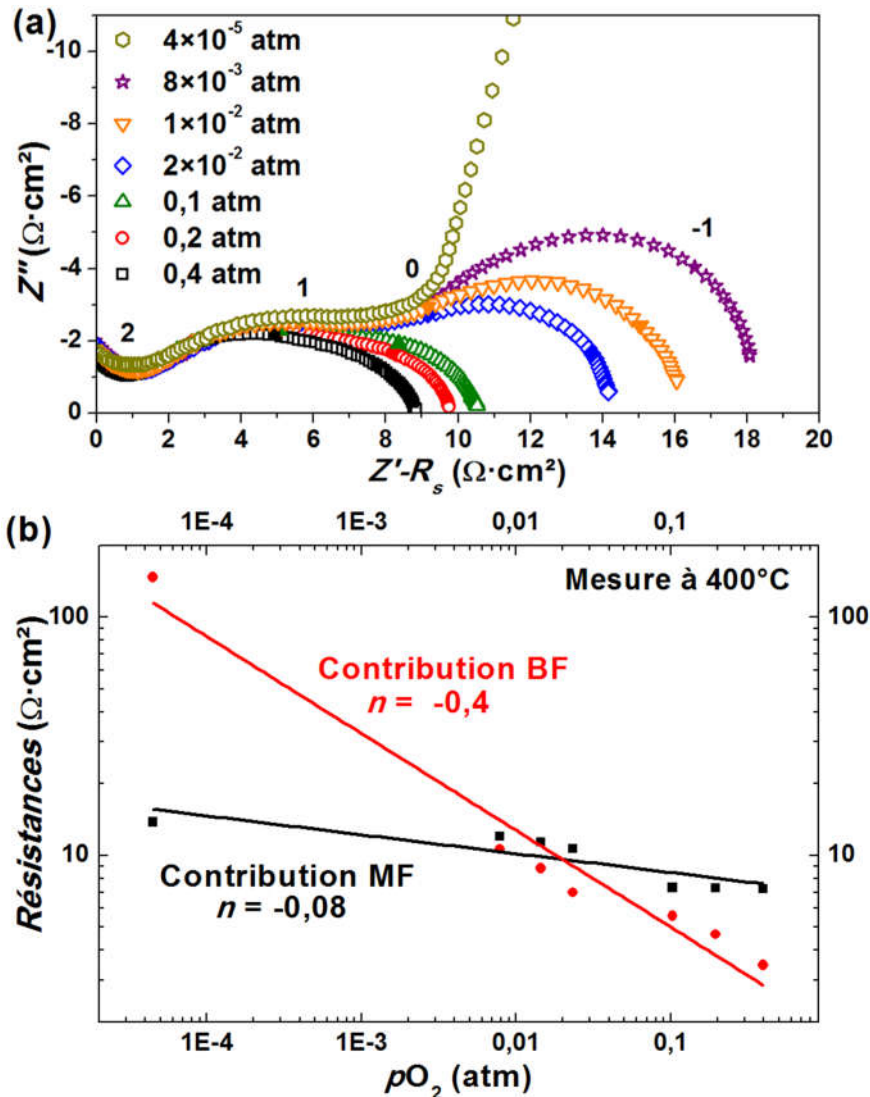


Figure 23 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur une cellule comportant un squelette GDC, mesurée à 400 °C après un recuit à 800 °C, sous différentes pressions partielles d'oxygène (a), et dépendance des résistances associées à chaque contribution (b).

### 5.3.4 Discussion sur le rôle du squelette conducteur ionique

En rassemblant les observations faites sur la forme des diagrammes en fonction de la température de recuit d'une part et sur leur dépendance avec la pression partielle d'oxygène d'autre part, l'origine de la forme inattendue des spectres peut être clarifiée. La contribution haute fréquence correspond à la diffusion ionique dans le squelette car elle n'est ni influencée par le traitement thermique appliqué à la phase infiltrée ni par la pression partielle d'oxygène. Dans le cas d'un squelette GDC, dont la conductivité ionique est élevée (Tableau 1), cette contribution est faible et bien séparée de la contribution basse fréquence correspondant à la

réaction d'échange de surface. Dans le cas d'un squelette YSZ, la conductivité ionique est plus faible, la contribution associée est plus importante, à tel point qu'elle recouvre la contribution d'échange de surface. Ceci explique que la résistance de polarisation de l'électrode ne dépende pas de la température de recuit puisque quelle que soit la surface spécifique de l'électrode l'échange de surface n'est pas limitant, la réaction d'électrode étant entièrement limitée par la diffusion ionique dans le squelette.

Cette interprétation permet également d'expliquer pourquoi dans le cas d'un squelette GDC la résistance de polarisation augmente avec la température de recuit, alors que ce n'est pas le cas avec un squelette YSZ. Avec un squelette GDC la diffusion est suffisamment rapide pour ne pas limiter globalement la réaction d'électrode, et l'étape d'échange de surface joue un rôle majeur dans la réponse de l'électrode. Une modification de la surface spécifique de la phase infiltrée modifie donc l'efficacité de l'électrode. De plus, après un recuit à 600 °C la contribution basse fréquence est faible, signifiant que la résistance due à l'échange de surface est faible comparée à la résistance relative à la diffusion dans le squelette GDC. Ceci permet d'éliminer des pistes d'optimisation de la microstructure de l'électrode qui n'auraient que peu d'impact sur les performances électrochimiques : en augmentant la surface spécifique de la phase infiltrée, la réaction d'électrode deviendra rapidement limitée par la conductivité du squelette. Ainsi, tenter de préparer une phase infiltrée avec une très grande surface spécifique (par des voies sol-gel, des ajouts de surfactant, *etc.*) serait peut-être un effort vain puisque c'est la conductivité du squelette qui régirait alors la résistance de polarisation finale. Augmenter la conductivité du squelette sans changer de matériau n'est malheureusement possible qu'en diminuant sa tortuosité ou sa porosité. Ces modifications peuvent être réalisées en frittant davantage le squelette, ce qui pourrait engendrer d'autres problèmes (baisse de la surface spécifique, mauvaise diffusion du gaz dans l'électrode) et finalement impacter négativement les performances. Dans ce cas une voie d'optimisation serait de changer le matériau de squelette par un autre de conductivité ionique supérieure, comme la cérique substituée samarium par exemple.

En recuisant les cellules en-dessous de 800 °C il est possible d'atteindre des résistances de polarisation très faibles sur un électrolyte YSZ, performances qui seront à confirmer lors de l'utilisation de ces électrodes dans une configuration de pile complète (*cf.* chapitre 5). Cependant, obtenir des résistances de polarisation aussi faibles après des recuits à basse température est un résultat surprenant puisque comme l'a démontré l'analyse par diffraction X présentée dans la partie 3.1, la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ne cristallise pas avant 800 °C,

température à laquelle elle est encore largement minoritaire. Il apparaît donc nécessaire d'étudier plus en détails quelles sont les phases ayant une activité électrocatalytique suffisante pour conduire à de tels résultats.

## 6 Etude des phases actives après recuit à basse température

Comme mentionné précédemment (Figure 4) les recuits entre 600 °C et 800 °C ne conduisent pas la formation de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  mais à un mélange d'oxydes simples ( $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$ ) et d'autres termes de la série de Ruddlesden-Popper (soit  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  et  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ). Il est envisageable qu'une de ces phases, ou leur combinaison, possède(nt) une activité électrocatalytique élevée. Dans cette partie, il s'agira donc d'essayer de discriminer les phases actives ou non vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. L'étude s'est portée sur des cellules recuites à 600 °C dans un premier temps, qui conduisent majoritairement à la formation d'oxydes simples selon l'analyse par diffraction des rayons X (Figure 4), puis sur des cellules recuites à 800 °C, traitement thermique conduisant majoritairement à la formation de  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ .

### 6.1 Recuits à 600 °C

De nouvelles cellules symétriques ont été préparées comme précédemment, avec un squelette de GDC et une couche de collectage de LNF (l'ensemble étant fritté à 1150 °C pendant 1 h), mais en faisant varier la composition de la solution d'infiltration. Cinq nouvelles solutions ont été préparées, par simple dissolution de nitrate de nickel et d'oxyde de lanthane dans un minimum d'acide nitrique :

- Deux solutions, une de lanthane pur et une de nickel pur, permettant de connaître l'activité des oxydes simples vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.
- Deux solutions correspondant à la stœchiométrie des phases  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ,
- Une solution avec un rapport  $\text{La}:\text{Ni}$  de 3:1 qui permettra de connaître l'influence d'un excès de lanthane sur les performances.

Chaque solution a été infiltrée dans un squelette de GDC et la quantité d'infiltrat contrôlée par pesée. Cependant la masse d'infiltrat est très différente selon la solution considérée, puisque les masses molaires sont différentes. Ainsi, la quantité molaire d'infiltrat a été contrôlée et maintenue constante pour toutes les cellules, au lieu de la masse. Ces dernières ont ensuite été placées dans le montage de mesures d'impédance et recuites *in-situ* à



600 °C pendant deux heures. La Figure 24 présente l'évolution en fonction de la température des résistances de polarisation calculées à partir des mesures d'impédance à courant nul pour chaque cellule symétrique.

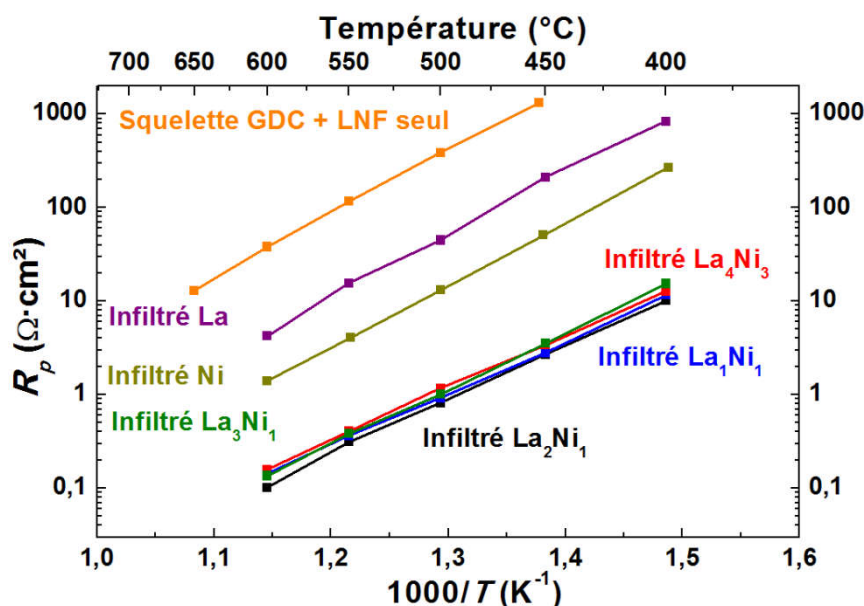


Figure 24 : Evolution des résistances de polarisation de cellules symétriques infiltrées avec des solutions de rapports La:Ni différents.

La résistance de polarisation de l'ensemble squelette GDC - couche de collectage LNF, prise comme référence, est très élevée ( $38 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C). Elle permet à la fois de servir de base de comparaison pour les autres cellules et de montrer que la contribution de la couche de LNF dans les propriétés électrochimiques est négligeable. La cellule infiltrée uniquement avec une solution de lanthane conduit aux résistances de polarisation les plus élevées ( $4,22 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C). Même si les performances de cette cellule ne sont pas intéressantes pour l'application SOFC, il est intéressant de constater que l'infiltration de lanthane diminue considérablement la résistance de polarisation par rapport au squelette seul, ce qui suggère que cette phase infiltrée possède une activité électrocatalytique non nulle. Ce résultat est surprenant puisque les seules phases potentiellement formées avec cette infiltration et à ces températures sont l'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  et l'oxyhydroxyde  $\text{LaOOH}$  (l'hydroxyde  $\text{La}(\text{OH})_3$  est décomposé en  $\text{LaOOH}$  à partir de 400 °C [28]), présentant tous deux des conductivités électriques très faibles :  $1,7 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 650 °C pour  $\text{La}_2\text{O}_3$  [29] et  $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 450 °C pour  $\text{LaOOH}$  [28]. Cependant, une récente étude conduite par LEIS (Low Energy Ion Scattering) [30] a montré que la première couche atomique en surface de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (et celle d'autre phases dérivées des pérovskites) est uniquement constituée de plans  $\text{LaO}$ , il n'est donc pas impossible que l'oxyde de lanthane ait un rôle dans les propriétés des électrodes

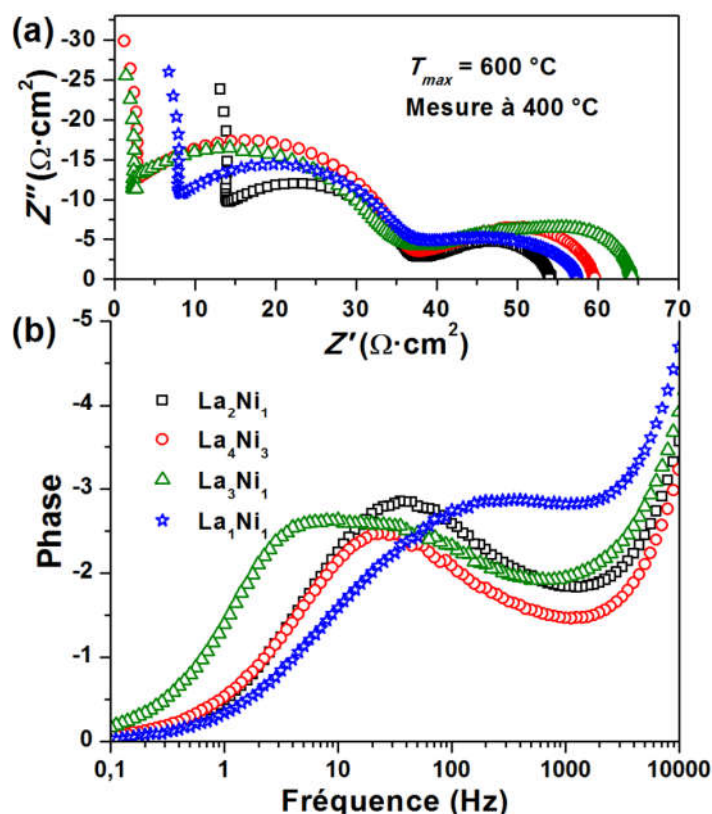
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (en particulier l'échange de surface), même si celles-ci apparaissent pures au sens de la diffraction des rayons X.

Lorsque la cellule est infiltrée avec une solution de nickel uniquement, conduisant à la formation d'un infiltrat de NiO, les résistances de polarisation sont plus faibles qu'avec le lanthane seul : à 600 °C la résistance atteint  $1,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , valeur relativement proche de ce qui a pu être obtenu avec des électrodes classiques de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  préparées par sérigraphie ( $0,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) [31] sur des cellules YSZ / GDC /  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Même si ce résultat ne suffit pas à expliquer ceux obtenus sur des cellules infiltrées avec une solution  $\text{La}_2\text{Ni}$ , il est intéressant de découvrir que l'activité électrocatalytique de NiO vis-à-vis de la réduction d'oxygène est non négligeable, et ce malgré une conductivité électronique faible :  $\sigma_e \approx 0,3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 600 °C [32]. Ce n'est pas la première fois qu'un métal de transition est infiltré seul dans un squelette de cérine, Samson *et al.* [33] ont par exemple mesuré une résistance de polarisation de  $0,27 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C sur des électrodes de cobalt infiltré dans GDC. Dans le cas du cobalt l'oxyde formé est une spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans laquelle le cobalt présente une valence mixte 2+ et 3+ [34], qui pourrait expliquer une activité électrocatalytique plus importante qu'en ce qui concerne NiO au sein duquel seul le nickel 2+ est présent.

Les cellules infiltrées avec des solutions contenant à la fois du lanthane et du nickel présentent toutes des performances similaires quel que soit le rapport La:Ni (la valeur la plus faible étant obtenue pour une cellule infiltrée avec un rapport  $\text{La}_2\text{Ni}_1$ , soit  $R_p = 0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C). Ce résultat suggère que la phase formée avec un recuit à 600 °C est la même quel que soit le rapport La:Ni de la solution, et que la quantité d'impuretés accompagnant cette phase n'a pas un impact important sur les propriétés électrochimiques de l'électrode.

Cependant, l'analyse des diagrammes d'impédance présentés à la Figure 25 met en doute cette hypothèse. En effet les diagrammes dans le plan de Nyquist ont des formes différentes selon la composition de la solution d'infiltration utilisée, et la représentation dans le plan de Bode montre que les fréquences de relaxation des contributions d'électrodes ne sont pas identiques pour toutes les cellules, suggérant que dans chaque cas la phase active est différente. Les cellules infiltrées avec  $\text{La}_2\text{Ni}_1$  et  $\text{La}_4\text{Ni}_3$  semblent présenter une seule contribution, mais l'affinement avec une seule impédance de Gerischer comme précédemment (*cf.* recuits à 900 °C) ne permet pas de représenter correctement les diagrammes, suggérant la présence de plusieurs phases actives vis-à-vis de la réaction d'électrode. Il est cependant difficile de faire correspondre une phase avec une contribution du diagramme d'impédance

tant le système devient complexe. La contribution principale du diagramme enregistré sur la cellule infiltrée avec la solution  $\text{La}_1\text{Ni}_1$  se situe à plus haute fréquence que celle des deux cellules précédentes, la réaction d'électrode serait donc encore différente dans ce cas même si les résistances de polarisation de toutes les cellules sont très proches. Lorsque la cellule est infiltrée avec une solution  $\text{La}_3\text{Ni}_1$ , c'est-à-dire avec un large excès de lanthane, deux contributions apparaissent clairement sur les diagrammes, dont une à basse fréquence qui semble absente dans le cas des cellules infiltrées avec les autres solutions. Une augmentation de la température de recuit à  $800\text{ °C}$ , accentue les différences entre chaque cellule.

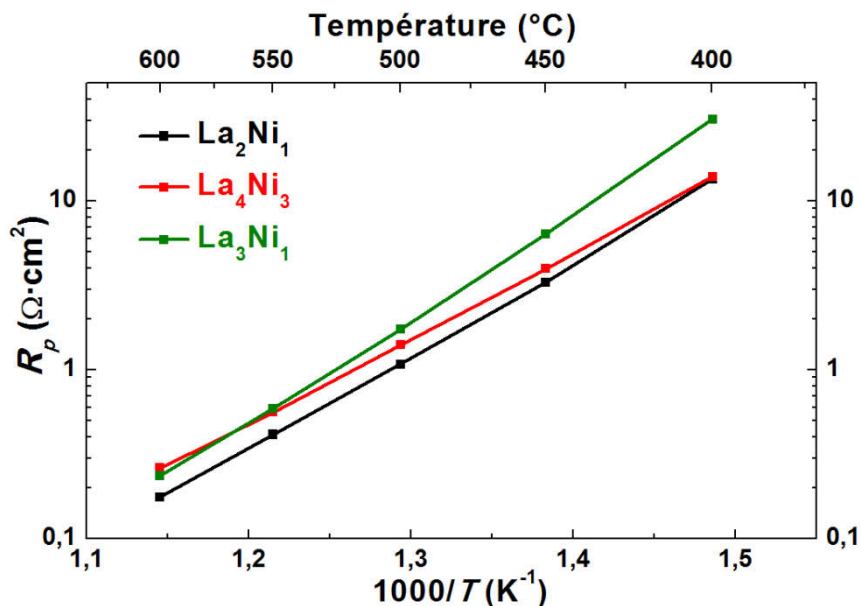


**Figure 25 : Diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist et Bode, mesurés à  $400\text{ °C}$  sur des cellules infiltrées avec des solutions de rapports La:Ni différents (et après un recuit à  $600\text{ °C}$  pendant 2 h).**

## 6.2 Recuits à $800\text{ °C}$

Après un recuit à  $800\text{ °C}$  (Figure 26), les résistances de polarisation pour les cellules infiltrées avec les solutions  $\text{La}_2\text{Ni}_1$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3$  et  $\text{La}_3\text{Ni}_1$  diffèrent plus significativement qu'après les recuits à  $600\text{ °C}$ , avec des valeurs de  $R_p = 0,17\ \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour  $\text{La}_2\text{Ni}_1$ ,  $R_p = 0,25\ \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour  $\text{La}_3\text{Ni}_1$ , et  $R_p = 0,28\ \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour  $\text{La}_4\text{Ni}_3$  à  $600\text{ °C}$ . De plus l'évolution de la résistance en fonction de la température n'est pas la même pour la cellule infiltrée avec  $\text{La}_4\text{Ni}_3$  que pour les

deux autres cellules, elles-mêmes présentant des évolutions en température relativement similaires.



**Figure 26 : Evolution des résistances de polarisation de cellules symétriques infiltrées avec des solutions de rapports La:Ni différents, recuites à 800 °C.**

L'analyse des diagrammes d'impédance présentés à la Figure 27 permet de proposer une origine à cette différence : la contribution apparaissant à basse fréquence, presque invisible dans le cas de  $\text{La}_4\text{Ni}_3$ , augmente lorsque le taux de lanthane dans la solution augmente. La contribution haute fréquence apparaît également sur les trois diagrammes mais dépend bien moins du rapport La:Ni de la solution d'infiltration. L'analyse de diffraction des RX présentée à la Figure 4 montre qu'avec un recuit à 800 °C la phase majoritaire est  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  (dans le cas d'une infiltration avec une solution  $\text{La}_2\text{Ni}_1$ ). Une conclusion serait donc que quel que soit le rapport La:Ni de la solution la phase cristallisant en majorité est  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ . La variation de contribution à basse fréquence, relative à l'échange de surface (d'après les mesures sous différentes  $p\text{O}_2$ ), serait alors due à la quantité de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans l'infiltrat qui générerait la réaction d'échange de surface. Il a déjà été montré à la Figure 24 que  $\text{La}_2\text{O}_3$  ne possède pas une bonne activité électrocatalytique, sa présence dans l'infiltrat diminuerait la fraction de  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  disponible pour la réaction et conduirait à l'augmentation de la résistance de polarisation associée à l'échange de surface. Ainsi, plus le rapport La:Ni dans la solution s'éloigne de la stoechiométrie de la phase  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ , plus la quantité de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans l'infiltrat est importante et plus la résistance relative à cette contribution augmente. La cellule infiltrée avec la solution  $\text{La}_4\text{Ni}_3$  ne devrait pas contenir de

$\text{La}_2\text{O}_3$ , et en effet la contribution basse fréquence est faiblement présente sur les diagrammes correspondants.

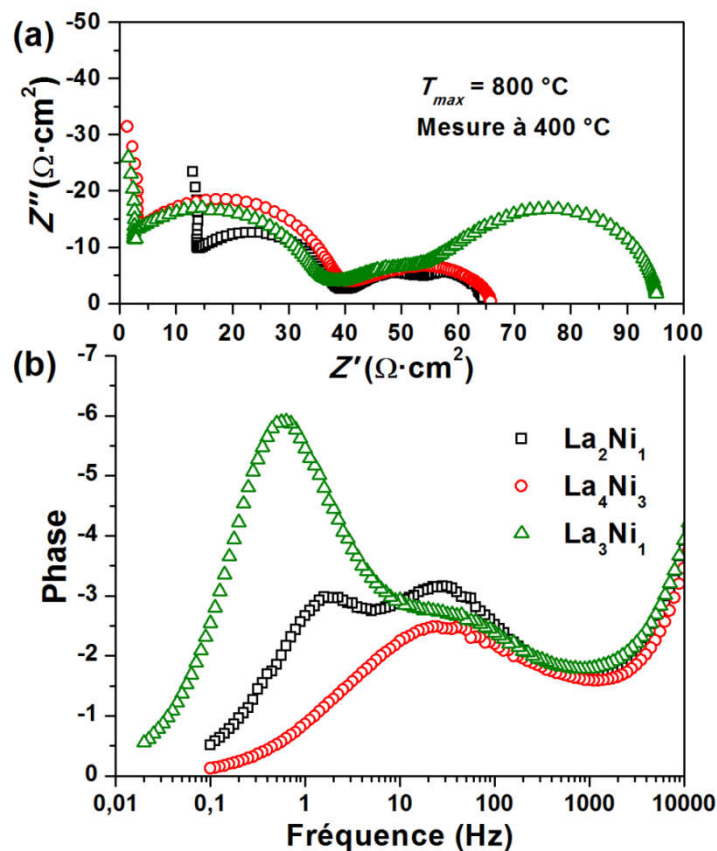


Figure 27 : Diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist et Bode, mesurés à 400 °C sur des cellules infiltrées avec des solutions aux rapports La:Ni différents, et recuites à 800 °C.

Bien que la phase principale à 800 °C soit  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ , les résistances de la cellule infiltrée avec la solution  $\text{La}_2\text{Ni}_1$  sont globalement plus faibles que celles des autres cellules, il est donc possible qu'un mélange de phases conduise à une synergie améliorant les performances de la cellule par rapport à une phase pure. Une étude par diffraction des rayons X plus approfondie pourrait permettre de connaître les proportions des phases en présence et ainsi apporter des éléments de compréhension supplémentaires.

## 7 Conclusion

Ce travail a permis de développer la technique de mise en forme des électrodes SOFC par infiltration d'un catalyseur dans un squelette poreux, à travers l'exemple de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré dans un squelette de cérine substituée au gadolinium. Certains paramètres de mise en forme ont pu être optimisés, conduisant à une amélioration significative des performances

électrochimiques. Cependant d'autres paramètres comme la porosité du squelette, la composition de la solution, son pH, ou la température de calcination de la solution par exemple, ont été fixés initialement et pourraient avoir une influence sur les propriétés finales des électrodes, il sera donc intéressant dans une future étude de faire varier ces paramètres pour voir si les résistances de polarisation peuvent diminuer encore davantage.

L'étude approfondie des mesures d'impédance, à travers la modélisation et l'étude des diagrammes en fonction des conditions de préparation des électrodes, a permis de mieux comprendre les facteurs primordiaux régissant les performances des électrodes. Ainsi il est apparu que l'avantage principal des électrodes mises en forme par infiltration provient des faibles températures d'élaboration appliquées au catalyseur  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , permettant à la fois de maintenir des surfaces spécifiques élevées qui exaltent la vitesse d'échange de surface, et une faible inter-diffusion et/ou réactivité aux interfaces qui limite la formation d'interphases gênant le transport des ions oxydes jusqu'à l'électrolyte.

La comparaison des diagrammes d'impédance enregistrés sur des cellules comportant des squelettes YSZ et GDC a permis de montrer que dans le cas de YSZ la réponse de l'électrode est principalement limitée par la diffusion ionique alors que dans le cas de GDC l'échange de surface limite les performances.

Enfin ce sont les recuits à 600 °C qui conduisent aux électrodes les plus performantes, quand bien même la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  n'est pas présente. Un autre terme de la série de Ruddlesden-Popper se forme et conduit à de bonnes performances, cependant ces dernières sont peu dépendantes du rapport La:Ni de la solution d'infiltration, et donc de la composition de l'infiltrat. Une étude supplémentaire de caractérisation par diffraction X de la composition de l'infiltrat en fonction de la solution d'infiltration pourrait permettre de clarifier ce point.

## 8 Références

- [1] Samson, A., Søgaard, M., Knibbe, R., Bonanos, N. High performance cathodes for solid oxide fuel cells prepared by infiltration of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  into Gd-doped ceria. *Journal of the Electrochemical Society* **158**, B650–B659 (2011).
- [2] Schwartz, G., Srikrishnan, K. *Handbook of Semi-conductor Interconnection Technology*, vol. 2nd Edition. p. 89 (CRC press, 2006).
- [3] Chan, S., Khor, K., Xia, Z. Complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources* **93**, 130–140 (2001).
- [4] Tucker, M., Cheng, L., Dejonghe, L. Selection of cathode contact materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **196**, 8313–8322 (2011).
- [5] Flura, A., Dru, S., Nicollet, C., Vibhu, V., Fourcade, S., et al. Chemical and structural changes in  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln=La, Pr or Nd) lanthanide nickelates as a function of oxygen partial pressure at high temperature. *Journal of Solid State Chemistry* **228**, 189–198 (2015).
- [6] Jiang, S. Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 449–470 (2012).
- [7] Hildenbrand, N., Nammensma, P., Blank, D., Bouwmeester, H., Boukamp, B. Influence of configuration and microstructure on performance of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  intermediate-temperature solid oxide fuel cells cathodes. *Journal of Power Sources* **238**, 442–453 (2013).
- [8] Adler, S., Lane, J., Steele, B. Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **143**, 3554–3564 (1996).
- [9] Adler, S. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chemical Reviews* **104**, 4791–4843 (2004).
- [10] Laurencin, J., Hubert, M., Couturier, K., Le Bihan, T., Cloetens, P., et al. Reactive mechanisms of LSCF Single-Phase and LSCF-CGO composite electrodes operated in anodic and cathodic polarisations. *Electrochimica Acta* **174**, 1299–1316 (2015).
- [11] Bouwmeester, H., Song, C., Zhu, J., Yi, J., Van Sint Annaland, M., et al. A novel pulse isotopic exchange technique for rapid determination of the oxygen surface exchange rate of oxide ion conductors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 9640–9643 (2009).
- [12] Bassat, J., Odier, P., Villesuzanne, A., Marin, C., Pouchard, M. Anisotropic ionic transport properties in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  single crystals. *Solid State Ionics* **167**, 341 – 347 (2004).
- [13] Kharton, V., Kovalevsky, A., Viskup, A., Shaula, A., Figueiredo, F., et al. Oxygen transport in  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  based composite membranes. *Solid State Ionics* **160**, 247–258 (2003).
- [14] Joos, J., Ender, M., Carraro, T., Weber, A., Ivers-Tiffée, E. Representative volume element size for accurate solid oxide fuel cell cathode reconstructions from focused ion beam tomography data. *Electrochimica Acta* **82**, 268–276 (2012).
- [15] Zhang, Y., Xia, C., Chen, F. Tortuosity factor of three-dimensional infiltrate network. *Journal of Power Sources* **269**, 189–193 (2014).
- [16] van Roosmalen, J., Cordfunke, E. Chemical reactivity and interdiffusion of (La, Sr) $\text{MnO}_3$  and (Zr, Y) $\text{O}_2$ , solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials. *Solid State Ionics* **52**, 303–312 (1992).
- [17] Flura, A., Nicollet, C., Fourcade, S., Vibhu, V., Rougier, A., et al. Identification and modelling of the oxygen gas diffusion impedance in SOFC porous electrodes: application to  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . *Electrochimica Acta* **174**, 1030 – 1040 (2015).
- [18] Primdahl, S., Mogensen, M. Gas diffusion impedance in characterization of solid oxide fuel cell anodes. *Journal of the Electrochemical Society* **146**, 2827–2833 (1999).

- [19] Fleig, J. The grain boundary impedance of random microstructures: Numerical simulations and implications for the analysis of experimental data. *Solid State Ionics* **150**, 181–193 (2002).
- [20] Boukamp, B. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics* **20**, 31–44 (1986).
- [21] Adler, S. Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes. *Solid State Ionics* **111**, 125–134 (1998).
- [22] Mai, A., Haanappel, V., Tietz, F., Stöver, D. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part II. Influence of the CGO interlayer. *Solid State Ionics* **177**, 2103–2107 (2006).
- [23] Esquirol, A., Kilner, J., Brandon, N. Oxygen transport in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode for IT-SOFCs. *Solid State Ionics* **175**, 63–67 (2004).
- [24] Boukamp, B. A., Bouwmeester, H. J. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics. *Solid State Ionics* **157**, 29 – 33 (2003).
- [25] Yakal-Kremiski, K., Mogni, L., Montenegro-Hernández, A., Caneiro, A., Barnett, S. Determination of electrode oxygen transport kinetics using electrochemical impedance spectroscopy combined with three-dimensional microstructure measurement: Application to  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . *Journal of the Electrochemical Society* **161**, F1366–F1374 (2014).
- [26] Kungas, R., Vohs, J., Gorte, R. Effect of the ionic conductivity of the electrolyte in composite SOFC cathodes. *Journal of the Electrochemical Society* **158**, B743–B748 (2011).
- [27] Grunbaum, N., Dessemond, L., Fouletier, J., Prado, F., Mogni, L., et al. Rate limiting steps of the porous  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrode material. *Solid State Ionics* **180**, 1448–1452 (2009).
- [28] Yamamoto, O., Takeda, Y., Kanno, R., Fushimi, M. Thermal decomposition and electrical conductivity of  $\text{M}(\text{OH})_3$  and  $\text{MOOH}$  ( $\text{M}=\text{Y}$ , lanthanide). *Solid State Ionics* **17**, 107 – 114 (1985).
- [29] Adachi, J., Imanaka, N., Kang, Z. *Binary Rare Earth Oxides* (Springer Netherlands, 2004).
- [30] Druce, J., Téllez, H., Burriel, M., Sharp, M., Fawcett, L., et al. Surface termination and subsurface restructuring of perovskite-based solid oxide electrode materials. *Energy and Environmental Science* **7**, 3593–3599 (2014).
- [31] Vibhu, V., Rougier, A., Nicollet, C., Flura, A., Grenier, J.-C., et al.  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as suitable cathodes for metal supported SOFCs. *Solid State Ionics* **278**, 32–37 (2015).
- [32] Morin, F. J. Electrical properties of  $\text{NiO}$ . *Phys. Rev.* **93**, 1199–1204 (1954).
- [33] Samson, A., Søggaard, M., Bonanos, N. Electrodes for solid oxide fuel cells based on infiltration of Co-based materials. *Electrochemical and Solid-State Letters* **15**, B54–B56 (2012).
- [34] Roth, W. The magnetic structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **25**, 1–10 (1964).





---

# Chapitre 3 : Cathodes à base de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ préparées par sérigraphie

---

## 1 Introduction

Préparer des électrodes à base de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par sérigraphie permet d'obtenir des performances très intéressantes : lors d'études précédentes des résistances de polarisation de l'ordre de  $R_p = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ont été mesurées [1]. La sérigraphie est donc une technique de mise en forme adéquate, en particulier pour ce matériau. La microstructure d'une électrode sérigraphiée peut être contrôlée en modifiant soit les paramètres de préparation de l'encre, soit les paramètres de dépôt, soit les paramètres de frittage. Faire varier ces paramètres permettrait d'étudier le lien existant entre la microstructure de l'électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  préparée par sérigraphie et ses propriétés électrochimiques. Ce chapitre présente cette étude en comparant les réponses électrochimiques mesurées par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{GDC}/\text{YSZ}$  préparées avec des électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées de différentes épaisseurs, porosités et surfaces spécifiques.

## 2 Influence de l'épaisseur d'électrode

### 2.1 Préparation des cellules symétriques

La membrane YSZ a été préparée en pressant une poudre commerciale (8YSZ, Tosoh) dans une matrice de 20 mm de diamètre et sous pression uni-axiale de  $1 \text{ t} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Les pastilles crues ont ensuite été frittées à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 12 h sous air. La couche barrière de GDC et la cathode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ont été déposées par sérigraphie, les encres étant préparées selon les formulations rassemblées au Tableau 1.

**Tableau 1 : Formulation des encres en fractions massiques de chaque composant.**

% massique	Couche barrière GDC	Electrode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$
Matériau	37,7	37
Dispersant (Terpineol)	10,6	17
Liant (éthylcellulose)	0,7	2
Solvant (Dupont)	51	44

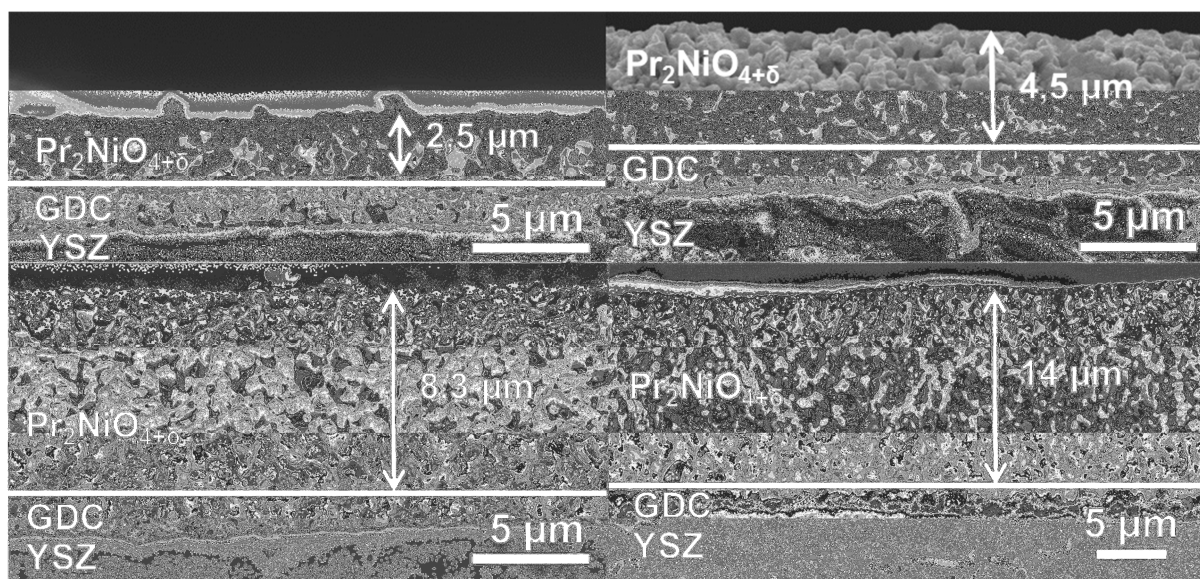
La composition des encres a été optimisée pour chaque couche de la manière suivante :

- La couche barrière de GDC doit être fine ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) et dense. Puisque l'épaisseur de la couche déposée dépend de la viscosité de l'encre, une fraction de solvant importante permet de déposer des couches fines. Par ailleurs, pour obtenir une densité importante, il faut que le taux de liant (susceptible de créer des pores à son départ pendant le traitement thermique) soit faible. L'encre de GDC a donc été préparée avec une fraction de solvant importante et une fraction de liant faible.

- La couche d'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  doit être poreuse, donc la fraction de liant peut être plus élevée. À ce propos, bien que les fractions massiques semblent proches, la différence est significative en fractions volumiques, car les masses volumiques du liant et de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sont très différentes. Classiquement, les encres de matériaux de cathodes sont peu chargées en solvant pour pouvoir déposer environ  $10 \mu\text{m}$  par couche de sérigraphie. Dans ce travail, la fraction de solvant a été augmentée pour diminuer l'épaisseur déposée par couche de sérigraphie et ainsi moduler plus facilement l'épaisseur finale de l'électrode.

4 cellules symétriques ont été préparées, selon un protocole déterminé par des études précédentes au laboratoire. La couche barrière de GDC reste identique pour toutes les cellules : elle a été frittée à  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h, conduisant à une couche d'environ  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Pour la couche de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  le dépôt a été effectué 1, 2, 4, ou 8 fois pour obtenir 4 cellules avec des épaisseurs différentes. Les électrodes ont ensuite été frittées à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant une heure. La Figure 1 présente les images de microscopie électronique à balayage des 4 électrodes, permettant de mesurer leurs épaisseurs :  $2,5 \mu\text{m}$ ,  $4,5 \mu\text{m}$ ,  $8,3 \mu\text{m}$ , et  $14 \mu\text{m}$  pour 1, 2, 4, et 8 couches de sérigraphie, respectivement.

Les cellules  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{GDC}/\text{YSZ}$  ont ensuite été mesurées par spectroscopie d'impédance dans le même montage que celui décrit au chapitre 2, entre  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec une amplitude du signal alternatif de  $50 \text{ mV}$ .



**Figure 1 : Images de microscopie électronique à balayage des 4 électrodes préparées en déposant 1, 2, 4, et 8 couches d'encre  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par sérigraphie, après un traitement de frittage à 1150 °C pendant 1 h.**

## 2.2 Mesures d'impédance

La Figure 2 présente les diagrammes d'impédance enregistrés à 500 °C sur les 4 électrodes précédentes. Tous les diagrammes se présentent sous la forme de deux contributions distinctes, dont la forme diffère clairement de celle d'une impédance de Gerischer supposée correspondre à la réponse d'une électrode poreuse conductrice mixte ionique et électronique [2]. Une analyse plus approfondie des diagrammes d'impédance sera présentée à la fin de ce chapitre (*cf.* 4.1). Seule l'électrode la plus fine, d'une épaisseur de 2,5  $\mu\text{m}$ , correspond à un diagramme différent des trois autres. À partir de 4,5  $\mu\text{m}$  la réponse de l'électrode est constante, et ce sur toute la gamme de températures mesurées (non représentée). Ce comportement suggère de nouveau (*cf.* Figure 7 - chapitre 2), que la longueur de diffusion de cette électrode est inférieure à 4,5  $\mu\text{m}$  à 500 °C. Il ne sera donc pas nécessaire de préparer des électrodes plus épaisses pour obtenir les performances optimales. Cette conclusion n'est valable qu'à courant nul et à  $t = 0$ , le comportement de l'électrode pouvant en effet changer avec une circulation de courant ou pendant des durées de fonctionnement prolongées.

La longueur de diffusion dépend du rapport diffusion ionique/réaction d'échange de surface, si l'un des deux phénomènes est affecté dans le temps ou par le courant elle s'en trouvera modifiée. Par exemple, Horita *et al.* [3] ont pu observer à l'aide d'un traceur  $^{18}\text{O}$  que la réaction d'échange solide/gaz et la diffusion de l'oxygène dans des cellules LSM/YSZ/LSM sont sensiblement dépendantes de la surtension appliquée. Une hypothèse

raisonnable est que le passage du courant améliorerait la diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$ , et dans ce cas la longueur de diffusion augmenterait au-delà de  $4,5 \mu\text{m}$ . De même, si la microstructure de l'électrode change après de longues périodes de fonctionnement et que sa surface spécifique diminue, la vitesse d'échange de surface s'en trouverait affectée et la longueur de diffusion augmenterait également.

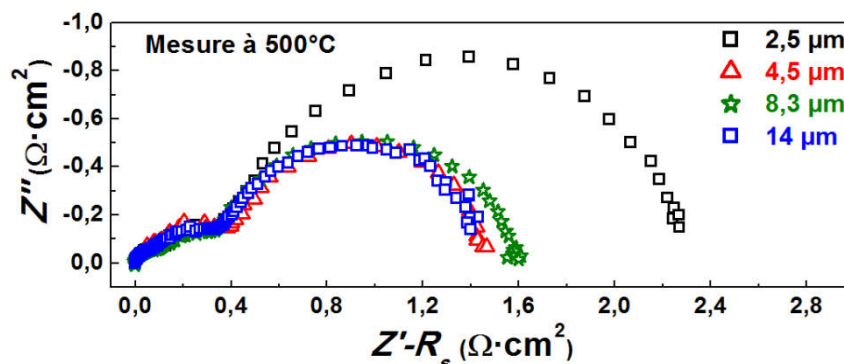


Figure 2 : Diagrammes d'impédance mesurés à  $500 \text{ °C}$  en fonction de l'épaisseur de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $2,5 \mu\text{m}$ ,  $4,5 \mu\text{m}$ ,  $8,3 \mu\text{m}$ , et  $14 \mu\text{m}$ ).

### 3 Influence de la morphologie de l'électrode

Pour modifier la microstructure d'une électrode il est possible de jouer sur certains paramètres de préparation. Dans cette partie deux paramètres ont été modifiés : la porosité en ajoutant ou non un agent porogène dans la formulation de l'encre de sérigraphie, et la surface spécifique en faisant varier la température de frittage de l'électrode après le dépôt.

#### 3.1 Préparation des échantillons

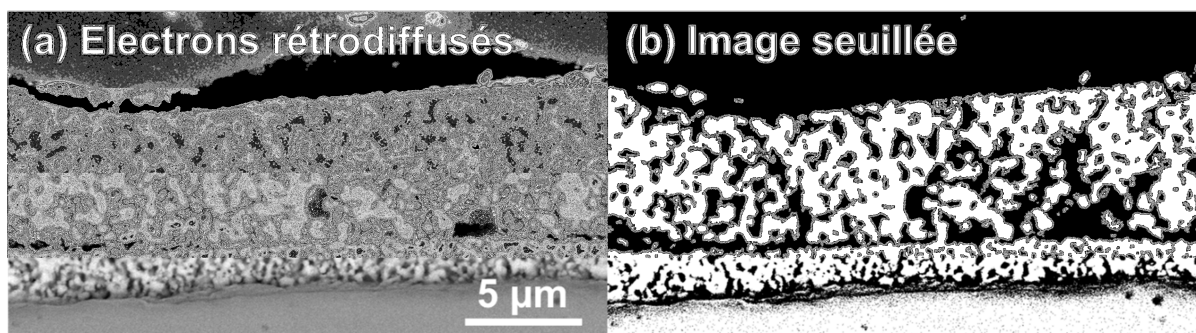
La membrane électrolytique YSZ et la couche barrière de GDC ont été préparées comme précédemment. Pour faire varier la porosité de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , trois encres de sérigraphie ont été préparées : *i*) sans porogène, *ii*) avec 4 % et *iii*) 8 % massiques de Carbon SuperP<sup>®</sup> (TIMCAL). Deux couches de chaque encre ont été déposées des deux côtés des ensembles électrolyte / couche barrière, et frittés soit à  $1150 \text{ °C}$  pendant 1 h, soit à  $1250 \text{ °C}$  pendant 1 h, dans les deux cas sous air. 6 cellules symétriques aux microstructures différentes ont ainsi été préparées.

#### 3.2 Caractérisations morphologiques

La porosité et la surface spécifique de chaque électrode ont été estimées à partir d'images prises par microscopie électronique à balayage.

### 3.2.1 Porosité de l'électrode

La porosité des électrodes a été déterminée par analyse d'image, c'est-à-dire en appliquant un seuillage à l'image pour la convertir en image binaire (noir et blanc uniquement au lieu de nuances de gris). Les zones noires correspondent alors à la porosité et les zones blanches à l'électrode. Cette méthode peut induire une incertitude importante car elle est largement dépendante de la qualité des images enregistrées et de la méthode de seuillage, elle-même dépendant de l'expérimentateur. Pour limiter l'erreur, les cellules ont été enrobées dans une résine époxy, et polies avec des disques abrasifs et des suspensions diamantées allant jusqu'à une granulométrie de  $0,25 \mu\text{m}$ . Les images ont ensuite été prises sur les coupes polies des électrodes en mode électrons rétrodiffusés pour augmenter le contraste entre la résine et l'électrode, qui facilitera le seuillage ultérieur (Figure 3). Les images de toutes les électrodes ont été prises pendant la même séance de microscopie pour que les réglages de contraste et de luminosité soient maintenus constants. Le seuillage a été effectué à la même valeur seuil pour toutes les électrodes. Enfin, pour chaque électrode 5 images ont été enregistrées et seuillées pour moyennner la porosité calculée.



**Figure 3 : Exemple d'une image MEB en électrons rétrodiffusés (a) et après le traitement de seuillage (b) sur l'électrode sans porogène frittée à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h.**

Les porosités calculées par cette méthode sont résumées au Tableau 2. Après un frittage à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , la porosité augmente comme attendu avec la fraction de porogène, passant de 32 % à 40 % puis à 52 %. Après un frittage à  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , la porosité des électrodes est globalement plus faible qu'après un frittage à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , signifiant que le frittage des grains dans l'électrode s'accompagne d'un retrait volumique. La porosité augmente de 23 % à 27 %, puis à 40 % quand la fraction de porogène passe de 0 % à 4 %, puis à 8 %, respectivement.

**Tableau 2 : Porosités (exprimées en %) calculées à partir de l'analyse d'image, en fonction de la fraction de porogène dans l'encre de sérigraphie et de la température de frittage.**

Porogène T° frittage	0 %	4 %	8 %
1150 °C	32	40	52
1250 °C	23	27	40

### 3.2.2 Surface spécifique de l'électrode

La surface spécifique de l'électrode n'est pas une caractéristique microstructurale facilement accessible. La méthode la plus précise pour la déterminer est la combinaison de l'imagerie 3D et de la reconstruction numérique. Cependant, cette technique nécessite l'accès à un microscope électronique équipé d'un faisceau d'ions (Focused Ion Beam ou FIB) permettant d'abraser l'échantillon et ainsi d'enregistrer des images entre chaque abrasion sur toute l'épaisseur de l'échantillon, puis de reconstruire numériquement la microstructure à partir des images de chaque tranche d'électrode. Il est également possible d'utiliser l'imagerie par Tomographie de rayons X qui, lorsque l'échantillon contient des éléments lourds comme les terres rares dans le cas d'électrodes à oxygène, nécessite l'accès à un rayonnement synchrotron. Les mesures d'adsorption de gaz et l'application de la théorie BET sont également envisageables mais nécessitent une grande quantité de matériau pour que les mesures soient fiables. Elles ont été utilisées au chapitre 2 sur les électrodes infiltrées car leur microstructure est difficilement approximable par un modèle géométrique simple.

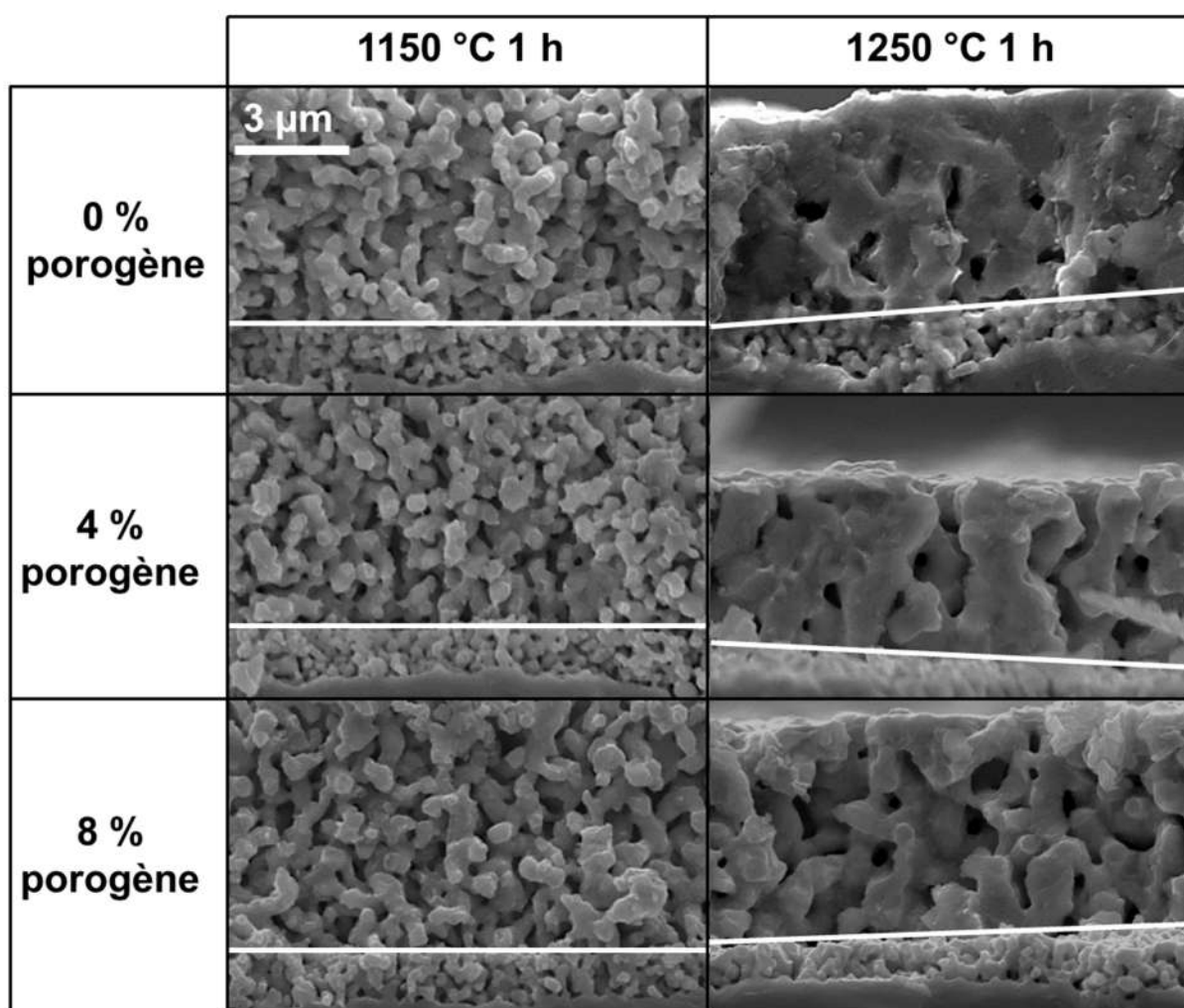
Pour les électrodes monophasées, en revanche, il existe une méthode simple d'estimation de la surface spécifique, proposée par Lu *et al.* [4]. Elle consiste à considérer l'électrode poreuse comme un réseau de cylindres dont le diamètre correspond à la taille moyenne des grains de l'électrode. La surface spécifique d'un tel réseau est donnée par l'équation (1) :

$$S_A = \frac{2(1 - \varepsilon)}{R} \quad (1)$$

Dans laquelle  $S_A$  est la surface spécifique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $\varepsilon$  la porosité, et  $R$  le rayon des cylindres (ou des grains d'électrodes).

La Figure 4 présente les images des microstructures des 6 électrodes, prises cette fois sur une fracture de la cellule et en électrons secondaires pour une meilleure appréciation de la taille des grains. Pour les électrodes frittées à 1150 °C le taux de porogène n'influence pas la taille des grains d'électrodes. Dans ce cas la taille des grains est similaire à celle des grains de la poudre initiale, la croissance granulaire est moindre et l'effet du porogène sur la taille des

grains n'est pas notable, elle a été fixée à un diamètre moyen de  $0,5 \mu\text{m}$ . Après un frittage à  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , la microstructure des électrodes est sensiblement plus grossière et les différences apportées par les différents taux de porogène sont plus notables. Sans porogène l'électrode est très dense, rendant l'estimation d'un diamètre moyen des grains délicate, celui-ci a été fixé à la même valeur que pour l'électrode contenant 4 % de porogène, soit environ  $1,5 \mu\text{m}$ . Pour l'électrode préparée avec 8 % de porogène les grains semblent plus fins, leur diamètre a été estimé à  $1 \mu\text{m}$ . L'ajout de porogène espace les grains avant le frittage, celui-ci devient plus difficile et il est ainsi compréhensible que la croissance granulaire soit limitée dans le cas de forts taux de porogène.



**Figure 4 : Images des électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  prises par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires, en fonction de la fraction de porogène et de la température de frittage. Les lignes blanches représentent l'interface entre la couche de GDC et l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .**

Le Tableau 3 regroupe les porosités et diamètres moyens de particules pour chaque électrode, ainsi que les surfaces spécifiques calculées à partir de l'équation (1). Cette dernière



est donnée soit par rapport au volume de l'électrode ( $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ ), soit convertie en masse ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) selon la relation (2) :

$$S_{A \text{ massique}} = \frac{S_{A \text{ volumique}}}{\rho_{PNO} \cdot 10^4 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (2)$$

avec  $\rho_{PNO}$  la masse volumique de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\rho_{PNO} = 7,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), et  $\varepsilon$  la porosité de l'électrode. L'électrode possédant la surface spécifique la plus élevée ( $S_A = 54400 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ ) est celle préparée sans porogène et frittée à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ . La surface spécifique des électrodes frittées à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  diminue de  $54400 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$  à  $38400 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$  quand la fraction de porogène augmente de  $0 \%$  à  $8 \%$ . Dans ce cas, la présence de porogène augmente la porosité de l'électrode sans influencer la taille des grains de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , la surface spécifique exprimée en masse est donc constante et égale à  $S_A = 1,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

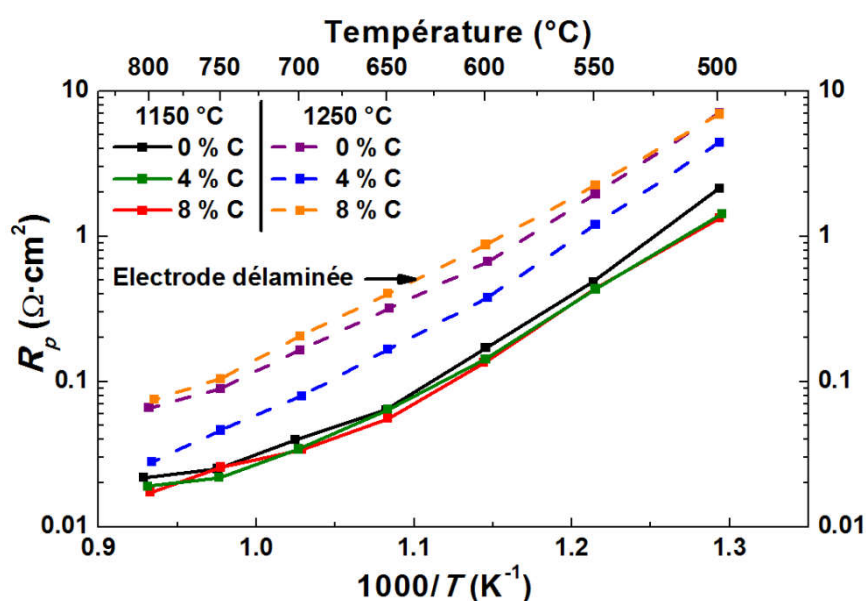
Les électrodes recuites à  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  ont, comme attendu, des surfaces spécifiques plus faibles que les précédentes, elles varient entre  $19467 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $24000 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ . Dans ce cas, l'évolution de la surface spécifique avec la fraction de porogène est différente de celle observée pour les électrodes frittées à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ . La surface calculée pour l'électrode sans porogène frittée à  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  est plus élevée que celle de l'électrode préparée avec  $4 \%$  de porogène, ce qui ne semble pas en accord avec les observations des images de microscopie (Figure 4), sur lesquelles l'électrode préparée sans porogène semble très dense. Il est possible que l'estimation de la taille des grains pour cette électrode soit fausse, ou bien que sa microstructure, trop dense, ne puisse pas être approximée par un réseau de cylindres, rendant l'équation (1) inadaptée. Entre  $4 \%$  et  $8 \%$ , la surface spécifique augmente avec le taux de porogène, ce qui est cohérent avec la variation de taille de grains observée. Puisque la quantité de porogène fait varier la taille des grains, la surface exprimée en masse augmente de  $0,36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $0,54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  quand le taux de porogène passe de  $4 \%$  à  $8 \%$ , contrairement à la tendance observée après des recuits à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tableau 3 : Surfaces spécifiques  $S_A$ , calculées pour chaque électrode en fonction de leur porosité et du diamètre moyen des grains les composant.**

Taux porogène (% massique)	T° frittage (°C)	Porosité (%)	Diamètre particules ( $\mu\text{m}$ )	$S_A$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$S_A$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
0	1150	32	0,5	54400	1,08
4	1150	40	0,5	48000	1,08
8	1150	52	0,5	38400	1,08
0	1250	23	1,5	20533	0,36
4	1250	27	1,5	19467	0,36
8	1250	40	1,0	24000	0,54

### 3.3 Mesures électrochimiques

Les résistances de polarisation des 6 cellules ont été mesurées par spectroscopie d'impédance complexe à courant nul. La forme des diagrammes d'impédance enregistrés est similaire à celle de ceux présentés à la Figure 2. Ils ont tous été affinés avec un circuit équivalent constitué de deux circuits R-CPE permettant de calculer la résistance de polarisation. L'évolution de la forme des diagrammes d'impédance selon la microstructure est discutée ci-après (cf. 4.1). Entre 600 °C et 800 °C une impédance de Warburg a également été ajoutée au circuit équivalent pour modéliser la contribution due à la diffusion de l'oxygène dans la phase gaz, comme décrit dans la littérature [5]. Dans de récents travaux conduits dans le groupe [6], nous avons pu observer que cette contribution est essentiellement due à la diffusion au sein des supports céramiques des grilles de collectage, et que la résistance de polarisation lui étant associée ( $R_{diff}$ ) ne dépend pas de la température. Sa valeur a été expérimentalement fixée à  $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . La Figure 5 compare les résistances de polarisation des 6 électrodes, déterminées entre 500 °C et 800 °C.



**Figure 5 : Evolution de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) en fonction de la température de mesure pour les cellules  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  symétriques en fonction du taux de porogène (C = Carbon SuperP®) et de la température de frittage.**

Les électrodes frittées à 1150 °C présentent des résistances de polarisation similaires sur toute la gamme de température mesurée, et ce quel que soit le taux de porogène dans l'encre de sérigraphie : par exemple à 600 °C  $R_p \approx 0,15 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour les trois cellules, malgré des surfaces spécifiques différentes. Les performances d'électrode devraient dépendre de la surface spécifique, ainsi la cellule sans porogène (qui possède la plus grande surface

spécifique) devrait être associée aux valeurs de  $R_p$  les plus faibles. Un autre phénomène lié à l'augmentation de la porosité, comme l'amélioration de la diffusion d' $\text{O}_2$  dans les pores, pourrait avoir un effet antagoniste à la diminution de la surface spécifique, et conduire à des  $R_p$  similaires pour les trois cellules.

Les électrodes frittées à 1250 °C présentent, au contraire, des performances fortement liées au taux de porogène. À 600°C, la résistance de polarisation diminue de  $R_p = 0,67 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $R_p = 0,38 \Omega \cdot \text{cm}^2$  lorsque le taux de porogène augmente de 0 % à 4 %, mais elle augmente ensuite jusqu'à  $R_p = 0,87 \Omega \cdot \text{cm}^2$  lorsque l'encre en contient 8 %. Dans ce dernier cas des problèmes de délamination ont été rencontrés, qui peuvent expliquer cette tendance. Selon les calculs de surface spécifique précédents cette électrode dont la surface d'échange solide/gaz est plus élevée devrait présenter des résistances de polarisation plus faibles, alors que le comportement inverse est observé. De manière générale, les électrodes frittées à 1250 °C sont moins performantes que celles frittées à 1150 °C, en accord avec la diminution de surface spécifique quand la température de frittage augmente.

Les résistances de polarisation mesurées peuvent ensuite être comparées avec des valeurs calculées pour vérifier si, pour une microstructure donnée les performances mesurées sont bien celles attendues, compte tenu des propriétés de transport ionique (conductivité ionique et coefficient d'échange de surface) de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Pour ce faire le modèle ALS [7] a été utilisé à l'inverse de ce qui a été présenté au chapitre 2, c'est-à-dire pour calculer la résistance chimique correspondant à la conductivité ionique et à la vitesse d'échange de surface de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . L'équation (3) donne la résistance chimique en fonction des propriétés de transport corrigées par les paramètres microstructuraux :

$$R_{chem} = \sqrt{\frac{RT}{2F^2} \frac{\tau}{\sigma_i \mathfrak{R}_0 S_A (1 - \varepsilon)}} \quad (3)$$

où  $R_{chem}$  est la résistance associée aux étapes chimiques,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $F$  la constante de Faraday,  $\sigma_i$  la conductivité ionique de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\mathfrak{R}_0$  sa vitesse d'échange de surface,  $S_A$  la surface spécifique de l'électrode,  $\tau$  son facteur de tortuosité, et  $\varepsilon$  sa porosité. En supposant que le transfert ionique à l'interface électrode / électrolyte soit rapide et qu'ainsi sa résistance associée soit négligeable, la résistance de polarisation  $R_p$  de

l'électrode devrait être la somme de la résistance chimique  $R_{chem}$  et de la résistance de diffusion du gaz  $R_{diff}$  (équation (4)) :

$$R_p = R_{chem} + R_{diff} \quad (4)$$

La résistance de diffusion du gaz est, comme mentionné précédemment, relative au montage de mesure et considérée constante :  $R_{diff} = 10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Les valeurs de conductivité ionique  $\sigma_i$  de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sont disponibles dans la littérature [8]. La vitesse d'échange de surface  $\mathfrak{R}_0$  a été mesurée par Bouwmeester *et al.* [9] par échange isotopique pulsé. Les différences de performances entre les trois électrodes frittées à 1150 °C n'étant pas significatives, les paramètres microstructuraux ont été choisis identiques à ceux de l'électrode préparée le plus simplement, c'est-à-dire sans porogène. La surface spécifique et la porosité sont celles du Tableau 3 pour l'électrode préparée sans porogène et frittée à 1150 °C pendant 1 h. Le facteur de tortuosité a été considéré comme standard pour une grande variété d'électrodes à oxygène, lorsqu'elles sont préparées dans les mêmes conditions (sérigraphie + frittage). Une valeur moyenne de 1,5 semble représentative d'une électrode à oxygène sérigraphiée, comme récemment calculé par Laurencin *et al.* [10] à partir de mesures par tomographie X et de reconstruction 3D, pour des électrodes de type LSCF. La Figure 6 compare l'évolution avec la température des résistances de polarisation calculées avec celles mesurées expérimentalement.

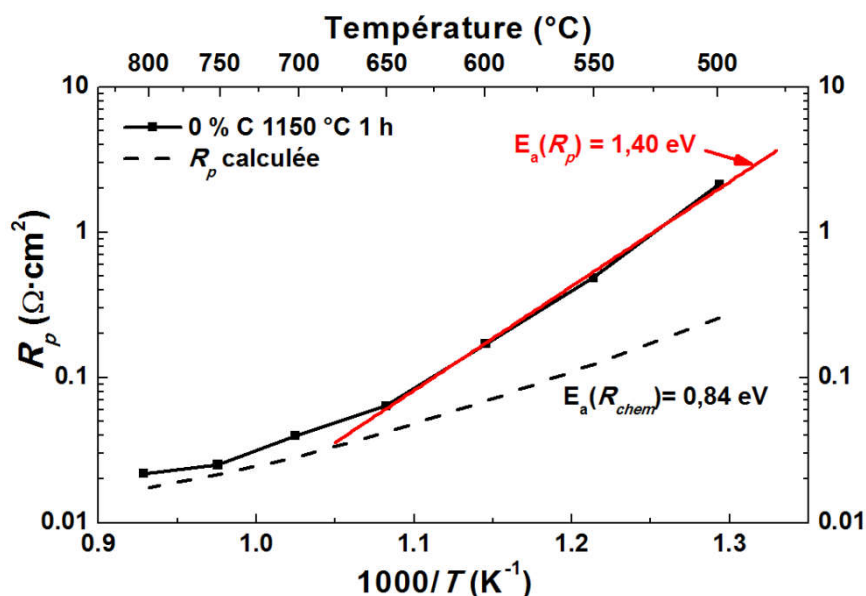


Figure 6 : Comparaison entre les résistances de polarisation expérimentales et calculées par le modèle ALS pour une électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  préparée sans porogène et frittée à 1150 °C pendant 1 h.

À haute température les deux courbes se rejoignent et tendent vers la valeur minimale correspondant à  $R_{diff} = 10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . À plus basse température en revanche, l'écart entre l'expérience et les valeurs prédites par le modèle augmente lorsque la température de mesure diminue. Les résistances de polarisation calculées sont globalement plus faibles que celles mesurées expérimentalement : à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$   $R_{p \text{ calculée}} = 0,068 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , à comparer à  $R_{p \text{ mesurée}} = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , soit plus du double, suggérant que pour cette microstructure donnée les performances ne sont pas optimales par rapport à ce qui pourrait être espéré au regard des coefficients d'échange et de diffusion de l'oxygène. De plus les énergies d'activation de la résistance  $R_p$  mesurée et de  $R_{chem}$  (calculée) sont sensiblement différentes : pour la résistance  $R_p$  mesurée  $E_a = 1,40 \text{ eV}$  (valeur calculée à basse température pour éviter la déformation induite par contribution de la diffusion du gaz), alors que pour  $R_{chem}$  (calculée)  $E_a = 0,84 \text{ eV}$ , soit une différence de  $0,56 \text{ eV}$ .

Deux aspects n'ont pas été pris en compte lors du calcul de la résistance de polarisation et pourraient être la source de l'écart entre expérience et modèle. D'une part, pour simplifier le calcul nous avons considéré initialement que le transfert ionique à l'interface électrode / électrolyte ne limitait pas la réaction d'électrode. Cependant cette hypothèse pourrait être fautive. En effet, étant donné les températures atteintes lors de la préparation des électrodes il est possible qu'une inter-diffusion chimique néfaste ait lieu aux interfaces. Deux interfaces sont concernées :  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta} / \text{GDC}$  [11], et/ou  $\text{GDC} / \text{YSZ}$  [12, 13]. La création d'une interphase (phase formée issue d'une réactivité à une interface) faiblement conductrice ionique pourrait affecter négativement le flux ionique dans l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et ainsi augmenter sa résistance de polarisation. De plus si le flux ionique dans l'électrode est contrôlé par la diffusion dans l'interphase, alors l'énergie d'activation de la diffusion ionique correspondrait à celle de la diffusion ionique dans l'interphase créée, expliquant les différences de pente entre la  $R_p$  mesurée et  $R_{chem}$  calculée. Enfin, le matériau  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est connu pour son instabilité chimique [14 - 16], il se décompose plus ou moins rapidement selon la température de fonctionnement, formant un mélange composé d'autres termes de la série de Ruddlesden & Popper :  $\text{PrNiO}_{3-\delta}$  et  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ , ainsi que de l'oxyde simple  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Cette décomposition pourrait également affecter les performances électrochimiques et expliquer l'écart entre expérience et modèle. Si un nouveau matériau contrôle la réaction d'électrode, selon ses coefficients de diffusion ionique et d'échange de surface et leurs énergies d'activation, la pente de  $R_p$  mesurée pourrait être différente de celle  $R_{chem}$  (calculée pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  pur).

L'analyse des diagrammes d'impédance pourrait apporter des éléments de réponse pour conclure parmi les deux hypothèses.

## 4 Discussion sur les diagrammes d'impédance

### 4.1 Cellules symétriques $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{GDC}/\text{YSZ}/\text{GDC}/\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Les trois cellules frittées à 1150 °C conduisant aux mêmes réponses électrochimiques, il n'est pas nécessaire de toutes les considérer dans cette partie. De plus, la cellule préparée avec 8 % de porogène et frittée à 1250 °C s'étant délaminiée pendant la mesure, elle n'a pas non plus été étudiée. Seuls les diagrammes de trois cellules sont donc comparés : *i*) la cellule préparée sans porogène et frittée à 1150 °C, *ii*) la cellule préparée sans porogène et frittée à 1250 °C, *iii*) la cellule préparée avec 4 % de porogène et frittée à 1250 °C. La Figure 7a présente les diagrammes d'impédance mesurés à 500 °C sur ces trois cellules symétriques.

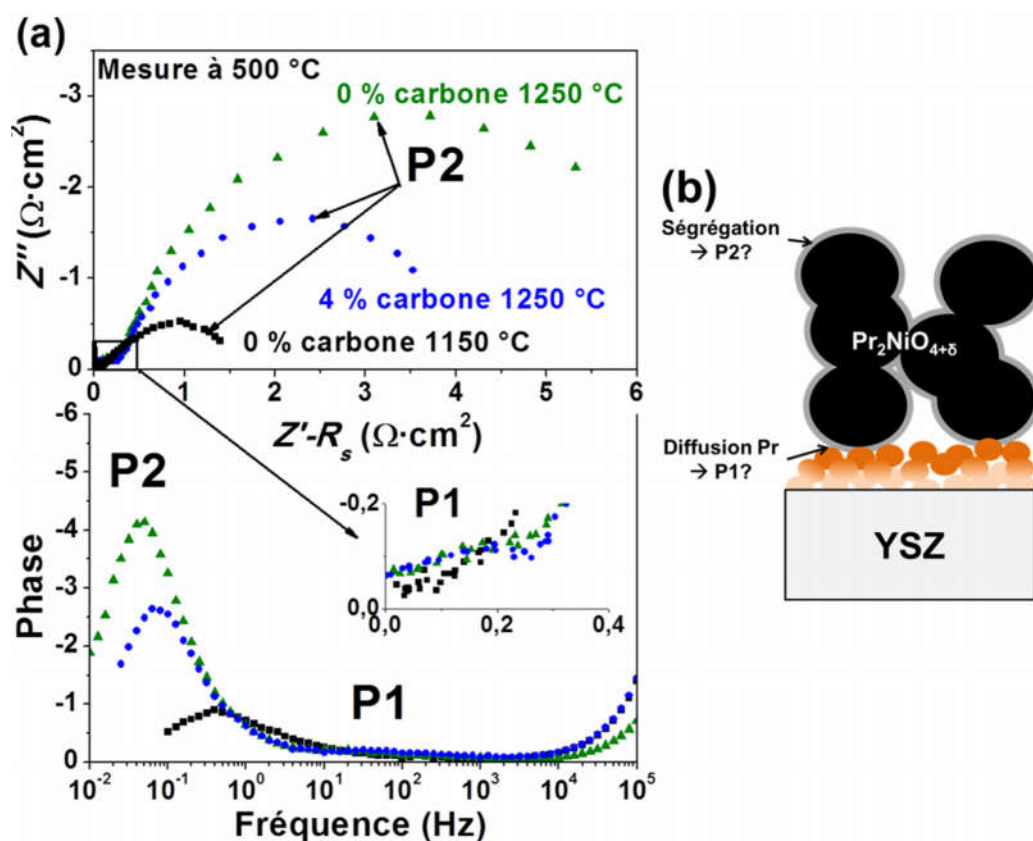


Figure 7 : Diagrammes d'impédance mesurés à 500 °C sur les cellules préparées avec différents taux de porogène et températures de frittage (a), et une illustration des phénomènes pouvant être à l'origine des contributions observées sur les diagrammes (b).

Comme mentionné précédemment la première observation étonnante est que les diagrammes ne se présentent pas sous la forme d'une impédance de Gerischer, normalement

attendue pour une électrode poreuse conductrice mixte. Les diagrammes des trois cellules sont constitués de deux contributions : P1 apparaissant à haute fréquence, et P2 apparaissant à basse fréquence. Cette dernière étant la contribution majoritaire, elle sera analysée en premier.

La contribution P2 évolue significativement entre les trois cellules comparées, sa fréquence de relaxation pour les trois cellules est respectivement de : 0,26 Hz (0 % porogène, 1150 °C), 0,07 Hz (4 % porogène, 1250 °C), et 0,04 Hz (0 % porogène, 1250 °C). Elle est donc influencée par la microstructure de l'électrode et une hypothèse est donc qu'elle serait liée à la réaction d'électrode.

La fréquence de relaxation de la réaction d'électrode est donnée dans le modèle d'Adler [7] par la relation (5) :

$$f_{relaxation} = \frac{fV_m S_A \mathfrak{R}_0}{2\pi(1 - \varepsilon)} \quad (5)$$

$f$  est le facteur thermodynamique de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $V_m$  son volume molaire,  $\mathfrak{R}_0$  sa vitesse d'échange de surface. Ces paramètres sont intrinsèques au matériau et sont donc indépendants de la microstructure de l'électrode. Ainsi il est possible de relier la variation de fréquence de relaxation de la contribution P2 avec la variation des paramètres microstructuraux selon la relation (6) :

$$f_{relaxation} = A \cdot \frac{S_A}{(1 - \varepsilon)} \quad (6)$$

$$A = \frac{fV_m \mathfrak{R}_0}{2\pi} \quad (7)$$

Où  $A$  est un paramètre intrinsèque à  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et par conséquent supposé identique pour les trois cellules. Sa détermination à partir des fréquences de relaxation mesurées et des paramètres microstructuraux présentés dans le Tableau 3 conduit aux valeurs suivantes :

- $A_{(0\% \text{ porogène, } 1150 \text{ °C})} = 3,3 \cdot 10^{-6}$
- $A_{(4\% \text{ porogène, } 1250 \text{ °C})} = 2,7 \cdot 10^{-6}$
- $A_{(0\% \text{ porogène, } 1250 \text{ °C})} = 1,8 \cdot 10^{-6}$

Bien que cette dernière valeur soit légèrement plus faible que les deux autres, (certainement à cause de l'erreur de détermination de la surface spécifique sur cette électrode très dense (cf. 3.2.2)) elle reste cohérente avec celles déterminées pour les deux premières cellules, qui

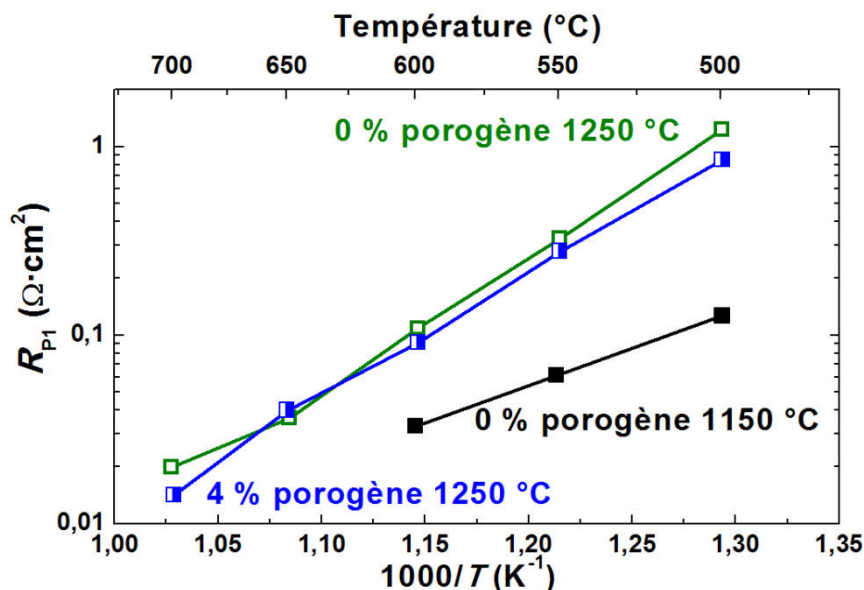
sont comme attendu très proches. Ainsi la variation de fréquence de la contribution P2 semble bien liée à la variation de microstructure entre les trois électrodes.

La contribution P2 a la forme d'un circuit RC presque parfait, au lieu d'une impédance de Gerischer qui traduirait la co-limitation de la réaction d'électrode par l'échange solide / gaz et la diffusion en phase solide des ions  $\text{O}^{2-}$ . L'électrode ne se comporte donc pas comme une électrode conductrice mixte classique. Les travaux de Kawada *et al.* [17] ont montré que dans le cas de films minces et denses de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  les diagrammes obtenus sont des demi-cercles parfaits. Les auteurs ont attribué cette réponse au fait que la diffusion est très rapide au sein de ce film de très faible épaisseur mais que l'échange de surface est lent du fait de la faible surface d'échange solide / gaz. La concentration en lacunes dans le film est donc homogène et la réaction d'électrode est uniquement limitée par l'échange de surface. Elle se traduit dans le plan de Nyquist par une réponse de type RC. *A priori*, un tel phénomène semble peu probable dans notre cas puisque  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  possède un coefficient d'échange de surface très élevé [8]. Cependant, puisque la phase est sujette à décomposition au cours du temps, il est possible qu'une ségrégation de cations apparaisse en surface des grains et forme une ou plusieurs autres phases continues en surface (Figure 7b) avec des coefficients d'échange plus faibles, conduisant à un comportement similaire à celui des couches minces. Cette interprétation n'est à ce stade qu'une hypothèse qu'il conviendrait de vérifier par des analyses microstructurales plus poussées permettant de caractériser l'état de surface de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

La contribution P1 est mal définie sur les diagrammes d'impédance, et l'erreur commise en calculant les fréquences de relaxation à partir de l'affinement des diagrammes est importante. Cependant, les résistances de polarisation qui lui sont associées sont accessibles et peuvent être comparées. La Figure 8 présente l'évolution des résistances de polarisation associées à la contribution P1 pour les trois cellules précédentes, en fonction de la température de mesure. Ces résistances sont très proches pour les deux électrodes frittées à 1250 °C ( $R_{P1} \approx 0,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C), et ce pour  $500 < T \text{ } ^\circ\text{C} < 700$  (les points à 750 °C et 800 °C n'apparaissent pas sur le graphe car la contribution P1 est trop faible pour être mesurable à ces températures). La résistance associée à la contribution P1 mesurée sur la cellule frittée à 1150 °C est sensiblement plus faible que les précédentes ( $R_{P1} = 0,03 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C). Cette contribution n'est donc pas directement liée à la microstructure de l'électrode puisque cette dernière est différente pour les trois cellules, cependant elle semble fortement dépendante de sa température de frittage. Elle pourrait être le résultat d'une réactivité entre la cathode



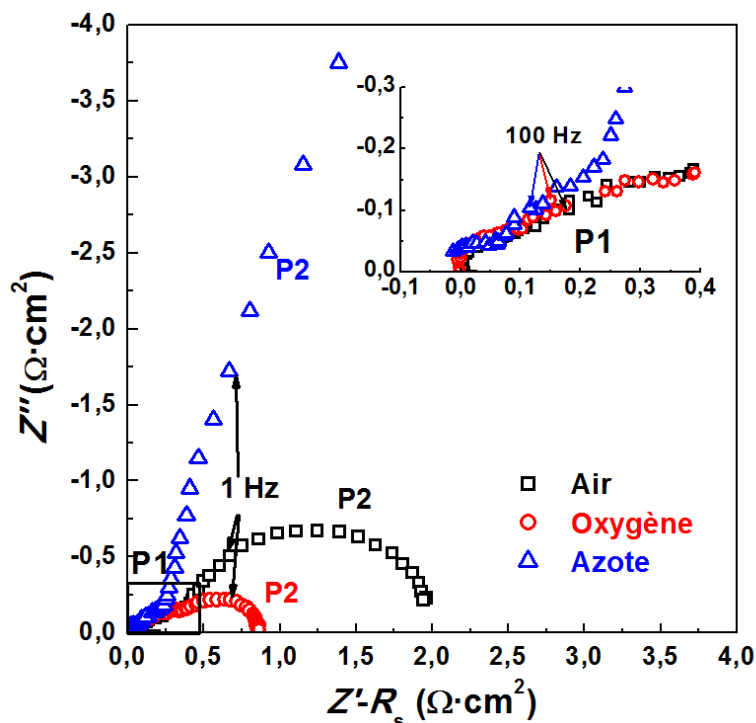
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et la couche barrière de GDC, qui serait exaltée quand la température de frittage de l'électrode augmente.



**Figure 8 : Résistances associées à la contribution P1 ( $R_{P1}$ ) en fonction de la température, mesurées sur les cellules préparées *i*) sans porogène et frittées à 1150 °C et 1250 °C, et *ii*) avec 4 % de porogène et frittée à 1250 °C.**

Si la réactivité entre  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et GDC forme une interphase bloquant partiellement la diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  vers l'électrolyte, la contribution P1 pourrait alors correspondre au phénomène de transfert ionique entre l'électrode et l'électrolyte, cependant un tel phénomène est généralement caractérisé par une capacité de double couche électronique / ionique, dont les valeurs sont typiquement de l'ordre du  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  [7]. Dans notre cas la capacité associée à la contribution P1 est de l'ordre de  $10^{-2} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , valeur bien trop élevée. Cette hypothèse n'est donc pas valide. En revanche il a déjà été observé dans des travaux précédents [16, 18] que le praséodyme de l'électrode peut facilement diffuser dans la cérine. La cérine substituée Pr possède des propriétés de conduction mixte [19, 20] certainement apportées par la possible valence mixte 3+/4+ du praséodyme. Si la couche barrière devient conductrice mixte par substitution avec du praséodyme de l'électrode, elle peut alors être active vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, et dans ce cas la réaction solide/gaz ayant lieu sur la cérine substituée Pr se traduirait par une contribution supplémentaire sur le diagramme d'impédance. Une capacité de  $10^{-2} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$  est typiquement dans l'ordre de grandeur des capacités chimiques d'une électrode conductrice mixte, donc la contribution P1 pourrait correspondre à la réaction de réduction de l'oxygène sur la couche barrière de GDC enrichie en praséodyme.

Si l'hypothèse est valable alors la résistance associée devrait dépendre de la pression partielle d'oxygène. La Figure 9 présente les diagrammes d'impédance mesurés à 500 °C et sous différentes atmosphères sur la cellule préparée sans porogène et frittée à 1150 °C.



**Figure 9 : Diagrammes d'impédance de la cellule préparée sans porogène et frittée à 1150 °C, mesurés à 500 °C sous air, oxygène et azote.**

La contribution P1 ne change pas, quelle que soit la pression partielle d'oxygène dans la phase gazeuse. Ce résultat invalide donc l'hypothèse précédente. Les seuls phénomènes ne dépendant pas de la pression partielle d'oxygène sont la diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  dans la phase solide ou le transfert ionique à l'interface électrode / électrolyte. Nous avons déjà mentionné que cette contribution avait une capacité équivalente trop élevée pour correspondre au transfert ionique à l'interface, elle pourrait donc correspondre à la diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  dans la phase solide. Une diffusion soit dans  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , soit dans la couche barrière de GDC peut être considérée puisque les deux matériaux sont connus comme conducteurs des ions oxygène.

Ces deux possibilités peuvent être discriminées en préparant une cellule symétrique sans couche barrière de GDC. Si la contribution P1 n'apparaît plus sur les diagrammes d'impédance elle correspondra effectivement à la diffusion des ions oxydes dans la couche GDC.

## 4.2 Cellules symétriques sans couche barrière de GDC

Déposer une électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  directement sur la membrane YSZ pourrait conduire à une réactivité néfaste qui gênerait l'interprétation des diagrammes d'impédance [21]. Pour éviter ce problème une cellule symétrique a été préparée à partir d'une membrane de GDC dense, sur laquelle une électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été déposée de chaque côté.

La membrane GDC a été préparée en mélangeant une poudre de GDC (Rhodia) avec un liant (polyvinylalcool) dans un mortier. Le liant permet d'augmenter la compacité des pastilles crues préparées par pressage uniaxial, et ainsi de faciliter la densification pendant le traitement de frittage. Ce dernier a été effectué à 1400 °C pendant 6 h, et conduit à l'obtention de pastilles de compacité  $\approx 94\%$ . Les électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ont ensuite été sérigraphiées de part et d'autre de la membrane (encre sans porogène) et recuites à 1150 °C pendant 1 h pour reproduire la même électrode que dans la partie précédente. La cellule ainsi préparée a été mesurée par spectroscopie d'impédance dans les mêmes conditions que précédemment.

La Figure 10 compare les diagrammes d'impédance mesurés à 500 °C sur une cellule comportant un électrolyte YSZ et une couche barrière de GDC, avec ceux d'une cellule comportant seulement un électrolyte GDC. Le diagramme de la cellule sans couche barrière ne comprend clairement qu'une seule contribution, dont la fréquence de relaxation est la même que celle de la contribution P2 de la cellule avec la couche barrière de GDC. Cette observation confirme que la contribution P1 est relative à la diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  dans la couche barrière. En revanche, la résistance de polarisation de la cellule comportant un électrolyte GDC est plus élevée, ce résultat est surprenant puisqu'en supprimant la source d'une résistance (contribution P1) une diminution de  $R_p$  était espérée.

Même si l'ajout la couche barrière de GDC conduit à introduire une contribution supplémentaire au diagramme d'impédance, elle permet de diminuer la résistance de polarisation totale de l'électrode. Cette observation, encore mal comprise, nécessiterait une étude supplémentaire se focalisant sur la couche barrière et son rôle exact dans les performances de l'électrode à oxygène. Néanmoins elle soulève un point important : la résistance de polarisation d'une électrode n'est en aucun cas une caractéristique intrinsèque d'un matériau d'électrode, permettant de caractériser absolument son activité électrocatalytique. Elle n'est que la résultante d'une combinaison de matériaux entre lesquels les interfaces jouent un rôle primordial sur les performances finales de l'assemblage.

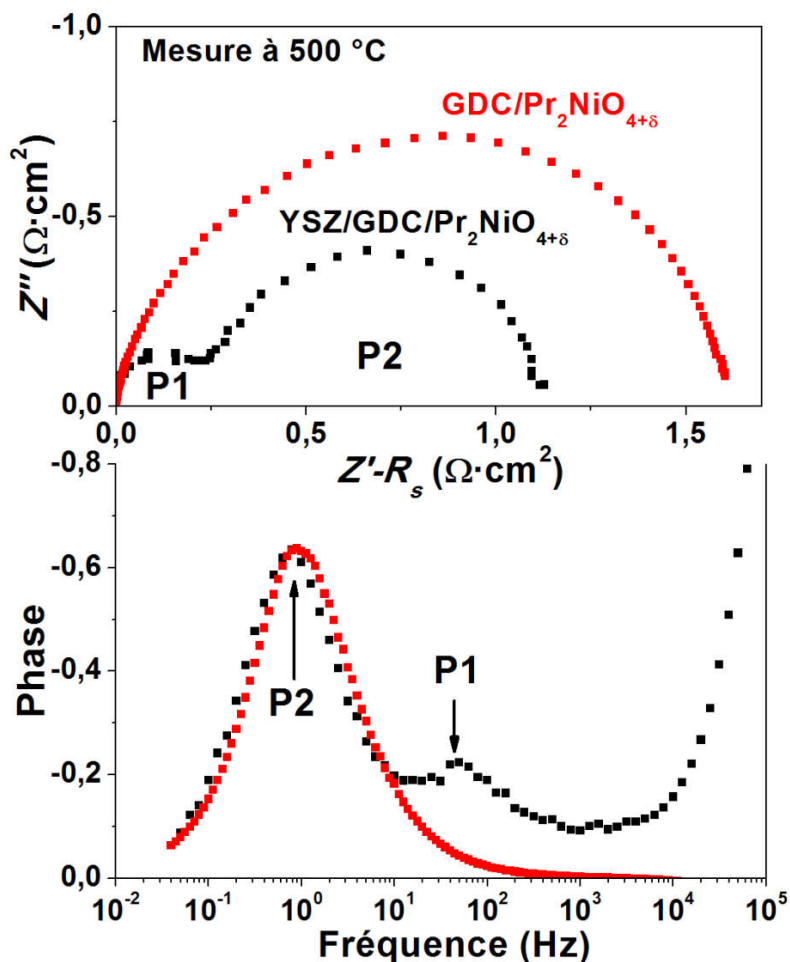


Figure 10 : Comparaison des diagrammes d'impédance mesurées à 500 °C sur des cellules YSZ/GDC/ $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et GDC/ $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

## 5 Conclusion

Dans ce chapitre plusieurs microstructures d'électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées ont été préparées en modifiant l'épaisseur, le taux de porogène et la température de frittage. L'influence de ces paramètres sur les propriétés électrochimiques a été étudiée. Bien que cette étude n'ait pas conduit à une amélioration des performances des électrodes par rapport aux travaux précédents, elle a permis de montrer que les performances mesurées, même optimisées, ne sont pas à la hauteur de ce qui pourrait être espéré au regard des propriétés de transport du matériau. Elle a également permis d'apporter des éléments de compréhension quant aux mécanismes réactionnels régissant la réaction de réduction de l'oxygène. Les diagrammes d'impédance mesurés sont constitués de deux contributions : l'une correspond à la réaction d'échange de surface et l'autre à la diffusion dans la couche barrière de GDC. Comme déjà mis en évidence au chapitre 2, la qualité de l'interface électrode / électrolyte

semble avoir une importance primordiale sur les propriétés finales de l'électrode, et il sera donc impératif qu'un futur travail s'attache à étudier cette interface plus précisément.

Le chapitre 2 a permis de montrer que la technique d'infiltration permet de ménager l'interdiffusion aux interfaces par des traitements de préparation à basse température, elle pourrait permettre dans le cas de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  de limiter la résistance provoquée par la diffusion de praséodyme dans GDC. Le prochain chapitre présente l'élaboration et la caractérisation d'électrodes de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrées dans des squelettes de GDC.

## 6 Références

- [1] Vibhu, V., Rougier, A., Nicollet, C., Flura, A., Grenier, J.-C., et al.  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as suitable cathodes for metal supported SOFCs. *Solid State Ionics* **278**, 32–37 (2015).
- [2] Adler, S., Lane, J., Steele, B. Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **143**, 3554–3564 (1996).
- [3] Horita, T., Yamaji, K., Sakai, N., Yokokawa, H., Kawada, T., et al. Oxygen reduction sites and diffusion paths at  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-x}$ /yttria-stabilized zirconia interface for different cathodic overvoltages by secondary-ion mass spectrometry. *Solid State Ionics* **127**, 55–65 (2000).
- [4] Lu, Y., Kreller, C., Adler, S. Measurement and modeling of the impedance characteristics of porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **156**, B513–B525 (2009).
- [5] Nielsen, J., Jacobsen, T., Wandel, M. Impedance of porous IT-SOFC LSCF:CGO composite cathodes. *Electrochimica Acta* **56**, 7963–7974 (2011).
- [6] Flura, A., Nicollet, C., Fourcade, S., Vibhu, V., Rougier, A., et al. Identification and modelling of the oxygen gas diffusion impedance in SOFC porous electrodes: application to  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . *Electrochimica Acta* **174**, 1030 – 1040 (2015).
- [7] Adler, S. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chemical Reviews* **104**, 4791–4843 (2004).
- [8] Boehm, E. *Les nickelates  $A_2\text{MO}_{4+\delta}$ , nouveaux matériaux pour piles à combustible SOFC moyenne température*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2002).
- [9] S. Saher, J.-M. Bassat, H. Bouwmeester, to be published.
- [10] Laurencin, J., Hubert, M., Couturier, K., Le Bihan, T., Cloetens, P., et al. Reactive mechanisms of LSCF Single-Phase and LSCF-CGO composite electrodes operated in anodic and cathodic polarisations. *Electrochimica Acta* **174**, 1299–1316 (2015).
- [11] Montenegro-Hernández, A., Vega-Castillo, J., Mogni, L., Caneiro, A. Thermal stability of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln: La, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 15704–15714 (2011).
- [12] Tsoga, A., Naoumidis, A., Stöver, D. Total electrical conductivity and defect structure of  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  solid solutions. *Solid State Ionics* **135**, 403–409 (2000).
- [13] Tsoga, A., Gupta, A., Naoumidis, A., Nikolopoulos, P. Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: Regarding their application for SOFC technology. *Acta Materialia* **48**, 4709–4714 (2000).
- [14] Kovalevsky, A., Kharton, V., Yaremchenko, A., Pivak, Y., Naumovich, E., et al. Stability and oxygen transport properties of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 4269–4272 (2007).
- [15] Vibhu, V., Bassat, J.-M., Flura, A., Nicollet, C., Grenier, J.-C., et al. Influence of La/Pr ratio on the ageing properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathodes in IT-SOFCs. *ECS Transactions*, vol. 68, 825–835 (2015).
- [16] Laguna-Bercero, M., Monzon, H., Larrea, A., Orera, V. Improved stability of reversible solid oxide cells with a nickelate-based oxygen electrode. *Journal of Materials Chemistry A* (2015).
- [17] Kawada, T., Suzuki, J., Sase, M., Kaimai, A., Yashiro, K., et al. Determination of oxygen vacancy concentration in a thin film of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  by an electrochemical method. *Journal of the Electrochemical Society* **149**, E252–E259 (2002).
- [18] Vibhu, V., Rougier, A., Flura, A., Nicollet, C., S., F., et al. Ageing study of praseodymium-lanthanum nickelates  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathodes for SOFCs. *Submitted in Journal of Power Sources* (2016).

- [19] Shuk, P., Greenblatt, M. Hydrothermal synthesis and properties of mixed conductors based on  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  solid solutions. *Solid State Ionics* **116**, 217–223 (1999).
- [20] Chockalingam, R., Ganguli, A., Basu, S. Praseodymium and gadolinium doped ceria as a cathode material for low temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **250**, 80–89 (2014).
- [21] Ogier, T., Bassat, J., Mauvy, F., Fourcade, S., Grenier, J., et al. Enhanced performances of structured oxygen electrodes for high temperature steam electrolysis. *Fuel Cells* **13**, 536–541 (2013).

---

# Chapitre 4 : Cathodes à base de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ préparées par infiltration

---

## 1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons pu mettre en évidence le rôle primordial joué par les interfaces sur les performances d'une électrode à oxygène. Ainsi, une électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée, en dépit de propriétés de transport très intéressantes, ne présente pas des résistances de polarisation aussi faibles que ce que le modèle ALS prédit (à 600 °C  $R_p \text{ calculée} = 0,068 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $R_p \text{ mesurée} = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Dans le chapitre 2, la technique de préparation d'électrodes par infiltration, développée dans le cas de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a permis une amélioration significative des performances des électrodes correspondantes. Il a été suggéré que ce gain était en partie issu d'un meilleur contrôle des interfaces entre chaque composant de la cellule, à savoir la zircone yttrée de l'électrolyte, la cérine gadolinée du squelette et le matériau  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  de la phase infiltrée, grâce à l'abaissement des températures de préparation de l'électrode par rapport à une électrode sérigraphiée. Ainsi, les phénomènes d'inter-diffusion susceptibles de bloquer la diffusion des ions oxydes sont-ils limités.

Dans ce chapitre nous nous proposons d'appliquer la méthode d'infiltration à la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  dans l'espoir de diminuer également les résistances de polarisation des électrodes à base de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Dans un premier temps, nous étudierons comment former  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à partir de solutions de nitrates utilisées ultérieurement pour l'infiltration, en faisant varier les paramètres de recuit comme la température ou la pression partielle d'oxygène. Les électrodes ainsi préparées seront ensuite étudiées par spectroscopie d'impédance, et une attention particulière sera accordée à l'influence de la pureté de la phase sur les performances de l'électrode. Les propriétés électrochimiques de la phase secondaire présente en plus grande proportion,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , seront ensuite étudiées seules, après infiltration dans un squelette GDC.



## 2 Etude de la formation de la phase $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

### 2.1 Sous forme de poudre

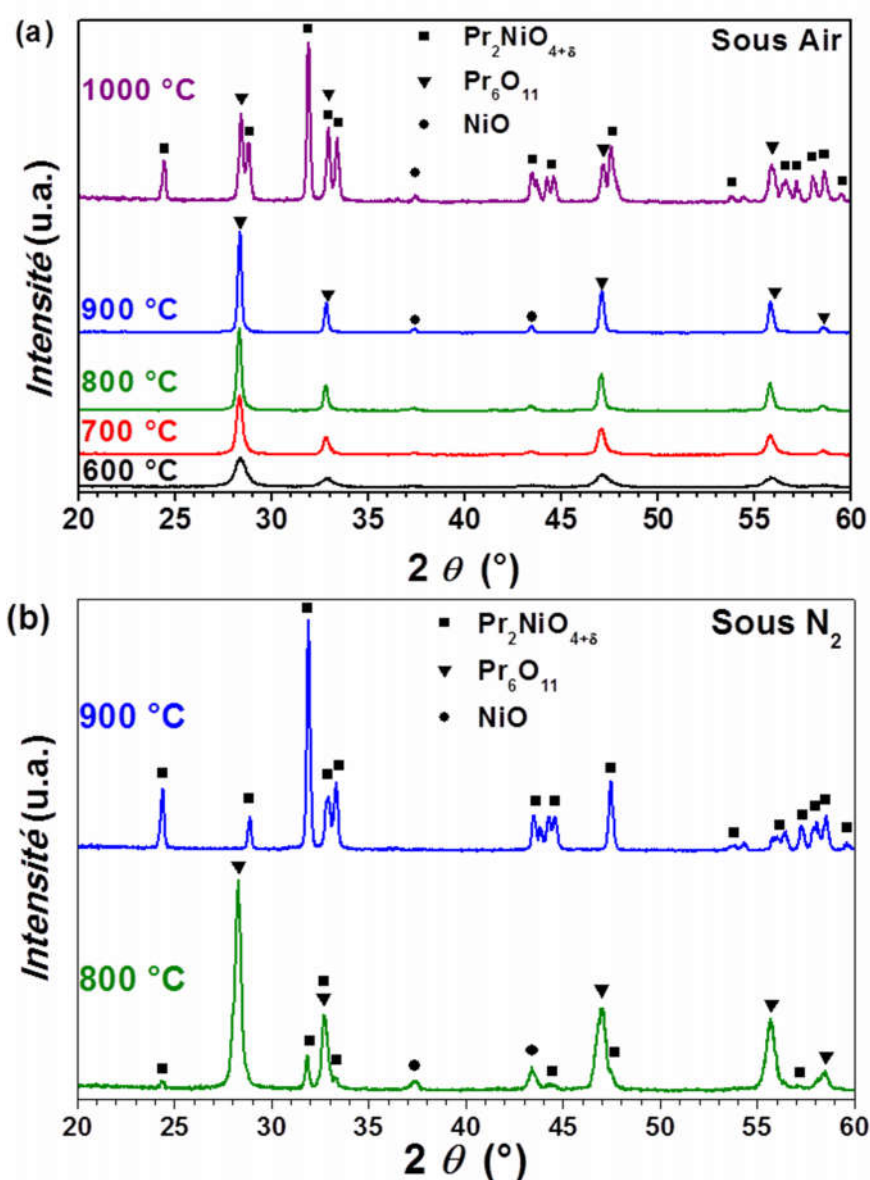
La solution d'infiltration a été préparée en dissolvant  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (Aldrich 99,9 %) dans un minimum d'acide nitrique, puis en y ajoutant le nitrate de nickel, préalablement titré par complexométrie, pour obtenir une solution avec une stœchiométrie cationique  $\text{Pr} / \text{Ni} = 2$  (nommée solution  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  dans la suite de ce chapitre). La solution a ensuite été neutralisée par ajout d'ammoniaque (en prenant soin de ne pas dépasser  $\text{pH} = 7$  pour éviter la précipitation d'hydroxyde de praséodyme).

Pour étudier la formation de la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , une partie de la solution d'infiltration a été simplement calcinée à  $450\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes, la poudre ainsi obtenue a ensuite été recuite à différentes températures pendant 2 h et sous différentes atmosphères. La Figure 1 présente les résultats de l'étude par diffraction des rayons X correspondante. Lorsque les traitements thermiques sont effectués sous air (Figure 1a), les recuits entre  $600\text{ }^\circ\text{C}$  et  $900\text{ }^\circ\text{C}$  conduisent aux mêmes résultats :  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ne se forme pas et la poudre obtenue est uniquement un mélange des deux oxydes simples :  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{NiO}$ . L'augmentation de la température de recuit résulte seulement en l'affinement des pics de diffraction, indiquant une augmentation de la taille des cristallites de la phase infiltrée. Il est nécessaire d'augmenter la température de recuit jusqu'à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pour former majoritairement  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , cependant une proportion non négligeable de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  est toujours présente. Ces résultats sont en accord avec ceux précédemment publiés par Railsback *et al.* [1].

Le recuit des poudres sous une pression partielle d'oxygène plus faible facilite la formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . La Figure 1b présente les diffractogrammes de poudres obtenues après des recuits de 2 h à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  et  $900\text{ }^\circ\text{C}$  sous azote. Dans ce cas, la température de formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est nettement abaissée puisque l'oxyde apparaît partiellement dès  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . À  $900\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est obtenu pur, température à laquelle seuls les oxydes simples étaient présents après un recuit sous air. Ainsi, le changement d'atmosphère de recuit permet de diminuer la température de formation de la phase de plus de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Ce gain est très intéressant pour la préparation d'électrodes infiltrées puisqu'il permettra de conserver une surface spécifique élevée.

Les différents résultats obtenus avec des traitements sous air et azote peuvent s'expliquer en raisonnant sur la particularité de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , oxyde précurseur de la formation de

$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , à présenter une valence mixte du praséodyme ( $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ ). *A contrario*, dans  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  seule la forme réduite  $\text{Pr}^{3+}$  est présente, comme démontré par spectroscopie d'absorption X dans la thèse de Tiphaine Ogier [2]. Egalement, d'après Hyde *et al.* [3], la phase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $1/3 \text{ Pr}^{3+}$  et  $2/3 \text{ Pr}^{4+}$ ) n'existe qu'à basse température, elle perd de l'oxygène lorsque la température augmente en passant par plusieurs transitions de phase, ce qui signifie que l'augmentation de la température a pour effet de réduire partiellement l'ion  $\text{Pr}^{4+}$  en  $\text{Pr}^{3+}$ .



**Figure 1 : Diffractogrammes RX (radiation  $K\alpha$  – Cu) de la poudre issue de la calcination de la solution d’infiltration  $\text{Pr}_2\text{Ni}$ , recuite à différentes températures sous air (a) et sous azote (b) pendant 2 h.**

La Figure 2 présente les analyses thermogravimétriques réalisées sur  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  sous azote (ce travail) et sous air par Hyde *et al.* [3]. Dans ce dernier cas, les mesures sont corrélées avec

une analyse de diffraction des rayons X en température, montrant que la phase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{PrO}_{1,833}$ ) est une fluorine lacunaire dont les lacunes sont ordonnées à basse température. Au-delà de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , l'ordre anionique est perdu et la phase se réduit progressivement jusqu'à  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , puis subit une première transition de phase vers  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  ( $\text{PrO}_{1,714}$ , 57 %  $\text{Pr}^{3+}$ , 43 %  $\text{Pr}^{4+}$ ). Cette phase est une fluorine rhomboédrique dans laquelle les lacunes d'oxygènes sont ordonnées, ce qui explique que le matériau ne perde plus d'oxygène quand la température augmente de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . À partir de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  une deuxième transition de phase a lieu, incomplète lorsque l'expérience est conduite sous air, mais qui tend à la formation du sesquioxyde  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ( $\text{PrO}_{1,5}$ ) dans lequel tout le praséodyme est réduit en  $\text{Pr}^{3+}$ .

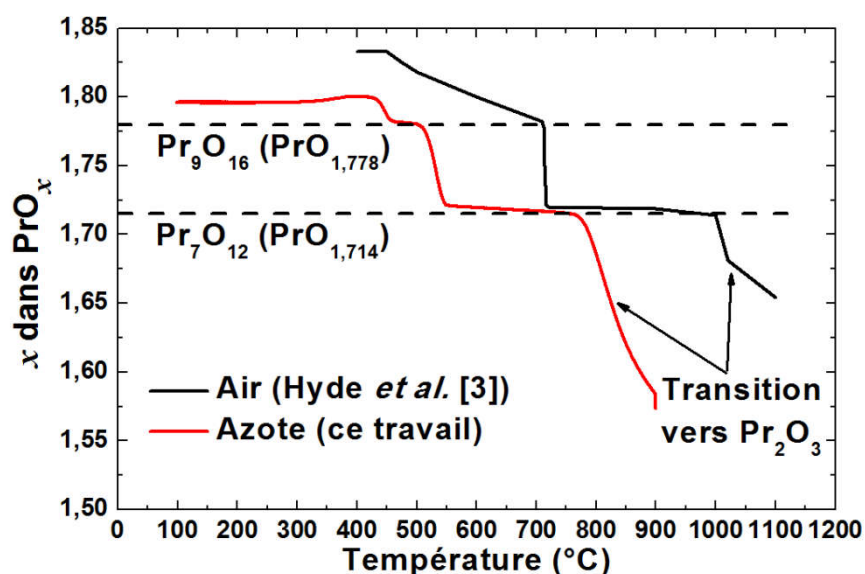


Figure 2: Analyse thermogravimétrique de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  sous  $\text{N}_2$  ( $p\text{O}_2 \approx 5 \times 10^{-4}$  atm, ce travail), et sous air (tracé des données reproduit à partir des mesures de Hyde *et al.* [3]).

Quand l'analyse thermogravimétrique est effectuée sous azote (ce travail, Figure 2), les transitions de phase de l'oxyde de praséodyme sont décalées vers des températures plus faibles. Ainsi la transition tendant à former  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  commence aux alentours de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , contre  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  lorsque l'expérience est conduite sous air. Il est surprenant de constater que la température de transition vers  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  correspond exactement et dans chaque cas (traitement sous air ou azote) à la température à laquelle la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  commence à se former lors des recuits sur les poudres issues de la calcination de la solution d'infiltration. Nous pouvons donc légitimement penser que  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  commence à se former uniquement quand la valence du praséodyme dans le précurseur est strictement  $3+$ . En effet l'ion  $\text{Pr}^{4+}$  est un oxydant puissant, sa présence dans le précurseur pourrait agir comme inhibiteur de la formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , qui en est exempt. De plus, le nickel dans  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est majoritairement au degré

d'oxydation  $2+$  (avec une proportion de  $\text{Ni}^{3+}$  correspondant à la sur-stœchiométrie en oxygène), nous pouvons avancer l'hypothèse que la présence de  $\text{Pr}^{4+}$  dans le précurseur tendrait à oxyder le  $\text{Ni}^{2+}$  du précurseur  $\text{NiO}$  en  $\text{Ni}^{3+}$ , qui contribuerait aussi à inhiber la formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

En poursuivant ce raisonnement il devrait être possible d'abaisser encore plus la température de formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en diminuant la pression partielle d'oxygène lors du traitement thermique. Comme déjà détaillé une telle expérience pourrait être bénéfique dans le cas de la formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  dans une électrode infiltrée puisqu'une température de recuit plus faible limiterait significativement les problèmes d'inter-diffusion entre la phase infiltrée et le squelette ou l'électrolyte.

Cependant, diminuer la pression partielle d'oxygène jusqu'à des valeurs trop faibles, comme celle d'un mélange  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $p\text{O}_2 \approx 10^{-22}$  atm), causerait la réduction du  $\text{NiO}$  en nickel métallique, ce qui inhiberait très certainement la formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . L'idéal serait donc de trouver la limite basse de pression partielle d'oxygène permettant de former à la fois du  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  et de conserver du  $\text{Ni}^{2+}$ , pour atteindre la température minimale de formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Ainsi, dans le cas d'une électrode infiltrée, l'inter-diffusion serait limitée et la surface spécifique de la phase infiltrée maximisée. En purifiant un gaz neutre en le faisant circuler dans un four à limaille de fer il est possible d'abaisser la  $p\text{O}_2$  jusqu'à  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  atm, mais il est ensuite difficile de la stabiliser entre  $10^{-7}$  atm et  $10^{-10}$  atm. Les  $p\text{O}_2$  inférieures à  $10^{-10}$  atm peuvent quant à elles être stabilisées en utilisant des mélanges  $\text{CO}/\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.2 Sous forme d'électrodes infiltrées

Les conditions définies sur poudres ont ensuite été appliquées pour les solutions infiltrées dans des squelettes de GDC. Afin que les pics relatifs à la phase infiltrée soient suffisamment intenses et détectables par rapport à ceux relatifs au squelette de GDC, il est préférable d'introduire une fraction massique de phase infiltrée élevée. Les étapes d'infiltration avec la solution  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  ont donc été répétées pour obtenir une fraction de phase infiltrée plus importante que la valeur de 30 % massiques préconisée au chapitre 2. Dans un premier temps, la couche de collectage de LNF n'a pas été déposée et seul un squelette de GDC a été infiltré, le seul objectif étant de déterminer la cristallisation du nickelate. Bien que la formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  soit plus facile sous azote, les recuits ont été effectués sous les deux atmosphères (air et azote), à 900 °C et 1000 °C, afin de comparer les résultats avec ceux obtenus sur poudre. Les diffractogrammes sont présentés à la Figure 3.

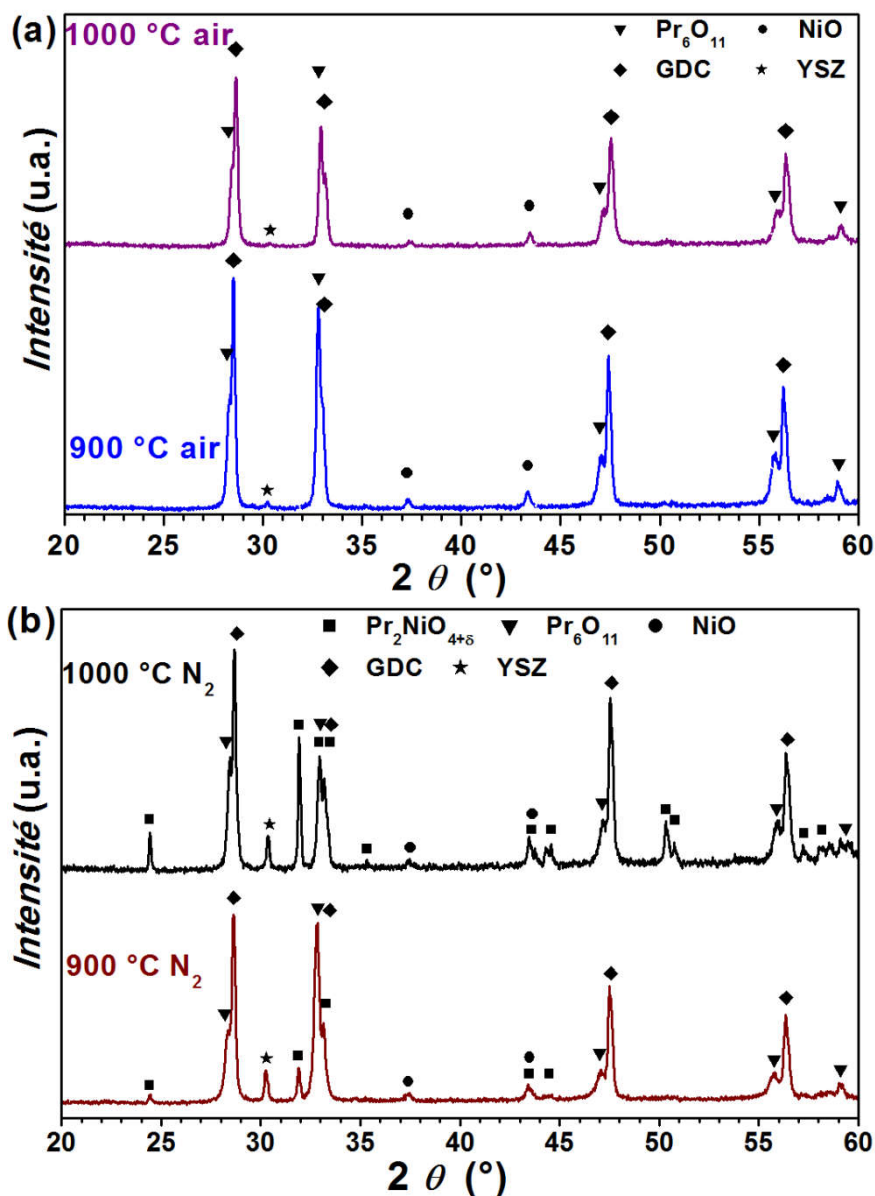


Figure 3: Diffractogrammes RX (radiation  $K\alpha - \text{Cu}$ ) de squelettes GDC infiltrés avec une solution  $\text{Pr}_2\text{Ni}$ , recuits à 900 °C et 1000 °C pendant 2 h sous air (a), et sous  $\text{N}_2$  (b).

La Figure 3a présente les diffractogrammes de rayons X après des recuits sous air, et montre que le comportement de l'infiltrat vis-à-vis de la formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est sensiblement différent de ce qui a pu être observé sur les poudres issues de la simple calcination de la solution. En effet, même un traitement à 1000 °C pendant 2 h ne permet pas d'initier la formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (seuls les pics de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , NiO et du squelette GDC apparaissent sur le diffractogramme) alors que le même traitement sur les poudres permettrait d'obtenir majoritairement  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Il semblerait donc que la présence du squelette inhibe au moins partiellement la formation de la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrée. Il est par ailleurs intéressant de comparer ces résultats avec ceux de Railsback *et al.* [1] : dans leur cas le squelette

conducteur ionique est  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM), et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est obtenu pur dès 1000 °C. Les auteurs suggèrent une diffusion de lanthane issu de LSGM dans l'infiltrat, qui pourrait modifier la température de formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . En effet, l'analyse par diffraction des rayons X au chapitre 2 montre que la formation de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  commence à 800 °C sous air (contre 1000 °C pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ), il est donc possible qu'une composition intermédiaire de la solution solide  $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  se forme à température intermédiaire, expliquant l'obtention de la phase « pure » sur un squelette LSGM et pas sur un squelette GDC. De plus, le squelette GDC est de structure fluorine (comme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), il est possible que le squelette stabilise préférentiellement l'oxyde de praséodyme par un effet « épitaxial », ce qui expliquerait la différence de résultats entre l'étude sur poudres et celle sur électrodes infiltrées.

Les traitements sous azote (Figure 3b) permettent, comme dans le cas des poudres, de former  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à plus basse température. Néanmoins, même si la phase se forme dès 900 °C, la fraction d'oxydes simples restants ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et NiO) est importante. Le traitement à 900 °C conduit à former uniquement une faible quantité de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , alors que le même traitement dans le cas des poudres permettait d'obtenir la phase pure. Un recuit à 1000 °C sous azote permet de former majoritairement  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , mais la fraction d'oxydes simples reste significative. Appliquer aux électrodes infiltrées des traitements au-dessus de 1000 °C permettrait probablement de former complètement  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , sans phases secondaires, mais ce traitement thermique entraînerait également un frittage de la phase infiltrée, et surtout favoriserait les phénomènes d'inter-diffusion entre la phase infiltrée, le squelette et l'électrolyte. Les bénéfices de la technique d'infiltration seraient donc perdus. Les mesures électrochimiques présentées ci-après ont donc été effectuées sur des cellules recuites à 900 °C et 1000 °C sous azote, en gardant à l'esprit que la présence de phases secondaires peut avoir une influence sur la réponse électrochimique.

### 3 Caractérisation électrochimique d'électrodes $\text{Pr}_2\text{Ni}$ infiltrées

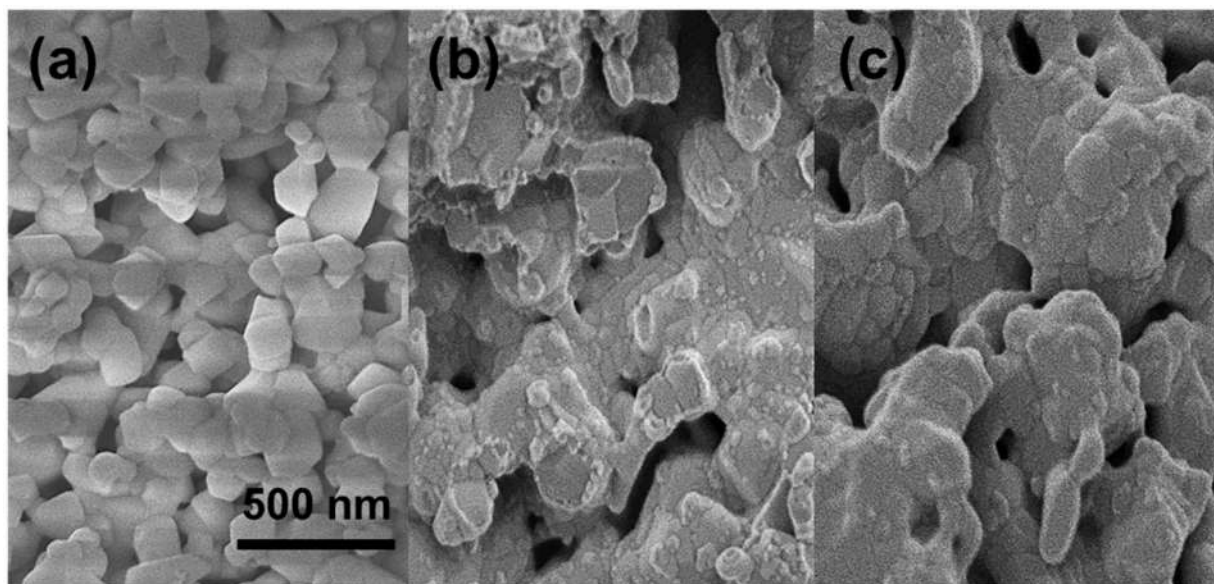
Dans un premier temps, seules les performances électrochimiques des électrodes, traduites par l'évolution de leur résistance de polarisation, sont présentées et commentées, puis une analyse plus approfondie des diagrammes d'impédance eux-mêmes est proposée.

#### 3.1 Préparation des cellules symétriques

Les performances électrochimiques des électrodes  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrées ont été mesurées sur des cellules symétriques. Les électrolytes sont des membranes de zircone yttrée 3 % (TZ3Y)

commerciales (ECN) d'épaisseur  $90\ \mu\text{m}$ , sur lesquelles le squelette GDC ainsi que la couche de collectage LNF ont été déposés par sérigraphie puis frittés ensemble à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 1 h. Le squelette a ensuite été infiltré avec une solution  $\text{Pr}_2\text{Ni}$ . Comme dans le cas de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  présenté au chapitre 2, la solution d'infiltration est concentrée à 1 M de  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  (donc 3 M en cations), et neutralisée par ajout d'ammoniaque. Chaque infiltrat est calciné à  $450^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes et les étapes d'infiltration ont été répétées jusqu'à atteindre 30 % massiques d'infiltrat par rapport au squelette GDC. Les cellules symétriques ont ensuite été placées dans le montage de mesures d'impédance, recuites à  $900^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  sous azote, et les mesures ont été conduites entre  $600^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  sous air.

La Figure 4 compare les images de microscopie électronique à balayage prises sur une fracture des deux électrodes ainsi préparées et sur le squelette seul.



**Figure 4 : Images de microscopie électronique à balayage prises sur des coupes transversales du squelette GDC seul (a), et des électrodes  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrées et recuites à  $900^\circ\text{C}$  (b), et  $1000^\circ\text{C}$  (c) pendant 2 h sous  $\text{N}_2$ .**

Les grains du squelette (Figure 4a) ont une taille moyenne d'environ 200 nm. Après infiltration de  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  et recuit à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous azote (Figure 4b), les grains semblent plus grossiers, suggérant qu'ils sont recouverts de la phase infiltrée. En effet la surface des grains présente des boursouffures et des joints de grains non présents sur l'image du squelette seul. Ces morphologies correspondent certainement à la phase infiltrée  $\text{Pr}_2\text{Ni}$ , et les joints de grains témoignent du frittage de cette dernière, résultant en un film dense couvrant les grains de squelette. Des nanoparticules de 40 - 80 nm sont également visibles, suggérant que le recuit à  $900^\circ\text{C}$  n'entraîne pas un frittage complet de la phase infiltrée. Après un recuit à

1000 °C (Figure 4c), en revanche, les nanoparticules ne sont plus présentes et les joints de grains correspondant au film de phase infiltrée sont plus nombreux, suggérant un frittage plus avancé de la phase infiltrée. Les grains sont plus gros qu'après un traitement à 900 °C, ce qui pourrait correspondre à une augmentation de l'épaisseur du film de phase infiltrée quand la température de recuit augmente.

### 3.2 Performances des cellules recuites à 900 °C et 1000 °C sous azote

La Figure 5 présente l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la température de mesure pour les cellules recuites à 900 °C et 1000 °C pendant 2 heures sous azote. Ces deux résultats sont comparés avec ceux obtenus au chapitre 3 sur les électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées, ainsi qu'aux résultats obtenus par Railsback *et al.* [1] sur des électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrées dans LSGM.

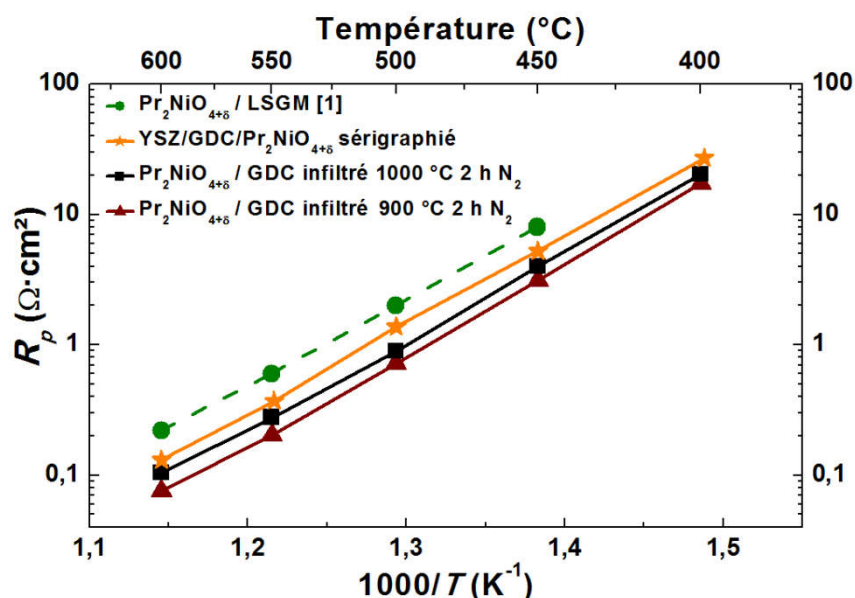


Figure 5: Evolution de la résistance de polarisation en fonction de la température pour les électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrées, recuites à 900 °C et 1000 °C pendant 2 h sous azote. Les résultats de Railsback *et al.* sur  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré dans LSGM [1], ainsi que ceux obtenus sur une cellule YSZ/GDC/ $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée (chapitre 3) sont donnés à titre comparatif.

La première remarque est que la résistance de polarisation des électrodes infiltrées est, comme dans le cas de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , diminuée par rapport à celle des électrodes sérigraphiées : pour l'électrode recuite à 1000 °C la résistance de polarisation est de  $0,10 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C contre  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour l'électrode sérigraphiée. Toutefois, ce gain est bien plus faible que dans le cas de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  où la résistance de polarisation est divisée par 6. Comme suggéré au chapitre 2, les avantages majeurs de la préparation d'électrodes par infiltration résident dans l'obtention de grandes surfaces spécifiques ainsi que dans un meilleur contrôle des interfaces.



L'électrode infiltrée  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  ayant été recuite à 1000 °C, il est possible que le gain en termes de surface spécifique ne soit pas significatif par rapport à une électrode sérigraphiée frittée à plus haute température (1150 °C), comme le suggère l'image de microscopie électronique présentée à la Figure 4c. De plus, les performances des électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées sont déjà très bonnes, signifiant que la réactivité à l'interface dans le cas de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est probablement moins dommageable que dans le cas de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Une deuxième remarque porte sur la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré dans un squelette LSGM, pour lequel les auteurs ont mesuré une résistance de polarisation de  $0,22 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C, soit plus du double de la valeur mesurée dans notre étude. La conduction ionique de GDC n'est que légèrement supérieure à celle de LSGM, ce n'est donc *a priori* pas ce paramètre qui pourrait expliquer une telle différence entre les deux études. De plus, les électrodes ont été recuites à 1000 °C dans les deux cas, laissant penser que la microstructure de la phase infiltrée est sensiblement la même ; l'écart de performances important ne peut donc pas être expliqué par une différence de surface spécifique. En revanche, comme mentionné dans l'étude par diffraction des rayons X (*cf.* 2.2), dans le cas de l'infiltration dans LSGM, le lanthane du squelette pourrait partiellement diffuser dans la phase infiltrée, formant ainsi une phase de composition  $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ . Or, Vibhu *et al.* [4] ont pu observer que la substitution du praséodyme par le lanthane conduit à une augmentation de la résistance de polarisation, ce qui pourrait expliquer les valeurs plus élevées obtenues avec un squelette LSGM plutôt qu'un squelette GDC.

Enfin, l'observation la plus étonnante vient de la comparaison entre les résultats relatifs aux électrodes recuites à 900 °C ou 1000 °C. En effet, malgré la faible proportion de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  dans l'électrode recuite à 900 °C, les résistances de polarisation mesurées sont plus faibles qu'après un recuit à 1000 °C, soit  $R_p = 0,075 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C. Comme le montrent les images de microscopie électronique (Figure 4), un recuit à 900 °C permet de limiter le frittage des nanoparticules de la phase infiltrée et conduit à une surface spécifique plus élevée, améliorant ainsi les performances de l'électrode. Cependant, il faudrait que cet effet soit suffisamment important pour contrebalancer la diminution de la proportion de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Une autre hypothèse est que la présence des oxydes simples ne soit pas dommageable, voire bénéfique vis-à-vis des propriétés électrochimiques de l'électrode. L'oxyde de nickel n'est *a priori* pas à considérer en ce sens, en effet nous avons déjà vu au chapitre 2 qu'une électrode de NiO infiltré seul dans un squelette GDC présente des résistances de polarisation bien plus élevées. En revanche certains auteurs ont déjà constaté une amélioration des performances

d'électrodes comme  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  [5, 6] ou LSM-GDC [7] lorsqu'elles sont infiltrées avec de l'oxyde de praséodyme. La combinaison de cet oxyde simple avec  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  pourrait peut-être produire un effet collaboratif améliorant les performances de l'électrode.

La température de recuit agit sur deux paramètres : la surface spécifique et la pureté de la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ; il est donc difficile de connaître quelle est l'influence de chaque paramètre sur les performances électrochimiques. Pour comprendre l'effet de ces paramètres, il est nécessaire de continuer à diminuer la température de recuit des électrodes pour étudier l'effet produit.

### 3.3 Performances des cellules recuites entre 600 °C et 800 °C

De nouvelles cellules symétriques ont été préparées selon le protocole précédemment décrit, et recuites entre 600 °C et 800 °C. Tout d'abord, comme le montrent les diffractogrammes présentés à la Figure 6, le même résultat est obtenu après un recuit à 800 °C sous azote qu'après des recuits à  $T \leq 900$  °C sous air : seuls  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et NiO sont présents dans la phase infiltrée. Il n'est donc pas nécessaire de recuire la cellule sous azote à  $T \leq 900$  °C. Les recuits ont donc été effectués directement dans la cellule de mesure selon le cycle déjà utilisé pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , et rappelé à la Figure 7 : après chaque recuit (d'une durée de deux heures), les diagrammes d'impédance ont été enregistrés entre 600 °C et 400 °C tous les 50 °C.

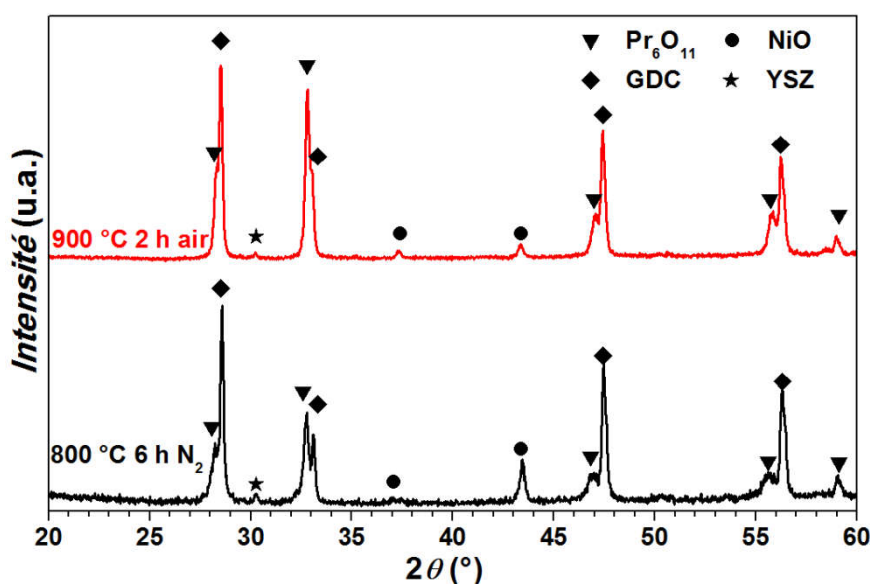


Figure 6 : Diffractogrammes RX (radiation  $K\alpha$  - Cu) d'électrodes infiltrées avec une solution  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  et recuites à 800 °C 2 h sous azote et à 900 °C 2 h sous air.

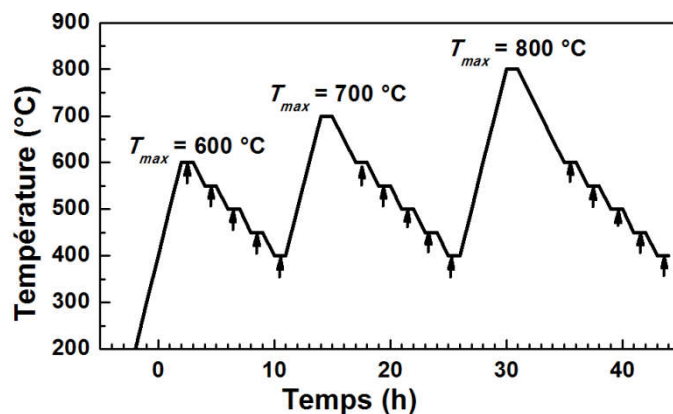


Figure 7: Cycle de recuits et de mesures appliqué à la cellule symétrique dans le montage de mesure d'impédance. Les flèches correspondent aux mesures d'impédance.

La Figure 8 présente l'évolution des résistances de polarisation ainsi mesurées en fonction de la température.

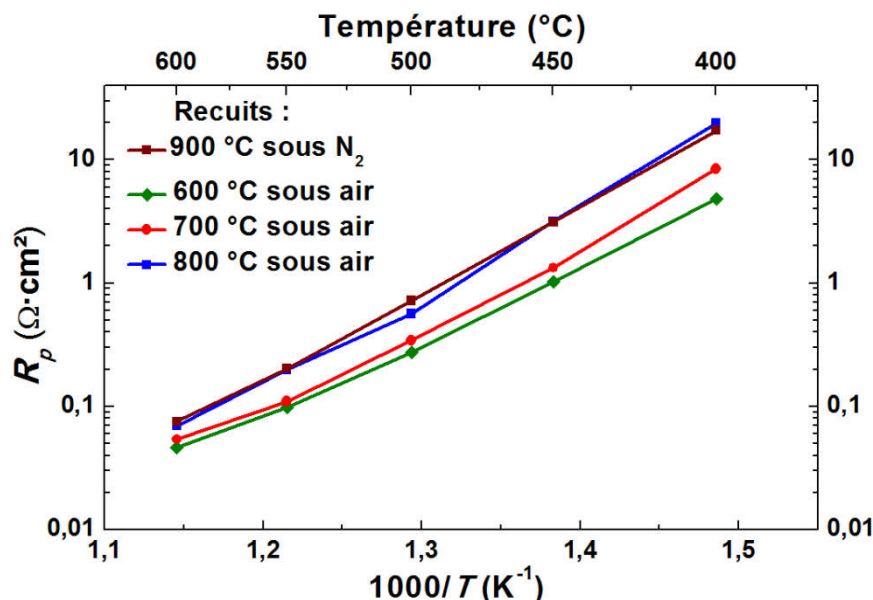


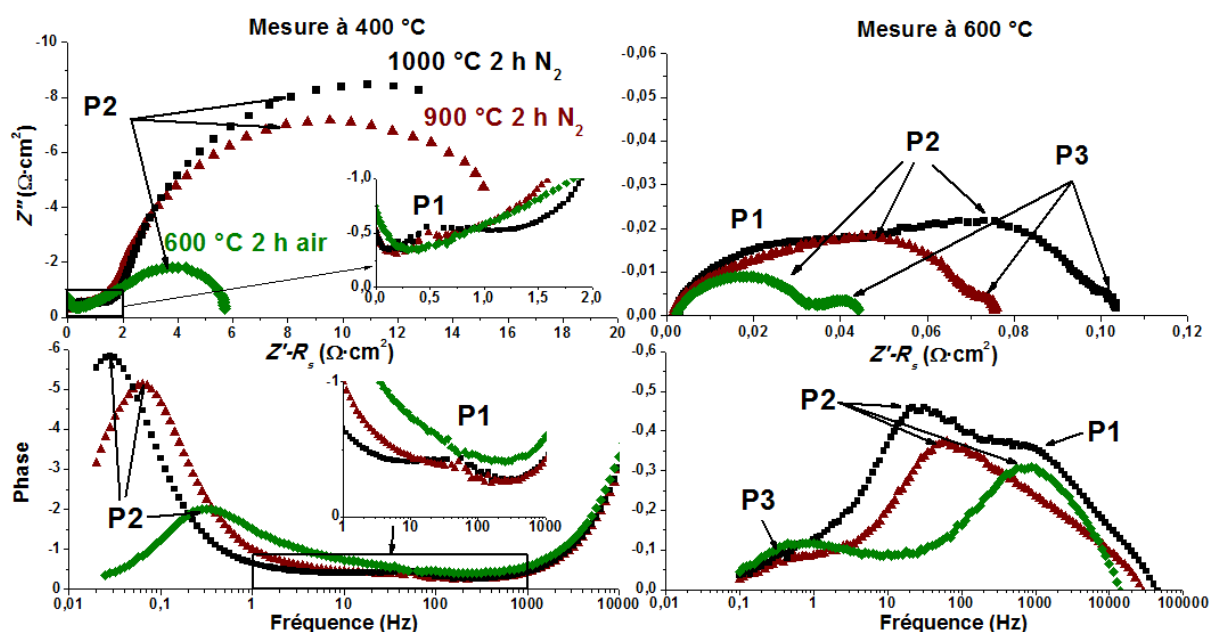
Figure 8: Résistances de polarisation en fonction de la température mesurées sur une électrode  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrée, recuite consécutivement à 600 °C, 700 °C, et 800 °C pendant 2h sous air. La mesure de l'électrode recuite à 900 °C sous azote est aussi présentée pour comparaison.

À température de mesure fixe,  $R_p$  diminue lorsque la température de recuit diminue, et ce y compris en l'absence de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Ainsi, après un recuit à 600 °C seulement, la résistance de polarisation est de  $R_p = 0,046 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , valeur similaire par exemple à ce que Samson *et al.* [8] ont mesuré sur  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  infiltré dans GDC ( $R_p = 0,044 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Cette valeur figure parmi les plus faibles publiées dans la littérature, quand bien même seuls les deux oxydes simples  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{NiO}$  sont présents dans l'infiltrat ! L'analyse et la comparaison des diagrammes d'impédance enregistrés sur cette cellule et sur celles recuites à 900 °C et

1000 °C sous azote peuvent permettre de mieux comprendre l'origine de ces bonnes performances. Ce travail est présenté dans le paragraphe suivant.

### 3.4 Analyse des diagrammes d'impédance

La Figure 9 présente les diagrammes d'impédance mesurés à 400 °C et 600 °C sur les électrodes recuites à 900 °C et 1000 °C sous azote et à 600 °C sous air. Ceux-ci ont une forme similaire : à 400 °C deux contributions P1 et P2 sont clairement distinguées, alors qu'à 600 °C une troisième contribution P3 apparaît.



**Figure 9: Diagrammes d'impédance représentés dans les plans de Nyquist et de Bode, mesurés à 400 °C et 600 °C sur des électrodes  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrées, recuites à 600 °C sous air, et 900 °C et 1000 °C sous azote.**

Cette dernière correspond à la diffusion moléculaire de l'oxygène dans la phase gazeuse [9]. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 3, cette contribution est très peu activée thermiquement, et la résistance qui lui est associée est très faible ( $\approx 10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), expliquant pourquoi elle n'est visible qu'à haute température, c'est-à-dire lorsque la résistance associée à la réaction d'électrode est suffisamment faible pour ne pas la masquer. La contribution P3 a été modélisée par une impédance de Warburg (typique des phénomènes de diffusion), sa résistance associée fait partie de la résistance de polarisation totale de l'électrode, mais elle ne sera pas commentée plus en détails puisqu'elle ne correspond pas directement à la réponse de l'électrode infiltrée.

Les contributions P1 et P2 ont été modélisées, comme dans le cas des électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées, par deux circuits R-CPE pour pouvoir comparer leurs résistances et fréquences de relaxation associées. Au circuit équivalent sont également ajoutées une résistance série (soustraite à  $Z'$  sur les diagrammes d'impédance de la Figure 9) permettant de tenir compte de la résistance de l'électrolyte, ainsi qu'une induction qui rend compte de l'impédance des fils de mesure. À 550 °C et 600 °C, cette induction peut déformer la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance. À plus basse température, les contributions d'électrodes sont décalées vers les basses fréquences et l'induction des fils de mesure influe sur les contributions de l'électrolyte (grains et joints de grains) mais celles-ci n'ont pas été étudiées ici.

La fréquence de relaxation de la contribution P2 diminue quand la température de recuit augmente. À 400 °C, les fréquences de relaxation de P2 sont :  $f_{P2} = 0,3$  Hz ;  $f_{P2} = 0,06$  Hz ; et  $f_{P2} = 0,02$  Hz après des recuits à 600 °C (air), 900 °C (azote), ou 1000 °C (azote), respectivement. Sur les mesures effectuées à 600 °C, les fréquences de relaxation de P2 sont :  $f_{P2} = 460$  Hz ;  $f_{P2} = 42$  Hz ; et  $f_{P2} = 20$  Hz après des recuits à 600 °C (air), 900 °C (azote), ou 1000 °C (azote), respectivement. Sur les électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées (cf. chapitre 3) la contribution P2 présente une fréquence de relaxation du même ordre :  $f = 16$  Hz à 600 °C, et a été attribuée à la réaction d'échange gaz / solide parce qu'elle dépend de la microstructure de l'électrode et de la pression partielle d'oxygène. Par analogie, il est probable que la contribution P2 corresponde également à la réaction d'échange solide / gaz pour les électrodes  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrées. Cependant, pour ces dernières l'élévation de la température de recuit agit sur deux paramètres influençant la fréquence de relaxation de la réaction d'électrode : la surface spécifique et la composition de la phase infiltrée, il est donc difficile d'associer l'évolution des fréquences de relaxation à l'un ou l'autre de ces deux phénomènes. La résistance de polarisation associée à P2 augmente avec la température de recuit, mais il est également difficile d'associer cette évolution à l'un des deux phénomènes mentionnés.

La contribution P1 est mal résolue à 600 °C à cause de l'impédance des fils, il est donc préférable de ne la comparer que sur les diagrammes mesurés à 400 °C. À cette température sa fréquence de relaxation est de  $f_{P1} = 11$  Hz ;  $f_{P1} = 10$  Hz ; et  $f_{P1} = 15$  Hz après des recuits à 600 °C (air), 900 °C (azote), ou 1000 °C (azote), respectivement. Sur les électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées (cf. chapitre 3) la contribution P1 présente une fréquence de relaxation du même ordre :  $f = 13$  Hz à 400 °C, elle pourrait donc être associée à la présence d'une interphase

entre GDC et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , comme suggéré pour les électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées. La fréquence de relaxation de la contribution P1 semble peu dépendante de la température de recuit de l'électrode, cependant sa résistance associée augmente avec la température de recuit : à 400 °C  $R_{P1} = 1,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ;  $R_{P1} = 1,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ; et  $R_{P1} = 2,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  après un recuit à 600 °C (air), 900 °C (azote), et 1000 °C (azote), respectivement. Cette évolution serait cohérente avec la présence d'une interphase entre GDC et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , favorisée par des températures de recuit élevées.

L'analyse des diagrammes ne permet pas de conclure sur le rôle joué par l'oxyde  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  sur les propriétés électrochimiques des électrodes infiltrées, mais permet de montrer que quelle que soit la température de recuit (et donc la fraction de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  formé dans la phase infiltrée), les diagrammes sont analogues à ceux mesurés sur les électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiées. À ce stade, il paraît indispensable de comparer les performances d'une électrode de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  préparée par sérigraphie, avant et après l'avoir infiltrée avec une solution de nitrate de praséodyme. L'objectif est de contrôler la teneur en  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  dans une électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et d'en analyser la réponse électrochimique.

### 3.5 Infiltration de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ dans une électrode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Une cellule symétrique constituée d'un électrolyte GDC et d'une électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée a été recuite à 1150 °C pendant 1 h, puis infiltrée une fois avec une solution de nitrate de praséodyme à 2 M et calcinée à 450 °C pendant 20 min. Cette unique étape d'infiltration conduit à déposer 8 % massiques de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  sur les grains de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . La Figure 10 compare les diagrammes d'impédance mesurés à 600 °C pour cette cellule avant (résultats déjà présentés au chapitre 3) et après l'infiltration par  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . La présence de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltré conduit à diminuer nettement la résistance de polarisation de l'électrode, de  $R_p = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $R_p = 0,055 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C, soit une diminution d'un facteur trois.

Sur le diagramme correspondant à la réponse de l'électrode infiltrée, une contribution supplémentaire apparaît, elle correspond à la diffusion d'oxygène en phase gazeuse qui, pour rappel, est invisible sur le diagramme enregistré avant l'infiltration car la résistance principale associée à la réaction d'électrode est plus élevée et masque la diffusion du gaz. La contribution relative à la réaction d'électrode apparaît dans les deux cas à des fréquences du même ordre de grandeur, soit 15 Hz et 49 Hz. La légère augmentation de la fréquence peut s'expliquer par une augmentation de la surface spécifique apportée par l'infiltration, , mais

puisqu'elle reste du même ordre de grandeur nous suggérons que l'infiltration de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ne change pas le mécanisme réactionnel. Cette faible modification de la fréquence de relaxation pourrait également signifier, comme suggéré au chapitre 3, que dans les deux cas la phase régissant la réaction de surface est la même, et que même dans le cas d'une électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  supposée pure,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  est déjà partiellement ségrégé en surface.

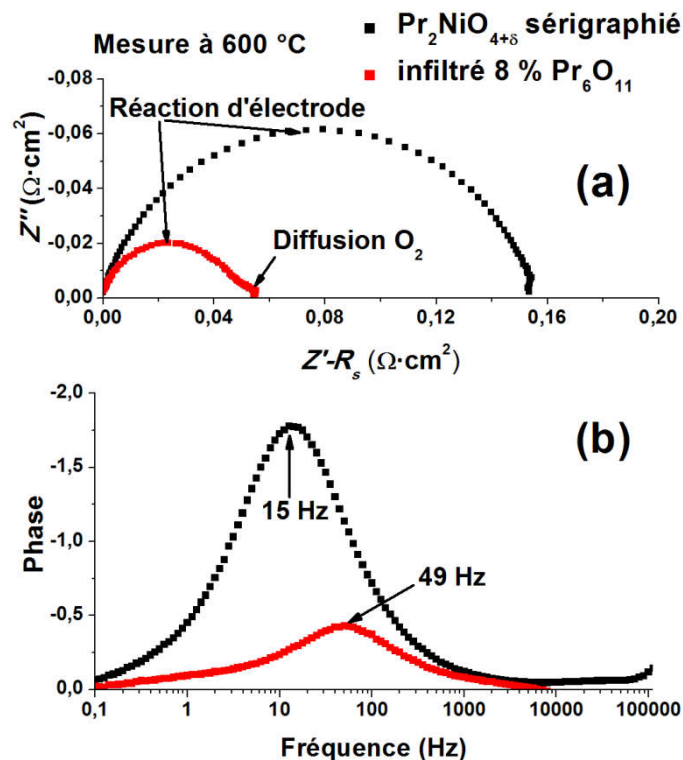


Figure 10 : Diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist (a) et de Bode (b), mesurés à 600 °C pour une cellule  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{GDC}/\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avant et après infiltration de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  à hauteur de 8 % massiques.

Puisque  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  améliore fortement les performances de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  il paraît intéressant de l'étudier seul.

#### 4 Etude des propriétés electrocatalytiques de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

Dans un premier temps des électrodes de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltré dans un squelette de GDC ont été préparées et caractérisées par spectroscopie d'impédance. Une attention particulière a ensuite été accordée à l'influence de la nature du squelette sur la réponse électrochimique des électrodes, en remplaçant GDC soit par un autre conducteur ionique (YSZ), soit par des conducteurs électroniques (LNF et platine). Une étude des propriétés de transport du matériau est également présentée pour mieux comprendre les résultats électrochimiques obtenus. Enfin,

la dernière partie de l'étude détaille la modélisation des diagrammes d'impédance enregistrés sur les électrodes de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltré dans GDC.

#### 4.1 Caractérisations électrochimiques d'électrodes $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ infiltrées

Pour étudier les performances d'une électrode  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , un nouveau type de cellule a été préparé, soit un squelette de GDC (épaisseur 14  $\mu\text{m}$ ) uniquement infiltré par une solution de nitrate de praséodyme, à hauteur de 30 % massiques comme précédemment. En effet, préparer une électrode de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par sérigraphie pourrait s'avérer fastidieux car, comme le montrent les analyses thermogravimétriques de Hyde *et al.* [3],  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  doit accommoder plusieurs transitions de phase au chauffage, qui pourraient s'accompagner de changements de volume entraînant la délamination de l'électrode, également suggérée par Thangadurai *et al.* [10]. La technique d'infiltration permet de fortement limiter les problèmes liés aux changements de volume [11], elle sera donc plus adaptée à l'étude électrochimique de ce matériau. La cristallisation de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ne nécessite pas de recuit à haute température, la phase étant formée dès la décomposition des nitrates ( $\approx 400$  °C). La cellule a donc été simplement recuite à 600 °C (température maximale de mesure) pendant deux heures pour que la microstructure de la phase infiltrée n'évolue pas pendant les mesures. La cellule a ensuite été mesurée par spectroscopie d'impédance. Dans un premier temps, seules les résistances de polarisation seront commentées, une étude détaillée de l'affinement des digrammes d'impédance étant proposée au le paragraphe 5. La Figure 11 présente l'évolution de la résistance de polarisation de la cellule  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée en fonction de la température, en comparaison avec celles correspondant à *i*) l'électrode infiltrée par la solution  $\text{Pr}_2\text{Ni}$ , ainsi que *ii*) l'électrode infiltrée par la solution de nickel (*cf.* chapitre 2). Dans les trois cas les cellules ont été recuites à 600 °C. Les résultats du chapitre 2 obtenus sur  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré dans GDC, ainsi que deux résultats de la littérature [8, 12] relatifs à des squelettes de cérine infiltrés par  $\text{Sm}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  sont également représentés pour comparaison. Les résistances de polarisation mesurées sur l'électrode infiltrée avec NiO sont élevées par rapport à celles correspondant aux autres électrodes. Les résistances de polarisation de la cellule infiltrée par  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  seul sont très faibles, soit  $R_p = 0,028 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C contre  $R_p = 0,045 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  recuit à 600 °C. Ces excellents résultats peuvent être comparés avec quelques-unes des meilleures valeurs obtenues dans la littérature *via* la méthode d'infiltration, soit  $R_p = 0,044 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C pour  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  infiltré dans GDC, ou  $R_p = 0,11 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C pour  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  infiltré dans une cérine substituée au



samarium, ou encore  $R_p = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré dans GDC (cf. chapitre 2).

Ces trois matériaux, par ailleurs largement étudiés dans le domaine des électrodes à oxygène pour SOFC, ont été préparés avec un protocole très similaire au nôtre. En raison des valeurs de résistances de polarisation plus faibles, il est bien évident que  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  se pose comme un nouveau matériau de référence.

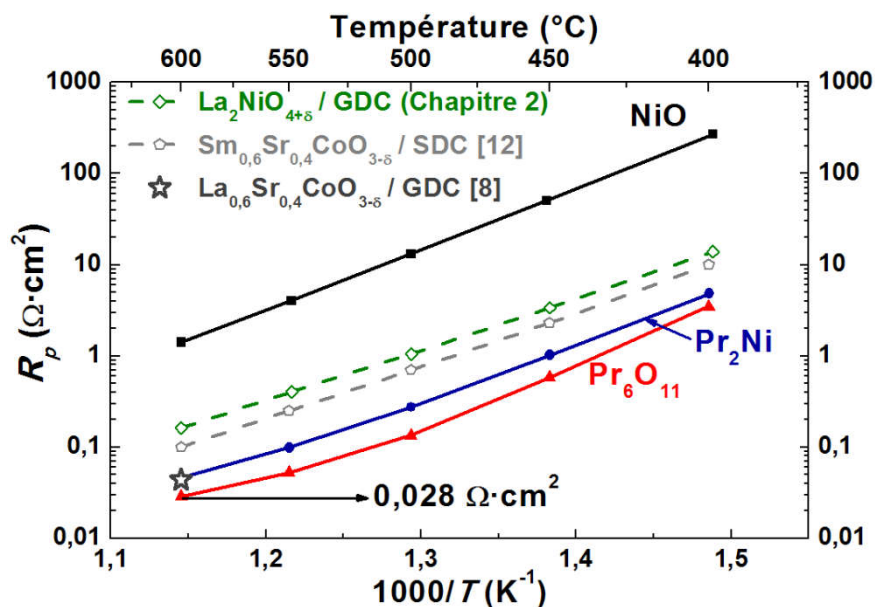


Figure 11: Évolution des résistances de polarisation en fonction de la température pour les cellules infiltrées avec  $\text{Pr}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{NiO}$ , recuites à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , comparées à deux résultats de la littérature [8, 12] et à ceux du chapitre 2.

A notre connaissance, les seules électrodes présentant des résistances de polarisation aussi faibles sont les électrodes nano-structurées préparées par voie sol-gel *via* des précurseurs organométalliques : par exemple, Hayd *et al.* [13] ont pu mesurer une résistance de polarisation de  $0,023 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  sur une nano-électrode de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ . Cependant la taille des grains de telles électrodes augmente rapidement même à température modérée, entraînant une augmentation de la résistance de polarisation. Les études correspondantes n'ont pas été conduites dans le cas de nos électrodes, néanmoins une étude de vieillissement sous courant a été menée sur des piles complètes (Chapitre 5, paragraphe 5).

Jusqu'ici  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  avait uniquement été utilisé comme additif à des électrodes comme LNF [5, 6] ou le composite LSM/GDC [7] afin d'améliorer leur vitesse d'échange de surface. Dans ce travail, pour la première fois, il n'est associé qu'à un conducteur ionique, donc envisagé comme potentiel matériau d'électrode à oxygène. Cependant, dans cette étude

l'infiltration du nitrate de praséodyme se fait simultanément dans deux couches, à savoir le squelette de GDC et la couche de collectage LNF, puisque ces dernières sont préparées et frittées en même temps. Il est donc légitime de s'interroger sur l'influence de la couche de LNF infiltrée par  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  sur les propriétés électrochimiques de l'ensemble, ce qui a conduit à l'étude présentée ci-dessous.

#### 4.2 Influence de la nature du squelette

Tout en vérifiant l'influence de la couche de LNF sur la réponse de l'électrode  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  / GDC infiltrée, l'influence de la nature du squelette sur la réponse électrochimique de l'électrode peut être étudiée. 4 cellules symétriques ont été préparées, dans lesquelles seul le squelette est différent :

- Une cellule comportant uniquement une couche de LNF, identique à la couche de collectage utilisée dans ce travail. Elle a été déposée par sérigraphie sur une membrane de GDC (et non sur YSZ pour éviter la formation de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) et frittée à 1150 °C pendant 1 h.
- Une cellule comportant uniquement un squelette de platine, qui constitue une référence de squelette conducteur électronique pur. Le platine a également été déposé par sérigraphie et recuit à 900 °C pendant 1 h sous air.
- Une cellule comportant un squelette de GDC d'une épaisseur de 7  $\mu\text{m}$  au lieu de 14  $\mu\text{m}$  (Figure 11) pour étudier l'influence de l'épaisseur de GDC sur la réponse électrochimique.
- Une cellule comportant un squelette de zircone (8YSZ) pour étudier l'influence de la conductivité ionique du squelette. Le squelette a été déposé par sérigraphie et fritté à 1150 °C pendant 1 h sous air.

Toutes les cellules ont été infiltrées par la même solution de nitrate de praséodyme et recuites à 600 °C pendant 2 h au sein du montage de mesures d'impédance.

La Figure 12 rassemble les évolutions des résistances de polarisation en fonction de la température, mesurées sur ces 4 cellules, en comparaison avec le résultat précédent de la cellule comportant un squelette GDC de 14  $\mu\text{m}$ . Il apparaît clairement que les squelettes conducteurs électroniques (LNF et Pt) infiltrés par  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  présentent des résistances de polarisation plus élevées (environ le double à 600 °C) que les squelettes GDC. Ce résultat est une preuve forte que les propriétés électrochimiques précédentes correspondent bien à la réponse de la couche de GDC infiltrée par  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , et que la couche de LNF déposée dessus joue uniquement le rôle de collecteur de courant. De plus, les squelettes de GDC d'épaisseurs

différentes conduisent sensiblement aux mêmes résistances de polarisation, suggérant que la longueur de diffusion, c'est-à-dire l'épaisseur d'électrode dans laquelle la réaction a lieu, est inférieure ou égale à  $7\ \mu\text{m}$ .

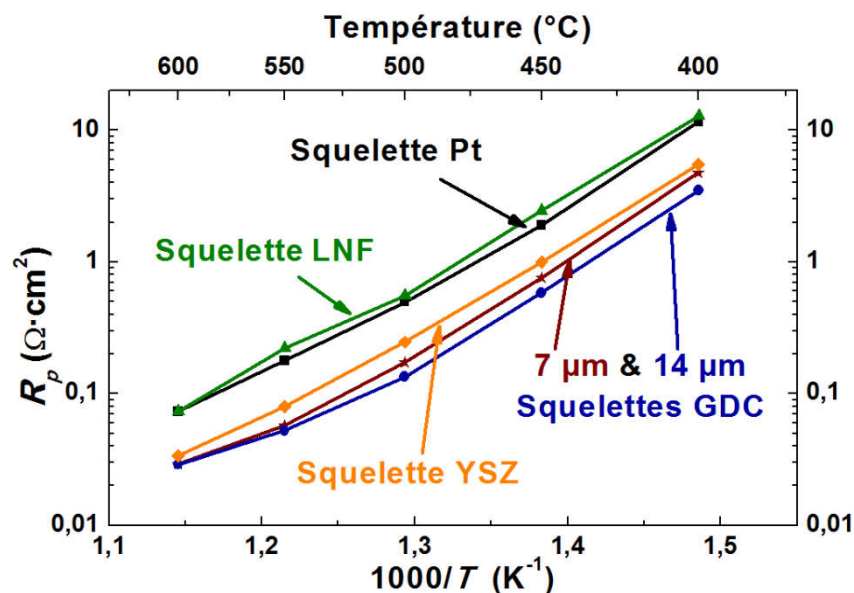


Figure 12 : Évolution des résistances de polarisation en fonction de la température pour les cellules infiltrées avec  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , selon la nature du squelette.

Lorsque le squelette de GDC est remplacé par YSZ, les résistances de polarisation augmentent légèrement, signifiant que la diffusion des ions oxydes dans le squelette conducteur ionique affecte faiblement les performances électrochimiques de l'électrode. Ce constat est intéressant dans une optique d'industrialisation de telles électrodes puisque le matériau de squelette pourrait être choisi uniquement en fonction de son prix sans induire une différence significative en termes de performances.

Il est également intéressant de constater que l'évolution des résistances de polarisation est similaire lorsqu'un squelette de LNF ou de platine est employé, ce qui tendrait à montrer que la conductivité électronique du squelette importe peu dans la réponse électrochimique de l'ensemble : la phase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée en est donc très majoritairement responsable. Bien que les résistances de polarisation de ces deux cellules soient plus élevées que dans le cas du squelette GDC seul, elles restent toutefois très faibles, signifiant que quel que soit le squelette les électrodes infiltrées avec  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  présentent de très bonnes propriétés électrochimiques. Dans le cas du squelette de platine, matériau strictement conducteur électronique, si la phase infiltrée n'était pas conductrice ionique, les zones de points triples seraient limitées à

l'interface électrode/électrolyte, et de telles résistances de polarisation ne pourraient pas être atteintes, suggérant ainsi une bonne conductivité ionique de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

Certain auteurs ont déjà suggéré la possibilité d'une diffusion d'oxygène élevée dans l'oxyde de praséodyme, mais aucun résultat expérimental ne l'a mise en évidence. Thangadurai *et al.* [10] ont essayé de mesurer la conductivité ionique de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par spectroscopie d'impédance. Toutefois les valeurs obtenues ne sont pas probantes à cause de la difficulté à densifier les membranes d'une part, et de la présence d'une conduction électronique d'autre part. Cependant, l'apparition d'arcs de cercle sur les diagrammes d'impédance semble indiquer la présence d'une conduction ionique. L'étude ancienne du diagramme de phase praséodyme-oxygène conduite par Hyde *et al.* [3] suggère également le transport ionique dans les oxydes de praséodyme. En effet, sous air et à température ambiante, la forme stable de l'oxyde de praséodyme est  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{PrO}_{1,833}$ ). Sa structure est une structure dérivée de la fluorine dans laquelle les lacunes d'oxygène sont ordonnées (phase  $\beta$ ). Cet ordre de lacune est perdu à partir de 450 °C, en raison d'une transition de phase  $\beta - \alpha$ . La phase  $\alpha$  est une fluorine cubique qui comporte alors une concentration importante de lacunes désordonnées. Les oxydes conducteurs ioniques de référence comme YSZ ou GDC sont également des fluorines lacunaires (comme la phase  $\alpha$ ), il est donc probable que la présence de lacunes d'oxygène désordonnées dans  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  puisse induire une grande mobilité de l'oxygène. Le transport électronique pourrait également être induit par la valence mixte du praséodyme (3+/4+). La suite de notre travail a donc consisté à mesurer les deux types de conductivité dans ce matériau.

### 4.3 Propriétés de transport de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

La conductivité électronique de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a été mesurée dans un premier temps par la méthode des 4 pointes, qui permet de s'affranchir des problèmes de résistance additionnelle de contact rencontrés avec une mesure en deux électrodes [14]. Les coefficients de diffusion et d'échange de surface ont été déterminés par la méthode dite IEDP (pour Isotopic Exchange Depth Profiling), pour laquelle une étape d'échange isotopique à l'aide d'oxygène isotopique  $^{18}\text{O}$  est suivie de l'enregistrement du profil de diffusion par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectroscopy). Cette méthode est décrite par exemple par De Souza *et al.* et dans la thèse d'Emmanuelle Boehm qui a initié ces travaux dans le groupe [15, 16]. Ces deux techniques nécessitant la préparation de pastilles denses (en particulier la méthode IEDP pour laquelle il est impératif de travailler avec des pastilles d'une

compacité supérieure à 95 %), leur préparation est dans un premier temps détaillée, puis les résultats de mesures présentés.

#### **4.3.1 Préparation de pastilles denses de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$**

La densification de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  n'est pas triviale, car le matériau est sujet à plusieurs transitions de phase associées à des pertes d'oxygène quand la température augmente. Ces transitions de phase sont réversibles, mais induisent des variations de volume importantes qui fissurent les pastilles. De plus, la poudre commerciale employée (Aldrich) est assez grossière, ainsi la compacité des pastilles préparées avec cette poudre est seulement de 80 % environ à la suite d'un traitement thermique à 1350 °C.

Finalement, nous avons mis en place un protocole de préparation de pastilles en trois étapes : *i*) synthèse d'une poudre fine, *ii*) mise en forme de la pastille crue par pressage uniaxial, et enfin *iii*) détermination d'un cycle de frittage adapté au matériau.

##### **4.3.1.1 Synthèse de la poudre $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$**

Pour obtenir une poudre fine,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a été synthétisé par la voie glycine nitrate. Le nitrate de praséodyme hexahydraté  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été solubilisé dans l'eau et la glycine ajoutée avec un rapport 0,555 par rapport à la quantité d'ions nitrate. Ce rapport permet de produire la chaleur de flamme la plus élevée [17], conduisant généralement à l'obtention de cendres très fines. La solution a ensuite été chauffée à 110 °C jusqu'à la formation d'un gel, puis à 400 °C pour initier l'auto combustion. Les cendres ainsi obtenues ont été recuites à 450 °C pendant 20 min pour compléter la combustion. Les poudres synthétisées ont ensuite été stockées dans une étuve ou un dessiccateur, car les oxydes de terres rares sont hygroscopiques et ont tendance à former des hydroxydes au contact de l'humidité de l'air.

##### **4.3.1.2 Pressage des pastilles**

La poudre synthétisée a ensuite été broyée dans l'acétone à l'aide d'un mortier en agate pour casser d'éventuels agglomérats, et séchée dans une étuve à 110 °C. Les pastilles crues ont été élaborées en pressant la poudre dans une matrice de  $\varnothing = 8$  mm sous une presse uniaxiale en appliquant une pression de  $0,5 \text{ t} \cdot \text{cm}^2$ . Une pression trop importante peut conduire à la fissuration des pastilles crues, alors qu'une pression trop faible formera un cru moins dense.

### 4.3.1.3 Frittage

Comme mentionné précédemment (Figure 2),  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  perd de l'oxygène au chauffage. Il se réduit complètement en  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  lorsque chauffé sous air à  $T \geq 1100$  °C. Cette réduction améliore la densification mais lors du refroidissement la prise d'oxygène provoque une augmentation de volume importante qui fissure les pastilles. Pour limiter ce problème le frittage a été effectué sous oxygène à 1350 °C pendant 6 h, avec des rampes de chauffage et refroidissement de  $3$  °C·min<sup>-1</sup>. Pour ajuster la stœchiométrie en oxygène, les pastilles ont ensuite été recuites à 450 °C pendant 10 h. Ce protocole ne supprime pas complètement les fissures dans les pastilles, cependant celles-ci sont suffisamment petites et en faible quantité pour que les pastilles aient une compacité de 95 % et soient utilisables.

### 4.3.2 Conductivité électrique

La Figure 13 présente l'évolution de la conductivité électrique totale  $\sigma_e$  de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  en fonction de la température.

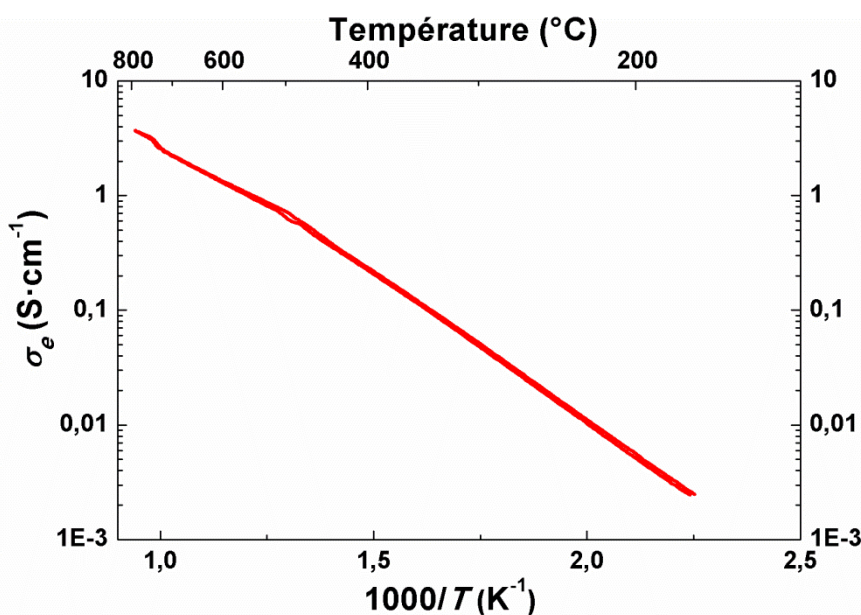


Figure 13 : Evolution de la conductivité électrique de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  en fonction de la température.

Malgré la valence mixte du praséodyme (3+/4+) qui aurait pu favoriser le transport électronique, la conductivité mesurée est relativement faible, soit  $\sigma_e = 1,3$  S·cm<sup>-1</sup> à 600 °C et  $\sigma_e = 4$  S·cm<sup>-1</sup> à 800 °C. Ces valeurs sont en accord avec la littérature [10, 18]. Le comportement de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  est celui d'un semi-conducteur puisque la conduction est thermiquement activée, un mécanisme de conduction par sauts de petits polarons a été proposé par Rao *et al.* [18]. Un changement de pente (i.e. d'énergie d'activation) est observé vers 450 °C. Cette température correspond à celle de la transition entre la phase  $\beta$  (ordonnée)

et la phase α (désordonnée). Ce résultat suggérerait que l'ordre des lacunes d'oxygène influe sur le transport électronique. Le mécanisme de conduction électronique est en fait mal compris et des calculs visant à déterminer la structure de bandes de cet oxyde pourraient constituer une aide précieuse.

### 4.3.3 Diffusion ionique et coefficient d'échange de surface

Un exemple de profil de diffusion d'<sup>18</sup>O mesuré par SIMS après échange isotopique à 600 °C est présenté sur la Figure 14. Ce profil peut être affiné en utilisant une solution de la deuxième loi de Fick applicable dans le cas d'une diffusion dans un milieu semi-infini [19]. Cette solution a été adaptée à la diffusion d'<sup>18</sup>O dans les oxydes par De Souza *et al.* [15], notamment pour prendre en compte la diffusion aux joints de grain. L'équation (1) présente cette solution :

$$C1(x) = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp\left(\frac{k^*}{D^*}x + \left(\frac{k^*}{D^*}\right)^2 t\right) \times \operatorname{erfc}\left\{\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) + \left(\frac{k^*}{D^*}\sqrt{D^*t}\right)\right\} + A \exp(-Zx^{6/5}) \quad (1)$$

Où  $C1(x)$  est la concentration en traceur,  $x$  la distance depuis la surface de l'échantillon,  $t$  le temps d'échange,  $D^*$  le coefficient de diffusion du traceur,  $k^*$  le coefficient d'échange de surface, et  $A$  et  $Z$  des paramètres relatifs à la diffusion aux joints de grain. L'affinement a permis de déterminer les valeurs de  $D^*$  et  $k^*$  à 600 °C, qui sont très élevées :  $D^* = 3,4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k^* = 5,4 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces valeurs sont par exemple proches de celles obtenues pour Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> par Boehm *et al.* [20], qui figurent parmi les plus élevées mesurées sur les matériaux conducteurs mixtes. Ces deux coefficients ont des comportements thermiquement activés, les profils de diffusion ont donc également été relevés après des échanges isotopiques à différentes températures (400, 500 et 700 °C), en particulier pour déterminer les énergies d'activation de  $D^*$  et  $k^*$ . Malheureusement, en raison de problèmes expérimentaux ces profils de diffusion se sont révélés inexploitable (présence de fissures au sein desquelles l'oxygène diffuse, sur-estimation des temps d'échange).

Il est surprenant d'obtenir une valeur de  $k^*$  aussi élevée pour un simple oxyde de terre rare car la vitesse d'échange de surface est souvent associée à la présence de cations 3d (Mn, Ni, Co) qui peuvent changer rapidement de valence et ainsi adsorber et réduire facilement de l'oxygène. Pour Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, nous pouvons imaginer que la valence mixte du Pr lui permet de catalyser l'échange d'oxygène à l'interface solide/gaz de la même façon que pour les éléments 3d. Dans les autres oxydes de terre rare les cations sont monovalents à l'air, et comme le

montrent les mesures de résistances de polarisation présentées sur le squelette GDC seul ou infiltré par  $\text{La}_2\text{O}_3$  (cf. Figure 24, chapitre 2), les propriétés électrocatalytiques de la cérine ou de l'oxyde de lanthane sont bien inférieures à celles de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . La seule autre terre rare formant un oxyde à valence mixte à l'air est le terbium, ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) ; il pourrait donc également être un très bon catalyseur de la réduction de l'oxygène, cependant il est bien plus onéreux et ne serait pas un choix judicieux pour une éventuelle application industrielle.

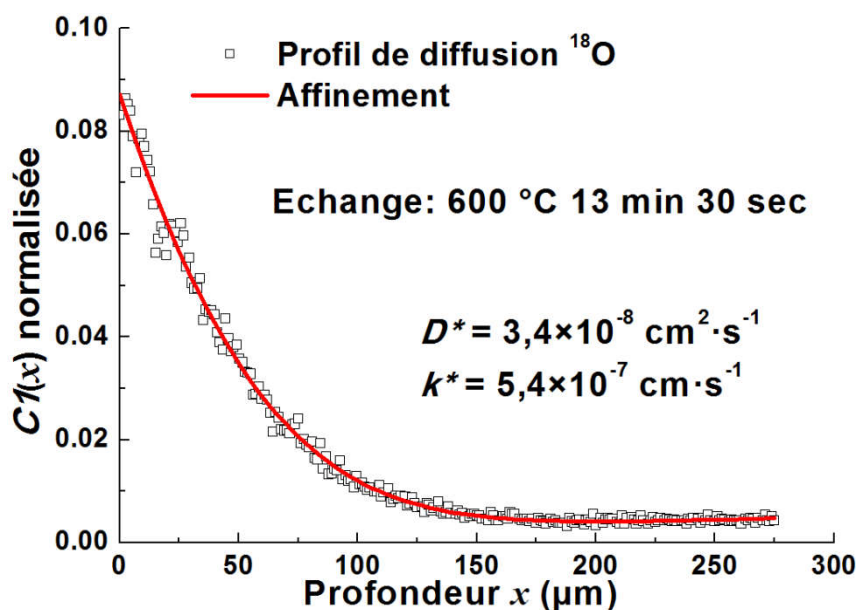


Figure 14: Profil de diffusion d' $^{18}\text{O}$  dans  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  après un échange à  $600\text{ °C}$  pendant 13 min et 30 sec.

## 5 Modélisation des électrodes $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ par le modèle de Nielsen

Dans l'étude précédente sur les électrodes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrées, seules les valeurs absolues des résistances de polarisation extraites des mesures d'impédance ont été considérées. Toutefois, en affinant les diagrammes d'impédance avec un modèle approprié, il est possible d'obtenir plus d'informations sur les propriétés électrochimiques de l'électrode. Le modèle ALS, utilisé au chapitre 2 sur des électrodes  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / GDC infiltrées ne permet pas d'affiner tous les diagrammes mesurés sur les électrodes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  / GDC infiltrées. Dans ce modèle l'épaisseur de l'électrode est supposée bien plus élevée que la longueur de diffusion  $l_{diff}$ , et la solution correspondante prend la forme d'une impédance de Gerischer classique, qui est une solution de diffusion dans un milieu semi-infini. Cette hypothèse semble valide dans le cas de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré, mais ne l'est plus dans le cas de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltré, il est donc nécessaire de considérer un autre modèle. Nielsen *et al.* [21] ont proposé un modèle pour les électrodes composites permettant de prendre en compte l'épaisseur de l'électrode (squelette



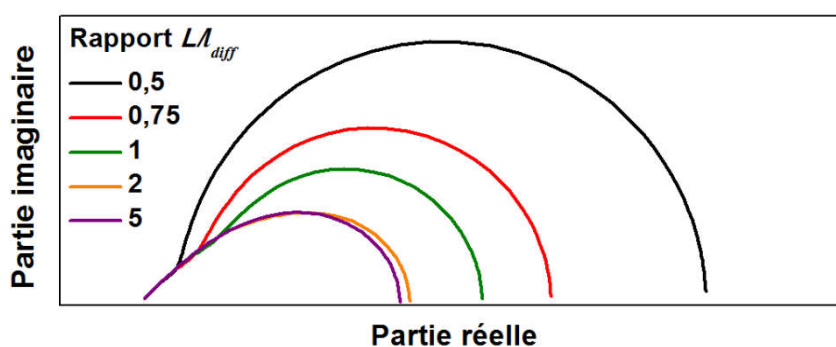
infiltré), en développant une solution de diffusion en milieu fini nommée « Finite Length Gerischer impedance » (équation (2)) :

$$Z = R_0 \frac{\coth((L/l_{diff}) \sqrt{1 + i\omega/k_0})}{\sqrt{1 + i\omega/k_0}} \quad (2)$$

$R_0$  est un terme homogène à une résistance,  $L$  l'épaisseur de l'électrode,  $l_{diff}$  la longueur de diffusion,  $\omega$  la fréquence, et  $k_0$  un terme homogène à une fréquence et relatif à la vitesse d'échange solide/gaz. Cette impédance est en fait une extension de l'impédance de Gerischer classique proposée dans le modèle ALS, qui permet de prendre en compte l'épaisseur de l'électrode. La limite de cette impédance quand la fréquence tend vers zéro donne la résistance de polarisation  $R_{p_{FLG}}$  associée à la réaction d'électrode (équation (3)) :

$$R_{p_{FLG}} = R_0 \coth(L/l_{diff}) \quad (3)$$

Dans le cas d'électrodes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrées, le Finite Length Gerischer a permis d'affiner convenablement les diagrammes d'impédance. La forme du diagramme dans le plan de Nyquist dépend du rapport  $(L/l_{diff})$  : la Figure 15 illustre la variation du Finite Length Gerischer (ici dans le plan de Nyquist) lorsque la valeur du rapport  $(L/l_{diff})$  varie de 0,5 à 5.



**Figure 15:** Impédance « Finite Length Gerischer » (FLG) proposée par Nielsen *et al.* [21], calculée en fonction du rapport entre épaisseur d'électrode  $L$  et longueur de diffusion  $l_{diff}$ .

Lorsque ce rapport est supérieur à 2, la forme des diagrammes devient quasiment indépendante du rapport  $(L/l_{diff})$  et ressemble à celle d'un Gerischer classique. En effet quand  $(L/l_{diff})$  augmente le terme de cotangente hyperbolique tend vers 1, et l'expression de l'impédance de Nielsen devient celle d'un Gerischer classique (relation (4)):

$$Z = R_0 \frac{1}{\sqrt{1 + i\omega/k_0}} \quad (4)$$

A l'inverse lorsque le rapport ( $L/l_{diff}$ ) diminue en-dessous de 1, l'impédance tend à prendre la forme d'un circuit RC, avec toutefois une ligne à 45 ° à haute fréquence traduisant la diffusion ionique dans l'électrode.

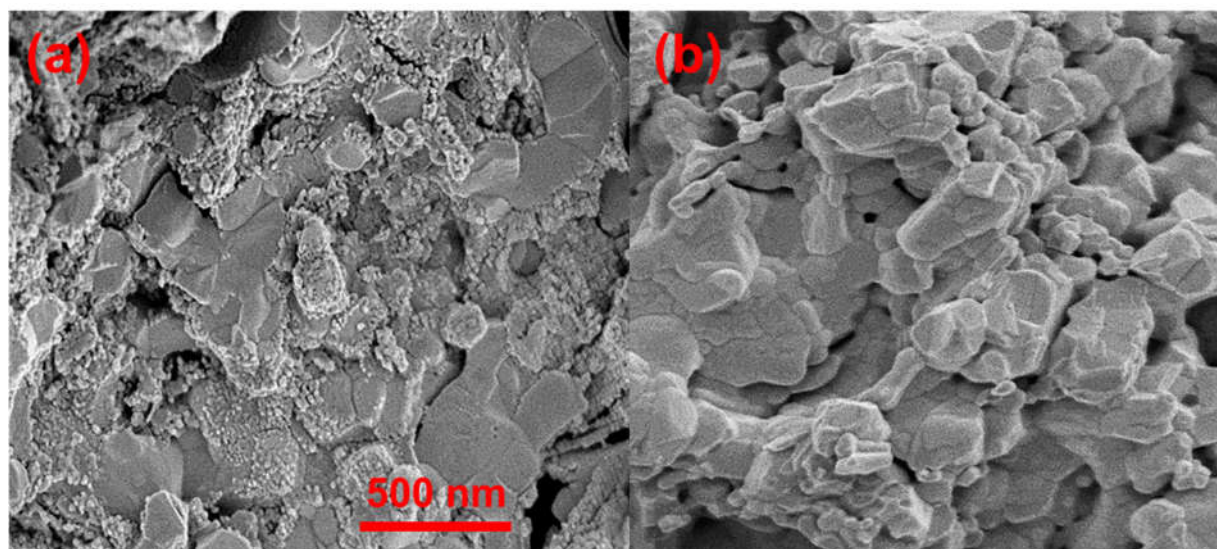
La longueur de diffusion est une grandeur dépendante de la vitesse d'échange de surface et de la diffusion ionique dans l'électrode :

$$l_{diff} = \sqrt{\frac{fD^{eff}}{k_0}} \quad (5)$$

Avec  $f$  le facteur thermodynamique décrit au chapitre 2,  $D^{eff}$  le coefficient de diffusion effectif de l'électrode, et  $k_0$  un coefficient traduisant la vitesse d'échange de surface (*cf.* ci-dessous). Le coefficient  $D^{eff}$  est une moyenne des coefficients de diffusion du squelette et de la phase infiltrée, pondérés par les fractions volumiques et les tortuosités de chaque phase.

Dans le modèle de Nielsen,  $k_0$  est homogène à une fréquence (en  $\text{s}^{-1}$ ), alors que les coefficients d'échange de surface sont généralement exprimés en  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le coefficient  $k_0$  décrit dans ce modèle n'est donc pas uniquement un coefficient d'échange de surface, il devrait également inclure la surface spécifique de l'électrode (qui est présente dans l'expression de la longueur de diffusion du modèle ALS), exprimée en  $\text{cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ainsi, la longueur de diffusion est-elle dépendante de la surface spécifique de l'électrode, cette dernière peut donc avoir une influence sur la forme des diagrammes d'impédance.

Les résistances de polarisation déterminées précédemment sur les squelettes GDC de 7  $\mu\text{m}$  et 14  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été mesurées après un recuit à 600 °C (Figure 12), mais les deux cellules ont également été recuites jusqu'à 800 °C pendant 2 h, avant une seconde série de mesures. La température de recuit est en effet susceptible de modifier significativement la surface spécifique de l'électrode : la Figure 16 présente les images de microscopie électronique à balayage prises sur une coupe transversale des électrodes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrées, recuites à 600 °C et 800 °C. Après un recuit à 600 °C, la phase infiltrée est constituée de nanoparticules (20 - 50 nm) décorant la surface des grains de GDC, alors que ces nanoparticules n'apparaissent pas après un recuit à 800 °C. Ce dernier a pour effet d'activer leur frittage, ainsi, la phase infiltrée est plus grossière et difficilement différentiable du squelette de GDC. Ces images confirment que les recuits à 600 °C et 800 °C ne conduisent pas à la même microstructure des électrodes, et par extension à des surfaces spécifiques différentes.



**Figure 16 : Images de microscopie électronique à balayage prises sur des coupes transversales d'électrodes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrées recuites à 600 °C (a), et 800 °C (b).**

La Figure 17 présente les diagrammes mesurés à 400 °C, 500 °C, et 600 °C pour les deux électrodes après un recuit effectué soit à 600 °C, soit à 800 °C. Les diagrammes ont été principalement affinés à l'aide d'une résistance série ( $R_s$ ) modélisant la résistance de l'électrolyte, et d'un « Finite Length Gerischer » ( $FLG$ ) modélisant la réponse de l'électrode. Selon la température de mesure des contributions supplémentaires doivent être prises en compte. Ainsi, à 600 °C, l'induction des fils de mesure déforme la partie haute fréquence des diagrammes, une induction ( $L$ ) a donc été ajoutée au circuit équivalent pour la prendre en compte. La contribution correspondant à la diffusion d'oxygène dans la phase gazeuse est également visible à basse fréquence et a été modélisée par une impédance de Warburg ( $W$ ). Le circuit équivalent utilisé pour l'affinement est donc le suivant :  $R_s-L-FLG-W$  (avec  $R_p = R_{p\ FLG} + R_W$ ). À 500 °C, les diagrammes sont décalés vers les basses fréquences et l'induction des fils ne recouvre plus la partie du diagramme correspondant à la réponse de l'électrode, la prise en compte de l'induction devient donc inutile et le circuit équivalent est le suivant :  $R_s-FLG-W$  (avec  $R_p = R_{p\ FLG} + R_W$ ). Enfin, à 400 °C la contribution de la diffusion d'oxygène gazeux est trop faible devant la contribution de la réaction d'électrode, l'impédance de Warburg n'est donc plus nécessaire et le circuit équivalent est réduit à :  $R_s-FLG$  (avec  $R_p = R_{p\ FLG}$ ).

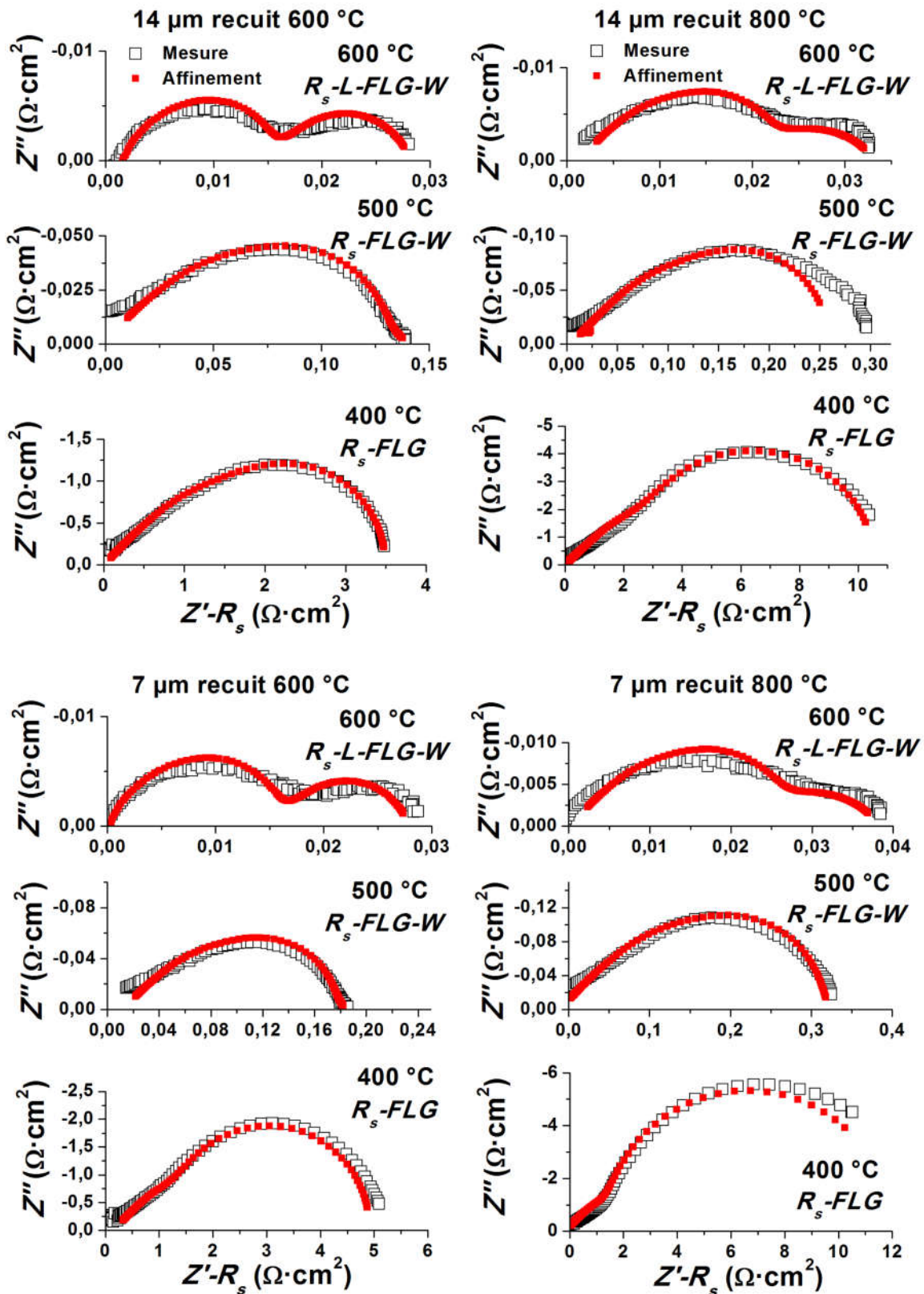


Figure 17 : Diagrammes d'impédance mesurés à 400 °C, 500 °C, et 600 °C pour les électrodes de 7  $\mu\text{m}$  et 14  $\mu\text{m}$  d'épaisseur après un recuit à 600 °C et à 800 °C ( $\square$ ), et l'affinement par les circuits équivalents suivants :  $R_s$ -FLG à 400 °C,  $R_s$ -FLG-W à 500 °C, et  $R_s$ -L-FLG-W à 600 °C ( $\blacksquare$ ).

Les affinements réalisés sur les diagrammes mesurés à 600 °C ne sont pas complètement satisfaisants. En fait, à cette température de mesure les résistances de polarisation sont tellement faibles que la résolution des diagrammes mesurés est faible et l'affinement devient délicat. Il est possible d'obtenir un meilleur affinement en ajoutant un paramètre, équivalent à l'angle de décentrage des éléments de phase constante (CPE), dans l'expression du *FLG*. Cependant l'introduction de ce nouveau paramètre n'a pas réellement de sens physique et les paramètres affinés ne correspondront pas exactement à ceux du modèle idéal *FLG* développé par Nielsen *et al.* [21]. Nous avons donc préféré conserver la relation du *FLG* originale.

À 500 °C et 600 °C l'allure des diagrammes est peu dépendante de l'épaisseur de l'électrode ou de la température de recuit. À noter que le diagramme mesuré à 500 °C sur l'électrode de 14  $\mu\text{m}$  recuite à 800 °C est déformé à basse fréquence et l'affinement correspond mal à l'expérience. Puisque cette déformation n'apparaît qu'à 500 °C il s'agit probablement d'un *artefact* de mesure. À 400 °C, en revanche, la forme des diagrammes est très dépendante à la fois de l'épaisseur de l'électrode et de la température de recuit, suggérant que la longueur de diffusion à cette température est proche de l'épaisseur des électrodes (rapport  $(L/l_{diff})$  proche de 1).

L'affinement des diagrammes avec l'impédance de Nielsen met en jeu trois paramètres :  $R_0$ , le rapport  $(L/l_{diff})$ , et  $k_0$ . Le rapport  $(L/l_{diff})$  donne accès à la longueur de diffusion si l'épaisseur de l'électrode est connue,  $R_0$  et  $(L/l_{diff})$  permettent de calculer la résistance de polarisation *via* l'équation (3) ;  $k_0$  traduit la vitesse d'échange de surface. À ce propos, puisque la nature du matériau infiltré est la même dans les 4 cas une variation de  $k_0$  traduira une variation de la surface spécifique.

La Figure 18 présente l'évolution en fonction de la température des longueurs de diffusion calculées (à partir de l'affinement des diagrammes d'impédance) pour chaque cellule et ce en fonction de la température de recuit (600 °C ou 800 °C).

Les évolutions attendues sont les suivantes : *i*) pour une même température de recuit la longueur de diffusion au sein d'une électrode d'un matériau donné est indépendante de l'épaisseur de cette électrode, et *ii*) la température de recuit modifie la microstructure de l'électrode et donc la longueur de diffusion. *Aucune de ces deux tendances n'est ici observée*, ce qui met en évidence les limites du modèle. Par ailleurs, les longueurs de diffusion

convergent autour de  $7 \mu\text{m}$  pour l'électrode de  $14 \mu\text{m}$  et  $4 \mu\text{m}$  pour celle de  $7 \mu\text{m}$  lorsque la température de mesure augmente (et ce quelle que soit la température de recuit).

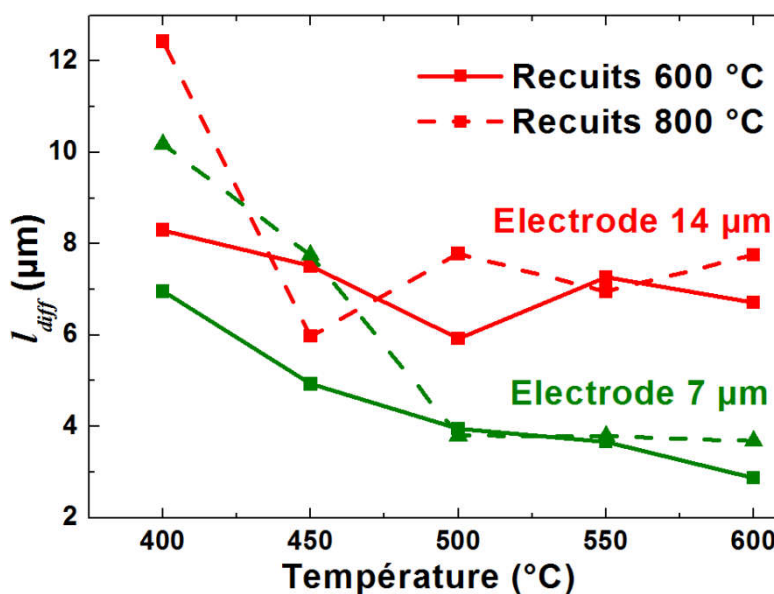


Figure 18 : Longueurs de diffusion  $l_{diff}$  calculées à partir des affinements des deux cellules  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrées ( $7 \mu\text{m}$  et  $14 \mu\text{m}$ ) aux deux températures de recuit ( $600^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$ ).

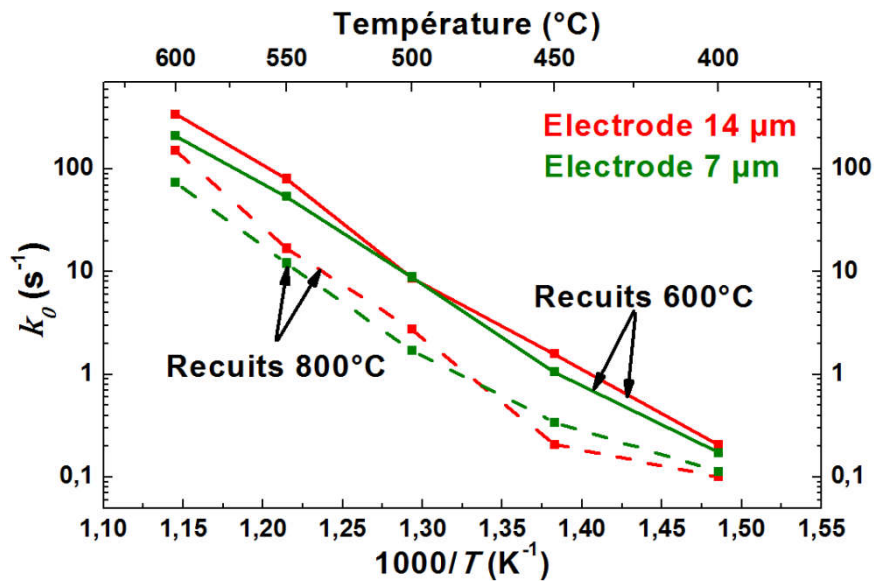
Comme mentionné précédemment, au-delà d'une valeur  $(L/l_{diff})$  supérieure à 2, la forme du *FLG* ne dépend que très peu de ce rapport. Par conséquent, l'affinement par la méthode des moindres carrés trouve une solution satisfaisante pour toutes les températures lorsque  $(L/l_{diff}) \approx 2$  et les longueurs de diffusions calculées à partir de ce paramètre s'en trouvent surestimées. Ce calcul devrait donc être fiable uniquement lorsque les longueurs de diffusion sont de l'ordre de l'épaisseur de l'électrode ( $L/l_{diff} \approx 1$ ) et que la forme du diagramme évolue. Cependant, même à  $400^{\circ}\text{C}$ , la longueur de diffusion calculée est différente pour les deux électrodes de  $7 \mu\text{m}$  et  $14 \mu\text{m}$  d'épaisseur, alors qu'elle devrait être indépendante de l'épaisseur. Les longueurs de diffusion calculées pour les deux électrodes sont  $l_{diff} = 7 \mu\text{m}$  et  $l_{diff} = 8 \mu\text{m}$  pour les recuits à  $600^{\circ}\text{C}$ , et  $l_{diff} = 10 \mu\text{m}$  et  $l_{diff} = 12 \mu\text{m}$  pour les recuits à  $800^{\circ}\text{C}$ , constituant une erreur de calcul entre les deux électrodes de plus de 10 %.

La détermination de la longueur de diffusion par l'affinement des diagrammes d'impédance n'est pas satisfaisante. Toutefois, l'évolution des valeurs du paramètre  $k_0$  issues des affinements dans les 4 cas peut être analysée.

La Figure 19 compare les évolutions de  $k_0$  en fonction de la température, issues de l'affinement des diagrammes d'impédance mesurés sur les électrodes de  $7 \mu\text{m}$  et  $14 \mu\text{m}$  d'épaisseur recuites à  $600^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$ . Contrairement aux longueurs de diffusion calculées,



les valeurs de  $k_0$  sont indépendantes de l'épaisseur des électrodes et ce sur toute la plage de température mesurée, résultat attendu puisque  $k_0$  traduit la vitesse d'échange, paramètre indépendant de l'épaisseur de l'électrode. En revanche, la valeur de  $k_0$  dépend de la température de recuit : ainsi, en augmentant la température de recuit de 600 °C à 800 °C,  $k_0$  diminue significativement. Cette diminution est clairement associée à la diminution de la surface spécifique évoquée précédemment : puisque  $k_0$  n'est dépendant que de l'échange de surface et que  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  est chimiquement stable, le seul paramètre pouvant faire varier le terme d'échange de surface est la surface spécifique.



**Figure 19:** Évolution de  $k_0$  en fonction de la température, valeurs issues de l'affinement des diagrammes d'impédance en fonction de l'épaisseur de l'électrode (7 µm et 14 µm) et de la température de recuit (600 °C et 800 °C).

À 600 °C, puisque l'expression du *FLG* se réduit à l'expression d'un Gerischer classique, il est tout à fait possible de faire l'analogie entre le paramètre  $k_0$  du modèle de Nielsen et la constante de temps  $t_{\text{chem}}$  du modèle ALS présenté au chapitre 2 (relation (6)):

$$t_{\text{chem}} = \frac{1}{k_0} = \frac{(1 - \varepsilon)}{V_m \cdot f \cdot S_A \cdot \mathfrak{R}_0} \quad (6)$$

Avec  $\varepsilon$  la porosité de l'électrode,  $V_m$  le volume molaire,  $f$  le facteur thermodynamique,  $S_A$  la surface spécifique et  $\mathfrak{R}_0$  la loi de vitesse d'échange de surface. En connaissant les paramètres  $V_m$ ,  $f$  et  $\mathfrak{R}_0$ , intrinsèques à la phase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , il est possible de déterminer la surface spécifique de l'électrode et son évolution en fonction de la température de recuit. Une estimation grossière peut en être faite en calculant tout d'abord  $f$  à partir d'analyses thermogravimétriques à différentes  $p\text{O}_2$  (cf. Annexe 1). Ce facteur traduit la rapidité avec

laquelle le matériau peut changer de stœchiométrie après un échelon de pression partielle d'oxygène dans la phase gazeuse, pour  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  il est d'environ  $f = 17$  à  $600\text{ °C}$  (cf. Annexe 1). Plus cette valeur se rapproche de 1 plus le matériau accommode rapidement sa nouvelle stœchiométrie. En comparaison, nous avons déterminé une valeur de  $f = 268$  à  $600\text{ °C}$  pour la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (cf. chapitre 2), et Ten-Elshof *et al.* ont déterminé une valeur de  $f = 446$  à  $650\text{ °C}$  pour  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  [22]. La valeur obtenue pour  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $f = 17$ ) est donc très faible, signifiant que le matériau accommode sa stœchiométrie avec la phase gazeuse très rapidement. La valeur de  $V_m$  peut être calculée à partir des paramètres de maille. Ceux de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ne sont pas disponibles à  $600\text{ °C}$ , en première approximation nous avons considéré les paramètres de maille à température ambiante, soit une valeur  $V_m = 40\text{ Å}^3$ . Les valeurs de  $\mathfrak{R}_0$  sont inconnues pour  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , mais en considérant que la vitesse d'échange de surface est la même que pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (comme suggéré par les expériences d'échange isotopique) il est possible d'utiliser la valeur de  $\mathfrak{R}_0$  déterminée par échange isotopique pulsé sur  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [23]. La porosité est considérée comme identique à celle déterminée au chapitre 2 pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  puisque le squelette ne change pas et que la fraction de phase infiltrée est similaire.

En utilisant ces paramètres et la relation (6), l'estimation de la surface spécifique des électrodes est d'environ  $11\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  après un recuit à  $600\text{ °C}$  et d'environ  $5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  après un recuit à  $800\text{ °C}$ . Ces valeurs sont cohérentes avec celle mesurée au chapitre 2 sur  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré dans GDC ( $3,7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  après un recuit à  $900\text{ °C}$ ). Cette estimation grossière ne constitue cependant pas une détermination formelle de la surface spécifique de l'électrode ; à cet effet, il conviendrait de pouvoir déterminer avec précision  $f$ ,  $V_m$ , et  $\mathfrak{R}_0$ , puis vérifier la valeur avec des mesures d'adsorption d'azote (théorie BET). Elle permet cependant de connaître l'ordre de grandeur de la surface spécifique, illustrant les possibilités d'exploitation des résultats de l'affinement des diagrammes d'impédance.

L'évolution de la surface spécifique impacte également la résistance de polarisation de l'électrode, comme le montre la Figure 20 : entre un recuit à  $600\text{ °C}$  et un autre à  $800\text{ °C}$  la résistance de polarisation augmente de  $0,028\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $0,032\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $600\text{ °C}$ , de  $0,14\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $0,3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $500\text{ °C}$  et de  $3,5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $10\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $400\text{ °C}$ . L'utilisation d'une électrode à base de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ne nécessite pas de recuit pour former la phase active comme c'est le cas pour les pérovskites ou les phases de Ruddlesden-Popper. La température appliquée à la cellule pourra donc se limiter à la température de mesure pour conserver une surface spécifique élevée. De plus, il est possible d'imaginer une optimisation de la solution d'infiltration pour réduire la taille des particules de l'infiltrat : ajout d'agents chélatants ou de tensio-actifs, modification



du précurseur de praséodyme, changement de solvant, adaptation de la voie sol-gel à l'infiltration. L'optimisation du procédé d'infiltration pourrait être suivi par spectroscopie d'impédance, puisqu'une potentielle augmentation de la surface spécifique s'accompagnera d'une diminution de la résistance de polarisation et de  $k_0$ . Le calcul proposé ci-dessus permettrait également de quantifier le gain en termes de surface spécifique apporté par une hypothétique optimisation.

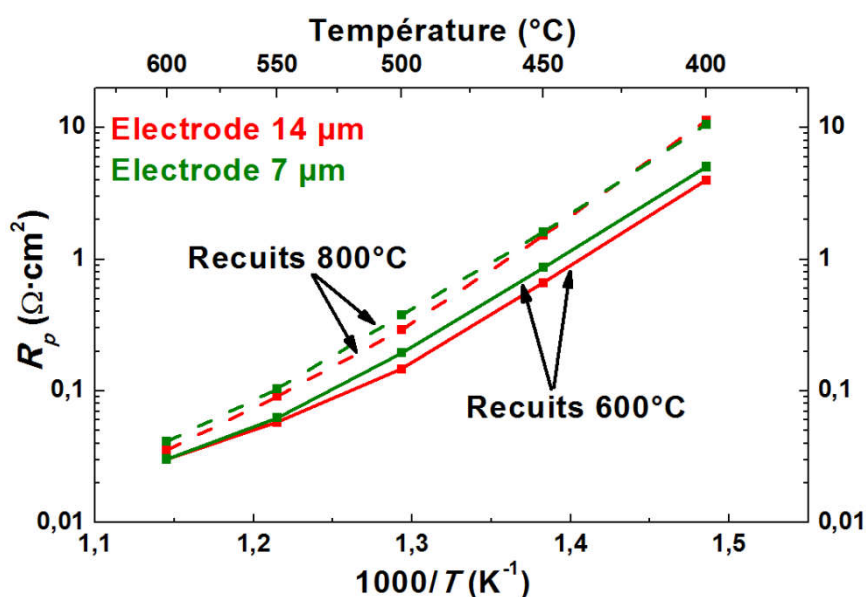


Figure 20 : Evolution de la résistance de polarisation avec la température en fonction de l'épaisseur de l'électrode  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée (7  $\mu\text{m}$  et 14  $\mu\text{m}$ ) et de la température de recuit (600  $^\circ\text{C}$  et 800  $^\circ\text{C}$ ).

## 6 Conclusion

Ce chapitre a présenté la préparation d'électrodes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrées dans un squelette GDC. La proportion importante des oxydes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{NiO}$  formés lors des traitements thermiques est difficilement évitable sans mettre en œuvre des recuits à haute température qui font perdre le bénéfice de la technique d'infiltration par rapport à la sérigraphie. Nous nous sommes alors interrogés sur le possible rôle de ces oxydes simples sur les performances de l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et avons ainsi mis en évidence les excellentes propriétés électrocatalytiques de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Les mesures des propriétés de transport ont montré que les coefficients de diffusion et d'échange de surface de l'oxygène sont très similaires à ceux de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (au moins à 600  $^\circ\text{C}$ , seule température à laquelle les mesures ont été possibles à ce jour). Ce chapitre a donc permis de montrer les performances très prometteuses de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  comme possible électrode à oxygène. La modélisation des diagrammes

d'impédance avec un modèle de type « Finite Length Gerischer » n'a pas permis de déterminer précisément les longueurs de diffusion des électrodes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrées, mais a permis d'en estimer les surfaces spécifiques. Si elle est validée par d'autres mesures (de surface BET, par exemple), cette méthode pourrait constituer un moyen très simple de détermination des surfaces spécifiques des électrodes.

Bien que les résistances de polarisation à courant nul soient très faibles, elles ne permettent pas garantir de bonnes performances en configuration pile complète au sein de laquelle du courant est débité. Le chapitre suivant décrit la préparation et la caractérisation de piles complètes intégrant les électrodes originales développées dans les trois chapitres précédents pour clarifier ce point.

## 7 Références

- [1] Railsback, J. G., Gao, Z., Barnett, S. A. Oxygen electrode characteristics of Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>-infiltrated porous (La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)(Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub>. *Solid State Ionics* **274**, 134 – 139 (2015).
- [2] Ogier, T. *Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2012).
- [3] Hyde, B. G., Bevan, D. J. M., Eyring, L. *On the praseodymium + oxygen system*, vol. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 583–614 (Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1966).
- [4] Vibhu, V., Rougier, A., Nicollet, C., Flura, A., Grenier, J.-C., et al. La<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> as suitable cathodes for metal supported SOFCs. *Solid State Ionics* **278**, 32–37 (2015).
- [5] Chiba, R., Aono, H., Kato, K. An SOFC cathode infiltrated with Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. *ECS Transactions*, vol. 57, 1831–1840 (2013).
- [6] Ding, X., Zhu, W., Hua, G., Li, J., Wu, Z. Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite La<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub> cathode for solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* **163**, 204–212 (2015).
- [7] Navarrete, L., Solis, C., Serra, J. M. Boosting the oxygen reduction reaction mechanisms in IT-SOFC cathodes by catalytic functionalization. *J. Mater. Chem. A* **3**, 16440–16444 (2015).
- [8] Samson, A., Søgaard, M., Knibbe, R., Bonanos, N. High performance cathodes for solid oxide fuel cells prepared by infiltration of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> into Gd-doped ceria. *Journal of the Electrochemical Society* **158**, B650–B659 (2011).
- [9] Flura, A., Nicollet, C., Fourcade, S., Vibhu, V., Rougier, A., et al. Identification and modelling of the oxygen gas diffusion impedance in SOFC porous electrodes: application to Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. *Electrochimica Acta* **174**, 1030 – 1040 (2015).
- [10] Thangadurai, V., Huggins, R., Weppner, W. Mixed ionic-electronic conductivity in phases in the praseodymium oxide system. *Journal of Solid State Electrochemistry* **5**, 531–537 (2001).
- [11] Vohs, J., Gorte, R. High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration. *Advanced Materials* **21**, 943–956 (2009).
- [12] Nicholas, J., Barnett, S. Measurements and modeling of Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> - Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> SOFC cathodes produced using infiltrate solution additives. *Journal of the Electrochemical Society* **157**, B536–B541 (2010).
- [13] Hayd, J., Dieterle, L., Guntow, U., Gerthsen, D., Ivers-Tiffée, E. Nanoscaled La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> as intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode: Microstructure and electrochemical performance. *Journal of Power Sources* **196**, 7263–7270 (2011).
- [14] Dordor, P., Marquestaut, C., Salducci, C., Hagenmuller, P. Dispositif automatique de mesures de résistivité entre 4 et 1 100 K. *Revue de Physique Appliquée (Paris)* **20**, 795–799 (1985).
- [15] De Souza, R., Kilner, J., Walker, J. SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+δ</sub>. *Materials Letters* **43**, 43–52 (2000).
- [16] Boehm, E. *Les nickelates A<sub>2</sub>MO<sub>4+δ</sub>, nouveaux matériaux pour piles à combustible SOFC moyenne température*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2002).
- [17] Chick, L., Pederson, L., Maupin, G., Bates, J., Thomas, L., et al. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Materials Letters* **10**, 6–12 (1990).
- [18] Rao, G., Ramdas, S., Mehrotra, P., Rao, C. Electrical transport in rare-earth oxides. *Journal of Solid State Chemistry* **2**, 377–384 (1970).
- [19] Crank, J. *The mathematics of diffusion* (Oxford Second edition, 1975).

- [20] Boehm, E., Bassat, J.-M., Dordor, P., Mauvy, F., Grenier, J.-C., et al. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides. *Solid State Ionics* **176**, 2717–2725 (2005).
- [21] Nielsen, J., Jacobsen, T., Wandel, M. Impedance of porous IT-SOFC LSCF:CGO composite cathodes. *Electrochimica Acta* **56**, 7963–7974 (2011).
- [22] Ten Elshof, J., Lankhorst, M., Bouwmeester, H. Chemical diffusion and oxygen exchange of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics* **99**, 15–22 (1997).
- [23] Saher, S., Bassat, J.-M., Bouwmeester, H. *To be published* (2016).



---

# Chapitre 5 : Caractérisations des performances des cathodes en configuration piles complètes

---

## 1 Introduction

Les études présentées dans les chapitres précédents se sont focalisées sur des mesures d'impédance à courant nul conduites sur cellules symétriques. Celles-ci permettent une étude approfondie des étapes chimiques de la réaction d'électrode : la diffusion ionique et la réaction d'échange gaz / solide. Ces dernières régissent l'efficacité des électrodes vis-à-vis de la réduction de l'oxygène gazeux, cependant elles ne permettent pas de caractériser leurs performances lorsque le matériau est employé dans une pile SOFC complète. En effet la réaction de réduction de l'oxygène ne met pas en jeu uniquement les étapes chimiques déterminées à courant nul, elle introduit également des étapes de transfert de charges qui dépendent de la densité de courant délivrée par la pile [1, 2]. De plus, certains auteurs soupçonnent que le passage du courant peut modifier les coefficients de diffusion et d'échange de surface du matériau [3, 4]. En effet, dans le cas des oxydes conducteurs mixtes dont la stœchiométrie en oxygène change facilement, il est tout à fait imaginable que le passage du courant induise des variations de concentration en oxygène qui influenceront les propriétés de transport du matériau d'électrode, et de fait ses performances. Le comportement d'une électrode sous polarisation résulte de plusieurs phénomènes et est donc très difficile à prédire. Nous avons alors choisi de le mesurer expérimentalement.

Il existe deux méthodes pour mesurer le comportement d'une électrode sous courant. La première concerne des mesures en trois électrodes sur cellules symétriques. La polarisation d'une cellule symétrique implique que les deux électrodes, quand bien même identiques, ne travailleront pas de la même façon lors du passage du courant : l'une travaillera en oxydation et l'autre en réduction. Dans un montage en deux électrodes, puisqu'il est impossible de séparer la réponse de l'électrode de travail de celle de la contre électrode, il est nécessaire d'ajouter une troisième électrode de référence dans une zone de potentiel stable pour pouvoir mesurer uniquement le potentiel entre l'électrode de travail et celle de référence. Ainsi la contre électrode jouera uniquement le rôle de collecteur de courant. Ces mesures sont donc

intéressantes puisqu'elles donnent directement la réponse de l'électrode, cependant plusieurs études ont montré que la géométrie de la cellule, en particulier la position de l'électrode de référence, peut induire des *artefacts* de mesure non négligeables pouvant fausser l'interprétation des mesures [5 - 8]. La fiabilité de ce type de mesure est même remise en question [9, 10]. Dans ce travail, nous nous sommes orientés vers la deuxième solution, consistant à élaborer une pile complète en préparant les cathodes sur un assemblage anode + électrolyte commercial. Dans cette configuration, les mesures donneront bien entendu une réponse globale de la chaîne électrochimique au sein de laquelle il est moins évident d'extraire la réponse de l'électrode à oxygène. Cependant, dans notre cas les demi-cellules anode + électrolyte sont identiques pour toutes les piles et seule l'électrode à oxygène change. Les variations de performances observées entre les différentes piles seront donc allouées à la nature de la cathode.

Ce chapitre n'a pas pour vocation d'étudier en détails le comportement des électrodes sous polarisation, mais plutôt de donner une première idée des performances que peuvent apporter les électrodes originales étudiées dans cette thèse. La dernière partie présentera également le comportement des piles pendant des temps de fonctionnement prolongés pour caractériser leur stabilité.

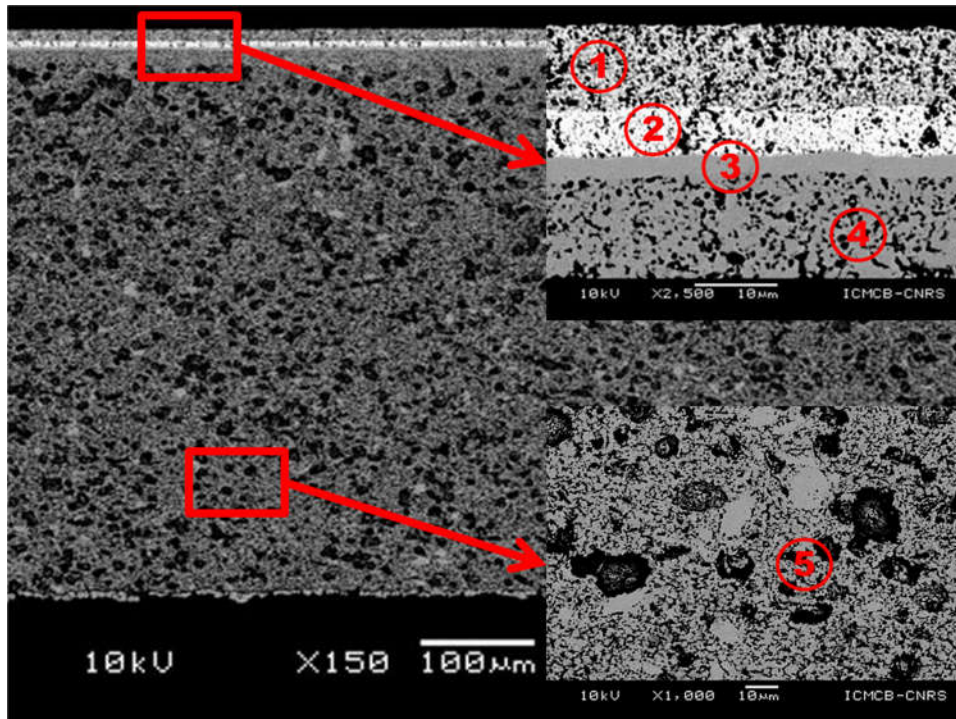
## 2 Description et préparation des piles

Les piles complètes ont été préparées à partir de demi-cellules anode + électrolyte commerciales (Elcogen) de 50 mm de diamètre. À titre d'exemple, la Figure 1 présente une image de microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale de pile composée d'une demi-cellule commerciale et d'une cathode préparée par infiltration.

### 2.1 Description des demi-cellules commerciales

L'anode est un cermet Ni-YSZ composé de deux parties : *i*) l'anode fonctionnelle, d'environ 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en contact avec l'électrolyte, lieu de l'oxydation de l'hydrogène; *ii*) la partie support d'environ 500  $\mu\text{m}$  qui n'assure que la tenue mécanique de l'ensemble et le collectage du courant. À noter que cette dernière présente une microstructure différente de la couche fonctionnelle, avec deux distributions de porosité distinctes : l'une de l'ordre de grandeur de la taille des grains (0,5 - 1  $\mu\text{m}$ ) comme dans la couche fonctionnelle, et une macroporosité (10  $\mu\text{m}$ ) qui n'est présente que dans la partie support. L'intérêt de cette macroporosité supplémentaire est de diminuer la surtension de concentration de l'anode,

associées à la diffusion des gaz. Celles-ci sont directement liées à l'épaisseur, la porosité et la tortuosité de l'électrode. L'épaisseur importante du support freine la diffusion des gaz vers la couche fonctionnelle. L'augmentation de porosité permet de contrebalancer l'effet de l'épaisseur et ainsi de diminuer la surtension.



**Figure 1 : Image de microscopie électronique à balayage prise en électrons rétrodiffusés, d'une pile comportant une cathode infiltrée. 1 : LNF, 2 : cathode infiltrée, 3 : électrolyte YSZ, 4 : anode fonctionnelle, et 5 : cermet support.**

L'électrolyte est une membrane de 8YSZ dense d'environ  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur. L'épaisseur de la membrane a une importance primordiale dans les performances de la pile puisque l'électrolyte est la source majeure de chute ohmique. Steele et Heinzl [11] préconisent que la résistance de l'électrolyte ne doit pas dépasser  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour pouvoir espérer des performances suffisantes. Cette résistance correspond au rapport épaisseur / conductivité ( $L/\sigma_i$ ), il est donc impératif qu'à la température de fonctionnement visée la conductivité de l'électrolyte soit suffisante pour limiter sa résistance. Ainsi une membrane d'épaisseur  $L = 3 \mu\text{m}$  permet d'envisager des températures de fonctionnement relativement faibles : à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  la résistance est d'environ  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , en bon accord avec la valeur recherchée.

## 2.2 Préparation des cathodes

Pour cette étude 4 piles ont été préparées, selon la nature de la cathode, à savoir :



- $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphié.
- $\text{La}_2\text{Ni}$  infiltré dans un squelette GDC.
- $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltré dans un squelette GDC.
- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltré dans un squelette GDC.

Une pile complète commerciale, comportant une électrode  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  a également été mesurée pour comparaison. Le Tableau 1 résume les caractéristiques des piles préparées.

**Tableau 1 : Récapitulatif des cathodes préparées sur des demi-cellules commerciales, avec les épaisseurs moyennes de chaque couche ainsi que leurs températures de frittage.**

Nom de la pile	LSC Commerciale	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sérigraphiée	$\text{La}_2\text{Ni}$ infiltrée	$\text{Pr}_2\text{Ni}$ infiltrée	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ infiltrée
Méthode de préparation	Sérigraphie		Infiltration		
Couche barrière	GDC commerciale (2 $\mu\text{m}$ )	GDC commerciale (2 $\mu\text{m}$ )	X	X	X
Squelette	GDC ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) 1150 °C 1 h				
Electrode / Infiltrat	LSC (20 $\mu\text{m}$ ) commerciale	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (20 $\mu\text{m}$ ) 1150 °C 1 h	$\text{La}_2\text{Ni}$ 600-800 °C 2 h	$\text{Pr}_2\text{Ni}$ 600-700 °C 2 h	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 600 °C 2 h
Couche de collectage	X	LNF (10 $\mu\text{m}$ ) 900 °C 2 h	LNF (10 $\mu\text{m}$ ) (fritté à 1150 °C 1 h avec le squelette)		

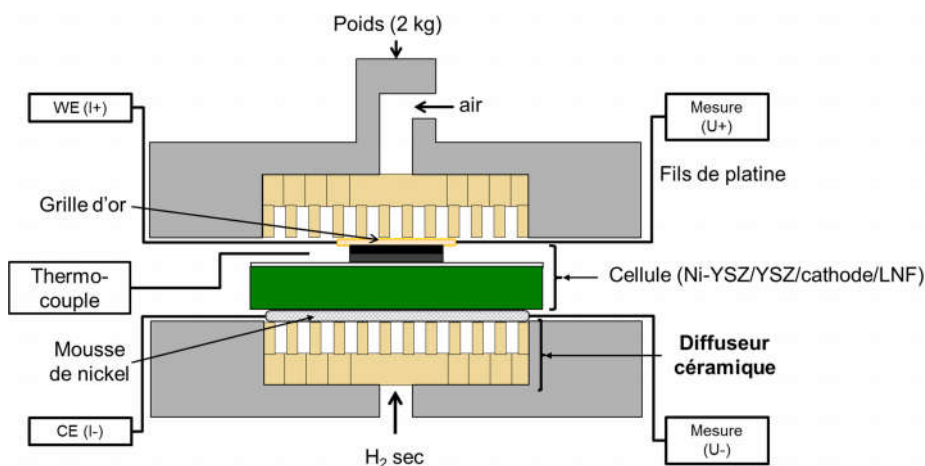
Dans ce chapitre les piles seront appelées par le nom donné dans la première ligne du Tableau 1. La pile LSC commerciale ne possède pas de couche de collectage car LSC est suffisamment bon conducteur électronique pour qu'une partie des 20  $\mu\text{m}$  de l'épaisseur de l'électrode agisse comme collecteur de courant. Pour cette pile et celle comportant une cathode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée, une couche barrière de GDC est également présente pour éviter la réactivité avec la zircone. Cette couche barrière n'est pas nécessaire pour les électrodes infiltrées, car les recuits à basse température (600 - 800 °C) permettent d'éviter la réactivité avec la zircone. La cathode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été sérigraphiée à partir de l'encre sans porogène et frittée à 1150 °C pendant 1 h (*cf.* chapitre 3), conduisant à l'obtention d'une couche de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Une couche de  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNF) de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a ensuite été sérigraphiée et frittée à 900 °C pendant 2 h pour assurer un collectage du courant efficace et ainsi éviter les chutes ohmiques additionnelles.

Les cathodes infiltrées sont toutes préparées selon le même protocole : le squelette de GDC et la couche de LNF ont été sérigraphiés et cofrittés à 1150 °C pendant 1 h, puis la solution a été infiltrée jusqu'à obtenir 30 % massiques d'infiltrat. Les recuits de l'infiltrat ont été effectués dans le montage de mesure. Toutes les cathodes ont un diamètre de 16 mm, correspondant à une surface active de 2 cm<sup>2</sup>. Les débits de réactifs présentés dans ce chapitre ont été normalisés par cette surface.

### 3 Protocole de mesure

#### 3.1 Description du montage

Les performances des piles ainsi préparées ont été mesurées dans le montage présenté à la Figure 2. La particularité de ce montage est que les compartiments anodique et cathodique ne sont pas séparés hermétiquement, ainsi l'excès d'hydrogène est brûlé au contact de l'air sur les extrémités de la pile. Bien que facile à mettre en œuvre, l'emploi de ce type de montage rend impossible le calcul du taux d'utilisation du combustible, ainsi que les études sous des pressions partielles de gaz différentes. Il est en revanche suffisant pour caractériser la puissance délivrée par les piles.



**Figure 2 : Schéma du montage de mesure pour piles complètes. Le courant circule entre l'électrode de travail (WE) et la contre-électrode (CE), la tension de la pile est mesurée entre U+ et U-.**

Le courant est collecté par une mousse de nickel du côté de l'anode et par une grille d'or du côté de la cathode. Par ailleurs une charge de 2 kg est appliquée pour assurer un bon contact mécanique et donc électrique entre les collecteurs et la pile. La mesure de température est assurée grâce à un thermocouple placé sur l'électrolyte coté cathodique, en prenant soin

d'éviter le court-circuit avec cette électrode. Les gaz sont amenés à la pile à travers des céramiques usinées pour optimiser leur diffusion dans les électrodes.

### 3.2 Réduction de l'anode et mesures

La température de réduction varie selon la pile mesurée et sera précisée pour chacune, mais le protocole reste le même : avant la montée en température les débits de gaz ont été réglés à  $60 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  d'azote pour l'anode et  $120 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  d'air pour la cathode. La pile a ensuite été portée à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  selon les piles et l'azote progressivement remplacé par de l'hydrogène sec, résultant en l'établissement progressif d'une tension de la pile en circuit ouvert (open circuit voltage ou OCV). L'obtention d'une OCV proche de la valeur théorique (calculable avec la loi de Nernst) témoigne de la densité et de l'intégrité de la membrane YSZ, puisqu'en circuit ouvert la tension de la pile est uniquement fonction des pressions partielles des réactifs et produits. Le rapport entre les débits anodique et cathodique est ajusté pour obtenir un léger excès d'hydrogène, qui sera donc brûlé aux bords de la pile au contact avec l'air du compartiment cathodique. L'optimisation des débits d'alimentation est présentée à la partie 4.2.1.

Après réduction, la caractéristique courant - tension a été mesurée plusieurs fois jusqu'à ce qu'elle soit constante, car l'établissement d'un régime de fonctionnement stable de la pile est rarement obtenu directement après la fin de la réduction de l'anode.

## 4 Performances des piles

### 4.1 Piles $\text{La}_2\text{Ni}$ infiltrées

Les piles  $\text{La}_2\text{Ni}$  infiltrées ont été les premières mesurées, avant l'optimisation des débits de gaz. Ainsi, les performances présentées ne sont pas optimales. Néanmoins, les mesures sur ces piles ont permis d'étudier l'influence de l'histoire thermique de la pile sur les densités de puissance fournies.

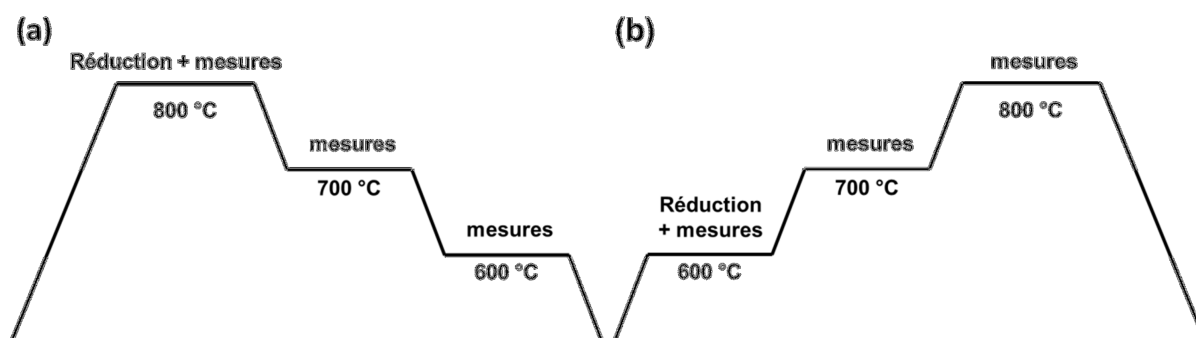
#### 4.1.1 Influence du cycle thermique

Le protocole de mesure, et donc l'histoire thermique de la pile, peut affecter deux paramètres aux effets antagonistes sur les performances de la pile :

- La réduction de l'oxyde de nickel dans le cermet, qui varie en fonction de la température à laquelle elle est effectuée. Dans la littérature il est souvent suggéré qu'une réduction à haute température conduit aux meilleurs résultats [12, 13].

- La microstructure de la phase infiltrée, puisque la cathode est recuite *in-situ*. Comme présenté au chapitre 2, l'augmentation de la température de recuit conduit à une diminution de la surface spécifique et donc à une diminution des performances.

Dans ce travail, deux protocoles de mesures ont été employés, ils sont présentés à la Figure 3. Le premier consiste à chauffer à 800 °C, remplacer progressivement l'azote par de l'hydrogène pour réduire le cermet ( $t_{réduction} \approx 30$  min), et faire les mesures électrochimiques à 800 °C, 700 °C, puis 600 °C (Figure 3a). À chaque température, les mesures ont été répétées jusqu'à l'obtention de caractéristiques courant - tension stables, la durée de chaque plateau de température est donc variable. Ce protocole privilégie une réduction du cermet à haute température, au détriment de la conservation d'une surface spécifique élevée de la phase infiltrée côté air.



**Figure 3 : Cycles thermiques appliqués aux piles  $\text{La}_2\text{Ni}$  infiltrées, en réduisant le cermet à 800 °C (a), ou à 600 °C (b).**

Le deuxième protocole consiste à chauffer à 600 °C uniquement pour réduire le cermet et faire les mesures électrochimiques à 600 °C, 700 °C, puis 800 °C (Figure 3b). De cette manière, les performances mesurées à 600 °C et 700 °C seront associées à une phase infiltrée recuite à la température de mesure, comme l'avaient été les cellules symétriques étudiées au chapitre 2. Pour les deux protocoles, les débits d'hydrogène et d'air ont été initialement fixés à  $60 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $120 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , respectivement, pour l'étape de réduction, puis le débit d'hydrogène a été augmenté à  $120 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Une légère augmentation de l'OCV est alors observée (de 1,08 V à 1,12 V à 600 °C).

La Figure 4 présente les courbes courant - tension ainsi que les densités de puissance mesurées selon le protocole mis en jeu. La première observation porte sur les performances des piles, qui sont très intéressantes notamment à 700 °C et à 800 °C, avec des densités de puissance maximales atteignant  $0,8$  et  $1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , respectivement. En comparaison, Choi *et*

al. [14] ont obtenu moins de  $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $800 \text{ °C}$  en utilisant une cathode de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltré dans un squelette YSZ. Il apparaît que le protocole de réduction et de mesure a un impact notable sur les performances des piles, et ce particulièrement à  $600 \text{ °C}$  et à  $700 \text{ °C}$ . Ainsi, le protocole (b) (réduction à  $600 \text{ °C}$ ) conduit à mesurer des densités de puissance plus élevées. Les caractéristiques des deux cellules à  $800 \text{ °C}$  restent quant à elles similaires.

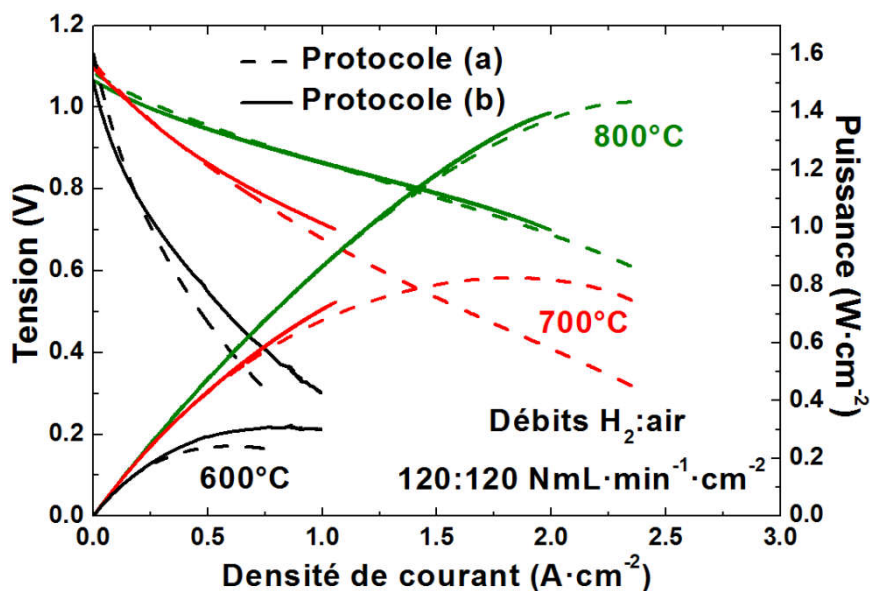


Figure 4 : Courbes courant - tension et densités de puissance mesurées sur des piles  $\text{La}_2\text{Ni}$  infiltrées, à  $600 \text{ °C}$ ,  $700 \text{ °C}$ , et  $800 \text{ °C}$  en fonction du protocole de mesure.

Il semble que, vis-à-vis des performances maximales, la température maximale ( $T_{max}$ ) atteinte par la pile soit un paramètre plus important que son histoire thermique, expliquant la similarité de comportement à  $800 \text{ °C}$  pour les deux protocoles. Les différences mesurées à  $600 \text{ °C}$  et à  $700 \text{ °C}$  suggèrent une dépendance des performances avec la  $T_{max}$  appliquée à la pile avant la mesure. En effet, selon le protocole (a)  $T_{max} = 800 \text{ °C}$  pour les mesures aux trois températures, alors que selon le protocole (b)  $T_{max}$  correspond à la température de la mesure. Ainsi, dans le cas de mesures à  $600 \text{ °C}$ , les performances sont meilleures quand  $T_{max} = 600 \text{ °C}$  que quand  $T_{max} = 800 \text{ °C}$ . Ce comportement est analogue avec celui décrit pour les cellules symétriques au chapitre 2, montrant que l'augmentation de la température de recuit s'accompagne d'une augmentation de la résistance de polarisation, en lien avec la diminution de surface spécifique de la cathode associée au frittage des particules dans la phase infiltrée. Il semble alors préférable de réduire le cermet à  $600 \text{ °C}$  pour préserver la phase infiltrée d'un frittage prématuré. Pour la suite de ce travail, les piles seront réduites et mesurées selon le protocole (b).

## 4.2 Piles Pr<sub>2</sub>Ni infiltrées

La pile comportant une électrode Pr<sub>2</sub>Ni infiltrée a été mesurée selon le protocole (b) (réduction à 600 °C). Les piles Pr<sub>2</sub>Ni infiltrées ont en particulier fait l'objet d'une étude sur l'influence des débits de réactifs sur les performances, que nous présentons ici.

### 4.2.1 Influence des débits de réactifs sur les performances

#### 4.2.1.1 Mesures à 600 °C

La Figure 5 compare les courbes courant - tension et les densités de puissance mesurées sur une pile Pr<sub>2</sub>Ni infiltrée, mesurées à 600 °C, selon deux rapports de débits entre l'hydrogène et l'air, à savoir 1:1 et 1:2 (H<sub>2</sub>:air). À rapport de débits identique (H<sub>2</sub>:air = 120:120 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>), les puissances mesurées sont plus élevées comparées à celles développées par les piles La<sub>2</sub>Ni infiltrées : par exemple la densité de puissance maximale atteint 650 mW·cm<sup>-2</sup> à 600 °C, contre 310 mW·cm<sup>-2</sup> avec La<sub>2</sub>Ni. Par ailleurs, même si utiliser un rapport de débits de 1:1 permet d'augmenter l'OCV de la pile, ce bénéfice est rapidement perdu quand la densité de courant augmente. Ainsi, la densité de puissance maximale augmente jusqu'à 700 mW·cm<sup>-2</sup> lorsque la pile est alimentée avec un rapport de débits de 1:2 (débits H<sub>2</sub>:air = 60:120 NmL·min<sup>-1</sup>).

Puisque la pression partielle d'oxygène dans l'air est d'environ 0,21 atm, 120 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> d'air correspondent à un débit d'oxygène de 25,2 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Le rapport 60:120 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> en H<sub>2</sub>:air correspond alors à 60:25,2 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> en H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>, soit un léger excès d'hydrogène par rapport aux proportions stœchiométriques données par la relation (1) :



Ce rapport de débits conduit à de meilleures performances électrochimiques que lorsqu'un rapport de débits de 120:120 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> en H<sub>2</sub>:air est employé, qui correspond à un large excès d'hydrogène. Pourtant, dans les deux cas l'excès d'hydrogène devrait être brûlé au contact de l'air en périphérie de la pile puisque les deux compartiments ne sont pas scellés, et le débit limitant devrait être celui de l'air. Ce phénomène est encore mal compris, mais il est certainement lié à la non-étanchéité entre les deux compartiments. Il serait par conséquent intéressant de reproduire cette expérience dans un montage aux compartiments scellés pour observer les différences de résultat.

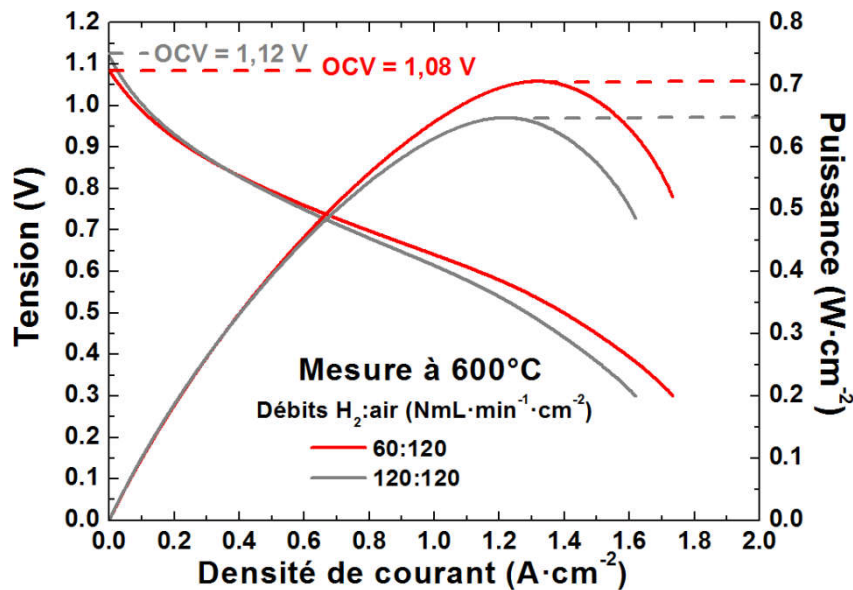


Figure 5 : Courbes courant - tension et densités de puissance d'une pile  $Pr_2Ni$  infiltrée, en fonction du rapport de débits d'hydrogène et d'air.

En gardant le rapport de débits ( $H_2$ :air) de 1:2, la caractéristique courant - tension de la pile  $Pr_2Ni$  infiltrée a été mesurée à des débits plus ou moins importants : la Figure 6 compare les courbes courant - tension et les densités de puissance mesurées selon des débits variant de  $50:100 NmL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$  à  $120:240 NmL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$ . La variation de débit ne modifie quasiment pas les performances de la pile aux faibles densités de courant ( $0 - 0,8 A \cdot cm^{-2}$ ), elle joue en revanche un rôle significatif aux densités de courant élevées, la densité de puissance maximale variant de  $680$  à  $750 mW \cdot cm^{-2}$  quand le débit passe de  $50:100 NmL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$  à  $120:240 NmL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$ .

Les surtensions de concentration dépendent des pressions partielles des réactifs ( $H_2$  et  $O_2$ ) et produit ( $H_2O$ ) au niveau des sites réactionnels. La densité de courant est directement liée à l'avancement de la réaction (1), donc plus elle augmente plus les quantités de réactifs consommés et d'eau produite sont importantes. Aux faibles densités de courant les plus faibles débits sont suffisants pour ne pas limiter la tension de la pile, et les pressions partielles de réactifs et produit sont homogènes dans toute la phase gazeuse. Lorsque la densité de courant augmente, les réactifs sont consommés plus rapidement qu'ils ne sont alimentés, des gradients de concentration se créent donc depuis les sites réactionnels et y modifient les pressions partielles, résultant en une augmentation des surtensions de concentration. Ainsi, l'augmentation des débits de gaz permet de déplacer la zone de limitation par les surtensions de concentration vers des courants plus élevés et donc d'augmenter la densité de puissance maximale.

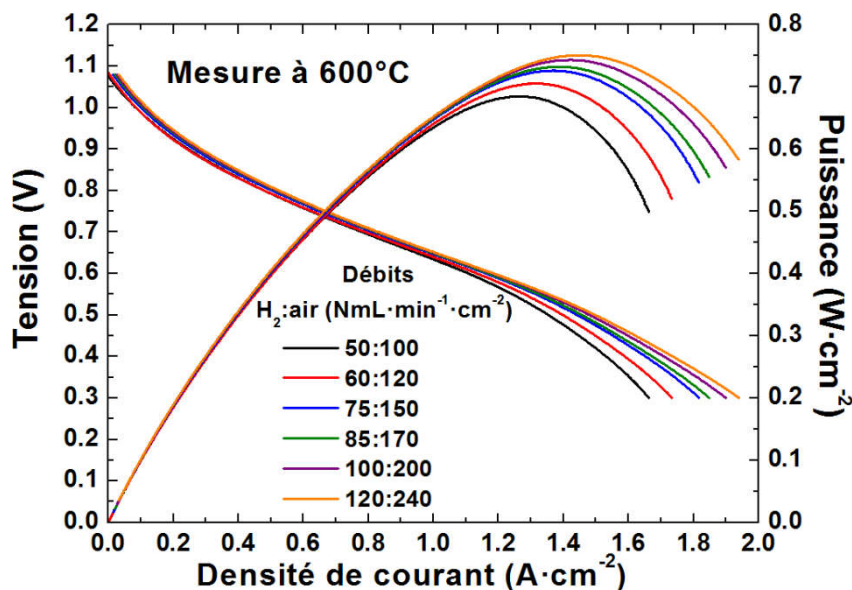


Figure 6 : Courbes courant - tension et densités de puissance enregistrées à 600 °C sur une pile  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrée, en fonction des débits de gaz, avec un rapport  $\text{H}_2$ :air constant de 1:2.

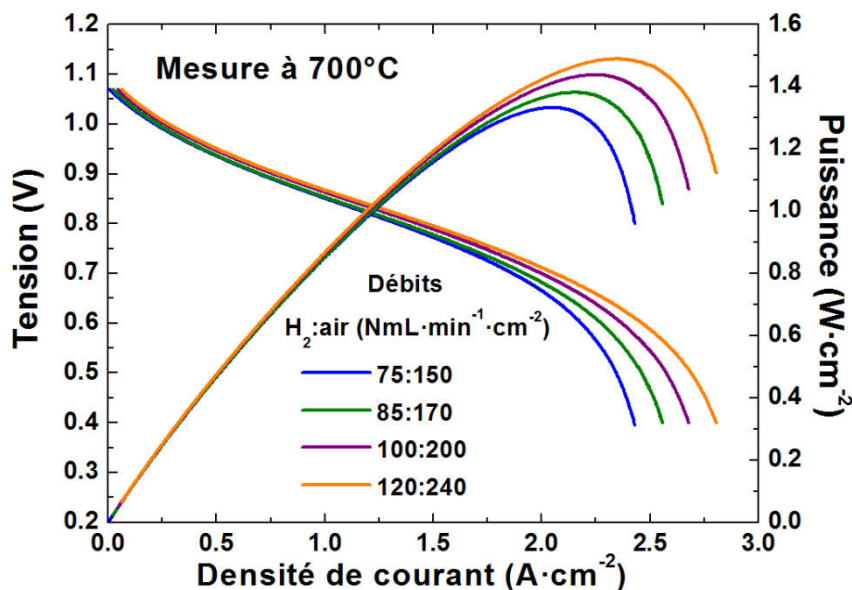
Néanmoins, les piles à combustible fonctionnent rarement à la tension correspondant au maximum de la courbe de puissance, car les fortes densités de courant associées dégraderaient rapidement la pile. En se plaçant à des densités de courant intermédiaires la pile n'a pas besoin d'être alimentée en réactifs selon les plus forts débits pour fonctionner de manière optimale. De plus, les bonnes performances d'une pile à combustible sont également caractérisées par leur taux d'utilisation du combustible, correspondant au débit d'hydrogène consommé par rapport au débit d'alimentation. Le débit d'hydrogène consommé étant directement lié à la densité de courant, il existe, pour une tension de fonctionnement donnée, un débit d'hydrogène conduisant à un taux d'utilisation optimal.

#### 4.2.1.2 Mesures à 700 °C

La Figure 7 compare les courbes courant - tension et les densités de puissance mesurées à 700 °C sur la pile  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrée, avec des débits  $\text{H}_2$ :air variant de 75:150  $\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 120:240  $\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Comme à 600 °C, la puissance maximale de la pile augmente avec le débit de chacun des deux réactifs, mais dans une proportion plus importante : de 75:150  $\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 120:240  $\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  elle augmente de 1,33  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 1,49  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit une augmentation de 160 mW. Quand la pile fonctionne à température plus élevée les performances sont améliorées. Si la pile est plus performante elle consomme plus rapidement les réactifs et la limitation par les surtensions de concentration devient plus significative. De plus, le montage ne nous permet pas d'augmenter d'avantage les débits, mais il est possible que la puissance maximale augmente encore pour



des débits plus élevés puisque les valeurs de puissance ne semblent pas tendre vers une asymptote.



**Figure 7 : Courbes courant - tension et densités de puissance enregistrées à 700 °C sur la pile  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrée, en fonction des débits de gaz, avec un rapport  $\text{H}_2$ :air constant de 1:2.**

La pile  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrée permet d'atteindre les mêmes densités de puissance que les piles  $\text{La}_2\text{Ni}$  infiltrée mais en fonctionnant à une température de 100 °C inférieure. Un tel gain sur la température de fonctionnement peut être un avantage conséquent pour la tenue de la pile sur des durées prolongées. La stabilité des performances de cette pile sera discutée dans la partie 5.

### 4.3 Pile $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sérigraphiée

Suite à l'étude réalisée sur la pile  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrée, la pile  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée a été directement mesurée aux plus forts débits autorisés par le montage, à savoir  $125:250 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La réduction du cermet a été effectuée à 600 °C (protocole (b)), et la pile mesurée à 600 °C et 700 °C. La pile n'a pas été chauffée à 800 °C car il a été démontré par Vibhu *et al.* [15] que  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  se décompose rapidement à cette température.

La Figure 8 présente les courbes courant - tension ainsi que les densités de puissance fournies par cette pile, à 600 °C et 700 °C. À 600 °C la puissance maximale atteinte est de  $275 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , correspondant au résultat publié par Ferchaud *et al.* [16] sur une pile équivalente incluant également une couche barrière de GDC (préparée sans agent d'aide de frittage comme dans notre cas). À 700 °C la puissance maximale dépasse  $900 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , valeur légèrement supérieure aux résultats obtenus sur la pile  $\text{La}_2\text{Ni}$  infiltrée. Les courbes

n'ont pas été enregistrées jusqu'aux très fortes densités de puissance pour préserver la pile d'une dégradation prématurée, puisque la stabilité de cette pile a ensuite été étudiée sur une longue durée de fonctionnement.

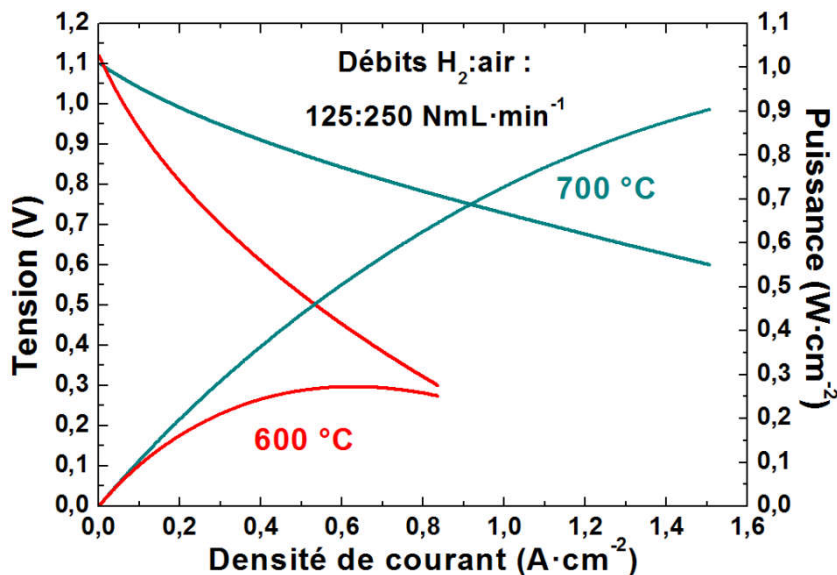


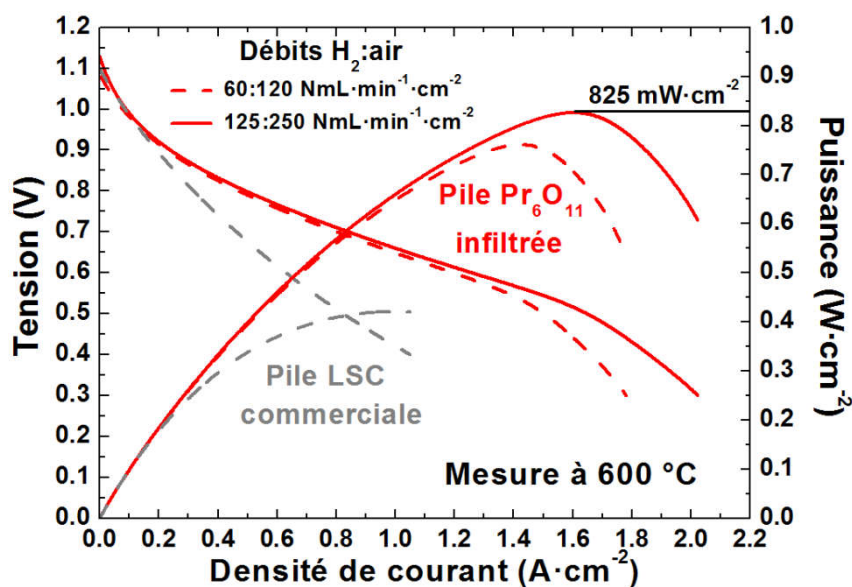
Figure 8 : Courbes courant - tension et densités de puissance mesurées à 600 °C et 700 °C sur la pile  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée, avec des débits  $\text{H}_2$ :air de  $125:250 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

#### 4.4 Pile $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ infiltrée

La pile  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée a été mesurée et les résultats comparés à ceux obtenus sur la pile LSC commerciale. La cathode LSC étant d'une surface supérieure à celle des électrodes préparées précédemment ( $3 \text{ cm}^2$  au lieu de  $2 \text{ cm}^2$ ), les débits maximum autorisés par l'appareillage ( $250:500 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$  en valeurs absolues) correspondent à des valeurs normalisées différentes pour chaque cellule, empêchant la comparaison des résultats. Les deux piles ont par conséquent été mesurées à 600 °C avec des débits  $\text{H}_2$ :air plus faibles :  $60:120 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La pile  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée a également été mesurée aux plus forts débits accessibles ( $125:250 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) pour connaître la puissance maximale atteignable.

La Figure 9 compare les courbes courant - tension obtenues selon les deux débits d'alimentation avec les performances mesurées sur la pile LSC commerciale. À 600 °C la puissance maximale délivrée par la pile est déjà très élevée : pour les mêmes débits ( $60:120 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) la pile  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée délivre  $760 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , contre  $420 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour la pile LSC commerciale, soit presque le double. Cette puissance augmente jusqu'à  $825 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  lorsque les débits de gaz augmentent à  $125:250 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , valeur proche de la densité de puissance obtenue à 700 °C avec une cathode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée. Ce

résultat permet de confirmer les résultats extrêmement prometteurs du matériau  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  obtenus sur les cellules symétriques à courant nul (cf. Chapitre 4).

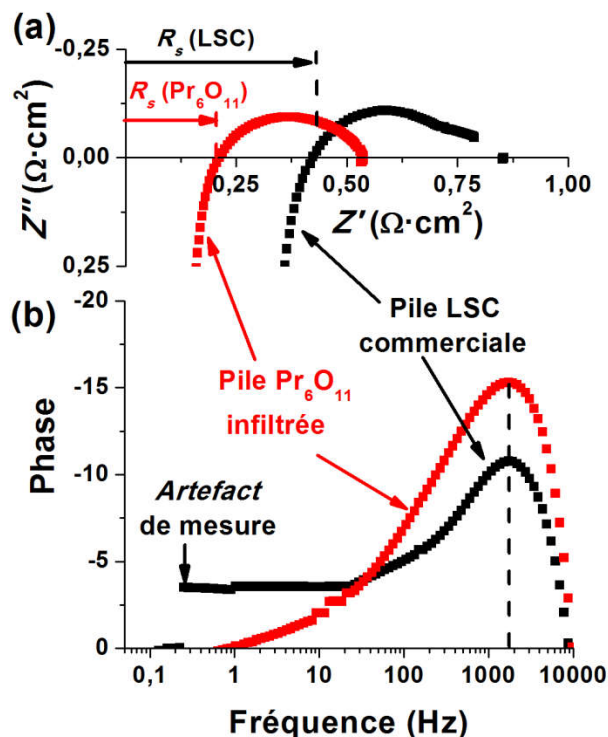


**Figure 9 : Courbes courant - tension et densités de puissance enregistrées à 600 °C sur la pile  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée, et comparées aux résultats obtenus sur la pile LSC commerciale.**

Des diagrammes d'impédance ont ensuite été mesurés sur les deux piles précédentes puis comparés. L'enregistrement des diagrammes d'impédance à l'OCV n'est pas pertinent lorsque la pile est alimentée en hydrogène sec. En effet la perturbation alternative de 50 mV appliquée fait osciller continûment le système entre le mode SOFC et le mode électrolyse autour de l'OCV. Cependant, puisqu'il n'y a pas d'eau du côté du cermet, lorsque le système doit fonctionner en électrolyse il manque de réactif et la résistance de polarisation associée augmente. Les diagrammes ont donc été mesurés à 0,9 V, et la comparaison entre les résultats obtenus sur les deux piles est présentée à la Figure 10.

La première observation, surprenante, porte sur la grande différence de résistance série entre les deux piles : pour la pile LSC commerciale la résistance série ( $R_s = 0,43 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) est doublée par rapport à la pile  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée ( $R_s = 0,21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). La pile LSC commerciale comporte une couche barrière de GDC entre la cathode LSC et l'électrolyte, absente dans le cas de l'électrode  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Cette couche barrière pourrait être à l'origine de la résistance série additionnelle. La résistance supplémentaire apportée par la couche barrière de GDC est facilement estimable en divisant son épaisseur ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) par la conductivité de GDC à 600 °C ( $\sigma_i = 0,017 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [17]. Cette estimation conduit à  $R_{\text{GDC}} = 11 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , alors que la différence mesurée entre les deux piles est de  $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , soit une valeur 20 fois supérieure. La

couche barrière de GDC elle-même ne semble pas être incriminée, en revanche la résistance additionnelle pourrait être la conséquence d'une inter-diffusion entre la couche de GDC et l'électrolyte ou l'électrode, qui bloquerait la diffusion des ions  $O^{2-}$  vers l'électrolyte.



**Figure 10 : Comparaison des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist (a) et de Bode (b), mesurés à 600 °C et  $U_{cellule} = 0,9$  V sur les piles  $Pr_6O_{11}$  infiltrée et LSC commerciale.**

La deuxième observation concerne la contribution apparaissant autour de  $f = 1$  kHz. Celle-ci est similaire pour les deux piles, elle pourrait donc correspondre à l'anode qui est identique dans les deux cas. À basse fréquence une contribution apparaît sur le diagramme de la pile LSC commerciale (bien que fortement déformée par un *artefact* de mesure), alors qu'elle est très faible voire masquée par la contribution haute fréquence dans le cas de  $Pr_6O_{11}$ . Cette contribution pourrait correspondre à celle de la cathode puisqu'elle est différente pour les deux piles. Cela signifierait qu'à 600 °C les performances de la cathode  $Pr_6O_{11}$  infiltrée sont suffisantes pour que cette électrode à oxygène ne constitue plus le facteur limitant les performances de la pile. Cette hypothèse nécessiterait une analyse plus approfondie pour être vérifiée, mais permet encore une fois de valider l'efficacité d'une électrode à base de  $Pr_6O_{11}$ , et ce même en la comparant avec le matériau de référence qu'est LSC.

## 5 Stabilité des piles

Bien que de très bonnes performances soient obtenues initialement, elles doivent se maintenir pendant des temps de fonctionnement prolongés. La deuxième partie de ce travail a consisté à mesurer le taux de dégradation de la tension de quelques piles sur des durées de fonctionnement de plusieurs centaines d'heures.

En premier lieu, les conditions de température et de courant auxquelles se placer pour que l'étude soit cohérente doivent être définies. Par exemple, appliquer un courant et une température faible permet de préserver la stabilité de la pile mais n'a pas de réel sens puisque que la pile ne fournira pas une puissance suffisante. À l'inverse, appliquer un fort courant à température élevée permettra de fournir une puissance élevée mais conduira à un vieillissement accéléré de la pile. Nous nous sommes alors référés aux puissances annoncées par quelques fabricants pour des stacks commerciaux. Le Tableau 2 présente les caractéristiques de quelques stacks, obtenues dans un document HTceramix pour les 5 premiers [18], et sur le site internet Elcogen pour les deux stacks du même nom [19]. Ces deux derniers sont d'ailleurs constitués de piles comportant les mêmes demi-cellules que celles utilisées dans cette étude. En connaissant la puissance délivrée par le stack, le nombre de cellules par stack ainsi que la surface de chaque pile il est possible de recalculer la puissance nominale en  $W \cdot cm^{-2}$  à laquelle le stack fonctionne. Les stacks présentés fonctionnent entre  $0,206 W \cdot cm^{-2}$  et  $0,554 W \cdot cm^{-2}$ , il est donc judicieux d'étudier la stabilité des cellules fonctionnant dans cette gamme de puissance.

**Tableau 2 : Caractéristiques de quelques stacks, et leur puissance nominale.**

Fabriquant	Htceramix (Suisse)	Julich (Allemagne)	Risø (Dannemark)	FCE (Canada)	Delphi (USA)	Elcogen 500	Elcogen 1500
T° (°C)	790	750	800	750	750-800	650	650
Tension (V)	0,7	0,83	0,8	0,72	0,67	1,2-0,7	1,2-0,7
FU H <sub>2</sub> (%)	70	51	28,6	36	50	70	70
Puissance stack (W)	110	13300	160	3500	1600	500	1500
Nb cellules	4	60	5	80	30	30	60
Surface cellule (cm <sup>2</sup> )	64	400	144	144	144	81	81
Puissance nominale (W·cm <sup>-2</sup> )	<b>0,430</b>	<b>0,554</b>	<b>0,222</b>	<b>0,304</b>	<b>0,370</b>	<b>0,206</b>	<b>0,309</b>

Trois des piles présentées précédemment ont pu être étudiées sur des durées de fonctionnement prolongées :

- La pile  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée
- La pile  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrée
- La pile  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée

En fonctionnant à 600 °C les deux piles infiltrées sont suffisamment performantes pour pouvoir délivrer environ  $400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En revanche, la pile  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée n'est pas assez efficace pour délivrer une telle puissance, elle a donc été placée à 700 °C et  $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour pouvoir délivrer également  $400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Même si travailler à différentes températures peut induire des vieillissements différents, il nous est apparu plus pertinent d'opérer à puissance délivrée comparable, plutôt qu'à la même température entraînant de larges différences de performances. La Figure 11 présente l'évolution des tensions des trois piles en fonction du temps.

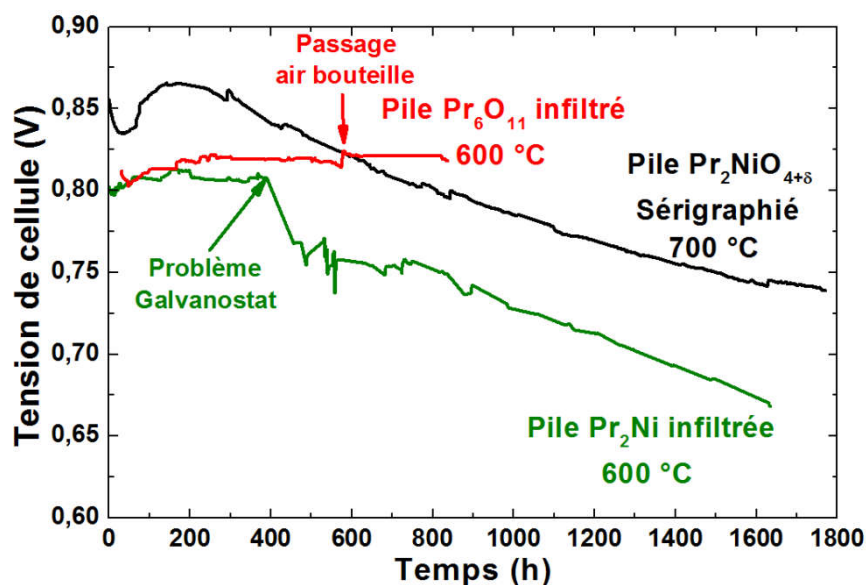


Figure 11 : Evolution de la tension enregistrée sur les trois piles, sous une charge de  $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Il existe systématiquement un régime (200 premières heures de fonctionnement) où la tension augmente légèrement. Cette augmentation est plus prononcée dans le cas de la pile  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée. Après ce régime transitoire, la tension enregistrée sur les deux piles infiltrées est relativement stable. La tension de la pile  $\text{Pr}_2\text{Ni}$  infiltrée diminue notablement après 400 h de fonctionnement, mais cette dégradation pourrait malheureusement être liée à

un mauvais fonctionnement ponctuel du galvanostat, qui aurait selon nous pu endommager irréversiblement la pile.

La pile  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée se dégrade rapidement : le taux de dégradation calculé est de 8 % par 1000 h. Pourtant, Zhou *et al.* [20] ont déjà publié un taux de dégradation de 3 % par 1000 h pour des piles à base de zircon (anode Ni-YSZ et électrolyte YSZ) comportant une cathode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Cette étude a été réalisée à 750 °C et sous une charge de  $0,87 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit des conditions de fonctionnement plus sévères que les nôtres.

En considérant que la dégradation provient majoritairement de la partie cathodique de la pile, elle peut avoir selon nous plusieurs origines :

D'une part, l'instabilité de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  pourrait être incriminée: il a été démontré dans la thèse de Vaibhav Vibhu [21] que les produits majeurs de sa décomposition sont  $\text{PrNiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Ces deux derniers présentent des propriétés de transport ioniques comparables à celles de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (*cf.* chapitre 4 et *ref.* [22]), alors que les performances de cathodes  $\text{PrNiO}_{3-\delta}$  (étudiées en cellules symétriques) sont clairement plus faibles. De plus,  $\text{PrNiO}_{3-\delta}$  se forme plus facilement après un vieillissement à 700 °C qu'à 800 °C, température à laquelle la phase  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  devient majoritaire [21]. Cette observation expliquerait un taux de dégradation des performances plus élevé dans notre cas où  $\text{PrNiO}_{3-\delta}$  serait majoritaire (à 700 °C) [23], en comparaison avec les travaux de Zhou *et al.* [20] où  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$  serait le composé majeur (à 750 °C).

D'autre part, l'évolution de l'interface électrode / électrolyte sous polarisation peut affecter la tension de la pile. Vaibhav Vibhu [21] a pu démontrer, par une étude sur cellules symétriques et sous courant, que sous polarisation cathodique (fonctionnement SOFC) le praséodyme diffuse dans la couche barrière de GDC, alors que cette diffusion est moindre en polarisation anodique (fonctionnement électrolyse). Cette diffusion induit un vieillissement accéléré en mode SOFC alors que la résistance de polarisation reste stable en mode électrolyse. La diffusion du praséodyme à l'interface peut donc être un autre facteur de dégradation des performances, si elle se traduit par la création d'interphases faiblement conductrices ioniques. Dans l'étude de Zhou *et al.* [20], la couche barrière utilisée est une cérine substituée au samarium, il est possible que la diffusion du praséodyme dans cette cérine soit plus lente ou plus limitée, ce qui expliquerait alors un taux de dégradation plus faible.

Malheureusement un problème expérimental en fin de vieillissement a conduit à un endommagement de la pile, empêchant des analyses post-mortem pertinentes, qui auraient pu nous informer d'avantage sur les mécanismes de dégradation.

Les mesures effectuées sur la pile  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée montrent une tension stable sur toute la durée de mesure, soit plus de 800 h. Le taux de dégradation rapporté à 1000 h correspondrait à moins de 1 % (à confirmer sur une période de mesure plus longue). La faible augmentation de tension observée à 600 h correspond à un changement d'alimentation en air, initialement apporté par un compresseur (réseau) puis par une bouteille isolée. L'air de la bouteille est synthétique et plus pur que celui du réseau, expliquant une augmentation de la tension de la pile. Une telle stabilité encourage fortement à poursuivre les investigations sur le matériau  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

Ce résultat est également très encourageant pour le développement de la technique d'infiltration. En effet, comme les grains de la phase infiltrée sont de taille nanométrique, l'infiltration est souvent soupçonnée de produire des électrodes aux bonnes performances initiales mais qui se dégradent rapidement à cause du frittage partiel de la phase infiltrée : Sholkapper *et al.* [24] ont par exemple proposé un modèle de prédiction de la dégradation de la tension de la pile basé sur le vieillissement d'Ostwald. Les taux de dégradation calculés sont élevés. Cependant cette étude a été menée sur des électrodes fonctionnant à 700 °C, il est possible qu'un fonctionnement de la pile à 600 °C permette d'éviter le frittage des nanoparticules.

## 6 Conclusion

Cette partie a permis d'étudier les cathodes développées dans les précédents chapitres dans une configuration pile complète pour connaître leur comportement sous polarisation. Les demi-cellules anode-électrolyte étant identiques dans tous les cas, il a été possible d'allouer les différences de performance à la cathode. Il apparaît que les performances des piles évoluent de la même façon que les résistances de polarisation mesurées sur cellules symétriques. Par exemple, la pile  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée délivre des densités de puissance très élevées comparées à celles d'une pile LSC commerciale : à une température aussi faible que 600 °C la puissance maximale est de 825 mW.cm<sup>-2</sup>, soit plus du double de celle mesurée sur la pile LSC commerciale.



Les études de la stabilité des piles en fonctionnement ont montré qu'une pile avec une cathode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sérigraphiée présente un taux de dégradation de 8 % par 1000 h à 700 °C et sous  $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette dégradation peut provenir de la décomposition partielle de la phase ou d'une diffusion de praséodyme dans la couche barrière de GDC. Les performances de la pile  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée sont très stables sur un fonctionnement de 800 h à 600 °C et sous  $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Cette stabilité prouve l'avantage conséquent que cette cathode peut apporter par rapport à des électrodes classiques. Le matériau  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  possède en effet plusieurs avantages : en tant qu'oxyde simple il ne peut pas être sujet à décomposition comme peuvent l'être d'autres matériaux comme par exemple  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [23, 25], ou  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [26, 27]. Il ne contient pas non plus de strontium, qui est connu pour ségréger en surface et contribue à la dégradation des performances de la cathode [28].

## 7 Références

- [1] Adler, S., Lane, J., Steele, B. Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **143**, 3554–3564 (1996).
- [2] Laurencin, J., Hubert, M., Couturier, K., Le Bihan, T., Cloetens, P., et al. Reactive mechanisms of LSCF Single-Phase and LSCF-CGO composite electrodes operated in anodic and cathodic polarisations. *Electrochimica Acta* **174**, 1299–1316 (2015).
- [3] Ogier, T. *Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2012).
- [4] Horita, T., Yamaji, K., Sakai, N., Yokokawa, H., Kawada, T., et al. Oxygen reduction sites and diffusion paths at  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-x}$ /yttria-stabilized zirconia interface for different cathodic overvoltages by secondary-ion mass spectrometry. *Solid State Ionics* **127**, 55–65 (2000).
- [5] Adler, S. Reference electrode placement in thin solid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **149**, E166–E172 (2002).
- [6] Cimenti, M., Co, A., Birss, V., Hill, J. Distortions in electrochemical impedance spectroscopy measurements using 3-electrode methods in SOFC. I-effect of cell geometry. *Fuel Cells* **7**, 364–376 (2007).
- [7] Cimenti, M., Birss, V., Hill, J. Distortions in electrochemical impedance spectroscopy measurements using 3-electrode methods in SOFC. II. Effect of electrode activity and relaxation times. *Fuel Cells* **7**, 377–391 (2007).
- [8] Winkler, J., Hendriksen, P., Bonanos, N., Mogensen, M. Geometric requirements of solid electrolyte cells with a reference electrode. *Journal of the Electrochemical Society* **145**, 1184–1192 (1998).
- [9] Mogensen, M., Vang Hendriksen, P. Experimental requirements in determination of SOFC electrode kinetics. *Proceeding of the 8th international symposium - Solid Oxide Fuel Cells VIII, Electrochemical Society Proceedings Series*, vol. 7, 1126–1131 (2003).
- [10] Vohs, J., Gorte, R. High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration. *Advanced Materials* **21**, 943–956 (2009).
- [11] Steele, B., Heinzel, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* **414**, 345–352 (2001).
- [12] Mallon, C., Kendall, K. Sensitivity of nickel cermet anodes to reduction conditions. *Journal of Power Sources* **145**, 154–160 (2005).
- [13] Ebbenhøj, S., Ramos, T., Mogensen, M. Impact of reduction parameters on the initial performance and stability of Ni/(Sc)YSZ cermet anodes for SOFCs. *ECS Transactions*, vol. 45, 363–375 (2012).
- [14] Choi, S., Yoo, S., Shin, J.-Y., Kim, G. High performance SOFC cathode prepared by infiltration of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, \text{ and } 3$ ) in porous YSZ. *Journal of the Electrochemical Society* **158**, B995–B999 (2011).
- [15] Vibhu, V., Bassat, J.-M., Flura, A., Nicolle, C., Grenier, J.-C., et al. Influence of La/Pr ratio on the ageing properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathodes in IT-SOFCs. *ECS Transactions*, vol. 68, 825–835 (2015).
- [16] Ferchaud, C., Grenier, J.-C., Zhang-Steenwinkel, Y., Van Tuel, M., Van Berkel, F., et al. High performance praseodymium nickelate oxide cathode for low temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* **196**, 1872–1879 (2011).
- [17] Kharton, V., Kovalevsky, A., Viskup, A., Shaula, A., Figueiredo, F., et al. Oxygen transport in  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  based composite membranes. *Solid State Ionics* **160**, 247–258 (2003).
- [18] <http://www.fiaxell.com/images/stories/tech-overview.pdf> (2016).
- [19] <http://www.elcogen.com/en/> (2016).

- [20] Zhou, X.-D., Templeton, J., Nie, Z., Chen, H., Stevenson, J., et al. Electrochemical performance and stability of the cathode for solid oxide fuel cells: V. high performance and stable  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  as the cathode for solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* **71**, 44–49 (2012).
- [21] Vibhu, V. *Stability and ageing study of praseodymium-based nickelates as cathodes for solid oxide fuel cells*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (12 Février 2016).
- [22] Vibhu, V., Rougier, A., Nicollet, C., Flura, A., S., F., et al.  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ : a new promising oxygen electrode material for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources* (2016).
- [23] Vibhu, V., Rougier, A., Flura, A., Nicollet, C., S., F., et al. Ageing study of praseodymium-lanthanum nickelates  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathodes for SOFCs. *Submitted in Journal of Power Sources* (2016).
- [24] Sholkapper, T., Jacobson, C., Visco, S., Dejonghe, L. Synthesis of dispersed and contiguous nanoparticles in solid oxide fuel cell electrodes. *Fuel Cells* **8**, 303–312 (2008).
- [25] Kovalevsky, A., Kharton, V., Yaremchenko, A., Pivak, Y., Naumovich, E., et al. Stability and oxygen transport properties of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 4269–4272 (2007).
- [26] Zhou, W., Ran, R., Shao, Z. Progress in understanding and development of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* **192**, 231–246 (2009).
- [27] Mueller, D., De Souza, R., Weirich, T., Roehrens, D., Mayer, J., et al. A kinetic study of the decomposition of the cubic perovskite-type oxide  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) ( $x = 0.1$  and  $0.5$ ). *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 10320–10328 (2010).
- [28] Chen, Y., Zhou, W., Ding, D., Liu, M., Ciucci, F., et al. Advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: Complex oxides without alkaline earth metal elements. *Advanced Energy Materials* **5**, 1500537 (2015).

---

# Conclusion générale et perspectives

---

Ce travail visait à améliorer les performances des électrodes à oxygène pour piles SOFC à base de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . La stratégie principale a été d'étudier et d'optimiser la mise en forme de ces électrodes dont les propriétés de conduction mixte laissaient anticiper d'excellentes propriétés électrochimiques. Dans ce cadre, nous avons pu en particulier développer la technique d'infiltration, utilisée pour la première fois à l'ICMCB. Celle-ci s'est montrée particulièrement adaptée pour l'élaboration d'électrodes performantes. L'étude approfondie des caractéristiques des électrodes par spectroscopie d'impédance, et l'utilisation de modèles réactionnels adaptés ont permis de mieux comprendre quels sont les principaux facteurs à contrôler pour obtenir une électrode efficace vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. À ce titre, il semble que dans tous les cas présentés dans ce mémoire, le contrôle de la réactivité chimique à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte soit primordial. Il apparaît également que la surface spécifique de l'électrode a un rôle prépondérant sur ses performances électrochimiques finales. En effet, la réaction de réduction de l'oxygène est une réaction de catalyse hétérogène, et une surface spécifique élevée correspond à autant de sites réactionnels disponibles pour l'adsorption de l'oxygène gazeux et sa réduction en ions  $\text{O}^{2-}$ .

La préparation par infiltration permet d'optimiser ces deux paramètres (interfaces / surfaces spécifiques) et d'exalter ainsi les performances électrochimiques des électrodes. L'avantage majeur de cette technique de mise en forme est d'autoriser des températures de préparation relativement faibles, en comparaison avec les traitements thermiques utilisés pour recuire des électrodes préparées par sérigraphie. Les températures limitées permettent alors de ménager la réactivité chimique à l'interface électrode / électrolyte, ainsi que de limiter le frittage des grains de la phase infiltrée pour conserver une surface spécifique élevée. Dans le cas de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , abaisser les températures de préparation nous a conduit à nous questionner sur le rôle des phases secondaires résiduelles, et ainsi de découvrir les propriétés exceptionnelles de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  qui, utilisé seul, a conduit à l'obtention des meilleurs résultats de ce travail en termes de performances électrochimiques.

En revenant plus en détails sur les résultats, la première grande partie de ce travail a été consacrée à la préparation d'électrodes de type  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par infiltration dans un squelette

de cérine gadolinée (GDC). Ce système a servi de base pour développer la technique d'infiltration. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  majoritaire après un recuit à 900 °C pendant 2 h. L'optimisation des paramètres d'infiltration a permis la préparation d'électrodes présentant des résistances de polarisation faibles :  $R_p = 0,38 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C. Il reste toutefois un potentiel d'optimisation de la technique d'infiltration, car certains paramètres ont été maintenus constants. Une perspective serait d'étudier l'influence de la porosité du squelette, du pH de la solution d'infiltration, ou de la température de calcination entre chaque étape d'infiltration sur les propriétés électrochimiques des électrodes. Les solutions d'infiltration pourront elles aussi faire l'objet d'une optimisation, en y ajoutant notamment des agents chélatants, des surfactants ou en modifiant le solvant.

Malgré un gain évident de performances des électrodes infiltrées par rapport aux électrodes sérigraphiées, l'analyse et la modélisation des réponses électrochimiques des électrodes par le modèle ALS ont permis de mettre en évidence la réactivité néfaste de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec la zircone (YSZ), même à température réduite. La température à laquelle l'interphase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  se forme a pu être déterminée en suivant l'évolution des diagrammes d'impédance d'une électrode  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  infiltrée dans un squelette YSZ après des recuits successifs et à température croissante. Ainsi, la formation de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  a été mise en évidence pour des températures de recuit supérieures à 800 °C. Les performances des électrodes infiltrées sont ainsi améliorées lorsque la température de recuit diminue, et ce bien que  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ne soit plus présent. Les résistances de polarisation ont pu être diminuées jusqu'à obtenir des valeurs très faibles :  $R_p = 0,10 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C, constituant un record pour des électrodes à base de nickelate de lanthane. L'étude des phases actives après des recuits à basse température a permis de se questionner sur les propriétés de transport ionique des phases  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ , qu'il serait intéressant de déterminer pour expliquer les faibles résistances de polarisation mesurées lorsque ces phases sont présentes (après un recuit à basse température). La comparaison des résultats obtenus avec des squelettes GDC et YSZ montre que dans le cas de squelettes YSZ les performances de l'électrode sont principalement gouvernées par la diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  dans le squelette, alors que les squelettes GDC sont suffisamment conducteurs ioniques pour que la réaction soit principalement limitée par l'échange de surface.

La seconde grande partie de ce travail a concerné l'électrode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Dans un premier temps, nous avons étudié en détails l'influence de la morphologie des électrodes sérigraphiées, pour essayer de déterminer des possibles voies d'amélioration. Plusieurs

électrodes de porosités et surfaces spécifiques variées ont été préparées en modifiant les paramètres de préparation et de frittage. Leur microstructure a ensuite pu être reliée à leur réponse électrochimique mesurée par spectroscopie d'impédance. Cependant, en comparant les meilleures valeurs de résistances de polarisation mesurées avec des valeurs calculées à partir des propriétés de transport ionique de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , nous avons pu mettre en évidence que les performances électrochimiques des électrodes sont encore une fois limitées par une réactivité chimique néfaste qui se produit entre le matériau d'électrode et la couche barrière de GDC, et qui est fortement dépendante de la température de frittage de l'électrode. Il sera donc intéressant dans un futur travail d'étudier plus en détails cette couche barrière, et en particulier d'essayer de caractériser la nature des interphases qu'elle forme avec  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , voire de proposer des alternatives.

La mise en forme par infiltration permettant de limiter la réaction aux interfaces, elle a été appliquée au matériau  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , qui a été infiltré dans des squelettes de GDC. Dans un premier temps l'étude de la température de formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a permis de montrer que cette dernière est intimement liée à la valence du praséodyme dans le précurseur  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , qu'il est nécessaire de réduire en  $\text{Pr}^{3+}$  ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ) pour initier la cristallisation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Ainsi, puisque la réduction de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  en  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  commence à plus basse température sous faible pression partielle d'oxygène, la formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est facilitée lorsque les traitements thermiques de recuit sont conduits sous azote plutôt que sous air. Cette étude a également permis de montrer que la température de formation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  dans les électrodes infiltrées est fortement dépendante de la nature du squelette dans lequel la solution est infiltrée, et qu'un squelette de GDC semble inhiber cette formation. En raison de ce phénomène, il a été difficile de préparer des électrodes avec  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  obtenu pur, et nous nous sommes questionnés sur le rôle de l'oxyde de praséodyme résiduel sur les propriétés électrochimiques des électrodes.

En préparant une électrode simplement constituée de l'oxyde de praséodyme,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , infiltré dans un squelette GDC nous avons mesuré des résistances de polarisation extrêmement faibles:  $R_p = 0,028 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 °C, ce qui constitue l'une des valeurs les plus faibles publiées à ce jour dans la littérature pour cette température de mesure. Les propriétés de transport de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ont été mesurées et, en dépit d'une conductivité électronique faible ( $1,3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 600 °C), le matériau présente des coefficients de diffusion et d'échange de surface similaires à ceux mesurés sur  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , connu pour ses propriétés de transport ioniques très élevées. Les propriétés de transport ionique ayant été mesurées seulement à

600 °C, il sera intéressant d'effectuer les mesures sur une large gamme de températures pour compléter ce travail préliminaire.

La dernière partie de ce travail a porté sur la préparation des électrodes originales développées précédemment sur des demi-cellules anode / électrolyte commerciales, pour élaborer des piles SOFC complètes et en mesurer les performances. Les performances les plus élevées ont été obtenues, comme dans le cas des cellules symétriques, avec une cathode  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  infiltrée dans un squelette GDC, avec une densité de puissance maximale de  $825 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à seulement 600 °C, soit plus du double de ce qui est mesuré sur la même cellule commerciale avec une cathode de référence ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ). Ces résultats démontrent une fois de plus les propriétés exceptionnelles de l'oxyde de praséodyme comme cathode de pile à combustible. De plus ces performances ont été maintenues pendant plus de 800 h à 600 °C et sous une charge de  $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  sans dégradation notable. Cette stabilité témoigne des avantages certains que l'oxyde de praséodyme possède par rapport aux matériaux classiquement utilisés comme cathodes de piles SOFC : comme oxyde simple il n'a pas besoin d'être préparé à haute température, ce qui permet de préparer des électrodes à grande surface spécifique et d'éviter les phénomènes d'inter-diffusion entre les composants de la pile. De plus, il ne peut pas se décomposer, ce qui constitue un avantage certain en termes de stabilité des performances lorsqu'il est utilisé comme électrode. Enfin il ne contient pas de strontium, élément connu pour être à l'origine de plusieurs phénomènes dégradant les performances d'une cathode, comme la ségrégation en surface, la réactivité avec la zircone de l'électrolyte ou avec le chrome provenant des interconnecteurs.

Finalement, les propriétés exceptionnelles des cathodes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , tant en termes de facilité de préparation, de performances initiales, et de stabilité dans le temps, nous conduisent à penser que  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  pourrait devenir un nouveau matériau de référence dans la recherche sur les cathodes pour piles SOFC.

---

# Annexe 1 : Calcul du facteur thermodynamique

---

## 8 Facteur thermodynamique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Le facteur thermodynamique,  $f$ , est un paramètre qui traduit la facilité avec laquelle un matériau accommode sa stœchiométrie en oxygène avec la pression partielle d'oxygène. Il est donné par la relation :

$$f = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(pO_2)}{\partial \ln(c_o)}$$

$c_o$  correspond à la concentration en oxygène dans le matériau. Par exemple, pour les pérovskites, la concentration en lacunes d'oxygène est utilisée. Dans le cas des nickelates sur-stœchiométriques en oxygène la question du nombre de porteurs effectifs entre  $\delta$ ,  $2+\delta$ , ou  $4+\delta$  se pose ( $4+\delta$  serait à considérer selon la thèse d'Emmanuelle Boehm [1]). Cependant, le choix importe peu dans cette relation puisque c'est la variation de stœchiométrie qui est prise en compte. Elle sera la même dans les trois cas.

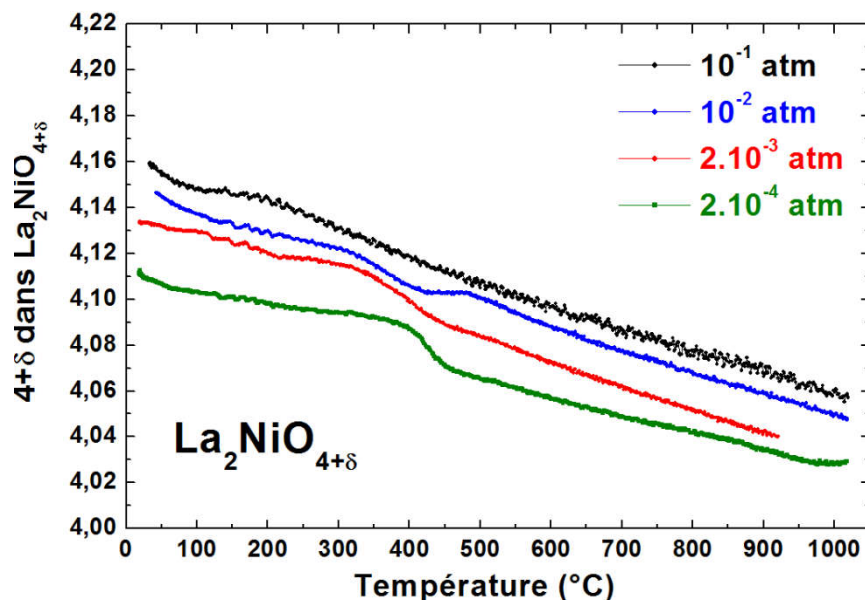


Figure A-1 : Analyses thermogravimétriques de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sous différentes  $pO_2$ .



La figure A-1 reporte plusieurs analyses thermogravimétriques enregistrées sous différentes  $pO_2$ . Grâce à ce jeu de données il est possible, pour une température donnée, de connaître la variation de  $c_o$  avec  $pO_2$ .

Pour chaque température considérée la variation de  $\ln(pO_2)$  en fonction de  $\ln(c_o)$  a été tracée (par exemple à 600°C, Figure A-2). La régression linéaire de cette courbe donne accès à sa pente :  $\partial \ln(pO_2) / \partial \ln(c_o)$  qu'il faut ensuite diviser par 2 pour obtenir le facteur thermodynamique. Pour la pression partielle la plus faible le point n'est pas aligné avec ceux mesurés à plus haute pression partielle, nous avons donc choisi de ne pas le prendre en compte dans la régression linéaire. La variation de concentration en oxygène en fonction de la pression partielle n'est pas nécessairement linéaire sur une gamme de pression partielle étendue, il est donc préférable de ne pas considérer des pressions trop faibles. Ceci est d'autant plus vrai lorsque le matériau n'est stable que dans une fenêtre de pressions partielles étroite.

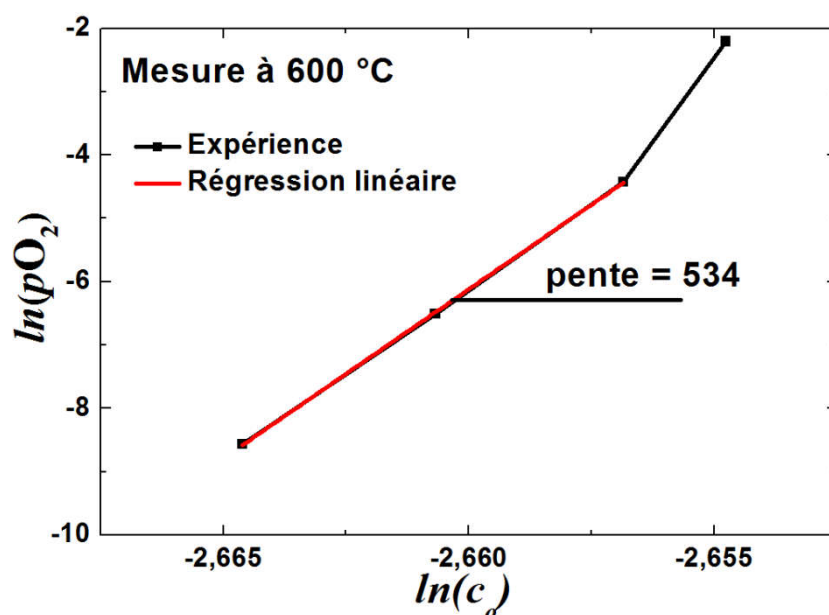


Figure A-2 : Evolution de  $\ln(pO_2)$  en fonction de  $\ln(c_o)$  mesurée à 600 °C

À 600 °C le facteur thermodynamique de  $La_2NiO_{4+\delta}$  est 267. Répéter cette opération pour toute la gamme de température permet de tracer l'évolution du facteur thermodynamique en fonction de la température, les résultats sont présentés à la Figure A-3.

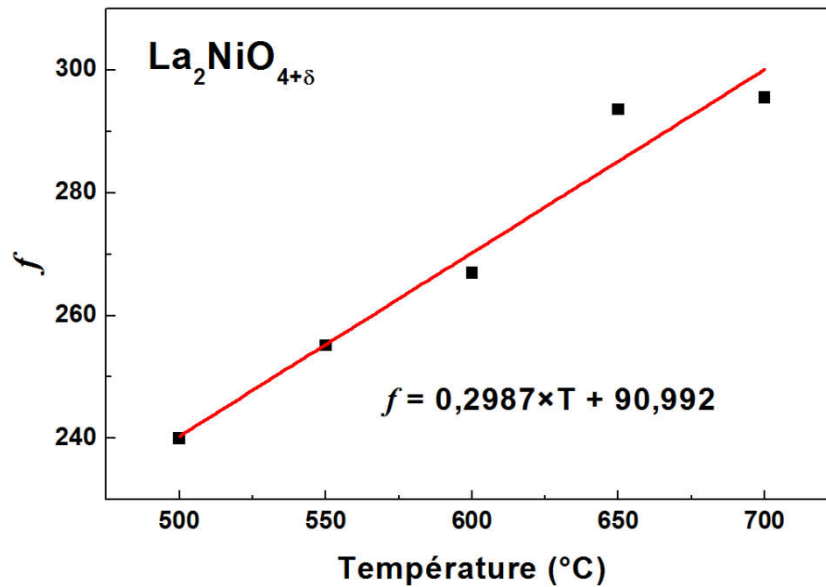


Figure A-3 : Evolution du facteur thermodynamique de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en fonction de la température.

## 9 Facteur thermodynamique de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

Le facteur thermodynamique a également été déterminé dans le cas de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , suivant la même méthodologie. La Figure A-4 présente son évolution avec la température.

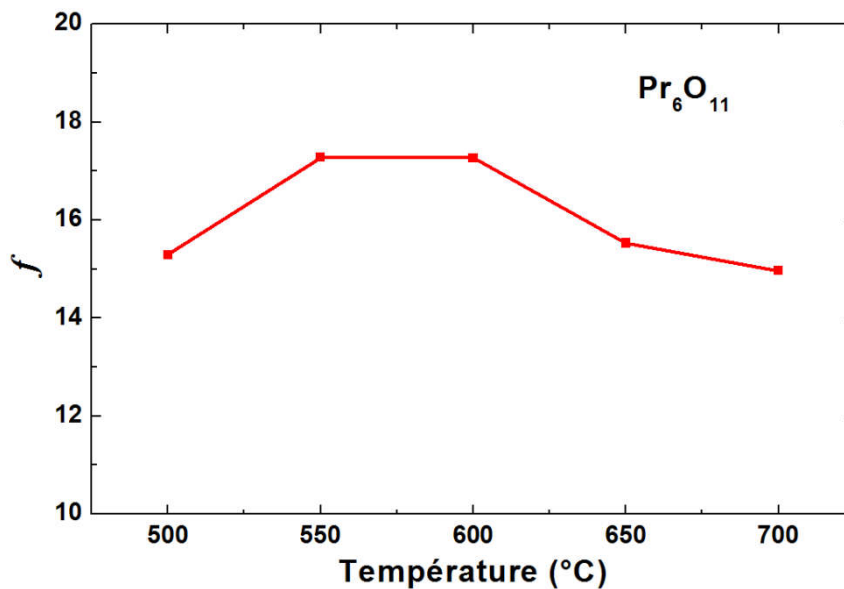


Figure A-4 : Evolution du facteur thermodynamique de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  en fonction de la température.

## 10 Référence

- [1] E. Boehm, Les nickelates  $A_2MO_{4+\delta}$ , nouveaux matériaux pour piles à combustible SOFC moyenne température, Thèse, Université de Bordeaux (2002).







## **Titre : Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr) préparées par infiltration**

**Résumé :** L'amélioration des performances des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) passe en partie par l'augmentation de l'activité électrocatalytique de l'électrode à oxygène. Cet objectif peut être atteint soit en recherchant des matériaux plus performants, soit en travaillant sur la mise en forme et la microstructure d'électrodes de matériaux connus. Cette thèse développe cette dernière approche en considérant surtout la technique originale de mise en forme par infiltration appliquée aux matériaux  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , connus pour leurs propriétés de conduction mixte électronique et ionique. L'optimisation des paramètres a été effectuée sur des électrodes à base de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , et a conduit à la préparation d'électrodes performantes. L'analyse approfondie des résultats de mesures électrochimiques a permis de démontrer l'importance primordiale des interfaces gaz/électrode (surface spécifique) et électrode/électrolyte sur l'efficacité de l'électrode. L'étude d'électrodes à base de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et des phases secondaires issues de sa décomposition ont mis en lumière les propriétés électrocatalytiques remarquables de l'oxyde simple  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , conduisant à des résistances de polarisation très faibles ( $R_p = 0,028 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). L'intégration de ce type d'électrode dans une cellule SOFC complète a permis de mesurer une densité de puissance élevée de  $825 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  à seulement  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  et remarquablement stable après 800 h de fonctionnement à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

**Mots clés :** SOFC, infiltration, nickelates, oxyde de praséodyme, électrode à oxygène

---

## **Title : New SOFC oxygen electrodes based on nickelates $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr) prepared by infiltration**

**Abstract:** Increasing the electrocatalytic activity of the oxygen electrode is a possible way to improve SOFCs performance. It can be achieved either by searching for new materials, or by working on the shaping technique and microstructure of electrodes prepared with well-known materials.

This thesis developed the latest approach by applying the infiltration technique to the nickelates materials  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , known for their mixed electronic and ionic conduction properties. The benefits of the infiltration method over more usual techniques such as screen printing was first demonstrated on  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  electrodes. The thorough analysis of electrochemical measurements highlighted the extensive role of both the gas/electrode (specific area) and the electrode/electrolyte interfaces on the efficiency of the electrode.

The study of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based electrodes, and especially of the secondary phases arising from its decomposition, allowed discovering the remarkable electrocatalytic properties of the simple oxide  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , leading to very low polarization resistance values ( $R_p = 0.028 \Omega \cdot \text{cm}^2$  at  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The integration of such electrodes in SOFC single cells led to power densities up to  $825 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  at only  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , with a remarkable stability measured during 800 h at  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

**Keywords :** SOFC, infiltration, nickelates, praseodymium oxide, oxygen electrodes

**Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)  
UPR9048, 87, Avenue du Docteur Schweitzer 33608 PESSAC cedex (France)**