



HAL
open science

Développement de nouvelles architectures de piles à combustible SOFC tout cérine pour un fonctionnement à température réduite

Laura Guesnet

► **To cite this version:**

Laura Guesnet. Développement de nouvelles architectures de piles à combustible SOFC tout cérine pour un fonctionnement à température réduite. Matériaux. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0218 . tel-03884124

HAL Id: tel-03884124

<https://theses.hal.science/tel-03884124v1>

Submitted on 5 Dec 2022

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

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Laura GUESNET

**Développement de nouvelles architectures de piles à
combustible SOFC tout cériane pour un fonctionnement à
température réduite**

Sous la direction de : Jean-Marc BASSAT et Pierre-Marie GEFFROY

Soutenue le 04 décembre 2020

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche	ICMCB – Bordeaux	Président
M. STEIL, César	Ingénieur de recherche	LEPMI - Grenoble	Rapporteur
M. TAILLADES, Gilles	Professeur des Universités	ICGM - Montpellier	Rapporteur
M. LEMERCIER, Thierry	Directeur R&I Matériaux	SOLVAY – Aubervilliers	Examineur
M. VULLIET, Julien	Ingénieur de recherche	CEA - Le Ripault	Examineur
M. CHARTIER, Thierry	Directeur de recherche	IRCER - Limoges	Examineur
M. GRENIER, Jean-Claude	Directeur de recherche émérite	ICMCB - Bordeaux	Invité
M. BASSAT, Jean-Marc	Directeur de recherche	ICMCB – Bordeaux	Directeur de thèse
M. GEFFROY, Pierre-Marie	Directeur de recherche	IRCER – Limoges	Co-directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mario Maglione, directeur de l'ICMCB, pour m'avoir accueilli pendant ces trois ans, et pour présider mon jury de soutenance.

Je remercie César Steil du LEPMI à Grenoble et Gilles Taillades de l'ICGM à Montpellier pour avoir pris le temps de lire mon manuscrit et de rédiger un rapport.

Je tiens également à remercier Thierry Le Mercier, Directeur du département des matériaux inorganiques de Solvay, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de soutenance. A ce titre, je remercie aussi Julien Vulliet du CEA Le Ripault pour sa participation à mon jury et pour tous ces échanges sur les mesures de cellules complètes, pour son aide et son avis sur mon dernier chapitre. Je souhaite aussi remercier Thierry Chartier de l'IRCER à Limoges, pour participer à mon jury de soutenance, pour sa participation active à ma thèse, notamment pour la résolution des problèmes rencontrés au niveau du coulage en bande.

Je tenais aussi à exprimer ma gratitude envers Jean-Claude Grenier pour son aide précieuse sur les raisonnements scientifiques.

Je remercie tout particulièrement mes deux directeurs de thèse Jean-Marc Bassat et Pierre-Marie Geffroy pour avoir été là et m'avoir aidé tout au long de ces trois années de thèse.

Je tiens également à remercier les personnes avec qui j'ai pu travailler durant ces trois ans, notamment Aurélien Flura, sans qui je n'aurais jamais rien compris à l'impédance ! Je remercie Sébastien Fourcade pour sa bonne humeur et son aide indéfectible au moindre problème rencontré, et Laëtitia Etienne pour son aide et les expériences qu'elle a pu faire pour moi. Je remercie également Mathieu Duttine pour les mesures RPE, Etienne Durand pour les mesures d'ATG, Mélanie Vaudescal pour les analyses Nano Auger, Olivier Toulemonde pour tout ce temps passé à m'aider dans les mesures magnétiques et Alain Demourgues pour toute son aide au niveau de la chimie du solide pure et dure !

Je remercie aussi tous les services collectifs, que ce soit au niveau de l'accueil (Sandrine), de la DRX (Eric et Stan), de la microscopie électronique (Sonia), ou encore Stéphane pour toute l'aide apportée dans la recherche d'articles introuvables !

Je remercie toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au sein du groupe 1, notamment les stagiaires avec qui j'ai pu travailler à l'ICMCB (Eileen et Simon).

Ces trois années de thèse m'ont également permis de rencontrer des personnes exceptionnelles avec qui j'ai pu créer de belles amitiés : Mazine et Thomas, la Team au Thé (Elise et Romain), toute la team Pelos (Baptiste, Simon, Thomas, Béatrice, Nicolas, Tiphaine, Chiron ou la Chiche, Fan, JC, Mathias, Agathe, Denis ...). Je remercie également la team master (Hélène, Lara, David, Ben, Camille ...) pour cette amitié qui dure depuis maintenant des années.

Je n'oublie évidemment pas mes amis de longues dates, qui ont toujours été là pour moi et avec qui j'ai pu oublier un peu la science (Edwin, Margot, Maïlys, Luce, Mathilde, Louise, Fanny, Valentin, Lucas, Anaïs, Gil, Marc, Damien, Nicolas, Clément ...).

Je remercie ma famille, qui a toujours été d'un soutien indéfectible, et que j'aime plus que tout. Et enfin, je remercie Olivier, qui a toujours su trouver les mots et sans qui je ne serai pas là.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre 1 : Généralités sur les piles à combustible – Cadre du travail

I-	Généralités sur les piles à combustible	16
1)	Principes de fonctionnement d'une pile à combustible.....	16
2)	Les différentes piles à combustible	17
3)	Electrolyseurs de la vapeur d'eau.....	20
II-	Les piles à combustible SOFC	21
1)	Généralités sur les SOFC	21
2)	Composants d'une pile à combustible SOFC.....	23
a)	L'électrode à oxygène : la cathode	23
b)	L'électrode à hydrogène : l'anode	29
c)	L'électrolyte.....	32
d)	La couche de collectage.....	38
e)	Les interconnecteurs	38
III-	Techniques de mise en forme des piles SOFC	39
1)	Coulage en bande	39
2)	Sérigraphie	40
3)	Infiltration.....	41
IV-	Méthodes de caractérisation employées	43
1)	Spectroscopie d'impédance complexe	43
2)	Spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP).....	45
3)	Microsonde à spectrométrie X	45
4)	Nano-Auger.....	46
5)	TOF-SIMS.....	47
V-	Cadre de l'étude	48

Chapitre 2 : Mise en forme des supports initiaux poreux/dense/poreux avant infiltration

I-	Caractéristiques des poudres de cérine gadolinée utilisées.....	60
1)	Granulométrie des poudres.....	60
2)	Morphologie des poudres	61

3)	Surface spécifique des poudres	63
4)	Analyses DRX des poudres.....	63
5)	Dilatométrie.....	64
6)	Choix de la poudre employée pour l'étude	66
II-	Réalisation d'un support poreux/dense/poreux par pressage et sérigraphie.....	68
1)	Réalisation de l'électrolyte par pressage	68
2)	Réalisation des squelettes poreux par sérigraphie.....	70
3)	Couches de collectage	72
a)	Couche de collectage $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (LNF) côté cathode.....	72
b)	Couche de collectage NiO côté anode	77
III-	Réalisation d'un support poreux/dense/poreux par coulage en bande	79
1)	Conception de la partie dense.....	79
a)	Protocole de préparation de la suspension de coulage.....	79
b)	Images de microscopie électronique à balayage enregistrées sur un échantillon dense	82
c)	Recherche de pollutions dans les cellules issues de la mise en forme par coulage en bande	83
d)	Analyse nano-Auger sur échantillons préparés par pressage ou coulage	89
2)	Conception des parties poreuses (électrodes).....	94
a)	Protocole de préparation de la suspension « poreuse » de coulage	94
b)	Choix du porogène.....	95
c)	Couronne de protection	102
IV-	Conclusions	103

Chapitre 3 : Infiltration de cellules symétriques poreuse/dense/poreuse

I-	Etudes préliminaires	110
I.A)	Etude de la réduction de GDC10 sous $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$	110
1)	Analyses Thermogravimétrique conduites sur GDC10 sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	110
2)	Mesures RPE enregistrées sur GDC10 réduit sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	112
3)	Mesures magnétiques enregistrées sur GDC10.....	113
a)	Mesures magnétiques enregistrées sur GDC10-air	114
b)	Mesures magnétiques de GDC10- $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$	117
I.B)	Etude de la densification de Pr_6O_{11} pour la détermination de ses propriétés mixtes de transport ionique et électronique	119
1)	Densification de Pr_6O_{11}	119

a)	Mesures dilatométriques	119
b)	Etude au microscope électronique à balayage	126
2)	Mesures des propriétés de transport de Pr ₆ O ₁₁	126
a)	Mesure des propriétés de conduction électrique de Pr ₆ O ₁₁	127
b)	Mesure des propriétés de conduction ionique de Pr ₆ O ₁₁	128
II-	Mise en forme de cellules symétriques à oxygène : Infiltration de nitrate de praséodyme	136
1)	Mise en forme par pressage/sérigraphie/infiltration.....	137
2)	Mise en forme par coulage en bande/infiltration de nitrate de praséodyme	140
III-	Mise en forme de cellules symétriques à hydrogène par infiltration	146
III.A)	Infiltration de nitrate de nickel	146
1)	Mise en forme par pressage/sérigraphie/infiltration de nitrate de nickel	146
a)	Infiltration par voie classique	146
b)	Infiltration par voie classique incluant un dopage à l'Argent	149
c)	Infiltration par voie supercritique	149
2)	Mise en forme par coulage en bande/infiltration classique de nitrate de nickel	155
III.B)	Infiltration de nitrate de cuivre	156
1)	Mise en forme par pressage/sérigraphie/infiltration de nitrate de cuivre.....	156
a)	Infiltration par voie classique	156
b)	Infiltration par voie supercritique	159
2)	Mise en forme par coulage en bande / infiltration classique de nitrate de cuivre.....	160
III.C)	Différences entre infiltration de cuivre ou de nickel	161
III.D)	Mise en œuvre de cérimés yttriques (CYO)	164
1)	Densification de CYO10 et CYO30.....	164
2)	Infiltration de CYO30	165
IV-	Conclusions	166

Chapitre 4 : Mesures des caractéristiques électrochimiques des cellules symétriques

I-	Mesures de conductivité sur les supports électrolytiques de GDC10	175
1)	Support préparé par pressage de poudre	175
a)	Mesures d'impédance sous air sur l'électrolyte GDC10	175
b)	Mesures d'impédance sous H ₂ /H ₂ O sur l'électrolyte GDC10.....	176
c)	Vieillessement chimique sous H ₂ /H ₂ O.....	178
2)	Supports préparés par coulage en bande	179

a)	Mesures d'impédance sous air sur l'électrolyte GDC10	179
b)	Mesures d'impédance sous H ₂ /3% H ₂ O sur l'électrolyte GDC10	180
c)	Vieillessement chimique sous H ₂ /H ₂ O.....	181
II-	Caractéristiques électrochimiques de cellules symétriques à oxygène infiltrées de nitrate de praséodyme.....	181
1)	Cellules symétriques à oxygène préparées par pressage / sérigraphie / infiltration....	181
a)	Résistance de polarisation R _p	182
b)	Résistance série R _s	184
c)	Vieillessement chimique d'une cellule symétrique à oxygène à 600°C	185
2)	Cellules symétriques à oxygène préparées par coulage en bande / infiltration.....	186
a)	Résistance de polarisation R _p	187
b)	Résistance série R _s	189
III-	Caractéristiques électrochimiques de cellules symétriques à hydrogène infiltrées.....	191
III.A)	Infiltration de nitrate de nickel	191
1)	Cellules symétriques préparées par pressage/sérigraphie/infiltration	191
a)	Infiltration par voie classique	191
b)	Infiltration par voie classique et dopage à l'Argent	194
c)	Infiltration par voie supercritique	195
2)	Cellules symétriques préparées par coulage en bande/infiltration	196
III.B)	Infiltration de nitrate de cuivre	197
1)	Cellules symétriques préparées par pressage/sérigraphie/infiltration	197
a)	Infiltration par voie classique	197
b)	Infiltration par voie supercritique	199
2)	Cellules symétriques préparées par coulage en bande/infiltration	200
III.C)	Infiltration de nitrate de CYO	201
1)	Conductivité de CYO10	201
2)	Infiltration de CYO30 dans un squelette poreux de GDC10	204
IV-	Conclusions	206

Chapitre 5 : Caractérisations de cellules complètes

I-	Mesures d'une électrode à oxygène déposée sur une demi-cellule du CEA.....	214
1)	Description des cellules complètes étudiées	214
2)	Cellules analysées	215
3)	Protocole de mesure	217
a)	Calcul de l'OCV	217

b) Protocole de mesure.....	218
4) Résultats obtenus.....	220
a) Première cellule mesurée : cellule A	220
b) Deuxième cellule mesurée : cellule B	222
c) Troisième cellule mesurée : Cellule C.....	224
d) Quatrième cellule mesurée : Cellule D.....	225
II- Mise en forme d'une cellule complète par coulage en bande / infiltration – Mesures électrochimiques préliminaires	228
1) Mise en forme de la cellule complète.....	228
a) Mise en forme du poreux / dense /poreux	228
b) Test d'infiltration de l'anode	230
2) Caractéristiques électrochimiques des cellules complètes / problèmes rencontrés.....	231
a) Protocole de mesure à l'ICMCB	231
b) Mesures préliminaires des caractéristiques électrochimiques	233
c) Perspectives pour résoudre les problèmes rencontrés	235
III- Conclusions	236

Conclusion générale

Annexes

Annexe 1 : Granulométrie de poudres	246
Annexe 2 : Surface spécifique de poudres	246
Annexe 3 : Dilatométrie	246
Annexe 4 : Valorisation de la thèse en BD, dans le cadre du projet Novaq.....	247
Annexe 5 : Rédactions d'articles	250
A) Shaping of Ceria-based SOC Cells: Development of a Combined Tape-Casting and Infiltration Route.....	250
B) Shaping of ceria-based single solid oxide cells combining tape-casting, screen-printing and infiltration	259
C) Infiltration of nickel and copper catalysts in a GDC backbone assisted by supercritical CO ₂ for efficient SOFC anodes	267
D) Densification study of Pr ₆ O ₁₁ as a limiting step for the determination of its mixed ionic and electronic transport properties	285

Introduction générale

A l'heure actuelle, les énergies majoritairement utilisées dans le monde sont d'origine fossile ; elles génèrent de fortes quantités de gaz à effet de serre tels que CO_2 , CH_4 ou N_2O par exemple. La recherche d'énergies moins polluantes comme celles dites renouvelables (éolien, solaire, hydraulique principalement) pose un problème majeur qu'est leur intermittence, ainsi il est primordial de pouvoir les stocker. Les moyens de stockage de l'énergie sont nombreux (batteries, super-condensateurs, stockage hydraulique...), et parmi eux le dihydrogène (H_2 , plus communément appelé hydrogène) qui est aussi envisagé pour stocker l'énergie. Il serait alors utilisé comme vecteur énergétique. Tout comme l'électricité, l'hydrogène n'est pas une source primaire d'énergie et il peut être produit de diverses manières, celles-ci étant « propres » ou non (à partir d'hydrocarbures dans ce dernier cas comme par exemple : le vapo reformage, le water gas shift, réactions qui libèrent CO et CO_2 respectivement). La production d'hydrogène à partir d'eau (utilisée sous forme liquide ou gazeuse) grâce à un électrolyseur a l'avantage de ne produire ni CO ni CO_2 , et donc de produire de l'hydrogène « propre » selon la source d'énergie primaire employée. L'hydrogène peut ensuite être stocké par différents moyens (par voie gazeuse comprimé dans des bouteilles, par voie solide (hydrures) ou encore liquéfié). L'hydrogène peut ensuite être converti en électricité grâce à une pile à combustible qui met en jeu le procédé inverse de celui de l'électrolyse. Grâce à ce procédé, il est donc possible de stocker puis éventuellement de délocaliser l'utilisation de l'énergie, qui est aussi « propre », sans émission de gaz à effet de serre.

Le but de ma thèse est de proposer des cellules dites SOC (Solid Oxide Cells) innovantes, cellules céramiques susceptibles d'être employées en tant que pile à combustible à haute température (SOFC ou Solid Oxide Fuel Cell) et/ou comme électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température (Solid Oxide Electrolysis Cell). Les SOC sont très performantes et donc très compétitives, et ce en comparaison avec d'autres technologies comme celle basée sur l'emploi d'électrolytes alcalins par exemple. Un couplage avec une centrale nucléaire, pour la fourniture d'hydrogène pendant les périodes dites d'heures creuses de production d'électricité, est tout à fait envisageable. Il est à noter que de telles cellules peuvent éventuellement fonctionner alternativement dans les deux modes, mais ce cas ne sera pas considéré dans ce travail.

Outre la nature des matériaux constitutifs, plusieurs paramètres peuvent jouer sur les caractéristiques électrochimiques d'une cellule SOC : l'architecture de la pile (épaisseur des

différentes couches par exemple) et la microstructure, ceci en lien avec une température de fonctionnement qui est à choisir. Dans ce cadre, ma thèse repose sur 3 objectifs principaux :

- 1) Le premier est de faire fonctionner le dispositif à température réduite ; en effet, en diminuant la température, les problèmes possibles de réactivité chimique entre matériaux sont diminués. De plus, le coût des matériaux est moindre, et la durabilité des performances accrue ;
- 2) Le deuxième objectif est de réaliser une pile tout cérine, ce qui évitera les problèmes de réactivité entre les matériaux, et devrait également permettre de conserver des performances élevées à température réduite, puisque la cérine substituée par le gadolinium présente, à température réduite, la conductivité ionique par ions O^{2-} la plus élevée parmi les différents candidats ;
- 3) Enfin, la mise en forme de la cellule devra être optimisée, le but étant de diminuer le nombre d'étapes de mise en forme afin d'obtenir une pile dite « bas coût ».

Le projet vise donc à réaliser dans un premier temps un support poreux (électrode à oxygène) / dense (électrolyte) / poreux (électrode à hydrogène) tout cérine par coulage en bande, thermocompression, cofrittage puis infiltration des catalyseurs pour chaque électrode. Il s'appuie sur une forte collaboration entre l'ICMCB (matériaux, infiltration, mesures électrochimiques) et le savoir-faire de l'IRCER, laboratoire de Limoges étant bien reconnu pour ses connaissances de longue date dans la mise en forme de matériaux, en particulier oxydes. Préparer ce type d'objet est tout à fait original et constituait au début du projet un véritable challenge.

L'ICMCB a proposé, étudié et développé au cours des vingt dernières années plusieurs électro catalyseurs, en particulier de la réaction de réduction de l'oxygène (cathode SOFC) ; leur niveau de performance est du même ordre de grandeur voire supérieur à celui des matériaux de référence. Grâce aux compétences de ce laboratoire, les deux électrodes (anode et cathode) seront sélectionnées puis étudiées au cours de ce travail. En particulier, elles seront préparées par infiltration de solutions aqueuses dans chacun des côtés poreux du support avant un recuit final de l'ensemble :

- Du côté cathodique : un catalyseur déjà utilisé par un doctorant précédent sera infiltré.
- Du côté anodique : un composite céramique-métal est généralement employé ; il sera mis en œuvre par infiltration également, mais des oxydes à conductivité mixte seront également étudiés.

Des études électrochimiques (spectroscopie d'impédance, courbes I-V) seront réalisées sur les matériaux mis en forme afin de déterminer leurs caractéristiques intrinsèques. Le but final sera ensuite de réaliser une pile complète tout cérine fonctionnant à basse température.

Ainsi, l'enjeu de ce projet est d'associer les compétences de l'IRCER et celles de l'ICMCB pour développer de nouvelles architectures de piles à combustible à la fois innovantes et performantes à base de cérine.

Le premier chapitre exposera l'état de l'art sur les cellules SOC : généralités, les critères recherchés pour chaque constituant (cathode, électrolyte, anode) ainsi que les matériaux utilisés dans chacun des cas. Dans un deuxième temps, les techniques de mises en forme qui seront employées dans cette thèse seront détaillées, ainsi que les méthodes de caractérisation.

Les chapitres 2 et 3 présenteront les différentes mises en forme des supports avant/après infiltration qui seront utilisées : pressage/sérigraphie/infiltration et coulage en bande/infiltration. Ces méthodes aboutiront à la mise en forme de cellules symétriques à oxygène et à hydrogène. Tous les supports, qu'il s'agisse de l'électrolyte seul ou des cellules symétriques à oxygène et à hydrogène, seront étudiés et optimisés (cycle de frittage, taux d'infiltration, nature des couches de collectage, taux de porosité pour les cellules symétriques par exemple) puis leurs caractéristiques électrochimiques seront mesurées et l'ensemble des résultats sera présenté au chapitre 4.

Le dernier chapitre concerne les mesures de caractéristiques électrochimiques conduites sur cellules complètes. Les premières cellules analysées seront composées d'une demi-cellule fournie par le CEA sur laquelle est déposée une électrode à oxygène infiltrée préparée à l'ICMCB. Leurs performances seront mesurées au CEA en mode SOFC et SOEC.

Enfin, des mesures électrochimiques préliminaires enregistrées en mode SOFC à l'ICMCB, et optimisées grâce au travail de mise en forme issu de cette thèse, seront présentés. Il s'agira donc des premières cellules complètes dites « tout coulage » et « tout cérine ».

Chapitre 1 :
Généralités sur les piles à
combustible
Cadre du travail

Chapitre 1 : Généralités sur les piles à combustible

– Cadre du travail

I- Généralités sur les piles à combustible

1) Principes de fonctionnement d'une pile à combustible

Une pile à combustible est un générateur électrochimique d'énergie permettant de transformer directement l'énergie chimique d'un combustible (hydrogène, hydrocarbures, alcools...) en énergie électrique, contrairement au moteur thermique. En effet, le moteur thermique produit son énergie mécanique en brûlant à très haute température (combustion) le carburant dont il dispose et le rendement de la conversion énergétique est limité par le cycle de Carnot [1].

Comme une pile électrique classique, la pile à combustible produit du courant électrique continu. Elle doit être alimentée en continu par un combustible (dihydrogène par exemple) et un comburant (le dioxygène). Un intérêt est que l'hydrogène est une ressource non polluante et disponible en quantité.

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible repose sur la transformation d'une énergie chimique en énergie électrique grâce à une réaction d'oxydo-réduction. Par ailleurs, la pile à combustible fonctionne à l'inverse de l'électrolyse de l'eau et, ainsi, on peut imaginer des cellules fonctionnant de manière réversible.

La pile à combustible est constituée de 2 électrodes, la cathode et l'anode, séparées par un électrolyte, un matériau qui ne conduit pas les électrons, mais uniquement les ions (Figure 1). L'anode est alimentée en hydrogène provenant d'un réservoir et la cathode est alimentée en oxygène provenant de l'air. Prenons l'exemple d'un électrolyte conducteur des ions O^{2-} :

- A la cathode, la réaction de réduction de l'oxygène (1) se produit :



L'oxygène est réduit en ions O^{2-} , ces derniers vont migrer dans l'électrolyte pour arriver jusqu'à l'anode et donner lieu à la réaction d'oxydation de l'hydrogène (2).

- A l'anode :



La molécule d'hydrogène est donc dissociée en eau et libère des électrons, cette réaction produisant également de la chaleur exploitable, notamment pour les piles haute température.

Ne pouvant traverser l'électrolyte, les électrons sont contraints de circuler dans un circuit externe, créant ainsi un courant électrique continu. En effet, la membrane électrolytique est étanche au dihydrogène et au dioxygène et empêche le passage des électrons à l'intérieur de la pile.

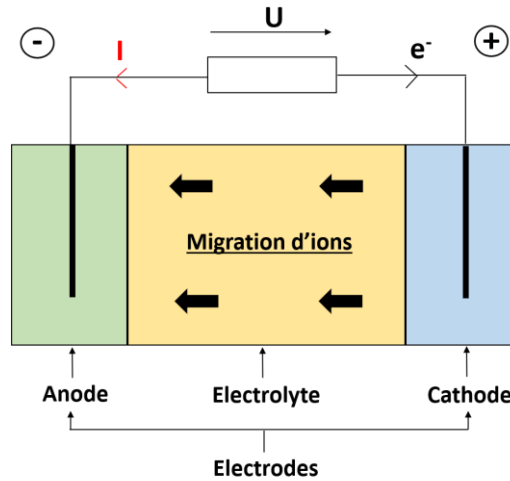


Figure 1 : Schéma du fonctionnement d'une pile à combustible (exemple d'un conducteur par ions O^{2-})

Quand le combustible est l'hydrogène, la réaction chimique globale (3) est donc :



avec une enthalpie standard de formation de l'eau $\Delta_f G^\circ = - 273,14 \text{ kJ/mol}$ à température ambiante [2]. Une pile à combustible ne produit donc que de l'eau et n'émet pas de CO_2 .

2) Les différentes piles à combustible

Plusieurs types de piles à combustible existent, se différenciant par leur température de fonctionnement ou par la nature de l'ion qui circule à travers l'électrolyte [1]. Le Tableau 1 ci-dessous dresse une synthèse des principales caractéristiques de chacune des piles.

Tableau 1 : Caractéristiques des principaux systèmes de pile à combustible

Type de pile	Electrolyte (ion conducteur)	Température de fonctionnement (°C)	Combustible	Puissance
AFC (Alkaline Fuel Cell)	KOH (OH ⁻)	60-80	Hydrogène	10 à 100 KW
PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	Polymère organique (H ⁺)	60-100	Hydrogène	0,1 à 1 MW
DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)	Polymère organique (H ⁺)	60-100	Méthanol	mW à 100 kW
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	Acide phosphorique (H ⁺)	200	Hydrogène	Jusqu'à 10 MW
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	Sels de carbonate fondus (CO ₃ ²⁻)	600-700	Hydrogène, Méthanol, gaz de synthèse	Jusqu'à 100 MW
PCFC (Proton Ceramic Fuel Cell)	Oxyde solide (O ²⁻ , H ⁺)	400-600	Hydrogène, Méthanol, gaz de synthèse	-
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	Oxyde solide (O ²⁻)	800-1000	Hydrogène, Méthanol, gaz de synthèse	Jusqu'à 100 MW

Les deux sortes de piles à combustible les plus utilisées sont les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), en particulier dans le domaine des transports et les SOFC (Solid Oxide Fuel Cells), surtout employées pour les applications stationnaires. On peut remarquer que seul l'hydrogène peut être employé comme combustible pour les piles fonctionnant à basse température, alors que celles fonctionnant à haute température en tolèrent davantage.

- Les **PEMFCs** (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)

Le schéma ci-dessous (Figure 2) montre le principe de fonctionnement d'une PEMFC. Il s'agit de piles à combustible à membrane échangeuse de protons : l'électrolyte a donc pour rôle de conduire les protons H⁺ [3]. Cette catégorie de piles fonctionne à basse température (entre la température ambiante et 100°C) [4], ce qui permet un fonctionnement sans système de préchauffage, contrairement aux piles haute température. Leur mise en régime est très rapide. Cependant, le platine (qui constitue une partie des électrodes) étant très sensible au monoxyde de carbone, il est impératif que le combustible soit extrêmement pur (teneur en CO très faible) pour éviter l'empoisonnement des électrodes. En effet, le monoxyde de carbone inhibe la réaction côté cathode, entraînant une forte diminution des performances (création d'une couche de passivation de carbone). Puisque le platine est utilisé comme catalyseur, le coût de fabrication des PEMFCs s'en trouve affecté.

Enfin, la température de fonctionnement de ces piles étant basse, la gestion de l'eau formée par la pile est difficile : il faut que la membrane soit humidifiée en permanence pour permettre le transfert des ions. Elle doit donc n'être ni asséchée, ni noyée.

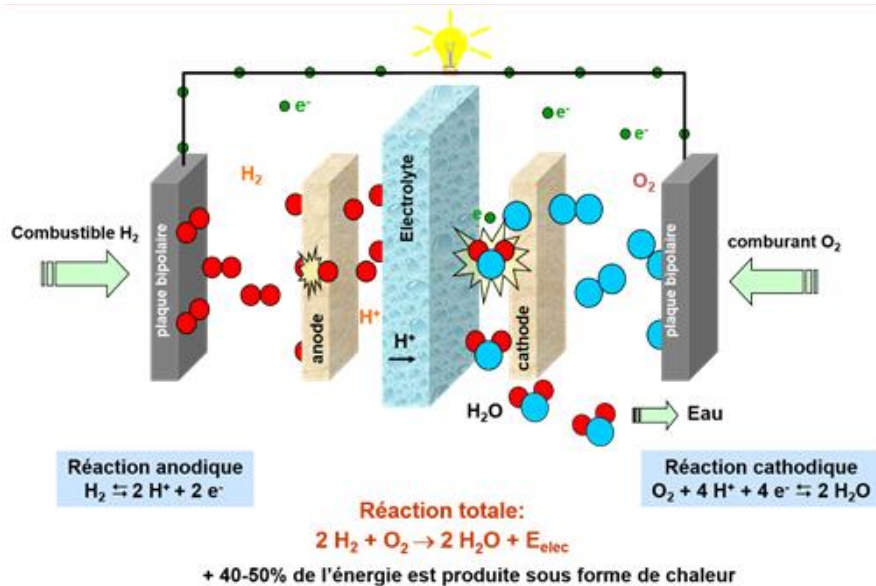


Figure 2 : Schéma du fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC [3]

- Les **SOFCs** (Solid Oxide Fuel Cells)

A la différence des PEMFC, les SOFC fonctionnent à haute température, car les matériaux utilisés sont des céramiques [5]–[7]. La température de fonctionnement doit être suffisamment élevée pour que la conductivité ionique (par ions O^{2-}) de la membrane électrolytique soit convenable. Ce fonctionnement à haute température permet de tirer profit de la chaleur dégagée par la réaction, contrairement au cas des piles fonctionnant à basse température. De plus, à haute température le monoxyde de carbone, qui est un poison pour les PEMFCs, est oxydé et ne dégrade donc pas les performances de la cellule. Par ailleurs, la grande variété de combustibles utilisables (hydrogène, méthane, alcools, *etc.*) représente un autre avantage des piles SOFCs. Cependant, elles présentent des problèmes liés au fonctionnement à haute température, comme par exemple une inter-diffusion entre les différents composants affectant les performances électrochimiques de la pile (création de phases isolantes, empoisonnement des sites actifs par le chrome par exemple) ainsi qu'une dégradation des matériaux plus rapide que dans le cas des PEMFC. Le fonctionnement des SOFC, qui constitue le cadre de cette thèse, sera expliqué plus en détails dans la partie suivante (II.1).

3) Electrolyseurs de la vapeur d'eau

L'électrolyse de l'eau (Figure 3) est gouvernée par des processus inverses de ceux décrits précédemment : lorsqu'un courant électrique est appliqué entre les électrodes, les deux réactions aux électrodes sont inversées par rapport à celles décrites plus haut. L'électrolyseur devient alors une source de production d'oxygène et d'hydrogène. Ainsi, il est possible que la pile fonctionne de manière *réversible*, c'est-à-dire alternativement en mode SOFC et SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cells). L'électrolyse de l'eau semble aujourd'hui une réaction incontournable pour la production d'hydrogène propre. Comme le montre la Figure 4, la réaction d'électrolyse de l'eau en phase vapeur permet d'économiser sur la consommation électrique, la part de chaleur nécessaire apportée devenant importante. Il s'agit, d'un point de vue énergétique, d'une différence très importante entre les électrolyseurs haute température (de la vapeur d'eau dans ce cas) comparativement à ceux fonctionnant à plus basse température [8].

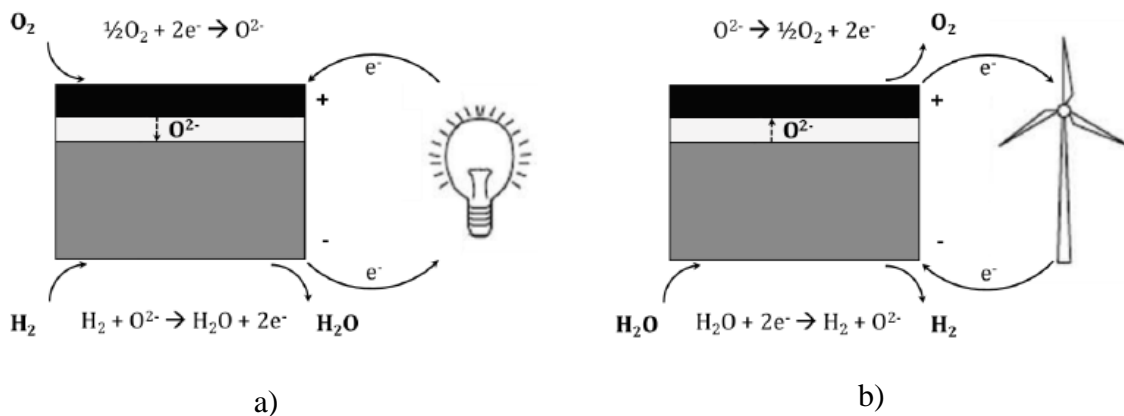


Figure 3 : Principe de fonctionnement des cellules à oxyde solide : a) en mode pile à combustible et b) en mode électrolyse [9]

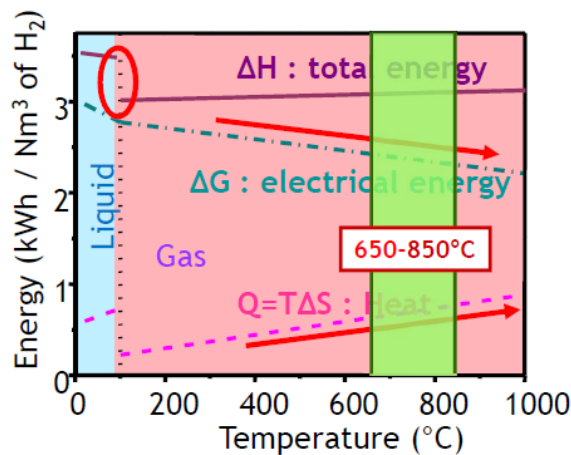


Figure 4 : Evolution de différents paramètres (ΔH , ΔG et Q) en fonction de la température [10]

Dans ce travail, les cellules pourront être employées dans les deux modes SOFC et SOEC (chapitre 5). Par souci de simplification de langage j'ai choisi, dans la suite du manuscrit, de parler de cathode au sujet de l'électrode à oxygène, et d'anode pour l'électrode à hydrogène, ce qui correspond au fonctionnement de la cellule SOC, mais uniquement en mode SOFC. Formellement, il n'est donc pas correct d'employer ce vocable pour les mesures conduites en mode SOEC, mais également pour les mesures conduites sans polarisation. Cependant cette habitude est largement suivie dans la communauté.

II- Les piles à combustible SOFC

1) Généralités sur les SOFC

Les piles à combustible SOFC sont donc des piles « tout céramique » qui fonctionnent à haute température.

Une pile à combustible SOFC est basée sur l'emploi d'un électrolyte conduisant les ions O^{2-} et nécessitant donc des températures assez élevées (de l'ordre de 800 à 1000°C) (Figure 5). Les matériaux utilisés pour chacune des couches de la pile sont des céramiques conductrices (des ions et/ou des électrons).

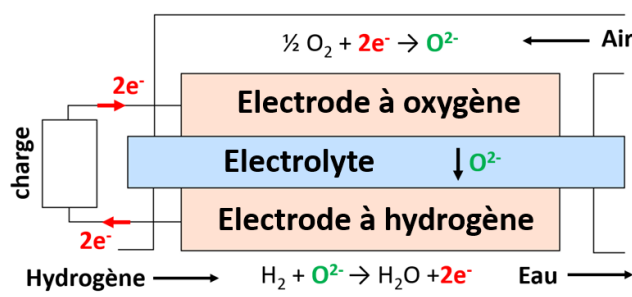


Figure 5 : Schéma du fonctionnement d'une pile à combustible SOFC

Une réduction de l'oxygène gazeux se produit au niveau de l'électrode à oxygène, les ions O^{2-} peuvent ensuite circuler à travers l'électrolyte pour réagir avec le combustible H_2 côté électrode à hydrogène, produire des électrons et donc du courant utilisable dans un circuit extérieur. En plus du courant, de la chaleur est également récupérée.

Chaque élément de cette pile doit posséder certaines caractéristiques indispensables.

Tout d'abord, les matériaux utilisés pour former les différents composants de la pile doivent avoir des coefficients de dilatation proches les uns des autres pour disposer d'une tenue

mécanique de l'ensemble suffisante, en particulier au niveau des différentes interfaces. Il faut également assurer une stabilité chimique de chacun des matériaux à la température de fonctionnement et vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible). Enfin, une compatibilité chimique entre eux est indispensable pour minimiser les réactivités chimiques respectives.

Différentes architectures ont été envisagées au fil du temps :

- La première architecture à avoir été développée est la « **pile à électrolyte-support** » (Figure 6.a), c'est-à-dire que l'électrolyte correspond à la couche la plus épaisse de la cellule (entre 0,1 et 1 mm). L'électrolyte est fritté à haute température puis les électrodes y sont déposées et post-frittées à plus basse température. Cependant, une épaisseur importante de l'électrolyte (nécessaire à la stabilité mécanique) induit une forte chute ohmique, impliquant des températures de fonctionnement élevées ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$), ce qui diminue la durabilité de la pile.
- Comme dans le cadre de cette thèse, l'architecture la plus couramment employée est la « **pile à anode-support** » (Figure 6.b), qui permet de fonctionner à température réduite. Dans ce cas-là, l'épaisseur de l'électrolyte est beaucoup plus faible ($\approx 10\ \mu\text{m}$) et l'anode beaucoup plus épaisse ($\approx 400\ \mu\text{m}$) ; c'est cette dernière qui assure la tenue mécanique de la cellule. Pour ce type d'architecture, la température de fonctionnement est de l'ordre de $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$.
- Une dernière architecture proposée dans la littérature, appelée « **pile à métal-support** » repose sur l'utilisation d'un support poreux métallique (Figure 6.c) [9]. Dans cette configuration, les électrodes et l'électrolyte sont déposés successivement sur le support poreux métallique, qui assure la tenue mécanique de la cellule, tout en permettant d'évacuer la chaleur et de gérer la circulation des gaz. L'avantage de cette configuration est de pouvoir diminuer l'épaisseur des couches et ainsi le coût des cellules (réduction importante du volume de matière céramique) et le temps de fabrication. Cependant, il est difficile de faire coïncider les coefficients de dilatation des céramiques et celui du métal. De plus, pour fritter les couches céramiques, il faut nécessairement chauffer à haute température, ce qui est peu compatible avec une oxydation souvent inévitable mais néfaste du métal. Une gestion astucieuse du frittage successif des différentes

couches céramiques peut permettre de s'affranchir de ces problèmes. La température de fonctionnement moyenne de ces piles est de l'ordre de 500-600°C [10].

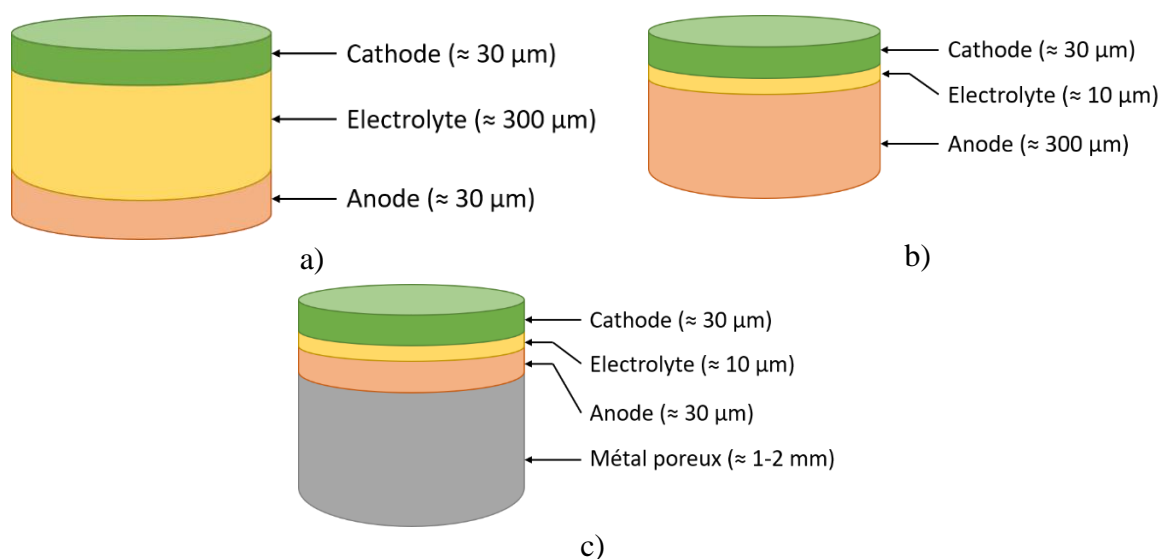


Figure 6 : Schémas des différentes architectures possibles pour une pile à combustible SOFC : a) électrolyte-support ; b) anode-support ; c) métal-support

2) Composants d'une pile à combustible SOFC

Cette partie se focalise sur les constituants d'une cellule SOFC : les électrodes (cathode et anode), l'électrolyte, les inter-connecteurs et la couche de collectage, ce afin de préciser leurs caractéristiques spécifiques et le cahier des charges correspondant [4] [12].

a) L'électrode à oxygène : la cathode

L'électrode à oxygène est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène : $2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
 Pour que cette réaction ait lieu, il faut que l'électrode réponde à certains critères. Ainsi, la cathode doit :

- Posséder une bonne activité électro-catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène
- Avoir une conductivité électronique élevée ($> 50\text{-}100 \text{ S.cm}^{-1}$) à la température de fonctionnement. Outre leur conductivité électronique, les matériaux de cathode ont souvent la propriété d'être également conducteurs ioniques (*cf.* plus bas). On parle alors de conductivité mixte (ou MIEC pour Mixed Ionic and Electronic Conductor)
- Présenter une bonne stabilité chimique dans l'environnement oxydant.

- Avoir une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile
- Etre suffisamment poreuse pour permettre à l'oxygène de diffuser jusqu'aux points de réaction.

Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence des électrons apportés par l'électrode et des lacunes d'oxygène présents dans l'électrolyte. Cette réaction se produit donc uniquement aux points triples (TPB : Triple Phase Boundary), c'est-à-dire le lieu où sont présents simultanément les électrons, les lacunes d'oxygène et l'oxygène gazeux.

Selon le type de matériau utilisé, certaines des étapes précédentes sont privilégiées (Figure 7) :

- Pour un **conducteur essentiellement électronique**, elles peuvent être résumées de la manière suivante : [13], [14]

Etape 1 : diffusion de O_2 dans la phase gazeuse et à l'intérieur des pores de la cathode,

Etape 2 : adsorption moléculaire ou dissociative de l'oxygène à la surface de l'électrode,

Etape 3 : diffusion de l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode jusqu'à la ligne de triple contact cathode/électrolyte/gaz,

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

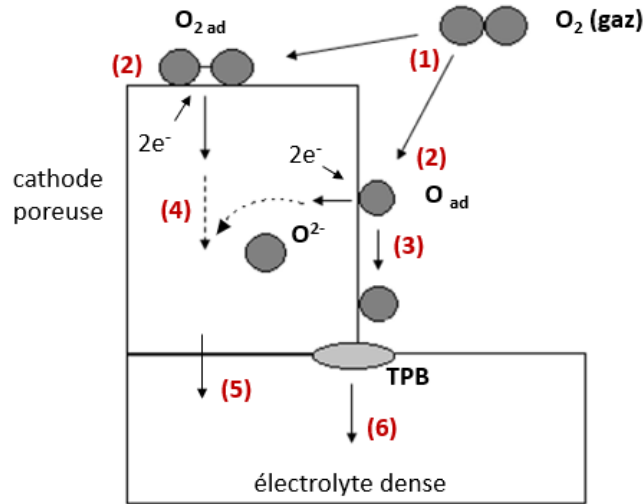
- Pour un **conducteur mixte MIEC (conducteur à la fois ionique et électronique)**, les étapes élémentaires sont :

Etape 1 : diffusion de O_2 dans la phase gazeuse et à l'intérieur des pores de la cathode,

Etape 2 : adsorption moléculaire ou dissociative de l'oxygène sur la surface de l'électrode,

Etape 4 : diffusion de l'ion O^{2-} au sein du matériau de cathode,

Etape 5 : transfert des ions O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte.



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

Figure 7 : Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode/électrolyte [14], [15]

Cette description met en évidence le fait que la réaction de réduction de l'oxygène est plus aisée en employant un conducteur mixte. Dans le cas d'un conducteur électronique « pur », la réduction n'a lieu qu'aux points de triples contacts, ce qui est pénalisant. Au contraire, dans le cas d'un conducteur mixte, les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur toute la surface des grains de l'électrode. Comme le matériau peut aussi conduire les ions O^{2-} , ces derniers peuvent migrer vers l'électrolyte pour s'insérer par la suite dans les lacunes. Les deux situations sont illustrées à la Figure 8.

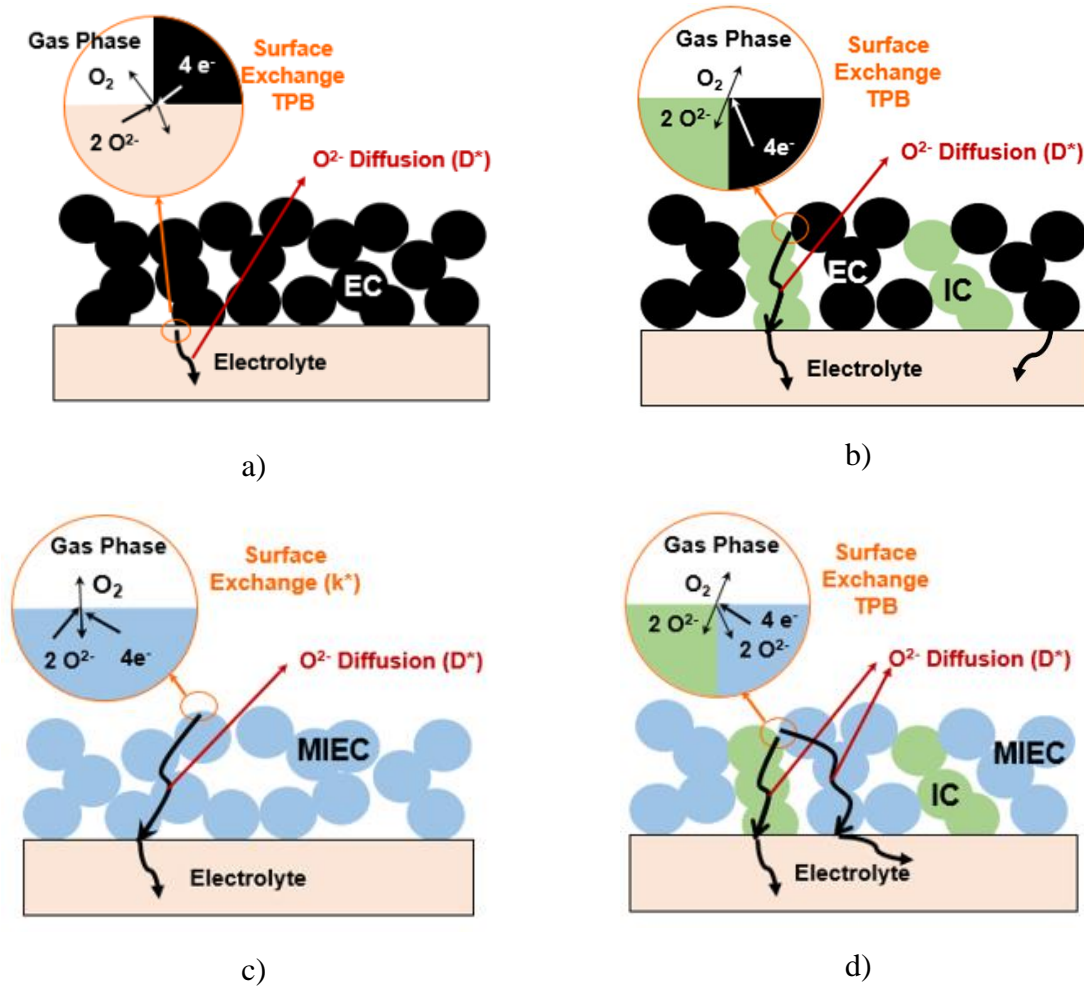


Figure 8 : Mécanisme de réduction de l’oxygène sur une électrode à oxygène de type de type : a) Conducteur électronique ; b) Composite conducteur ionique (IC) et conducteur électronique (EC) ; c) Conducteur mixte (MIEC) et d) Composite conducteur ionique (IC) et conducteur mixte (MIEC)

Dans le cas de « bons » conducteurs électroniques (et conducteurs ioniques médiocres) comme le **manganite de lanthane substitué au strontium** ($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ nommé **LSM**), la réaction de réduction de l’oxygène est donc localisée à l’interface électrolyte/électrode (Figure 8.a) [15], [16]. Comme la surface d’échange est relativement faible, les performances électrochimiques le sont également. Il est donc nécessaire de travailler à haute température (900-1000°C) pour limiter les phénomènes de surtensions, ce qui diminue la durée de vie de ce type de cellule.

Pour préparer des cellules moins coûteuses et dotées d’une meilleure durée de vie, il faut que la température de fonctionnement soit plus faible ; une solution est d’augmenter la densité de TPBs. Pour créer plus de zones de triple contact, il est possible de préparer un composite entre un bon conducteur ionique (zircone yttrée YSZ par exemple) et un bon conducteur électronique. Cette fois-ci, le nombre de zones de triple contact est augmenté car ces zones se

situent à la fois à l'interface entre le conducteur électronique et l'électrolyte (comme précédemment) mais aussi à l'interface entre le conducteur électronique et le conducteur ionique au sein du composite (Figure 8.b) [17]. Le conducteur électronique le plus utilisé est le manganite de lanthane dopé au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Sa conductivité électronique est de l'ordre de 130 S.cm^{-1} à 1000°C et ses propriétés thermodynamiques sont proches de celles de YSZ (coefficients de dilatation : $\alpha_{\text{LSM}} \approx 10 - 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{YSZ}} \approx 10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [12]). Cependant, la réactivité chimique des manganites avec YSZ est non négligeable à haute température, ce qui entraîne la formation de couches barrières de diffusion, diminuant ainsi les performances électrochimiques.

Une autre possibilité pour augmenter les zones réactives est la fabrication d'une électrode MIEC, c'est-à-dire la recherche d'autres phases présentant à la fois une conductivité mixte ionique et électronique (Figure 8.c) [18]–[24]. La réaction de réduction de l'oxygène est alors délocalisée sur toute la surface de l'électrode ce qui entraîne une augmentation de la surface d'échange et donc une amélioration des performances électrochimiques.

Les matériaux à conduction mixte électronique et ionique présentant les meilleures caractéristiques comme matériaux d'électrode à oxygène sont les **phases de type pérovskite de formulation LaMO_3** (avec $M = \text{métal}$). Si l'on considère par exemple $M = \text{Co}, \text{Cu}$ ou Ni , les conductivités électroniques sont élevées.

Pendant longtemps, les pérovskites les plus étudiées ont été les **cobaltites de lanthane substituées au strontium $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)**.

Cependant, LSC possède un coefficient d'expansion thermique élevé par rapport à celui de la zirconite ce qui entraîne généralement une délamination des électrodes correspondantes. Si l'on substitue partiellement du cobalt par du fer, on diminue ce coefficient d'expansion thermique, mais on abaisse aussi les propriétés de transport, principalement électroniques [12]. Finalement, le meilleur compromis entre expansion thermique et performances électrochimiques correspond à la formulation **$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)**, l'électrode correspondant pouvant être considéré comme une référence [33], [34].

Il est à noter que LSC peut être utilisé comme collecteur de courant (à déposer entre la cathode et les grilles de collectage) en raison de sa conductivité électronique élevée ($\sigma_e = 2035 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C).

D'autres phases qui dérivent de la pérovskite possèdent également des propriétés de conduction mixte : les doubles pérovskites et les phases type $\text{Ln}_2\text{MO}_{4+\delta}$.

- les **doubles pérovskites** : de formule générale $\text{LnAB}_2\text{O}_{5+\delta}$ avec Ln : terre rare, A : métal alcalin, B : métal de transition. Les phases plus particulièrement étudiées sont $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [6].

- les phases de type $\text{Ln}_2\text{MO}_{4+\delta}$: (avec Ln = La, Pr, Nd). Elles appartiennent à la **série de Ruddlesden-Popper** de formulation générale $\text{Ln}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$. Le cation de transition peut être le cuivre, le cobalt ou le nickel, mais ce sont surtout les nickelates qui sont étudiés comme cathode SOFC [35]–[42]. Leurs propriétés de transport de l’oxygène sont plus élevées que celles des cobaltites, surtout à température réduite. Un autre avantage de ces matériaux est qu’ils ne contiennent pas de strontium par rapport aux cobaltites de référence LSC et LSCF. En effet, le strontium a tendance à réagir avec le zirconium (quand l’électrolyte est YSZ) et donc à migrer dans l’électrolyte pour former une phase isolante à l’interface cathode-électrolyte qui diminue l’efficacité avec laquelle l’électrode réduit l’oxygène [43]. Il est cependant possible de limiter cette réactivité en intercalant une couche dite « barrière de diffusion » dense et fine (quelques micromètres) comme la cérine gadolinée (GDC) entre cathode et électrolyte [6]. Cette couche est d’ailleurs mise en œuvre le plus souvent si la cathode est un nickelate cité plus haut [38], [44].

Enfin, grâce à de récentes études, il est possible de considérer un composite conducteur ionique/MIEC (Figure 8.d). Par exemple dans le cas de l’infiltration d’un MIEC dans un support conducteur ionique comme dans le cadre de cette thèse (cf. plus loin), qui conduit le plus souvent à la mise en œuvre d’électrodes très performantes [6], [25]–[32].

- **Matériau utilisé pour la thèse : Composite GDC/Pr₆O₁₁**

Suite aux résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Clément Nicollet [6], l’oxyde de praséodyme Pr_6O_{11} semble être prometteur pour le côté cathodique. La littérature confirme tout l’intérêt de ce matériau [45]–[48]. En utilisant un conducteur ionique (ici GDC) et l’oxyde de praséodyme Pr_6O_{11} , l’électrode obtenue est de type composite conducteur ionique/MIEC (cf. Figure 8.d). Pr_6O_{11} est, dans les conditions d’utilisation ici imaginées, un oxyde thermodynamiquement stable composé d’un mélange de 66 % de praséodyme au degré d’oxydation +IV et 33 % de praséodyme au degré d’oxydation +III [49], et donc potentiellement conducteur électronique. Ses propriétés de transport électronique et ionique sont cependant très peu répertoriées dans la littérature. Au moment où débutait cette thèse, seules ses excellentes

propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène avaient été mises en évidence [50].

b) L'électrode à hydrogène : l'anode

L'anode est le siège de l'oxydation du combustible (réaction entre l'hydrogène gazeux (par exemple) et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte) : $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

La réaction électrochimique se produit également au voisinage des points de contact entre l'électrolyte, le catalyseur et le gaz (voir partie 2.a).

Comme la cathode, l'anode doit répondre à certains critères pour permettre un bon fonctionnement de la cellule :

- Elle doit être poreuse pour permettre l'acheminement du combustible à l'interface électrolyte-anode mais aussi pour permettre l'évacuation de la vapeur d'eau formée au cours du processus,
- Elle doit posséder une conductivité électronique élevée (50 à 100 $S.cm^{-1}$ à la température d'opération) pour assurer la circulation des électrons produits par l'oxydation vers le circuit externe,
- Elle doit être un bon catalyseur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène
- Elle doit aussi posséder une bonne conductivité ionique pour pouvoir conduire les ions oxydes jusqu'aux sites réactionnels,
- Elle doit être stable à haute température dans une atmosphère réductrice (domaine de stabilité : 10^{-15} - 10^{-24} atm [51]) et pouvoir supporter des pressions partielles d'eau élevées (puisque l'eau issue de la réaction est produite à l'anode dans une SOFC).

Les mêmes considérations peuvent être développées que pour les matériaux de cathode (conducteurs électroniques, MIEC...), mais il faut reconnaître que ce sont avant tout les composites céramique-métal (**cermet**) de **type Ni-YSZ** qui sont mis en œuvre depuis des années. Ils combinent forte conductivité électronique du nickel métallique et forte conductivité ionique des matériaux comme la **zirconne yttrée (YSZ)** [52].

Dans un cermet, la phase métallique assure la conductivité électronique tandis que la phase céramique assure la conductivité ionique. Généralement, la phase céramique est composée du

même matériau que celui de l'électrolyte ce qui évite les problèmes de réactivité (pas besoin de couche barrière) ainsi que les problèmes thermomécaniques liés aux différences de coefficients d'expansion des deux phases. Ainsi, il est également possible de fabriquer des cermets en remplaçant la zircone yttrée par de la cérine dopée au gadolinium : **cermet Ni-GDC** si l'électrolyte est fabriqué à base de cérine. Le cermet Ni-YSZ est également stable chimiquement en atmosphère réductrice à haute température et possède un coefficient d'expansion proche de celui de l'électrolyte YSZ [53]–[55].

Le nickel est aussi un bon électrocatalyseur d'oxydation de l'hydrogène et permet également le collectage de courant. Il doit donc percoler sur l'ensemble de la couche pour optimiser les caractéristiques électrochimiques. La partie céramique permet d'apporter les ions O^{2-} jusqu'au nickel pour qu'il y ait réaction.

Des études ont montré que pour atteindre le seuil de percolation (de conduction électronique), il faut atteindre la valeur de 35 % volumique de Ni dans le cermet. De plus, afin d'atteindre les meilleures performances électrochimiques possibles, l'épaisseur de l'anode doit être de l'ordre de 20 μm avec une porosité de 20 à 40 %. Ceci permet de faciliter le transport des réactifs et la production de gaz. Enfin, la taille des particules doit être contrôlée (de l'ordre de $d(Ni) / d(céramique) \approx 1$).

Malgré toutes ses qualités, ce matériau présente aussi des inconvénients. Le nickel catalyse la formation de carbone lorsqu'un hydrocarbure est utilisé à la place de l'hydrogène [56]. Le carbone se dépose alors sur les sites réactionnels et inhibe la réaction d'oxydation.

Les autres problèmes généralement rencontrés avec ce composite sont la ségrégation et l'évaporation (déplétion) du nickel [20], [21]. En effet, sous courant, les grains de nickel tendent à s'agglomérer [59]. Etant donné qu'à haute température, soit 800-1000°C, le nickel a une mobilité de surface élevée (la migration des particules de nickel se fait *via* un mécanisme de diffusion de surface [60], [61]), des phénomènes de frittage et de croissance des grains sont observés [52]. Le grossissement des grains entraîne une dégradation des performances électrochimiques (18 à 41 % de la dégradation totale provient du grossissement des grains de nickel), car la surface d'échange disponible diminue [62]. Lorsque les grains de nickel s'agglomèrent, la partie métallique percole moins, diminuant ainsi les zones de TPB [63]. Enfin, le dernier phénomène observé est l'évaporation du nickel sous forme d'hydroxyde. Le nickel est transporté dans les porosités du cermet grâce à la diffusion en phase gazeuse, après évaporation en $Ni(OH)_2$ qui se présente sous forme de particules volatiles [57].

Il est cependant possible de remédier à ces problèmes en changeant la microstructure initiale de l'anode par exemple, ou bien en diminuant la température de fonctionnement [52], [62], [64]. Ces deux possibilités limitent les phénomènes de dégradation de l'anode. L'augmentation des zones de TPBs permettrait aussi d'augmenter la surface de l'électrode [46], par infiltration d'un catalyseur par exemple. Cette mise en forme permettrait de fritter l'électrode à plus basse température, augmentant la densité de TPBs et améliorerait ainsi les performances électrochimiques [25], [27], [28], [65], [66].

Il est aussi possible de s'affranchir des problèmes du nickel en changeant ce dernier par du cuivre [53], [67], [68] ou d'autres matériaux conducteurs MIEC [69], [70].

L'avantage des matériaux de type MIEC par rapport à l'emploi d'un cermet est l'existence de points triples sur toute la surface du matériau d'anode. Cette caractéristique peut améliorer fortement l'activité électrochimique de l'électrode et augmenter la surface réactive améliorant ainsi les performances de la cellule. Cette catégorie de matériaux présente aussi l'avantage de résoudre les questions de compatibilités chimiques, le MIEC étant l'unique constituant de l'électrode.

Par ailleurs, certains MIEC sont moins sensibles à la désactivation par le carbone (comme expliqué plus haut). Cependant, il n'existe à notre connaissance aucun MIEC répondant à l'intégralité du cahier des charges. Il faut généralement combiner ce matériau à un métal ou à une céramique afin de combiner les avantages de chacun des constituants. C'est le cas pour $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$ (LSCM) [51], [71]–[73]. Ces caractéristiques sont reportées dans le Tableau 2 ci-dessous. Cette pérovskite « de référence » est capable de catalyser l'oxydation de l'hydrogène en l'absence de nickel et aucun dépôt de carbone n'est observé (au moins après quelques heures de fonctionnement). En outre, ce matériau est stable sous atmosphère réductrice. Cependant sa conductivité totale est limitée, il faut lui adjoindre une couche de collectage pour assurer le bon transfert des électrons.

Il est en général préparé comme composite avec YSZ ou GDC, ou bien infiltré dans un poreux de YSZ, ce qui permet la diminution de moitié de la résistance de polarisation R_p à 950°C [74].

Tableau 2 : Quelques propriétés de LSCM. Densité de puissances pour une cellule Au/LSCM/LSCM-YSZ//YSZ//LSM-YSZ//LSM//Pt

Conductivité à 600°C (S/cm) sous Ar/H₂ 5%	0,4 [75]
R_p à 900°C sous Ar/H₂ 5%	0,5 [75]
Densité de puissance à 900°C (W/cm²)	0,47 [76]
Coefficient d'expansion thermique (.10⁻⁶ K⁻¹)	10,8-14,1 (pour 0,2 > p _{O₂} (atm) > 10 ⁻¹⁵) [75]

D'autres MIEC pouvant jouer le rôle d'anode existent comme les systèmes à base de titanate de strontium : $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ [77], [78]. Ces matériaux possèdent des propriétés électriques intéressantes. De plus, l'atmosphère réductrice favorise la formation de lacunes d'oxygène dans ces perovskites entraînant une augmentation de la conductivité ionique. Mais en raison de leur faible activité électrocatalytique sous hydrogène, ces matériaux doivent généralement être dopés avec des éléments comme le nickel ou le fer.

▪ **Matériau utilisé pour la thèse : le nickel ou le cuivre métallique**

Les matériaux métalliques employés au sein d'une anode sont des métaux simples, car ils ont une conductivité électronique élevée ainsi qu'un bon fonctionnement en conditions réductrices [79][80]. Si le cuivre ou le platine peuvent aussi être utilisés, le nickel présente le double avantage d'être le meilleur catalyseur pour l'oxydation de l'hydrogène et d'être peu coûteux [81].

Dans le cadre de cette thèse, l'anode préparée sera de type cermet Ni-GDC (ou Cu-GDC) : GDC a été choisi pour former le réseau de conduction ionique car il est aussi utilisé pour l'électrolyte et le nickel ou le cuivre pour assurer le réseau percolant électronique [82]. Pour diminuer la température de fonctionnement et augmenter la surface active de l'anode, la partie métallique sera préparée par infiltration (infiltration du catalyseur dans le squelette poreux de GDC).

c) L'électrolyte

L'électrolyte est une membrane conductrice ionique qui sépare les deux compartiments de la pile.

L'électrolyte doit répondre aux caractéristiques suivantes :

- Il doit être dense, afin d'être imperméable aux gaz,
- Il doit être uniquement conducteur ionique (de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C) pour que les ions O^{2-} puissent diffuser dans la membrane (mais pas les électrons),
- Il doit être le plus fin possible pour limiter la chute ohmique,

- Il doit être compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec les autres éléments.

Le matériau de référence est la zircone dopée à l'yttrium **YSZ**, en raison de sa conductivité ionique élevée (cf. ci-dessous) et de son excellente stabilité chimique. La structure cristalline est de type fluorine et le taux de substitution en Y_2O_3 influe sur la symétrie de la phase.

Les taux de substitution massiques les plus courants sont :

- 8% d' Y_2O_3 (**8YSZ**) : cette phase cristallise dans une structure cubique et sa conductivité ionique est la plus élevée de la série ($0,05 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C) [83]
- 3% d' Y_2O_3 (**TZ3Y**) : elle possède une conductivité ionique plus faible que 8YSZ ($0,02 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C) [83] mais sa résistance mécanique est meilleure. Elle peut par exemple être utilisée comme le conducteur ionique d'une anode support composite pour plus de robustesse.

Une autre famille de matériaux très largement employée est celle des **cérines substituées**, par du gadolinium (**GDC**), du samarium (**SDC**) ou de l'yttrium (**YDC**). Ces matériaux présentent des valeurs de conductivité ioniques supérieures à celle de YSZ, surtout à température réduite (600°C).

GDC étant l'électrolyte choisi pour ce travail, il sera présenté en détails ci-après.

D'autres matériaux sont utilisés, comme **LSGM** : il s'agit de la **pérovskite** de formulation $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ qui possède une conductivité ionique élevée (de l'ordre de celle de la cérine substituée). Le matériau est stable aux faibles pressions partielles d'oxygène [84]. Cependant, il est difficile à mettre en forme.

▪ **Matériau utilisé pour la thèse : la cérine dopée au gadolinium (GDC)**

Contrairement à la zircone, la cérine CeO_2 a une structure type fluorine qui n'a pas besoin d'être stabilisée par substitution et qui cristallise dans le système cubique. Les ions Ce^{4+} constituent le réseau CFC (cubique faces centrées) tandis que les ions O^{2-} occupent la totalité des sites tétraédriques comme le représente la Figure 9 ci-dessous.

La cérine pure présente une faible conductivité ionique. Pour l'augmenter, il est impératif d'introduire un dopant en substituant un ion Ce^{4+} par un cation de type R^{3+} . Si les valeurs de conductivité obtenues avec le samarium sont les plus élevées, on lui préférera le gadolinium, dont le coût est bien moindre. Cet ion, de rayon ionique équivalent à celui du cérium, crée un

déficit en charges positives se compensant par la création de lacunes d'ions O^{2-} . La création de lacunes dans la structure est favorable à une augmentation de la mobilité de l'ion O^{2-} (par un mécanisme de saut de site en site favorisé par la présence de lacunes). La conductivité ionique du matériau est ainsi largement améliorée grâce à ce dopage [85], [86].

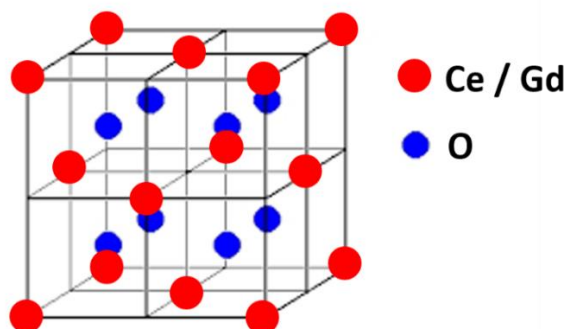


Figure 9 : Représentation de la structure type fluorine de la cériine

La conductivité ionique la plus élevée de l'oxyde de cérium stabilisé au gadolinium (ou samarium) est observée avec un dopage à 10 %vol [85].

La cériine gadolinée permet un fonctionnement à des températures de l'ordre de 600°C environ. Dans ces conditions, elle possède une conductivité ionique supérieure à celle de YSZ (Figure 10). Mais au-delà de 600°C, Ce^{4+} se réduit partiellement en Ce^{3+} [87]. Selon Zajac [88], dans le cas de GDC10, en augmentant la température sous atmosphère réductrice (supérieure à 550°C), le matériau perd ses propriétés d'électrolyte solide ; de même, la conductivité électronique devient dominante. Il est aussi noté dans l'article de Steele [85] qu'il y a une conductivité électronique à 500°C pour GDC10 (0,0104 S/cm). Cette valeur de conductivité peut varier suivant la microstructure de l'électrolyte (poudre plus ou moins fine par exemple). Reste à savoir si l'électrolyte se réduit à cœur ou seulement en surface à cette température. Des analyses seront donc présentées dans cette thèse pour essayer de répondre à ces questions. Lorsque la température de fonctionnement est inférieure à 500°C, quel que soit le taux de dopage, la conductivité ionique devient trop faible. Avec un électrolyte en cériine dopée, il est donc impératif de travailler à des températures comprises entre 500°C et 600°C.

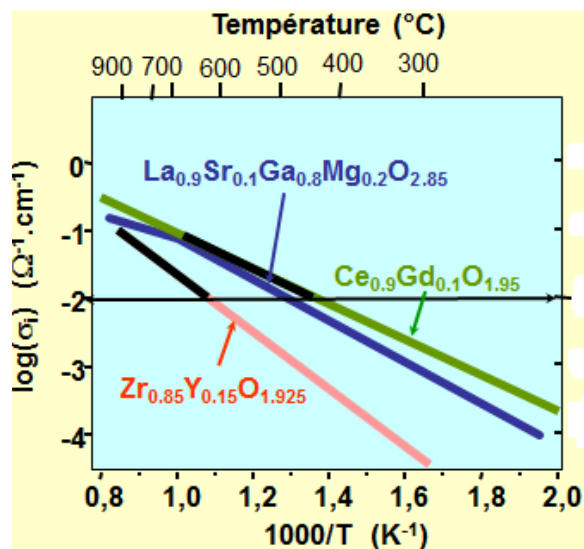


Figure 10 : Evolution de la conductivité ionique sous air de différents matériaux de référence en fonction de la température

En plus de présenter une conductivité ionique élevée à basse température, les électrolytes à base de cérium dopée possèdent une meilleure compatibilité chimique qu'YSZ avec les matériaux généralement utilisés pour constituer les électrodes (cathodes comme LSM et LSC par exemple [51], [89]).

L'un de nos buts étant de diminuer la température de fonctionnement de la future cellule, il nous a fallu choisir un matériau d'électrolyte adéquat pour que sa conductivité ionique soit suffisante, même à température réduite. La conductivité ionique de YSZ étant plus faible que celle de GDC à la température ciblée (environ 500-600°C), GDC a donc été sélectionné comme matériau d'électrolyte, et en particulier GDC10 en raison de sa réductibilité moindre.

- **Ceres Power** [90]

Une société britannique nommée Ceres Power est parvenue à commercialiser des *cellules complètes dont l'électrolyte est la cérium dopée au gadolinium* et fonctionnant à température réduite. Cette entreprise compte environ 300 employés. Basée sur des recherches initiales issues de l'Imperial Collège de Londres, Ceres Power perfectionne sa technologie unique depuis 20 ans : les cellules à métal support ou cellule « acier ». Celles-ci sont idéales pour résoudre les problèmes de coût, de robustesse et de performances en utilisant une couche fine d'oxyde de cérium dopée au gadolinium comme électrolyte. La Figure 11 compare 3 architectures : celle de la pile à combustible PEMFC qui fonctionne à basse température, les piles à combustible

SOFC à haute température, et les piles à combustible en acier de Ceres Power qui fonctionnent à une température intermédiaire. La différence entre la pile SOFC classique et la pile à combustible en acier est que dans le premier cas, l’anode céramique sert de support alors que pour Ceres Power, il s’agit du métal.

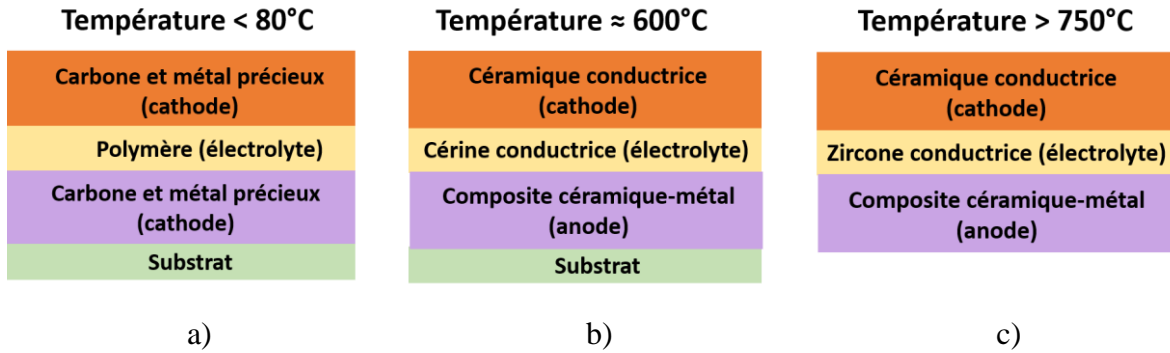


Figure 11 : Schéma de différentes piles à combustible : a) Piles à combustible PEMFC ; b) Piles à combustible en acier (Ceres Power) et c) Piles à combustible SOFC

La Figure 12 ci-dessous compare les trois types de piles à combustible cités plus haut suivant différents critères : combustible employé, prix, robustesse et application. Selon l’entreprise, qui par ailleurs communique très peu sur les aspects techniques, la cellule de Ceres Power possède les avantages des cellules PEMFC comme le prix et la robustesse, et les avantages des cellules SOFC comme l’efficacité et la diversité du combustible. Par conséquent, les cellules acier pourraient être employées dans le transport ainsi que dans le stationnaire.




	 PEMFC	 SOFC	 Cellule acier
EFFICACITE		●	●
COMBUSTIBLE	Hydrogène	Gaz naturels, Hydrogène Biocarburants, Hydrogène	Gaz naturels, Hydrogène Biocarburants, Hydrogène
PRIX	●		●
ROBUSTESSE	●		●
APPLICATIONS	Transport	Stationnaire	Les deux

Figure 12 : Caractéristiques des trois différents types de piles à combustible : PEMFC, SOFC et cellule acier (Ceres Power)

Comme le montre la Figure 13 et toujours selon Ceres Power [91], la cérine dopée peut être utilisée avec l'acier inoxydable ferritique relativement peu coûteux couramment utilisé pour les échappements de voiture. Un sandwich de fines couches de céramique conductrice (cathode), de cérine (électrolyte) et d'un mélange de céramique et de métal (anode) est déposé sur une plaque d'acier pour former la cellule. L'acier sert de support, de sorte que l'anode puisse être suffisamment mince (y compris pour réduire les fissures). Le processus de fabrication est par nature plus simple, moins coûteux et adapté à la production en grande série puisqu'il utilise des techniques d'impression développées par exemple pour la production de volumes importants de cellules photovoltaïques.

Grâce à cette technologie, les rendements obtenus sont très importants.

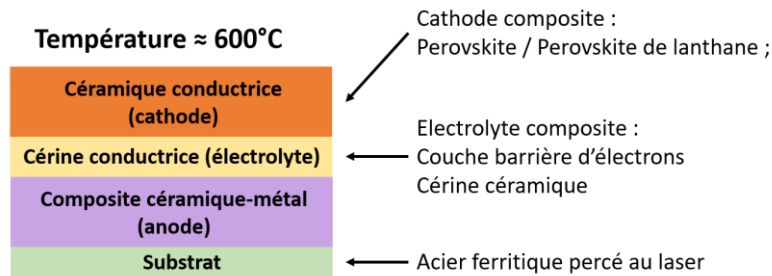


Figure 13 : Matériaux utilisés pour les piles à combustible en acier de Ceres Power

Grâce à la grande expertise acquise par cette entreprise, des modules de pile en acier de classe 1 kW (100 cellules/stack) et de classe 5 kW (250 cellules/stack) (Figure 14) ont pu être fabriqués. Le taux de dégradation des performances est inférieur à 0,2 % pour 1000 heures de fonctionnement, ce qui est un excellent résultat.

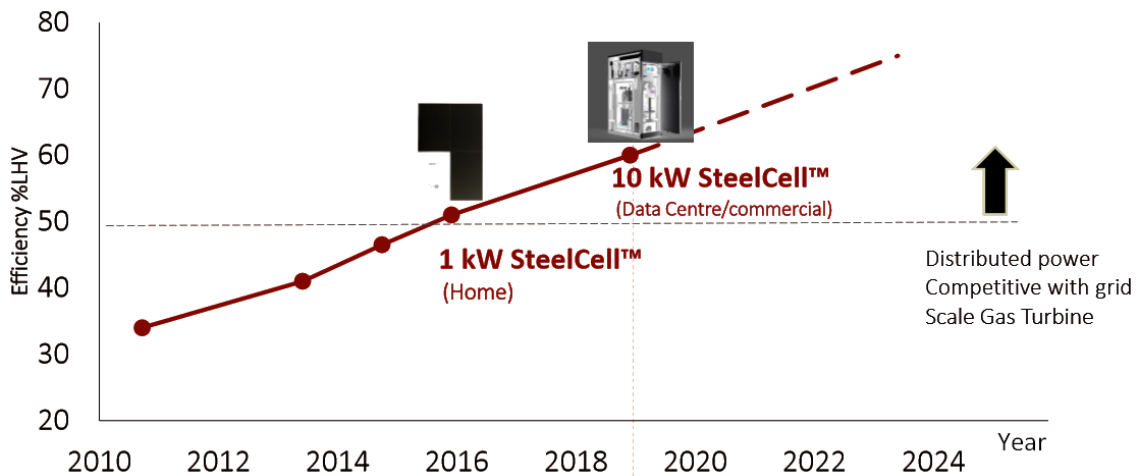


Figure 14 : Evolution de l'efficacité de modules de pile en acier Ceres Power de 1 kW et de 5 kW en fonction des années

Une usine de fabrication (CP2) a été créée récemment afin de fournir à la fois des stacks aux clients et agir comme une « installation de référence » pour le transfert de la technologie aux partenaires de fabrication (par exemple Bosch). En mars 2020, la phase 1 a été lancée avec une capacité de production pour 2 MW par an.

d) La couche de collectage

Pour améliorer la collecte de courant à la surface des deux électrodes et lorsque ces dernières possèdent une conductivité électronique limitée, il est impératif d'inclure une couche de collectage pour permettre aux électrons de percoler au sein de l'électrode et ce jusqu'à l'interface électrode-électrolyte.

Du côté de l'anode, la couche de collectage est souvent composée de nickel issu de la réduction de l'oxyde NiO. Alors que du côté de la cathode, différents oxydes sont envisageables. Du platine peut être utilisé [28], mais en raison de son coût élevé, d'autres matériaux ont été étudiés comme les perovskites (LSCF, LSC, LSCuF, LNF par exemple) [92], [93]. Une autre couche de collectage côté oxygène a permis d'avoir d'excellentes caractéristiques électrochimiques, en particulier à l'Institut FZJ de Jülich : $\text{La}_1\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,35}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ (LCC10) [18], [94].

e) Les inter-connecteurs

Ils ont pour fonction de collecter le courant à l'extérieur de la cellule céramique. Ils permettent de connecter les cellules entre elles et d'assurer la circulation des gaz. D'un point de vue technologique il est possible d'intégrer à la pile céramique à la fois une couche de collectage (environ 10 μm d'épaisseur) et un inter-connecteur.

Les inter-connecteurs doivent posséder :

- Une conductivité électronique élevée,
- Une compatibilité chimique avec le composant adjacent de la pile à combustible,
- Une stabilité chimique dans les atmosphères à la fois réductrices et oxydantes,
- Un coefficient de conduction thermique élevé afin d'évacuer la chaleur [13].

Souvent, les inter-connecteurs sont métalliques, et non céramiques, en lien avec leur conductivité électronique élevée.

Les matériaux les plus souvent utilisés sont des oxydes de chrome ferritiques [95].

III- Techniques de mise en forme des piles SOFC

Dans cette troisième partie sont listées les techniques de mise en forme des couches céramiques qui seront employées au cours de ce travail.

1) Coulage en bande

L'un des procédés retenus pour la mise en forme des couches céramiques des piles est le coulage en bande, car ce procédé permet de fabriquer des **matériaux denses ou poreux** *via* l'ajout (ou non) d'agents porogènes. Le coulage en bande consiste à couler une suspension sur un support fixe à l'aide d'un sabot de coulage (Figure 15). Un autre intérêt de cette technique est qu'elle permet d'obtenir des épaisseurs variables (25 μm à 1 mm).

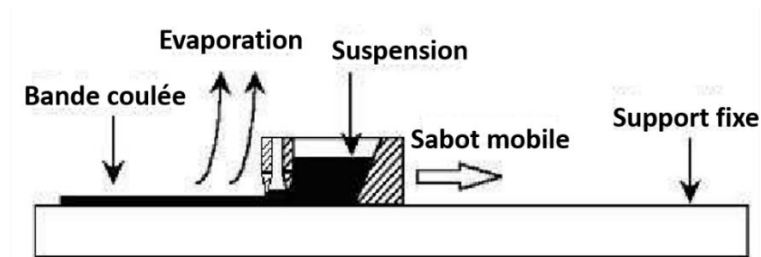


Figure 15 : Représentation schématique du procédé de coulage en bande

La Figure 16 récapitule la méthode d'élaboration d'une suspension de coulage en bande. La poudre est désagglomérée dans un solvant organique en présence d'un dispersant, l'ensemble étant broyé et mélangé pour l'obtention d'un mélange homogène et stable.

Après cette étape, un liant et un plastifiant sont ajoutés pour conférer à la bande à la fois une bonne cohésion et de la flexibilité après séchage. L'utilisation de poudres fines de surface spécifique élevée favorise un frittage à basse température, mais conduit à des risques plus élevés de fissuration au cours du séchage ou du frittage.

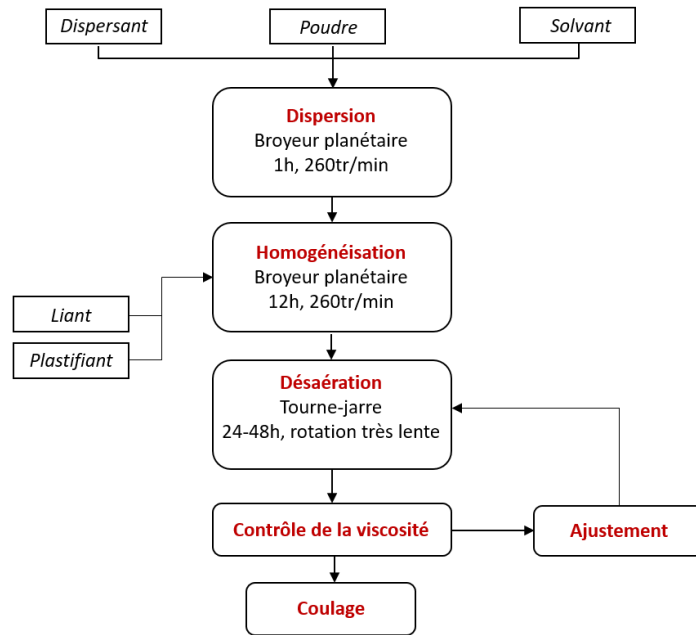


Figure 16 : Elaboration d’une suspension de coulage en bande

Ce procédé nécessite que la suspension présente un comportement rhéologique de type rhéo fluidifiant. Celui-ci se traduit par une diminution de la viscosité lorsque la suspension est cisailée par les couteaux de coulage et une augmentation de la viscosité juste après le coulage (cisaillement nul). Cette technique permet d’associer une répartition homogène des grains sur une faible épaisseur de la bande. Les phénomènes de sédimentation juste après le coulage sont en effet limités grâce à la viscosité élevée de la suspension au repos. Le séchage de la bande après coulage est un paramètre important à contrôler vis-à-vis de la qualité de la bande finale. Un séchage trop rapide peut entraîner des fissures. Le séchage est parfois effectué sous une atmosphère saturée en solvant afin de contrôler et ralentir sa vitesse d’évaporation entre la surface de la bande et l’atmosphère ambiante [52], [96]–[99].

2) Sérigraphie

Un autre procédé de mise en forme des couches très employé est la sérigraphie, comme schématisé ci-dessous (Figure 17). Dans ce cas, seule l’obtention de couches poreuses est visée. 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. 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 de céramiques comme les électrodes de SOFCs, le dépôt est ensuite recuit à haute température pour éliminer les matières organiques et activer le frittage.

Plusieurs paramètres sont modifiables pour ajuster 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.

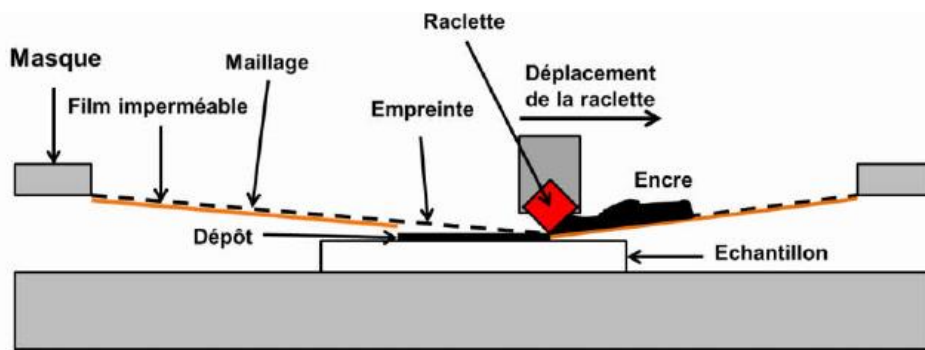


Figure 17 : Représentation schématique du procédé de sérigraphie [6]

3) Infiltration

Pour améliorer les caractéristiques électrochimiques des cellules (côté oxygène ou côté hydrogène), des efforts ont été réalisés dans la recherche de nouveaux matériaux et bien plus récemment dans l’amélioration de la microstructure des électrodes [32] [33] [101] [102] [103]. Dans ce but, l’infiltration s’avère être une technique particulièrement adaptée. En effet, l’infiltration d’un catalyseur dans un squelette poreux est une méthode très intéressante et largement développée au cours des dernières années pour l’obtention d’électrodes composites. Cette technique permet d’augmenter le nombre de sites de TPBs grâce aux tailles nanométriques des oxydes finalement obtenues. Dans un premier temps, un squelette céramique poreux est déposé sur l’électrolyte par une méthode classique (sérigraphie, mais aussi spin coating, tape casting *etc.*) et fritté seul. Ensuite, une solution aqueuse contenant les précurseurs sous forme de sels, le plus souvent des nitrates, est 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 (Figure 18). Un point très important est qu’il est possible d’infiltrer une électrode à conductivité électronique ou mixte dans un squelette conducteur ionique (cas le plus courant qui sera mis en œuvre dans ce travail), ou l’inverse. La Figure 19 présente les photos du montage utilisé pour l’infiltration.

Au cours de l'infiltration, plusieurs paramètres peuvent être modifiés, ces derniers pouvant au final conduire à des caractéristiques électrochimiques d'électrodes différentes. En particulier :

- L'infiltration peut être effectuée sous vide, pour améliorer l'infiltration à cœur
- Il est possible de modifier la nature du solvant dans lequel est solubilisé le précurseur (pour modifier la mouillabilité de la solution par exemple)
- Le nombre de cycles d'infiltration peut être plus ou moins important suivant la nature du catalyseur, ou suivant le taux d'infiltration que l'on souhaite atteindre.

Le Chapitre 3 détaillera les paramètres expérimentaux en question employés dans la thèse, et ce pour la mise en forme de cellules symétriques à oxygène et à hydrogène.

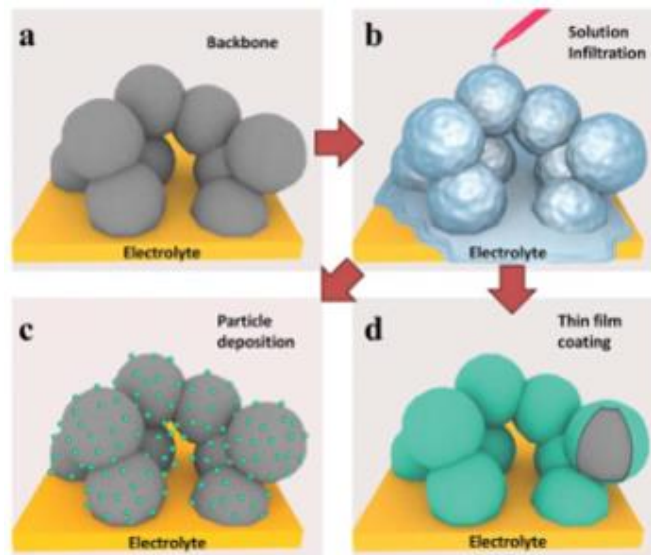


Figure 18 : Représentation schématique des différentes étapes de l'infiltration : a) dépôt du squelette (sérigraphie) ; infiltration des précurseurs de l'électrode (solution de nitrates) ; c) et d) calcination pour l'obtention de l'oxyde voulu

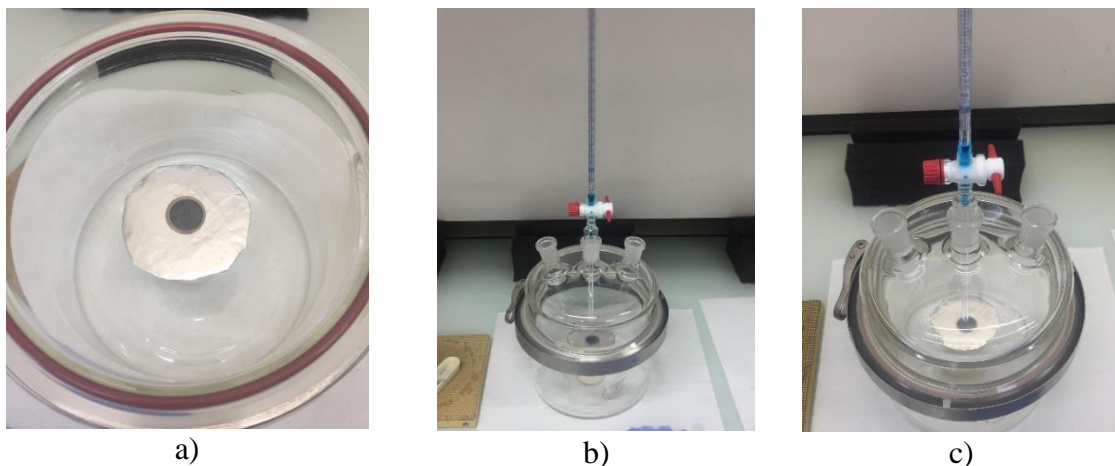


Figure 19 : Photos du montage utilisé pour l'infiltration

IV- Méthodes de caractérisation employées

1) Spectroscopie d'impédance complexe

Pour déterminer les caractéristiques électrochimiques des cellules, des mesures ont été réalisées par spectroscopie d'impédance complexe (ou EIS en anglais pour *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) [104], [105]. En appliquant une tension alternative sur la cellule, il est possible de mesurer le courant alternatif correspondant pour en déduire l'impédance du système grâce à la relation (4) suivante :

$$U(\omega) = Z(\omega).j(\omega) \quad (4)$$

Avec $U(\omega)$ la tension, $j(\omega)$ l'intensité du courant, $Z(\omega)$ l'impédance et ω la fréquence du système. La représentation de l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, appelée diagramme de Nyquist, est la plus utilisée, car elle permet de visualiser directement les résistances associées à chaque phénomène. En balayant le signal en fréquence, il est possible de discriminer les phénomènes caractéristiques de l'électrolyte de ceux de l'électrode. La partie réelle de l'impédance correspond aux phénomènes résistifs alors que la partie imaginaire correspond aux phénomènes soit capacitifs, soit inductifs. Les phénomènes apparaissent sous la forme d'arcs de cercle dans le plan de Nyquist, typiques de circuits R-C associés en parallèle. Ainsi, comme le montre le diagramme de Nyquist de la Figure 20, la double flèche verte représente les phénomènes associés à l'électrolyte comme la migration des ions O^{2-} au sein de l'électrolyte, mais aussi la migration des électrons jusqu'à l'électrolyte (en lien avec la qualité de la couche de collectage). Ces phénomènes seront caractérisés par la résistance dite série R_s . La double flèche violette représente les phénomènes liés au fonctionnement de l'électrode, c'est-à-dire la réduction de l'oxygène à l'interface solide/gaz ainsi que la diffusion des gaz. Ces phénomènes, eux, seront caractérisés par la résistance dite de polarisation R_p .

Pour déterminer la résistance d'un phénomène, il faudra faire la différence entre les deux intersections de l'arc de cercle correspondant avec l'axe des réels, ce qui nécessite que ces derniers soient bien définis et déconvolués.

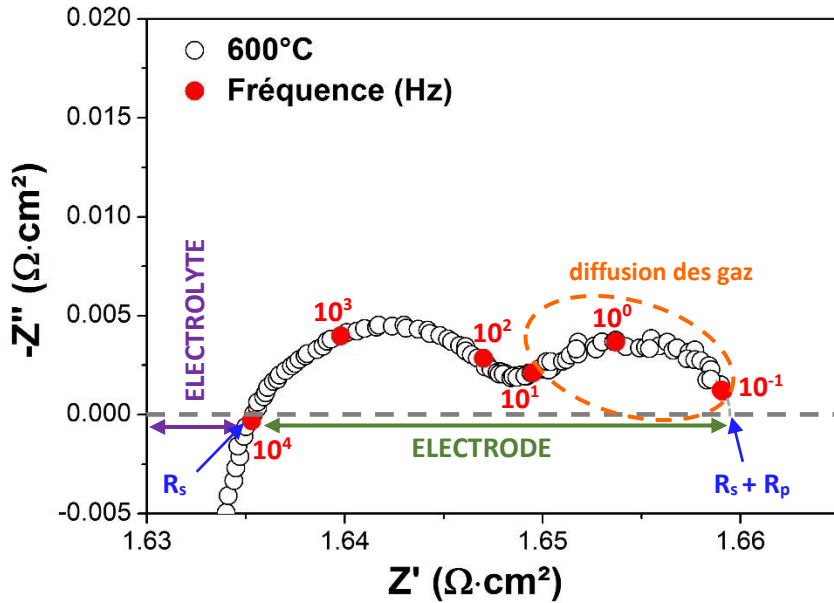


Figure 20 : Diagramme de Nyquist enregistré sur une cellule symétrique cathode/électrolyte/cathode à 600°C

Pour effectuer ces mesures, les cellules symétriques ont été placées dans le montage représenté à la Figure 21. La cellule est positionnée entre deux grilles d'or pour permettre la collecte du courant à la surface de la cellule. Ces grilles sont positionnées sur des supports céramiques percés de canaux qui permettent une diffusion optimale du gaz vers l'électrode. Un poids est déposé sur ce système pour améliorer les contacts électriques entre chaque élément de ce montage.

Dans ce travail les mesures ont été conduites en fonction de la température (entre 400 et 600°C s'il s'agit d'une cellule symétrique, et entre 200 et 800°C s'il s'agit de l'électrolyte seul) et, par ailleurs, sous atmosphère variable (air, hydrogène sec, hydrogène humide).



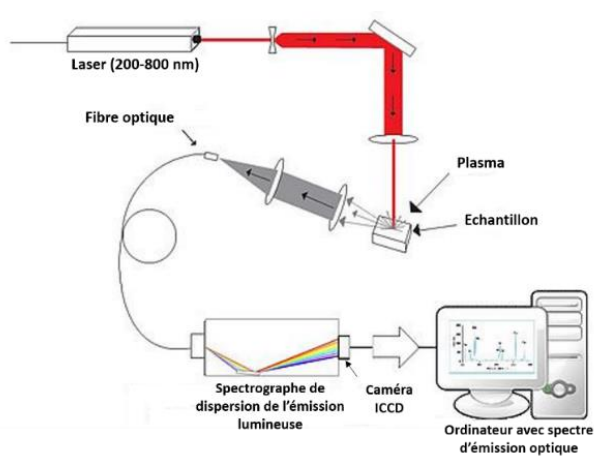
Figure 21 : Photos du montage utilisé pour réaliser les mesures d'impédance

2) Spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP)

Cette méthode permet de doser en solution la quasi-totalité des éléments chimiques. Elle consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon (ou d'hélium) pour que les ions ainsi formés émettent de la lumière à différentes longueurs d'onde caractéristiques qui sont ensuite enregistrées [106], [107]. La méthode suppose de tracer auparavant des droites d'étalonnage à l'aide d'étalons (standards) correspondant aux éléments recherchés. La Figure 22 ci-dessous représente une photo de l'appareil employé ainsi que le principe de fonctionnement de l'ICP.



a)



b)

Figure 22 : Photo de l'appareil utilisé pour les mesures d'ICP et b) Principe de mesure ICP

3) Microsonde à spectrométrie X

La microsonde à spectrométrie X (dite de Castaing) consiste à exciter le matériau par un faisceau d'électrons et à analyser, grâce à un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS), le rayonnement X issu de l'échantillon (Figure 23). Cette analyse permet donc de déterminer la composition chimique des matériaux étudiés, dans la limite de précision associée à cette technique [108], [109]. Des étalons sont également employés.

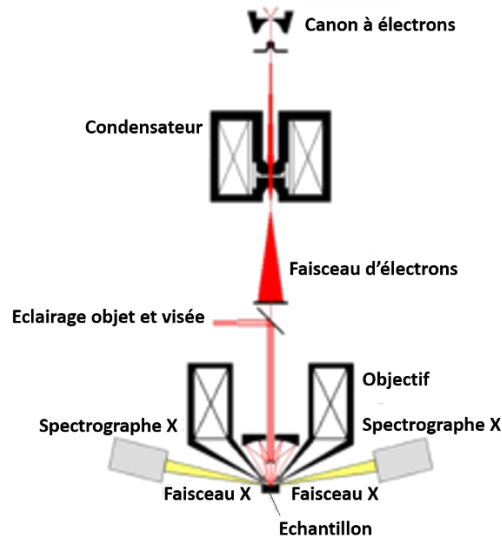


Figure 23 : Schéma d'une microsonde à spectrométrie X

4) Nano-Auger

Cette technique d'analyse permet d'obtenir des images à très haute résolution de la surface d'un échantillon pour accéder à une composition chimique élémentaire (analyse semi-quantitative). La Figure 24 ci-dessous explique l'origine des électrons Auger. Lorsqu'un atome est bombardé par des rayons X, un électron peut être extrait d'une couche atomique interne. Un électron issu d'une couche supérieure (située à plus haute énergie) peut alors venir le remplacer, créant alors de l'énergie qui peut entraîner l'émission d'un photon, on parle alors de fluorescence. Cette énergie peut également être transmise à un électron qui sera par la suite éjecté de l'atome, il s'agit dans ce cas de l'émission d'électrons Auger [110].

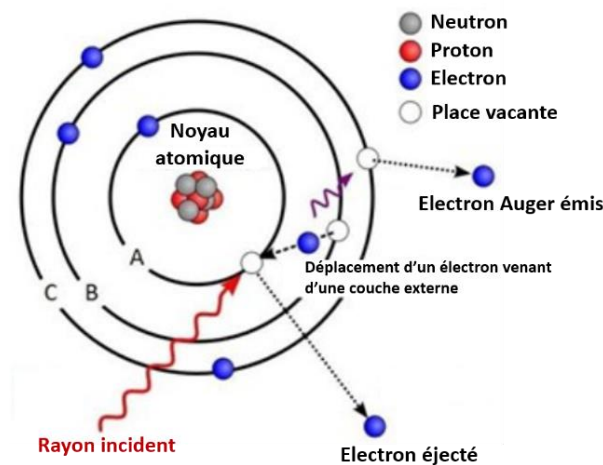


Figure 24 : Principe de l'émission des électrons Auger

La surface de l'échantillon à analyser est bombardée par un faisceau d'électrons, et les électrons Auger créés par cette excitation sont recueillis par l'appareil. Pour chaque élément chimique, plusieurs transitions Auger (répertoriées dans la littérature) existent. Il est alors possible de déterminer la nature de l'élément initial puis de répertorier tous les éléments chimiques présents dans la zone analysée. La résolution en profondeur est de 5 nm et le diamètre de la sonde est de 10 nm, ce qui différencie cette technique de l'XPS. L'appareil est équipé d'un canon à ions Argon, qui permet d'effectuer des décapages (de quelques nanomètres à quelques micromètres de profondeur) pour réaliser des profils de concentration en profondeur. La Figure 25 montre l'appareillage qui a été utilisé pour les mesures réalisées en collaboration avec l'UMS PLACAMAT.

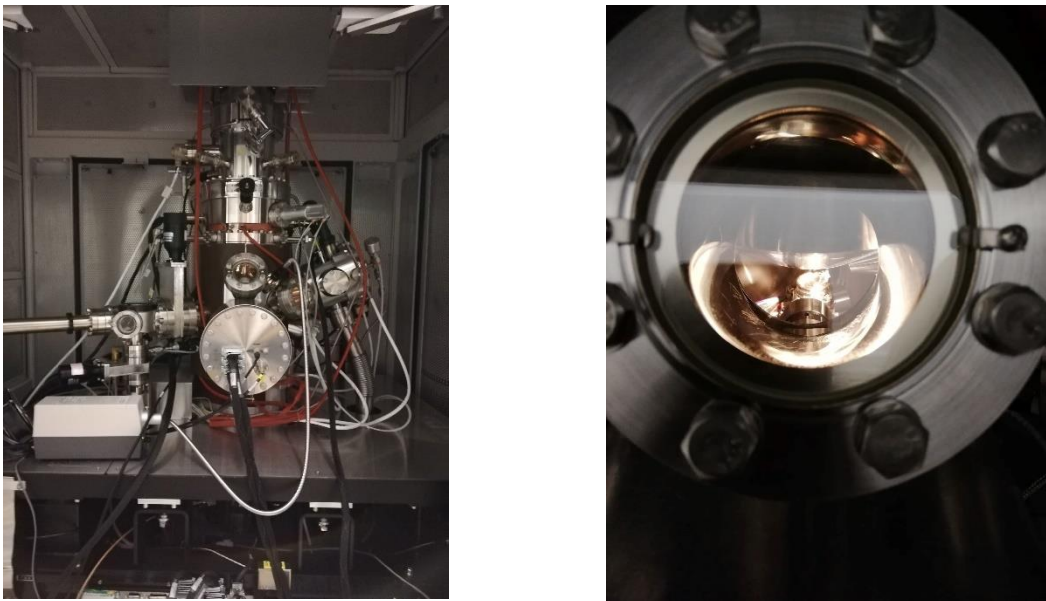


Figure 25 : Photos de l'appareillage Nano Auger de Placammat

5) TOF-SIMS

La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau d'ions (ions primaires). Sous l'effet du bombardement, diverses particules secondaires sont émises à la surface : électrons, photons, atomes et molécules neutres (ou excités), ions (Figure 26.a) et Figure 26.b)). La technique TOF-SIMS va permettre d'analyser par spectroscopie de masse les ions secondaires issus de la pulvérisation. Cette technique permet en particulier de cartographier chimiquement la surface d'un échantillon [111], [112], ce qui nous sera par exemple utile dans la suite pour le relevé de profils de diffusion d'isotopes de l'oxygène pour accéder à la diffusion ionique des espèces O^{2-} dans Pr_6O_{11} (cf. Chapitre 3, I) partie I.B).

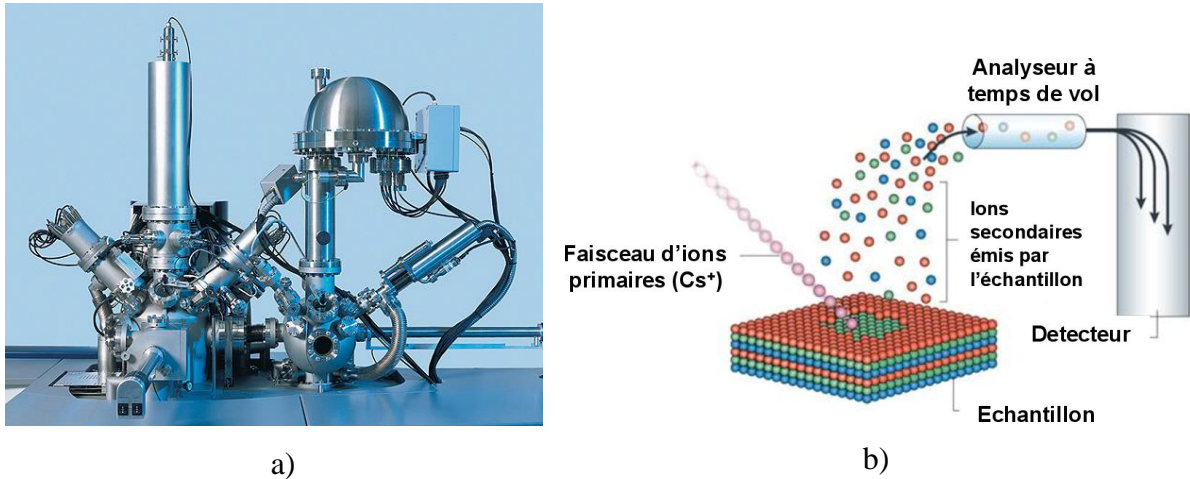


Figure 26 : a) Photo d'un TOF-SIMS et b) Principe de fonctionnement du TOF-SIMS [113]

V- Cadre de l'étude

Dans ce travail de thèse, et pour les raisons détaillées au début de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la fabrication de cellules SOC fonctionnant à **température réduite, soit environ 500-600°C**, et ce dans les deux modes (SOFC et SOEC). Etant donné qu'à cette température la conductivité ionique de GDC est supérieure à celle d'YSZ, GDC10 nous a semblé être le candidat d'électrolyte adéquat. En outre, pour éviter les problèmes thermomécaniques entre les différents matériaux composant la cellule, notre objectif majeur a été de réaliser une pile **tout cérine**, et ce en **minimisant le nombre d'étapes de mise en forme** pour faciliter sa fabrication. A cet effet **plusieurs techniques de mises en forme ont été combinées** : la sérigraphie, le coulage en bande et l'infiltration. Sur cette base, nous avons prévu un travail en deux étapes : 1) la préparation d'un support poreux/dense/poreux tout cérine, puis 2) l'infiltration des parties poreuses pour constituer les deux électrodes, la partie dense faisant office d'électrolyte. Ce projet étant original, il s'agissait là d'un véritable challenge.

Le chapitre qui suit exposera la mise en forme des supports initiaux poreux/dense/poreux avant infiltration. En premier lieu, les caractéristiques des différentes poudres de cérine gadolinée à 10% (GDC10) seront présentées (DRX, images MEB, surface spécifique, mesures de dilatométrie). Ensuite, les deux méthodes de mises en forme seront détaillées :

- Electrolyte pressé uniaxialement et squelettes poreux GDC sérigraphiés dans lesquels seront infiltrés les catalyseurs cathodique et anodique (la partie « infiltration » sera abordée dans le Chapitre 3) (Méthode de mise en forme 1).

- Poreux/dense/poreux préparé par coulage en bande (Méthode de mise en forme 2). Cette méthode innovante a été développée au cours de cette thèse. Il a donc fallu optimiser plusieurs paramètres dans le but d'obtenir des caractéristiques électrochimiques équivalentes à celles des objets issus de la méthode de mise en forme 1 : modification des paramètres pour confectionner la suspension de coulage (billes de broyage, produits organiques employés), modification des cycles de frittage, test de différents porogènes pour les squelettes poreux.

Le Chapitre 3 est découpé en 2 parties : la première partie préliminaire est une étude de la réductibilité de la cérine sous $H_2/3\%H_2O$ à la température de travail visée (500-600°C), ainsi que l'étude des propriétés de transport de l'oxyde de praséodyme Pr_6O_{11} , qui combinée avec GDC10 constitue la cathode composite. La deuxième partie détaillera l'étape d'infiltration des catalyseurs côté oxygène et hydrogène : catalyseurs utilisés, nombre de cycles d'infiltration, homogénéité de l'infiltration *etc.*

Plusieurs catalyseurs ont été employés : au niveau de la cathode, le catalyseur est Pr_6O_{11} . Comme ce dernier a conduit à d'excellentes performances au cours de récents travaux réalisés à l'ICMCB, d'autres matériaux n'ont pas été envisagés.

Côté anode, plusieurs catalyseurs ont été étudiés : principalement le nickel et le cuivre métallique, mais aussi de nouveaux oxydes à base de cérine dopée. Par ailleurs, des tests de dopage à l'argent et une étude complète d'infiltration en milieu supercritique ont été conduits (uniquement côté électrode à hydrogène).

Le Chapitre 4 présentera l'ensemble des caractéristiques électrochimiques obtenues *via* des mesures par spectroscopie d'impédance complexe, sur les différents échantillons :

- Electrolyte seul préparé par pressage et par coulage en bande. Le but est d'obtenir la même conductivité totale (bulk + joints de grain) dans les deux cas.
- Cellules symétriques à oxygène et à hydrogène (cathode/électrolyte/cathode et anode/électrolyte/anode) préparés par pressage/sérigraphie/infiltration et par coulage en bande/infiltration (échantillons présentés dans le Chapitre 3).

Enfin, le dernier chapitre de ce travail abordera l'étude préliminaire de piles complètes. La première partie concerne l'étude de notre cathode préparée par sérigraphie et infiltration. En effet, cette cathode a été déposée sur une demi-cellule fournie par le CEA. Les paramètres de mise en forme de l'électrode à oxygène seront modifiés afin d'obtenir les meilleures

performances électrochimiques (taux d'infiltration, nombre de couches de collectage). De plus, les mesures ont été réalisées à l'ICMCB (en mode SOFC) ainsi qu'au CEA (en mode SOFC et en mode SOEC).

Enfin des cellules complètes confectionnées à l'ICMCB par coulage en bande/infiltration seront mises au point et testées en mode SOFC à l'ICMCB.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, et M. Cassir, « Piles à combustible », France, p. D3340 1-D3340 28, 2000.
- [2] M. Chase, « NIST-JANAF thermochemical tables », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, n° Monograph 9, p. 1324-1325, 1998.
- [3] C. Coutanceau, « Hydrogène, pile à combustible et développement durable », présenté à HysPAC.
- [4] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, et M. Cassir, « Piles à combustible ». Techniques de l'ingénieur, 2010.
- [5] A. Grojean, « Etude et réalisation par coulage en bande et co-frittage de cellules de pile à combustible à oxydes solides », Ecole des Mines, 2004.
- [6] C. 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 », Université de Bordeaux, 2016.
- [7] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, et F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, Wiley. 2016.
- [8] L. Bernadet, « Étude de l'effet de la pression sur l'électrolyse de H_2O et la co-électrolyse de H_2O et CO_2 à haute température », Thèse, Université de Bordeaux, 2016.
- [9] M. C. Tucker, « Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review », *Journal of Power Sources*, vol. 195, p. 4570-4582, 2010.
- [10] N. P. Brandon *et al.*, « Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500-600 », *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 1, p. 61-65, 2004.
- [11] K. C. Wincewicz et J. S. Cooper, « Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives », *Journal of Power Sources*, vol. 140, p. 280-296, 2005.
- [12] E. Boehm, « Les nickelates $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température », Université de Bordeaux, 2002.
- [13] C. Lalanne, « Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et test de cellule », Université de Bordeaux, 2005.
- [14] B. C. H. Steele, « Behaviour of porous cathodes in high temperature fuel cells », *Solid State Ionics*, vol. 94, p. 239-248, 1997.
- [15] B. C. H. Steele et A. Heinzl, « Materials for fuel-cell technologies », vol. 414, p. 10, 2001.
- [16] G.-B. Jung *et al.*, « Study of reversible solid oxide fuel cell with different oxygen electrode materials », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, p. 21802-21811, 2016.
- [17] S. P. Jiang, « A review of wet impregnation—An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 418, n° 1-2, p. 199-210, 2006.
- [18] Q. Fang, L. Blum, et N. H. Menzler, « Performance and Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells in Stack », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, p. F907-F912, 2015.
- [19] Q. Fang, L. Blum, et D. Stolten, « Electrochemical Performance and Degradation Analysis of an SOFC Short Stack for Operation of More than 100,000 Hours », *ECS Trans.*, vol. 91, n° 1, p. 687-696, 2019.
- [20] J. Schefold, A. Brisse, et F. Tietz, « Nine Thousand Hours of Operation of a Solid Oxide Cell in Steam Electrolysis Mode », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, p. A137-A144, 2012.

- [21] T. Matsui, S. Li, Y. Inoue, N. Yoshida, H. Muroyama, et K. Eguchi, « Degradation Analysis of Solid Oxide Fuel Cells with (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} cathode/Gd₂O₃-CeO₂ Interlayer/Y₂O₃-ZrO₂ Electrolyte System: The Influences of Microstructural Change and Solid Solution Formation », *ECS Transactions*, vol. 91, p. 1247-1256, 2019.
- [22] Y. F. Tian *et al.*, « Preparation and Performance of Sr-Co Free Perovskite-Type Oxide La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} as an Oxygen Electrode for Reversible Solid Oxide Electrochemical Cell », *ECS Transactions*, vol. 91, n° 1, p. 2351-2358, 2019.
- [23] V. Vibhu, A. Rougier, C. Nicollet, A. Flura, J.-C. Grenier, et J.-M. Bassat, « La_{2-x}Pr_xNiO_{4+δ} as suitable cathodes for metal supported SOFCs », *Solid State Ionics*, vol. 278, p. 32-37, 2015.
- [24] V. Vibhu *et al.*, « Pr₄Ni₃O_{10+δ}: a new promising oxygen electrode material for Solid Oxide Fuel Cells », *Journal of Power Sources*, vol. 317, p. 184-193, 2016.
- [25] C. Nicollet *et al.*, « Preparation and characterization of Pr₂NiO_{4+δ} infiltrated into Gd-doped ceria as SOFC cathode », *Journal of Solid State Electrochemical*, vol. 20, p. 2071-2078, 2016.
- [26] S. B. Adler, « Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes », *Chemical Reviews*, vol. 104, p. 4791-4843, 2004.
- [27] R. Chiba, H. Aono, et K. Kato, « An SOFC Cathode Infiltrated with Pr₆O₁₁ », *The Electrochemical Society*, vol. 57, p. 1831-1840, 2013.
- [28] A. Samson, M. Sogaard, R. Knibbe, et N. Bonanos, « High Performance Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells Prepared by Infiltration of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} into Gd-Doped Ceria », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, p. B650-B659, 2011.
- [29] J. M. Vohs et R. J. Gorte, « High-Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration », *Advanced Materials*, vol. 21, p. 943-956, 2009.
- [30] D. Ding, X. Li, S. Y. Lai, K. Gerdes, et M. Liu, « Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 2, p. 552, 2014.
- [31] P. V. Hendriksen, M. Khoshkalam, K. Tong, D. Tripkovic, M. A. Faghihi-Sani, et M. Chen, « Improving oxygen electrodes by infiltration and surface decoration », *The Electrochemical Society*, vol. 91, p. 1413-1424, 2019.
- [32] R. Kiebach *et al.*, « Stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ cathodes during sintering and solid oxide fuel cell operation », *Journal of Power Sources*, vol. 283, p. 151-161, 2015.
- [33] J.-N. Audinot, « Sur de nouveaux oxydes conducteurs mixtes pour cathodes de piles à combustible SOFC », Université de Bordeaux, 1999.
- [34] B. C. H. Steele, « Oxygen transport and exchange in oxide ceramics », *Journal of Power Sources*, vol. 49, n° 1-3, p. 1-14, 1994.
- [35] E. Kravchenko *et al.*, « High-temperature characterization of oxygen deficient K₂NiF₄-type Nd_{2-x}Sr_xNiO_{4-δ} (x = 1.0–1.6) for potential SOFC/SOEC applications », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, p. 23852-23863, 2015.
- [36] A. Flura *et al.*, « Chemical and structural changes in Ln₂NiO_{4+δ} (Ln = La, Pr or Nd) lanthanide nickelates as a function of oxygen partial pressure at high temperature », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 228, p. 189-198, 2015.
- [37] A. Flura *et al.*, « Application of the Adler-Lane-Steele model to porous La₂NiO_{4+δ} SOFC cathode: influence of interfaces with gadolinia doped ceria », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 163, n° 6, p. F523-F532, 2016.
- [38] A. Flura, C. Nicollet, V. Vibhu, A. Rougier, J.-M. Bassat, et J.-C. Grenier, « Ceria doped with praseodymium instead of gadolinium as efficient interlayer for lanthanum nickelate SOFC oxygen electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 231, p. 103-114, 2017.

- [39] K. Zhao, Y.-P. Wang, M. Chen, Q. Xu, B.-H. Kim, et D.-P. Huang, « Electrochemical evaluation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, p. 7120-7130, 2014.
- [40] N. Hildenbrand, P. Nammensma, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester, et B. A. Boukamp, « 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*, vol. 238, p. 442-453, 2013.
- [41] Y. Hu, Y. Bouffanais, L. Almar, A. Morata, A. Tarancon, et G. Dezanneau, « $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4-\delta}$ ($x = 0.9, 1.0, 1.1$) Ruddlesden-Popper-type layered cobaltites as cathode materials for IT-SOFC application », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, p. 3064-3072, 2013.
- [42] J. S. A. Carneiro, R. A. Brocca, M. L. R. S. Luceno, et E. Nikolla, « Optimizing cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (SOFCs): Oxygen reduction on nanostructured lanthanum nickelate oxides », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 200, p. 106-113, 2017.
- [43] Y. Chen *et al.*, « Advances in Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Complex Oxides without Alkaline Earth Metal Elements », *Advanced Energy Materials*, vol. 5, n° 18, p. 1500537, 2015.
- [44] C. Nicollet *et al.*, « Gadolinium doped ceria interlayers for Solid Oxide Fuel Cells cathodes: Enhanced reactivity with sintering aids (Li, Cu, Zn), and improved densification by infiltration », *Journal of Power Sources*, vol. 372, p. 157-165, 2017.
- [45] X. Ding, W. Zhu, G. Hua, J. Li, et Z. Chu, « Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{FeO}_3$ cathode for solid oxide fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 163, p. 204-212, 2015.
- [46] J. Garcia-Fayos, R. Ruhl, L. Navarrete, H. J. M. Bouwmeester, et J. M. Serra, « Enhancing oxygen permeation through $\text{Fe}_2\text{NiO}_4\text{-Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ composite membranes using porous layers activated with Pr_6O_{11} nanoparticles », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, p. 1201-1209, 2017.
- [47] B. G. Hyde, D. J. M. Bevan, et L. Eyring, « On the praseodymium + oxygen system », in *Mathematical and Physical Sciences*, vol. 259, 1966, p. 583-614.
- [48] Y. Chen *et al.*, « A robust and active hybrid catalyst for facile oxygen reduction in solid oxide fuel cells », *Energy and Environmental Science*, vol. 10, p. 946-971, 2017.
- [49] B. M. Abu-Zied, Y. A. Mohamed, et A. M. Asiri, « Fabrication, characterization, and electrical conductivity properties of Pr_6O_{11} nanoparticles », *Journal of Rare Earths*, vol. 31, p. 107, 2013.
- [50] S. Saher *et al.*, « Influence of annealing at intermediate temperature on oxygen transport kinetics of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, p. 8331-8339, 2018.
- [51] L. Thommy, « Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour convertisseurs électrochimiques à haute température: piles à combustible et électrolyseurs », Ecole polytechnique de l'Université de Nantes, 2015.
- [52] L. Pelegrini, J. Batista Rodrigues Neto, et D. Hotza, « Process and materials improvements on Ni/Cu-YSZ composites towards nanostructured SOFC anode: a review », *Review on advanced materials science*, vol. 46, p. 6-21, 2016.
- [53] X.-F. Ye, B. Huang, S. R. Wang, Z. R. Wang, L. Xiong, et T. L. Wen, « Preparation and performance of a Cu-CeO₂-ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel », *Journal of Power Sources*, vol. 164, p. 203-209, 2007.
- [54] M. Boaro, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, « Synthesis of highly porous yttria-stabilized zirconia by tape-casting methods », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, p. 395-400, 2003.

- [55] S. Roudeau, « Nouveaux matériaux d'anodes pour piles à combustible SOFC fonctionnant à 700°C », Université de Bordeaux, 2008.
- [56] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, et D. Herbstritt, « Materials and technologies for SOFC-components », *Journal of European Ceramic Society*, vol. 21, p. 1805-1811, 2001.
- [57] M. Hubert, J. Laurencin, P. Cloetens, B. Morel, D. Montinaro, et F. Lefebvre-Joud, « Impact of Nickel agglomeration on Solid Oxide Cell operated in fuel cell and electrolysis modes », *Journal of Power Sources*, vol. 397, p. 240-251, 2018.
- [58] E. Lay-Grindler *et al.*, « Degradation study by 3D reconstruction of a nickeleyttria stabilized zirconia cathode after high temperature steam electrolysis operation », *Journal of Power Sources*, vol. 269, p. 927-936, 2014.
- [59] F. Monaco *et al.*, « Degradation of Ni-YSZ Electrodes in Solid Oxide Cells: Impact of Polarization and Initial Microstructure on the Ni Evolution », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 166, p. F1229-F1242, 2019.
- [60] Y.-H. Lee, H. Muroyama, T. Matsui, et K. Eguchi, « Degradation of nickeleyttria-stabilized zirconia anode in solid oxide fuel cells under changing temperature and humidity conditions », *Journal of Power Sources*, vol. 262, p. 451-456, 2014.
- [61] S. Gao, J. Li, et Z. Lin, « Theoretical model for surface diffusion driven Ni-particle agglomeration in anode of solid oxide fuel cell », *Journal of Power Sources*, vol. 255, p. 144-150, 2014.
- [62] A. Faes, A. Hessler-Wyser, D. Presvytes, C. G. Vayenas, et J. Van herle, « Nickel-Zirconia Anode Degradation and Triple Phase Boundary Quantification from Microstructural Analysis », *Fuel cells*, vol. 9, p. 841-851, 2009.
- [63] M. Hubert, « Durability of Solid Oxide Cells: an experimental and modelling investigation based on synchrotron X-ray nano-tomography characterization », Université de Grenoble, 2017.
- [64] A. N. Busawon, D. Sarantaridis, et A. Atkinson, « Ni Infiltration as a Possible Solution to the Redox Problem of SOFC Anodes », *The Electrochemical Society*, vol. 11, p. B186-B189, 2008.
- [65] Y. Huang, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, « SOFC Cathodes Prepared by Infiltration with Various LSM Precursors », *Electrochemical and Solid-States Letters*, vol. 9, p. A237-A240, 2006.
- [66] E. Dogdibegovic, R. Wang, G. Y. Lau, et M. C. Tucker, « High performance metal-supported solid oxide fuel cells with infiltrated electrodes », *Journal of Power Sources*, vol. 410-411, p. 91-98, 2019.
- [67] R. J. Gorte et J. M. Vohs, « Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons », *Journal of Catalysis*, vol. 216, p. 477-486, 2003.
- [68] X.-F. Ye, S. R. Wang, Q. Hu, J. Y. Chen, T. L. Wen, et Z. Y. Wen, « Improvement of Cu-CeO₂ anodes for SOFCs running on ethanol fuels », *Solid State Ionics*, vol. 180, p. 276-281, 2009.
- [69] G. Buvat, « Réalisation et performances d'une cellule de pile à combustible SOFC avec l'électrolyte BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85} et la forme réduite amorphe de La₂Mo₂O₉ comme matériau d'anode », Université de Nantes, 2014.
- [70] G. Kim *et al.*, « Investigation of the Structural and Catalytic Requirements for High-Performance SOFC Anodes Formed by Infiltration of LSCM », *The Electrochemical Society*, vol. 12, p. B48-B52, 2009.
- [71] T. Ogier, « Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température », Thèse, Université de Bordeaux, 2012.
- [72] F. Chauveau, « Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d'électrolyseurs à haute température », Thèse, Université de Bordeaux, 2009.

- [73] J. T. S. Irvine et X. Yang, « $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ as the cathode of solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production from steam », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, p. 2349-2354, 2008.
- [74] J. C. Ruiz-Morales *et al.*, « LSCM–(YSZ–CGO) composites as improved symmetrical electrodes for solid oxide fuel cells », *Journal of European Ceramic Society*, vol. 27, p. 13-15, 2007.
- [75] V. V. Kharton, E. V. Tsipis, I. P. Marozau, A. P. Viskup, J. R. Frade, et J. T. S. Irvine, « Mixed conductivity and electrochemical behavior of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ », *Solid State Ionics*, vol. 178, p. 101-113, 2007.
- [76] J. T. S. Irvine et S. Tao, « A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells », *Nature materials*, vol. 2, p. 320-323, 2003.
- [77] R. Price, M. Cassidy, J. G. Grolig, A. Mai, et J. T. S. Irvine, « Preparation and Testing of Metal/Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90} (Metal: Ni, Pd, Pt, Rh, Ru) Co-Impregnated La_{0.20}Sr_{0.25}Ca_{0.45}TiO₃ Anode Microstructures for Solid Oxide Fuel Cells », *The Electrochemical Society*, vol. 166, n° 4, p. F343-F349, 2019.
- [78] M. Shahid et S. Basu, « Performance Characteristics of La_{0.3}Sr_{0.5}Ni_{0.04}Ti_{0.96}O_{3-δ} Anodes for Solid Oxide Fuel Cell », *The Electrochemical Society*, vol. 91, n° 1, p. 1933-1940, 2019.
- [79] E. Lay, « Nouveaux matériaux d'électrode de cellule SOFC », Thèse, Université de Grenoble, 2009.
- [80] T. Setogushi, K. Okamoto, K. Eguchi, et H. Arai, « Effects of Anode Material and Fuel on Anodic Reaction of Solid Oxide Fuel Cells », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, p. 2875-2880, 1992.
- [81] G. Gadacz, « Développement d'une anode cermet Ni-CGO pour une pile à combustible monochambre fonctionnant sous un mélange O₂/C₃H₈. », Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines, 2010.
- [82] C. Gaudillere, « Développement de matériaux d'électrodes pour pile à combustible SOFC dans un fonctionnement sous gaz naturel / biogaz. Applications dans le cadre des procédés "pré-reformeur et mono-chambre" », Thèse, Université de Bourgogne, 2010.
- [83] A. Weber et E. Ivers-Tiffée, « Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications », *Journal of Power Sources*, vol. 127, p. 273-283, 2004.
- [84] J. W. Fergus, « Electrolyte for solid oxide fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 162, p. 30-40, 2006.
- [85] B. C. H. Steele, « Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C », *Solid State Ionics*, vol. 129, p. 95-100, 2000.
- [86] J. M. Floyd, « Oxygen transport in oxides of fluorite structure », Université de Londres, 1969.
- [87] B. C. H. Steele, « Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness? », *Solid State Ionics*, vol. 134, p. 3-20, 2000.
- [88] W. Zajac et J. Molenda, « Properties of doped ceria solid electrolytes in reducing atmospheres », *Solid State Ionics*, vol. 192, p. 163-167, 2011.
- [89] H. Uchida, S. Arisaka, et M. Watanabe, « High Performance Electrode for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cells La(Sr)CoO₃ Cathode with Ceria Interlayer on Zirconia Electrolyte », *Electrochemical and Solid-States Letters*, vol. 2, n° 9, p. 428-430, 1999.
- [90] R. T. Leah *et al.*, « Latest Results and Commercialization of the Ceres Power SteelCell® Technology Platform », *The Electrochemical Society*, vol. 91, p. 51-61, 2019.
- [91] « The Power of interfaces : Fundamentals for Solid State Devices », Londres, 2019.

- [92] Z. Yang, G. Xia, P. Singh, et J. W. Stevenson, « Electrical contacts between cathodes and metallic interconnects in solid oxide fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 155, p. 246-252, 2006.
- [93] M. C. Tucker, L. Cheng, et L. C. DeJonghe, « Selection of cathode contact materials for solid oxide fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 196, p. 8313-8322, 2011.
- [94] C. E. Frey, Q. Fang, D. Sebold, L. Blum, et N. H. Menzler, « A Detailed Post Mortem Analysis of Solid Oxide Electrolyzer Cells after Long-Term Stack Operation », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 165, n° 5, p. F357-F364, 2018.
- [95] W. Z. Zhu et S. C. Deevi, « Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance », *Materials Research Bulletin*, vol. 38, n° 6, p. 957-972, 2003.
- [96] T. Chartier, « Tape Casting », in *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Pergamon Press., 1973, p. 2763.
- [97] T. Chartier et P. Boch, « Matériaux et processus céramiques », *Hermes Science Publications*, 2001.
- [98] J. Kiennemann, « Comportement dans l'eau d'alumines issues du procédé Bayer : Application au coulage en bande en milieu aqueux », Université de Limoges, 2004.
- [99] C. Bonhomme, « Elaboration par coulage en bande et étude d'une cellule SOFC fonctionnant à 700°C », Université de Limoges, 2008.
- [100] Y. Wang, T. Su, A. D. Brocato, et X.-D. Zhou, « Promotion of SOFC Cathode Performance and Durability by the Addition of Mixed Conducting Praseodymium Oxides », *The Electrochemical Society*, p. 1527-1533, 2019.
- [101] H. Moussaoui, « Microstructural Optimization of Solid Oxide Cells: A coupled stochastic geometrical and electrochemical modeling approach applied to LSCF-CGO electrode », Université de Grenoble, 2019.
- [102] H. Moussaoui *et al.*, « Stochastic geometrical modeling of solid oxide cells electrodes validated on 3D reconstructions », *Computational Materials Science*, vol. 143, p. 262-276, 2018.
- [103] M. Hubert *et al.*, « Role of microstructure on electrode operating mechanisms for mixed ionic electronic conductors: From synchrotron-based 3D reconstruction to electrochemical modeling », *Solid State Ionics*, vol. 294, p. 90-107, 2016.
- [104] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, et J. Zhang, « A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis », *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 8144-8164, 2007.
- [105] G. Barral, B. Le Gorrec, et C. Montella, « Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques ». 2003.
- [106] M. Tillard, « La technique ICP-MS couplage torche plasma et spectromètre de masse », 2016.
- [107] « Spectrométrie à plasma à couplage inductif », *Wikipédia*, 2019.
- [108] « Microsonde de Castaing », *Wikipédia*, 2018.
- [109] J. L. Longuet, « La microsonde de Castaing : Principes et applications », 2016.
- [110] J. Cazaux, « Spectroscopie Auger - Principes et performances en sonde fixe », in *Techniques de l'ingénieur*, 2007, p. 22.
- [111] « Technique d'analyse ToF-SIMS », *ScienceFrance*.
- [112] « La technique ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) », *Science et Surface*, 2015. .
- [113] A. G. O'Donnell, I. M. Young, S. P. Rushton, M. D. Shirley, et J. W. Crawford, « Visualization, modelling and prediction in soil microbiology », *Nature Reviews*, vol. 5, p. 689-699, 2007.

Chapitre 2 :

Mise en forme des supports
initiaux poreux/dense/poreux
avant infiltration

Chapitre 2 : Mise en forme des supports initiaux poreux/dense/poreux avant infiltration

Ce chapitre décrit la fabrication des supports avant les étapes d'infiltration. Ainsi, il exposera les deux procédés de mise en forme employés pour préparer un ensemble poreux/dense/poreux tout en cériane, soit en deux étapes par pressage puis par sérigraphie, soit en une seule étape par coulage en bande.

Dans un premier temps, les caractéristiques des poudres de GDC utilisées seront présentées puis, dans un deuxième temps, les deux procédés de mise en forme seront détaillés.

I- Caractéristiques des poudres de cériane gadolinée utilisées

Au cours de ces travaux de thèse, trois poudres de cériane dopée au gadolinium ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$) ont été utilisées : deux poudres commerciales fournies par Solvay (elles seront nommées par la suite GDC10A et GDC10B), et une poudre fournie par Cerpotech (GDC10C). Différentes analyses ont été conduites afin de caractériser au mieux ces poudres.

1) Granulométrie des poudres

Le granulomètre laser (Mastersizer 2000) du laboratoire a permis de déterminer les répartitions granulométriques des poudres (en voie liquide) dans une gamme de 0,02 à 2000 μm . La Figure 27 ci-dessous représente les répartitions granulométriques des trois lots de poudres de cériane utilisés.

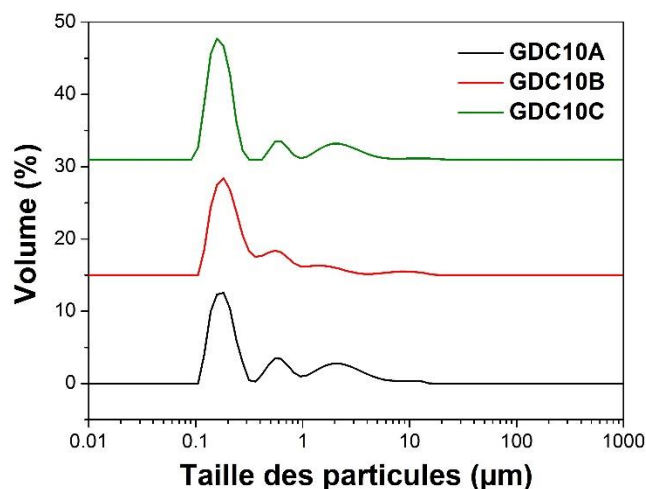


Figure 27 : Etude granulométrique des 3 lots de GDC10 utilisés au cours de la thèse

A partir des courbes de répartitions granulométriques, il est possible de déterminer le diamètre médian des particules d_{50} pour les trois poudres, reporté dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Diamètre moyen des grains de GDC10 en fonction de la nature des poudres

Poudre	d_{50} (μm)
GDC10A	0,25
GDC10B	0,24
GDC10C	0,20

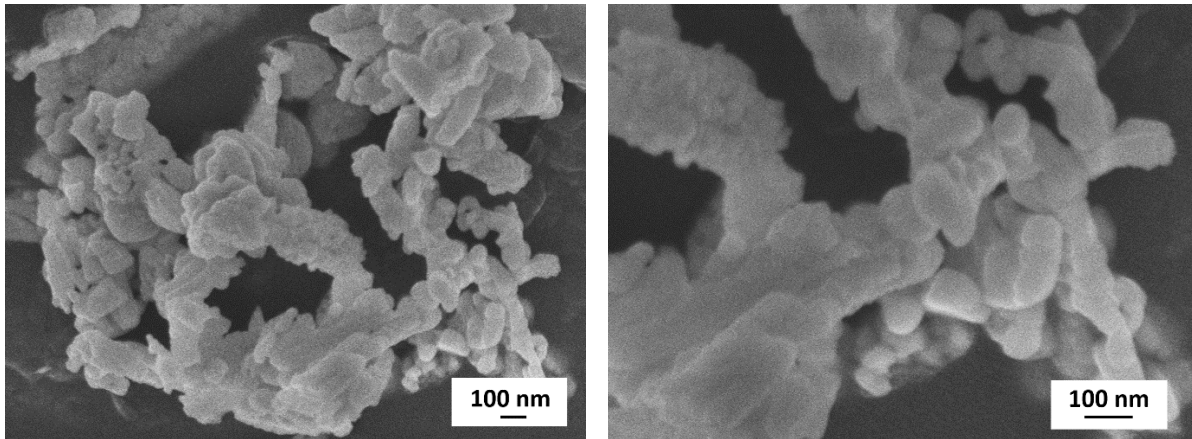
La poudre de Cerpotech GDC10C, qui possède un diamètre médian de 0,20 μm , correspond à la poudre avec la taille de particules la plus petite. Les deux autres poudres ont un d_{50} similaire (0,25 μm pour GDC10A et 0,24 μm pour GDC10B). Par ailleurs, les poudres ne sont pas mono-disperses, et possèdent deux autres populations de particules en taille : une aux alentours de 0,6 μm et une autre située autour de 2-3 μm (cette dernière est peut-être due à une agglomération partielle de particules).

2) Morphologie des poudres

Les résultats obtenus par granulométrie ont été confirmés par des analyses par microscopie électronique à balayage haute résolution (JEOL 6700F) : les 3 lots de poudres semblent présenter des agglomérats (Figure 28, Figure 29 et Figure 30), d'où la population de particules aux alentours de 2-3 μm vue en granulométrie. Au niveau des tailles des particules :

- GDC10A (Figure 28) : les particules ont un diamètre moyen de l'ordre de 0,2 μm , avec la présence de plus grosses particules de diamètre proche de 0,4-0,5 μm
- GDC10B (Figure 29) : les particules ont des tailles comprises entre 60 nm et environ 0,4 μm
- GDC10C (Figure 30) : des petites particules possédant un diamètre inférieur à 50 nm sont agglomérées avec des particules beaucoup plus grosses (0,2 à 0,4 μm)

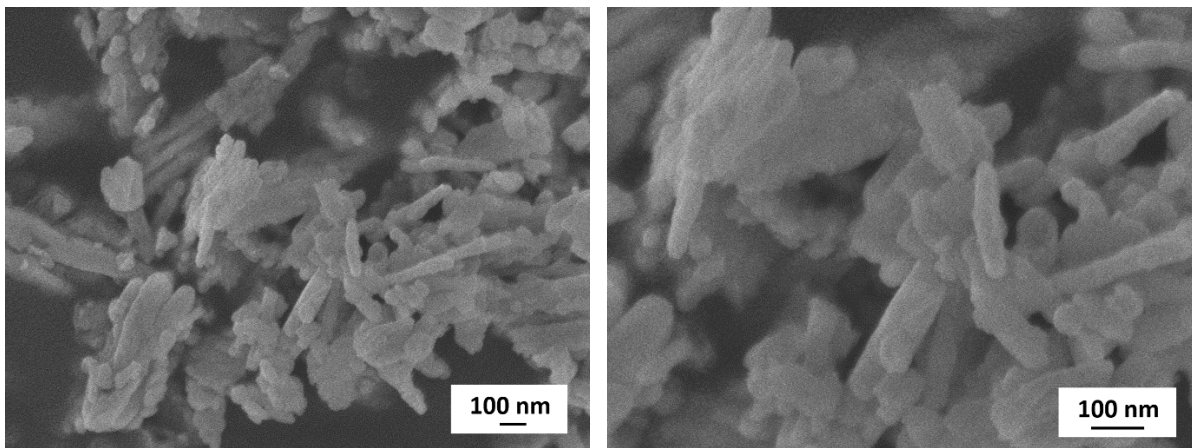
Par ailleurs, la morphologie de la poudre GDC10C est très différente de celle des deux autres poudres. Les grains sont plus sphériques et de taille homogène (Figure 30), alors que pour GDC10A et GDC10B les grains ont des formes différentes : sphérique ou bâtonnet, respectivement (Figure 28 et Figure 29).



a)

b)

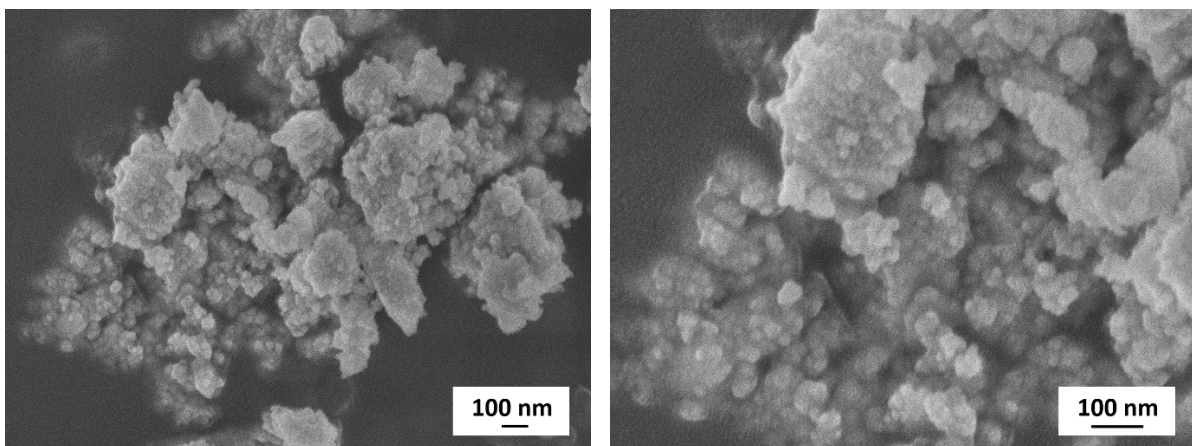
Figure 28 : Images MEB de la poudre GDC10A : a) grossissement x50000 ; b) grossissement x100000



a)

b)

Figure 29 : Images MEB de la poudre GDC10B : a) grossissement x50000 ; b) grossissement x100000



a)

b)

Figure 30 : Images MEB de la poudre GDC10C : a) grossissement x50000 ; b) grossissement x100000

3) Surface spécifique des poudres

Le Tableau 4 suivant regroupe les mesures de surface spécifique des 3 lots de poudres de GDC réalisées avec l'appareillage Flex, Micromeritics.

Tableau 4 : Surface spécifique des trois poudres de GDC10

Echantillon	GDC10A	GDC10B	GDC10C
Surface spécifique (m ² /g)	11,28	28,93	15,24

La poudre GDC10B présente la plus grande surface spécifique, car elle possède la plus importante proportion de particules fines. Pour les deux autres lots, GDC10C comporte plus de petites particules que GDC10A. Ainsi, la surface spécifique de GDC10C est plus élevée que celle de GDC10A.

Finalement : $S_{GDC10B} > S_{GDC10C} > S_{GDC10A}$, en accord avec les observations au MEB des tailles de particules obtenues.

4) Analyses DRX des poudres

Afin de vérifier la pureté de ces poudres, des analyses par diffraction des rayons (DRX) ont été réalisées, comme reporté à la Figure 31.

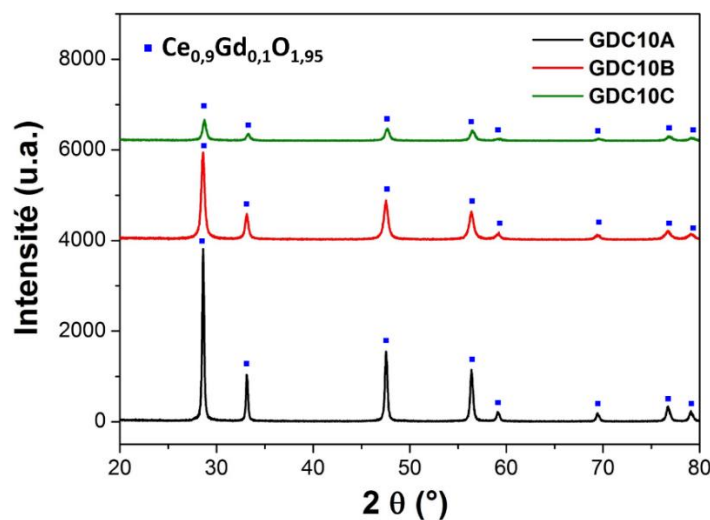


Figure 31 : Diffractogrammes de RX des 3 lots de poudres de GDC10

Les diffractogrammes de RX confirment la présence de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ [1], [2], sans phase secondaire apparente, au moins dans la limite de sensibilité de l'appareillage. Les pics de diffraction correspondent à une phase type fluorine [3]–[7] et au groupe d'espace F3-3m [8].

Les paramètres cristallins ont été déterminés pour chacun des lots et les valeurs, rassemblées dans le Tableau 5 ci-dessous correspondent aux valeurs attendues.

Tableau 5 : Paramètre de maille (a) de GDC10 déterminé pour chaque lot de poudre

Echantillon	GDC10A	GDC10B	GDC10C
Paramètre de maille a (Å)	5,408	5,410	5,399

5) Dilatométrie

Les mesures ont été réalisées sous air sur un compact (cru pressé à environ 50 % de la densité théorique) de poudre GDC10A en employant le cycle standard suivant (Figure 32) :

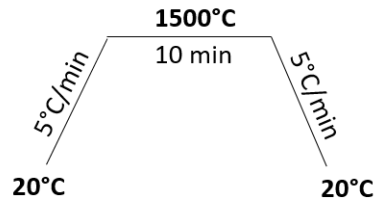


Figure 32 : Cycle thermique de frittage des pastilles préparées par pressage

Le graphique de la Figure 33.a représente la courbe de dilatométrie enregistrée. L'évolution correspondante de la compacité (ou densité relative) est reportée aux Figure 33.b et Figure 33.c.

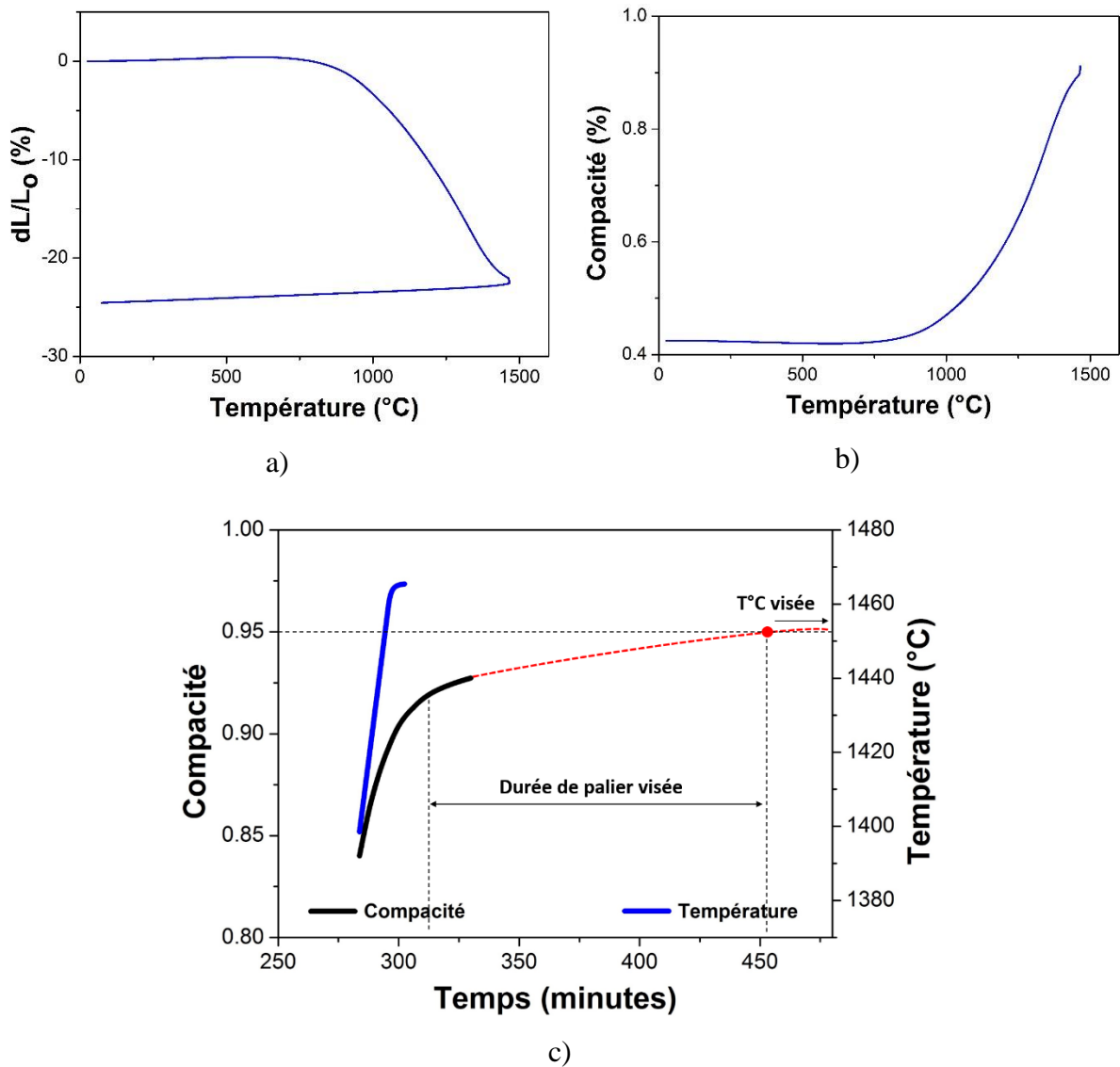


Figure 33 : Enregistrements dilatométriques enregistrés sur la poudre Solvay GDC10A, évolution de : a) dL/L_0 en fonction de la température ; b) la compacité en fonction de la température ; c) la compacité (et température) en fonction du temps

Le retrait final observé après traitement thermique est de 24,5 %. Il est possible de relier la compacité du matériau à la variation dimensionnelle (dL/L_0) de l'échantillon, selon la formule (5) suivante :

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{dL}{L_0}\right)^3} \quad (5)$$

Avec : ρ la masse volumique de l'échantillon (correspondant à la compacité) ; ρ_0 la masse volumique de l'échantillon en cru (correspondant à la compacité en cru, ici 42,5 %) et dL/L_0 la variation dimensionnelle de l'échantillon au cours du frittage.

En traçant l'évolution de la compacité en fonction de la température (Figure 33.b), nous pouvons conclure que l'échantillon n'est pas dense après le cycle de frittage : à 1465°C, température max atteinte par l'appareil, la compacité de l'échantillon est de 92 % alors que 95 % est la compacité minimale recommandée pour l'électrolyte.

Sur la courbe représentant l'évolution de la compacité en fonction du temps (Figure 33.c), il est possible d'extrapoler la courbe précédente et déterminer la durée du palier à 1450°C nécessaire pour atteindre une compacité de 95% : elle doit être d'environ 2h15. Le traitement thermique idéal de cette poudre pour la densifier serait donc de 1450°C/2h15 avec une vitesse de montée en température de 2°C/min et une vitesse de descente en température de 5°C/min.

Des analyses dilatométriques ont également été réalisées sur les deux autres lots de poudres GDC10B et GDC10C. Le Tableau 6 rassemble les résultats en suivant le même protocole d'analyse.

Ces traitements thermiques ont été validés en pressant une pastille de 25 mm de diamètre puis en la frittant en suivant ces traitements thermiques. Nous trouvons effectivement une compacité supérieure à 95% pour les trois lots de GDC10. Cependant, dans la suite des travaux, les échantillons seront frittés sous air à 1500°C/3h (avec les mêmes vitesses de chauffe et de refroidissement que précédemment) pour être certain d'atteindre les compacités voulues.

6) Choix de la poudre employée pour l'étude

Dans cette première partie, 3 lots de poudres de GDC10 ont été analysées. Le Tableau 6 ci-dessous récapitule les résultats obtenus. La poudre GDC10A a été choisie pour la confection des squelettes (car c'est la poudre avec les particules les plus grosses qui laissera *a priori* le plus de porosités après le cycle de frittage) mais elle doit également jouer le rôle d'électrolyte. Le lot GDC10B peut donc également jouer le rôle d'électrolyte en raison de sa grande surface spécifique, en principe favorable à une densification facilitée. Cependant, la poudre GDC10B a finalement été écartée car elle est difficile à mettre en forme par coulage en bande. Quant à la poudre GDC10C, elle a été choisie pour sa taille de particules plus fine, mais elle a finalement été écartée à cause de ses caractéristiques (cycle de frittage).

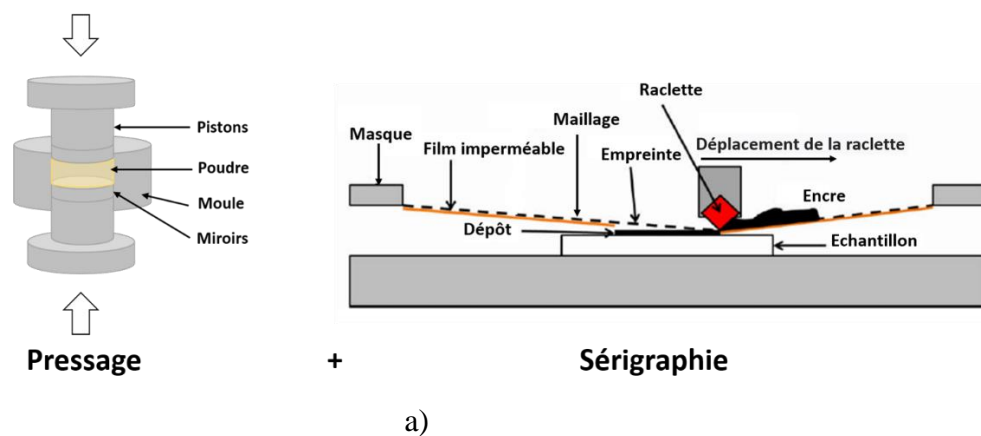
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des analyses réalisées sur les 3 lots de poudres de GDC10

Lot de poudre GDC10	GDC10A	GDC10B	GDC10C
Diamètre moyen d_{50} (μm)	0,25	0,24	0,20
Surface spécifique (m^2/g)	11,28	28,93	15,24
Retrait final (%)	24,5	27,4	17,7
Cycle thermique optimal	1450°C/2h15	1480°C/1h15	1485°C/5h
Fonction visée	Electrolyte/Squelette	Electrolyte	Electrolyte

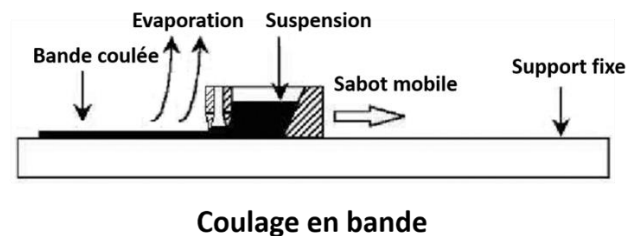
Dans la suite de ce chapitre, deux procédés de mise en forme différents du « poreux/dense/poreux » (avant infiltration) ont été employés (cf. Figure 34) :

- Pressage/sérigraphie : cette première méthode est une reproduction de ce qu'a pu faire Clément Nicollet [9]. Cependant, il utilisait YSZ comme électrolyte, et non GDC. Il a donc fallu valider cette méthode sur une nouvelle composition chimique et un autre type de poudre.
- Coulage en bande.

METHODE DE MISE EN FORME 1 :



METHODE DE MISE EN FORME 2 :



b)

Figure 34 : Schéma des procédés de mise en forme pour la confection des « poreux/dense/poreux » avant infiltration : a) par pressage/sérigraphie et b) par coulage en bande [10]

II- Réalisation d'un support poreux/dense/poreux par pressage et sérigraphie

Avant de pouvoir infiltrer les parties poreuses et mesurer les caractéristiques électrochimiques des cellules, nous nous sommes fixés comme objectif de préparer le support initial dit « poreux / dense / poreux » représenté à la Figure 35 ci-dessous. Pour fabriquer cette architecture multicouche par pressage et sérigraphie, nous avons suivi successivement deux voies différentes comme détaillé ci-dessous.

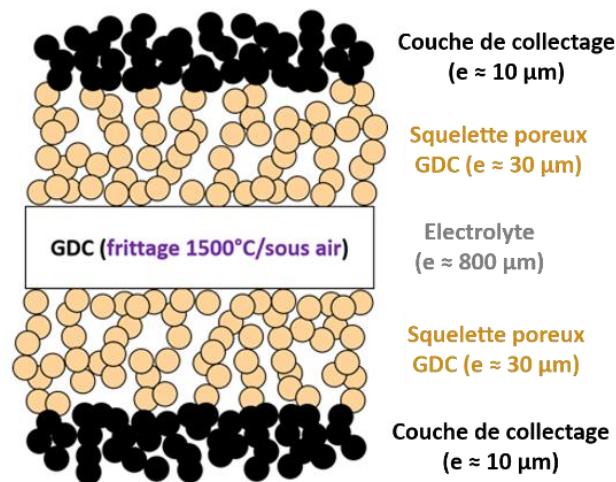


Figure 35 : Architecture souhaitée du support poreux/dense/poreux avec les épaisseurs correspondantes de chaque couche

1) Réalisation de l'électrolyte par pressage

Dans cette première voie, l'électrolyte est préparé par simple pressage uni-axial suivi de son frittage, puis les squelettes poreux y sont déposés par sérigraphie.

Le pressage uni-axial permet d'obtenir une bonne tenue mécanique du cru et une compacité finale élevée (supérieure à 95 %). Une quantité de poudre commerciale préalablement pesée est introduite entre les 2 miroirs d'une pastilleuse de diamètre 25 mm, et un piston est positionné sur le miroir du haut, ce qui permettra ensuite de presser la poudre. La pastilleuse est ensuite positionnée sous une presse uni-axiale afin d'appliquer une pression verticale de 20 MPa sur le piston. Une pastille « crue » (réalisée à partir de la poudre GDC10A) est ainsi obtenue, dont la compacité (rapport entre la densité expérimentale et la densité théorique) est d'environ 50-55 % avant l'application du cycle thermique de frittage. Le cycle thermique de frittage suivant a été employé : 1500°C/3h (rampe de montée de 2°C/min et rampe de descente de 5°C/min). La

masse volumique théorique est déterminée à partir du paramètre de maille calculés (pour GDC10A, $a = 5,408 \text{ \AA}$, Tableau 5) et grâce à la Formule (6) suivante :

$$\rho = \frac{Z.M}{a^3.N_A} \quad (6)$$

Avec : Z la coordinence (ici $Z = 4$) ; M la masse molaire de GDC10 (173,06 g/mol) ; N_A le nombre d'Avogadro ; ρ la masse volumique

Finalement, $\rho_{\text{théorique}} = 7,27 \text{ g.cm}^{-3}$.

Après le frittage, la pastille obtenue est dense (compacité supérieure à 95%) et ses dimensions sont de 0,8 mm et 19 mm (épaisseur et diamètre, respectivement).



Figure 36 : a) Photo d'une cellule crue obtenue après pressage uni-axial ; b) cellule dense obtenue après frittage

La Figure 36 ci-dessus montre une pastille de GDC10 avant (Figure 36.a) puis après frittage (Figure 36.b). Nous remarquons un net changement de couleur : de beige à marron clair avant et après le frittage, respectivement.

Des mesures optiques ont été réalisées sur ces deux échantillons après broyage dans le but de mieux comprendre le changement de couleur. La Figure 37.a représente l'évolution du pourcentage de réflexion diffuse R en fonction de la longueur d'onde pour les deux échantillons. Dans les deux cas, le principal front d'absorption observé vers 380 nm est lié au transfert de charges $O^{2-} (2p^6) \rightarrow Ce^{4+} (4f^0)$. Pour l'échantillon fritté, le déplacement du front d'absorption vers les faibles énergies (shift rouge) est donc lié à une stabilisation des niveaux 4f du cérium et/ou une déstabilisation des niveaux 2p de l'oxygène. De plus, pour l'échantillon fritté une absorption apparaît vers 550 nm, qui pourrait être liée à une bande d'inter-valence $Ce^{4+}/Ce^{3+} (4f^0/4f^1)$ ou à une deuxième bande de transfert de charges $O (2p) \rightarrow Ce (4f)$ en lien avec la modification locale de l'environnement du cérium.

Cette variation pourrait expliquer le changement de couleur induit par le frittage. La bande observée autour de 320 nm pourrait être due à la bande de transfert de charges $O^{2-} (2p^6) \rightarrow Ce^{3+} (4f^1)$.

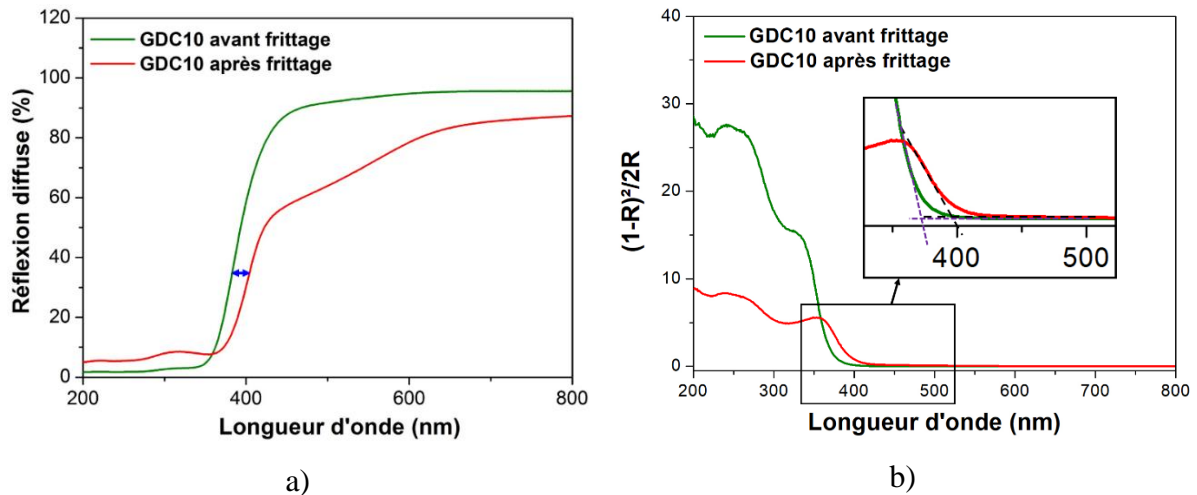


Figure 37 : (a) Mesure du pourcentage de réflexion diffuse (R) en fonction de la longueur d'onde pour une poudre de GDC avant et après frittage et (b) $(1-R)^2/2R$ en fonction de la longueur d'onde pour une poudre de GDC avant et après frittage

Compte tenu des changements observés vers 320, 400 et 550 nm, deux principales hypothèses peuvent être retenues :

- L'accroissement du taux de Ce^{3+} après frittage.
- Une modification locale du polyèdre de coordination de Ce^{4+} après frittage avec influence de l'organisation des lacunes d'oxygène autour des terres rares $4+$ et $3+$.

Afin de s'assurer de la variation de l'énergie du gap optique, nous avons opéré une transformation de Kubelka-Munk pour évaluer l'absorbance $K/S = (1-R)^2/2R$ dans l'approximation de particules de tailles supérieures à 3 μm . La courbe représentant $(1-R)^2/2R$ en fonction de la longueur d'onde a donc été tracée et, en reportant les tangentes des courbes il est possible d'accéder à la valeur du gap optique (Figure 37.b).

Avant frittage, la longueur d'onde caractéristique est de 370 nm, ce qui correspond à un gap de 3,35 eV. Après frittage, les grandeurs correspondantes sont de 400 nm et 3,1 eV. La diminution du gap optique traduit la stabilisation des niveau 4f et/ou la déstabilisation des niveaux 2p de l'oxygène.

2) Réalisation des squelettes poreux par sérigraphie

Puisque le taux d'infiltration des électrodes poreuses sera élevé, il est impératif que le taux de porosité de la céramique après frittage soit également élevé. A cet effet, nous avons introduit

des agents porogènes dans la poudre. Généralement, ces porogènes sont des composés organiques, ils sont alors pyrolysés au début du traitement thermique de frittage, laissant ainsi place à de la porosité. A partir des travaux de Clément Nicollet [9], [11], une encre de sérigraphie comportant un taux de porosité final d'environ 70 % a été préparée, en employant comme porogène du Carbon P de TIMCAL (Figure 38).

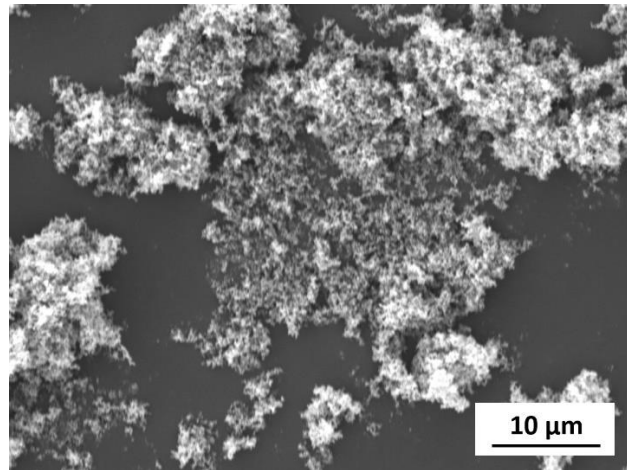


Figure 38 : Image MEB du porogène Carbon Super P

Le tableau suivant (Tableau 7) rassemble les proportions et les éléments utilisés pour réaliser l'encre.

Tableau 7 : Pourcentage volumique des constituants employés pour réaliser l'encre de sérigraphie

Nature	Pourcentage massique (%mass)
Liant (éthylcellulose)	2
Solvant (base terpinéol)	15
Dispersant (terpinéol)	15
Poudre (GDC10 + porogène)	68 (3 % mass porogène + 97 % mass GDC10)

La poudre et le porogène sont tout d'abord mélangés au broyeur planétaire pendant environ 30 minutes à 260 rpm. Le liant et le dispersant sont mélangés à part sur une plaque chauffante afin d'obtenir un mélange homogène. Le tout est ensuite mélangé à l'aide du solvant, puis passé au mélangeur tri-cylindre afin d'avoir une encre de viscosité adéquate pour le dépôt. Cette encre peut enfin être sérigraphiée x fois sur une pastille dense pour atteindre l'épaisseur voulue. Généralement, 3 couches sont déposées (correspondant à un squelette d'une épaisseur totale de 12 µm). Après avoir déposé le squelette poreux de GDC, une couche de collectage $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (LNF) est aussi sérigraphiée (environ 10 µm d'épaisseur) afin d'assurer la bonne collecte d'électrons à la surface des électrodes (voir partie suivante, 3.a).

3) Couches de collectage

La couche de collectage est généralement utilisée afin d'améliorer la collecte d'électrons à la surface des électrodes. Les matériaux employés doivent donc posséder une conductivité électronique élevée, soit sous air soit sous pression partielle d'oxygène faible suivant l'électrode concernée. Deux couches de collectage différentes ont donc été développées : une côté cathode et une côté anode. Cette partie détaille la mise en forme de ces dernières.

a) Couche de collectage $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (LNF) côté cathode

Le composé $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ [12], déjà utilisé lors des travaux de thèse précédents de C. Nicollet [9] a été sélectionné en raison de sa conductivité électrique élevée (589 S.cm^{-1} à 800°C sous air [13]) ainsi que de son coefficient d'expansion ($13,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [13]) compatible avec celui de GDC ($12,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [14]. Ce composé a été synthétisé par voie citrate-nitrate [12], [15], comme détaillé ci-dessous. Avec l'objectif d'obtenir une quantité importante de poudre (20 g) utilisable pendant toute la durée du projet, les trois précurseurs suivants ont été placés dans un bécher en inox de grande taille (*cf.* Figure 39) : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en respectant les proportions correspondant à la stœchiométrie cationique, ainsi que de l'eau afin de les dissoudre.

Le Tableau 8 regroupe les masses des précurseurs employées pour la synthèse (20 g, par exemple) du composé $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$.

Tableau 8 : Masse de précurseurs employés pour la synthèse de 20 g de LNF

Composé	M (g/mol)	n (mol)	m (g)
$\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	244,46	0,082	20
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	432,50 (x = 5,97)	0,082 (1.n)	35,46
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	300,98 (x = 6,56)	0,049 (0,6.n)	14,81
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	410,15 (x = 9,34)	0,033 (0,4.n)	13,45

Le bécher en inox est positionné sur une plaque chauffante et sous agitation pour évaporer l'excès d'eau. De l'acide citrique, carburant et agent chélatant, a ensuite été ajouté au mélange pour obtenir un ratio acide citrique/nitrates = 2 (soit, dans notre cas, 169,75 g d'acide citrique). Puis, du nitrate d'ammonium dilué dans de l'eau a été ajouté au mélange (ratio acide citrique/nitrate d'ammonium = 0,5) permettant d'avoir un rapport combustible/comburant produisant par la suite une combustion complète. Le pH obtenu étant très faible, il est nécessaire d'ajouter de l'ammoniac pour atteindre un pH de 3-4 (soit environ 100 ml d'ammoniac ajouté)

afin d'obtenir une morphologie de particules adéquate pour la préparation de l'encre (cette étude n'a pas été poursuivie en détails et ces résultats sont empiriques). Après avoir mélangé les précurseurs, le mélange est placé sur une plaque chauffante jusqu'à évaporation et combustion. Au cours de cette synthèse (Figure 39), le mélange finit par s'évaporer et une mousse volumineuse se forme, puis se consume par auto-combustion.

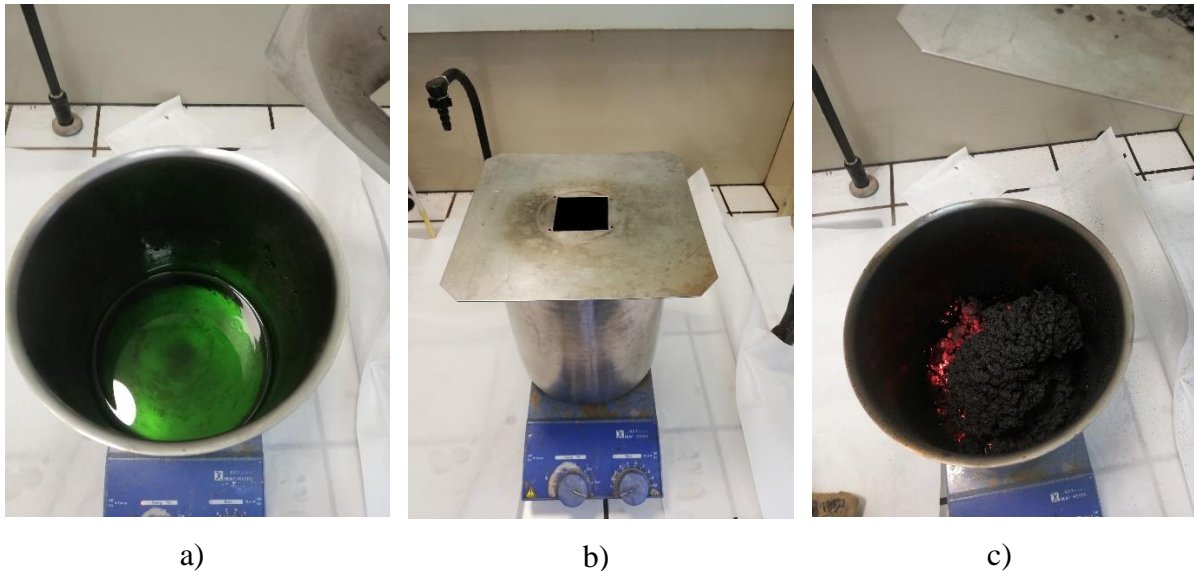


Figure 39 : Synthèse par voie citrate-nitrate de LNF : a) mélange des précurseurs ; b) au cours de la synthèse ; c) au cours de l'auto-combustion

Les cendres obtenues ont ensuite été placées dans un creuset d'alumine en employant un four sous ventilation, programmé selon le cycle ci-dessous (Figure 40) afin d'éliminer les nitrates.

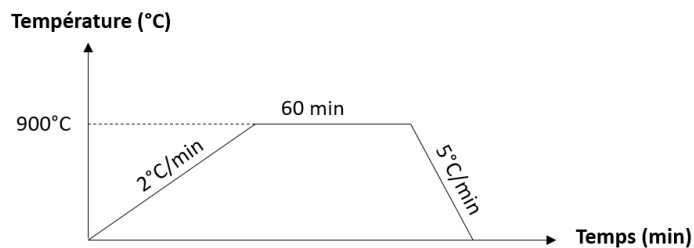


Figure 40 : Cycle thermique employé pour l'élimination des nitrates dans la poudre de LNF

Une analyse DRX après calcination sur la poudre obtenue après synthèse confirme la présence de la phase $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ sans phase secondaire apparente (Figure 41).

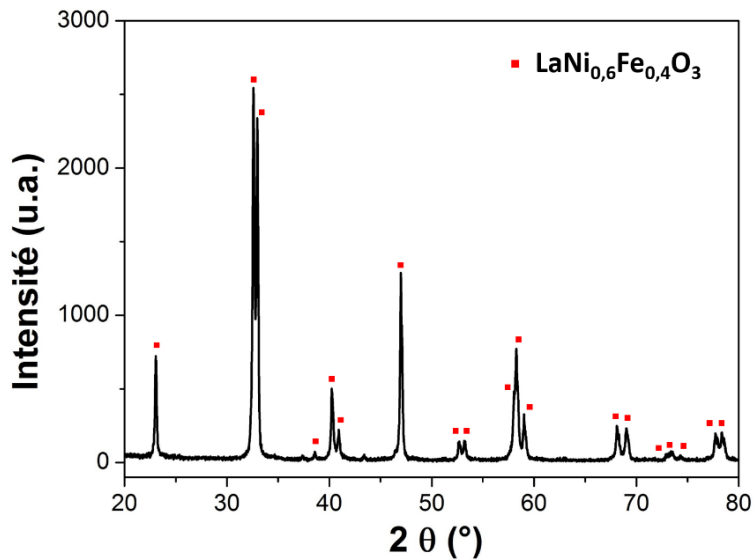


Figure 41 : Diffractogramme RX de la poudre $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ synthétisée par voie citrate-nitrate puis recuite à 900°C pendant 1 heure

Une étude granulométrique a été réalisée afin de déterminer le diamètre moyen des particules initiales. Ce dernier étant trop élevé, des étapes de broyage successives ont été conduites (cf. Figure 42 et Tableau 9).

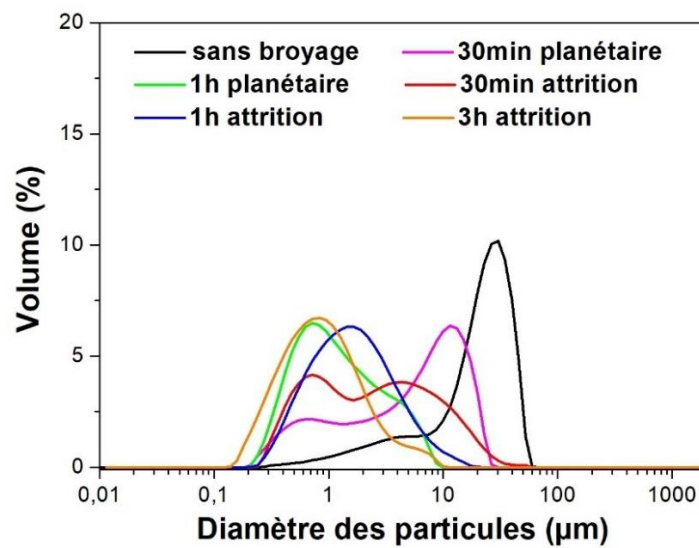


Figure 42 : Répartitions granulométriques des poudres de LNF (sans et avec étapes de broyage, cf. Tableau 9)

Tableau 9 : Diamètre médian des particules de LNF en fonction de la nature du broyage

Type de broyage	Diamètre médian des particules d_{50} (μm)
Sans broyage	23,2
30min au broyeur planétaire	4,2
1h au broyeur planétaire	0,2
30min à l'attriteur	2,3
1h à l'attriteur	0,2
3h à l'attriteur	0,2

Le diamètre médian des particules de LNF est d'environ 23 μm pour la poudre brute obtenue après synthèse (sans broyage). Après une heure de broyage au broyeur planétaire, un diamètre médian limite des particules est atteint : 0,2 μm . Cette taille des particules est également atteinte après une heure d'attrition. Trois encres de sérigraphie ont donc été élaborées comportant du LNF ayant subi différents cycles de broyage : poudre de LNF sans broyage, après 10 minutes au broyeur planétaire et enfin une poudre de LNF attritée pendant trois heures (pour s'assurer de la faible taille des particules de LNF).

La composition de l'encre de sérigraphie est présentée dans le Tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10 : Proportions de chaque élément pour la réalisation de l'encre LNF

Nature	Pourcentage massique (%mass)	Masse (g)
Liant (éthylcellulose)	1	0,0289
Solvant (base terpinéol)	15	0,4348
Dispersant (terpinéol)	15	0,4348
LNF	69	2

Une couche poreuse de 10 μm de LNF a donc été sérigraphiée sur les couches poreuses de GDC (représentées dans ce chapitre, partie II) comme le montre la Figure 43 (la couche de collectage est reconnaissable à sa couleur noire), puis la cellule d'architecture multicouche (LNF/squelette/électrolyte/squelette/LNF) a été frittée (1150°C/1h) afin d'assurer une tenue mécanique suffisante aux squelettes poreux et à la couche de LNF. Le but est ici d'avoir des matériaux suffisamment poreux (appelés « squelettes ») pour les infiltrer facilement plus tard par une solution de sel de nitrate de praséodyme (la porosité doit être d'environ 50 % pour les squelettes après recuit) [16].



Figure 43 : Pastille dense de GDC10 avec un squelette poreux GDC10 ainsi que la couche de collectage LNF sérigraphiée

Les différentes encres ont ensuite été déposées sur des cellules symétriques à oxygène en tant que couche de collectage avant de déterminer quelle encre conduit aux meilleures caractéristiques électrochimiques (par spectroscopie d'impédance). Les résultats seront présentés au chapitre 4, conduisant au choix de la poudre non broyée. L'objectif est de comparer ces cellules de granulométries de poudre de LNF différentes, et d'obtenir la plus faible résistance de polarisation R_p ainsi qu'une résistance série R_s égale à une valeur de référence $R_{s,ref}$ (cf. chapitre 4, partie II.1 pour le détail de la méthode de calcul) déterminée avec une cellule recouverte de platine.

Les caractéristiques électrochimiques des cellules ayant les 3 granulométries de poudre de LNF différentes sont reportées sur la Figure 44 ci-dessous.

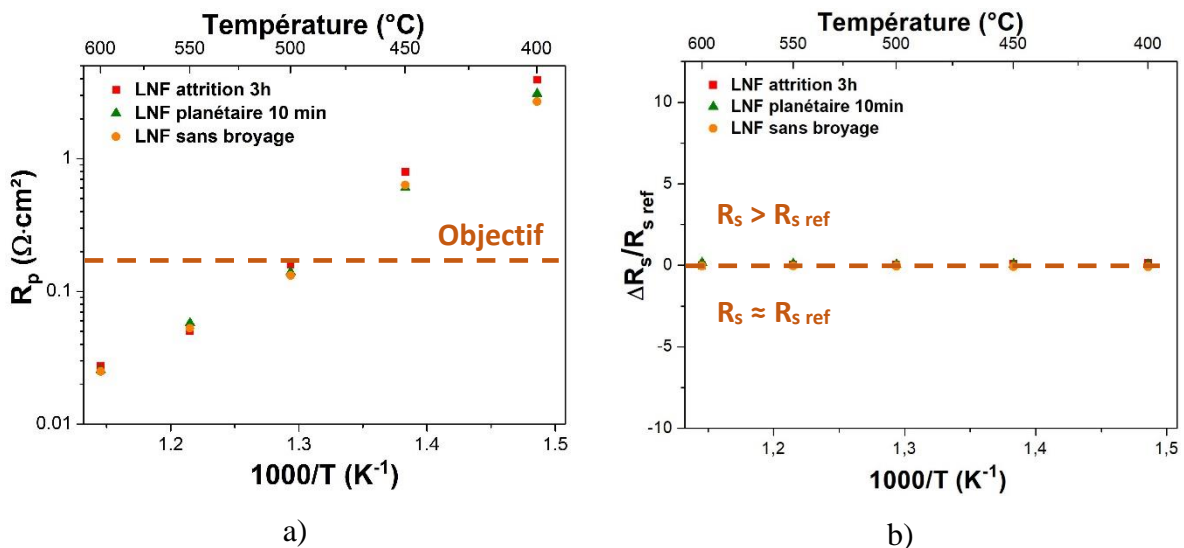


Figure 44 : a) Evolution de la résistance de polarisation avec la température en fonction de la couche de collectage ; b) Evolution de la résistance en série avec la température en fonction de la couche de collectage

Notre conclusion est que les trois encres conviennent, les performances électrochimiques étant suffisantes, que ce soit au niveau des résistances R_p ou R_s (faible R_p et $\Delta R_s / R_{s,ref} \approx 0$).

La micrographie ci-dessous obtenue au MEB (Figure 45) représente une vue transverse de l'architecture de cellule obtenue avant infiltration. Elle confirme que l'électrolyte est dense et que le squelette GDC ainsi que la couche de collectage sont très poreux. Une analyse conduite à l'aide du logiciel ImageJ a permis d'évaluer les taux de porosité grâce à un contraste de couleurs. Les taux de porosité déterminés sont de 45% et 57% dans le squelette GDC et la couche de collectage, respectivement. Ce résultat semble cohérent si l'on considère les tailles des grains annoncées précédemment ($0,3 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$ pour GDC et LNF, respectivement). Le frittage étant plus efficace sur une poudre dont les particules sont plus fines, un taux de porosité dans le squelette de GDC reste plus faible que celui de la couche de collectage. Les taux de porosités restent suffisamment élevés après frittage pour que chaque couche puisse ensuite être infiltrée.

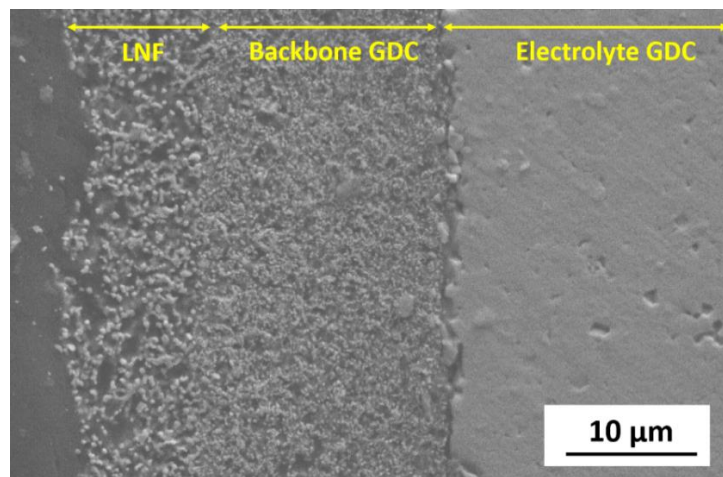


Figure 45 : Vue transverse de la cellule symétrique à oxygène (LNF/squelette poreux GDC/électrolyte GDC) avant infiltration

b) Couche de collectage NiO côté anode

Du côté anode, une couche de collectage classique a été proposée : de l'oxyde de nickel. En effet, sous atmosphère réductrice l'oxyde de nickel se réduira pour former du nickel métallique, qui est également un très bon conducteur électronique [17].

La granulométrie d'une poudre commerciale d'oxyde de nickel NiO (Marion Technologies) a été mesurée (Figure 46) : $d_{50} = 20 \mu\text{m}$. Cependant, cette poudre est poly-disperse : une première famille de particules est centrée sur $0,6 \mu\text{m}$, une seconde sur $17 \mu\text{m}$ alors que deux autres familles de particules ont des tailles comprises entre 70 et $400 \mu\text{m}$.

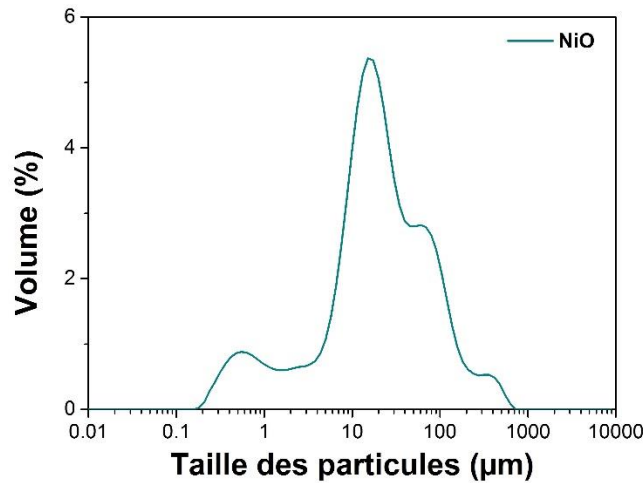


Figure 46 : Mesures granulométriques sur la poudre d'oxyde de nickel NiO commerciale

La couche de collectage a dû une nouvelle fois être modifiée pour optimiser les performances électrochimiques des cellules.

Trois cellules symétriques (infiltrées avec du nickel, *cf.* chapitre 4, partie III.A.1.a) ont été préparées :

- Echantillon A : Une couche de collectage NiO sans broyage, mais poreuse à 30 % (ajout de 30 % vol de porogène).
- Echantillon B : Une couche de collectage NiO sans broyage, mais poreuse à 45 % (ajout de 50 % vol de porogène).
- Echantillon C : Une couche de collectage NiO sans broyage, mais poreuse à 65 % (ajout de 70 % vol de porogène).

En comparant les caractéristiques électrochimiques, nous avons conclu qu'il est nécessaire d'ajouter 50 % de porogènes dans la couche de collectage NiO pour obtenir finalement les performances électrochimiques optimales, que ce soit au niveau de la résistance de polarisation ou au niveau de la résistance série. Les mesures électrochimiques correspondantes seront présentées au chapitre 4 (Chapitre 4, partie III.A.1.a).

Cette partie de l'étude a donc permis de valider la mise en forme du poreux/dense/poreux par pressage/sérigraphie. La partie suivante présente une autre méthode de mise en forme du support en une seule étape : le coulage en bande.

III- Réalisation d'un support poreux/dense/poreux par coulage en bande

La partie précédente a permis de développer un procédé « classique » pour mettre en forme un support dense (par pressage) et poreux (par sérigraphie). Cependant, l'objectif principal de ce travail est de faciliter la mise en forme de la cellule, pour développer ce dispositif électrochimique à l'échelle industrielle. Pour cela, nous avons envisagé la fabrication d'un support poreux/dense/poreux par coulage en bande [18], [19], et ce en une seule étape, avec des épaisseurs ajustables (de 10 μm à 1 mm par exemple). Il s'agissait là d'un vrai challenge.

Le coulage en bande repose sur l'élaboration d'une suspension de particules céramiques constituée d'un mélange d'une poudre, d'un solvant et autres auxiliaires de mise en forme (dispersant, liant, plastifiant). Le mélange est réalisé généralement à l'aide d'un broyeur planétaire. Le coulage de cette suspension s'effectue sur un banc de coulage à l'aide d'un sabot de coulage. Après évaporation du solvant, les bandes obtenues en cru seront ensuite découpées en pastille de 25 mm de diamètre. Ces pastilles de bande en cru seront ensuite empilées pour ajuster leur épaisseur et frittées à haute température.

1) Conception de la partie dense

a) *Protocole de préparation de la suspension de coulage*

Un travail issu des recherches à l'IRCER a permis de proposer une formulation de suspension de coulage adéquate à l'obtention d'un électrolyte dense [18]. Elle est généralement adaptée pour la réalisation de bandes d'électrolyte YSZ ou de membranes. Cette formulation a servi de base à la préparation des suspensions de coulage dans ce travail.

Tableau 11 : Formulation de la suspension pour le procédé de coulage en bande [18]

		Densité	Masse (g)	Pourcentage massique
Poudre	Cérine GDC10	7,07	20	62,80 %
Solvant	MEK/Ethanol	0,8	9,05	28,40 %
Dispersant	CP213 (ester phosphorique)	1,05	0,50	1,60 %
Liant	LP5107 (degalan)	1,2	1,33	4,20 %
Plastifiant	DBP (Phtalate de dibutyle)	1,04	0,96	3,00 %

Dans une première étape, la poudre de cérine (GDC10A), le dispersant et le solvant sont mélangés (dans les proportions du Tableau 11) au broyeur planétaire (billes et jarre en alumine) pendant une heure à une vitesse de 260 rpm. Le dispersant permet la mise en suspension et la dispersion de la poudre dans le solvant. Après cette étape, le liant et le plastifiant, assurant respectivement cohésion et flexibilité à la bande après évaporation du solvant, y sont ajoutés [20]–[22], puis un nouveau cycle de broyage (ou mélangeage) est effectué pendant une nuit à 130 rpm. La suspension est enfin placée sur un tourne jarre pendant au moins 24 heures afin de la désaérer avant coulage. Cette suspension est ensuite étalée sur un support à l'aide d'un couteau (ou Doctor Blade). Il est nécessaire d'ajuster la hauteur des couteaux pour obtenir l'épaisseur de bande souhaitée :

- Hauteur de couteaux de 0,1 mm : ils sont utilisés pour atteindre une épaisseur de bande de 30 μm avant frittage.
- Hauteur de couteaux de 0,2 mm : ils sont utilisés pour atteindre une épaisseur de bande de 60 μm avant frittage.
- Hauteur de couteaux de 0,4 mm : ils sont utilisés pour atteindre une épaisseur de bande de 100 μm avant frittage.

Après séchage, la bande est découpée à l'aide de poinçons métalliques au diamètre de cellule désiré : ici, des disques ont été poinçonnés de manière à atteindre un diamètre final d'environ 1,9 cm après frittage (un retrait d'environ 20 % est estimé sur l'épaisseur et le diamètre après frittage). Après poinçonnage, les disques sont empilés (pour ajuster l'épaisseur voulue) puis thermo-compressés à 80°C sous une pression de 10 MPa pendant 15 minutes puis sous une pression de 50 MPa pendant 5 minutes. Après cette étape de thermocompression, les disques sont liés mécaniquement entre eux. Deux épaisseurs de cellules denses ont été envisagées pour la suite de l'étude : 2 disques de 100 μm et 4 disques de 100 μm , soit des épaisseurs totales de 200 et 400 μm respectivement. Ces deux possibilités ont été visées afin de s'assurer que la cellule finale soit manipulable.

Ensuite, les cellules sont déliantées (élimination thermique des divers additifs organiques) puis pré-frittées. Le cycle suivant a été utilisé (Figure 47). Le premier palier à 80°C n'est pas nécessaire, mais il permet d'assurer l'homogénéité de température dans le four avant le départ des dispersants et liants. Il est cependant important de diminuer la rampe de montée en température au-delà de 100°C car les plastifiants commencent à partir. Un pré-frittage est réalisé à 1150°C pour avoir une certaine tenue mécanique de la pastille (entre le déliantage et le frittage,

un changement de four est effectué). Ce pré-frittage pourrait diminuer le pouvoir de frittage du matériau. Le frittage devra peut-être être réalisé à plus haute température pour obtenir un électrolyte dense.

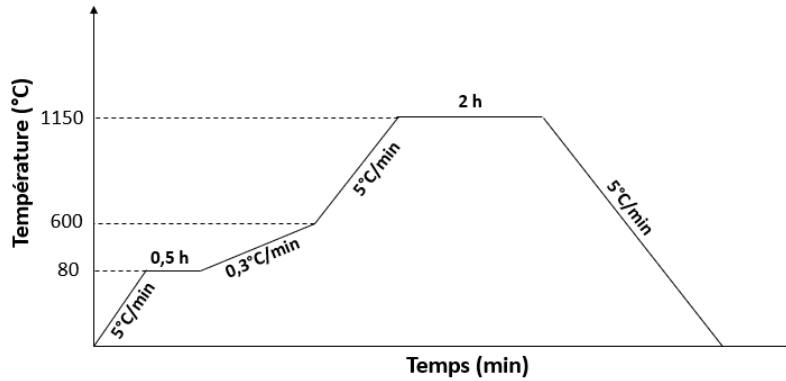


Figure 47 : Cycle thermique de déliantage des pastilles préparées par coulage en bande

La dernière étape de l'élaboration des cellules est le frittage (1500°C/3h) afin d'atteindre un taux de densification supérieur à 95 %. Lors des étapes de déliantage/pré-frittage et frittage, les pastilles sont placées entre 2 plots d'alumine pour qu'elles conservent une bonne planéité en raison de leur faible épaisseur. Des images des cellules obtenues sont reportées dans la Figure 48.



Figure 48 : a) Pastille dense frittée réalisée par coulage en bande (composée de 2 disques de 100 µm empilés) ; b) Pastille dense frittée réalisée par coulage en bande (composée de 4 disques de 100 µm empilés)

b) Images de microscopie électronique à balayage enregistrées sur un échantillon dense

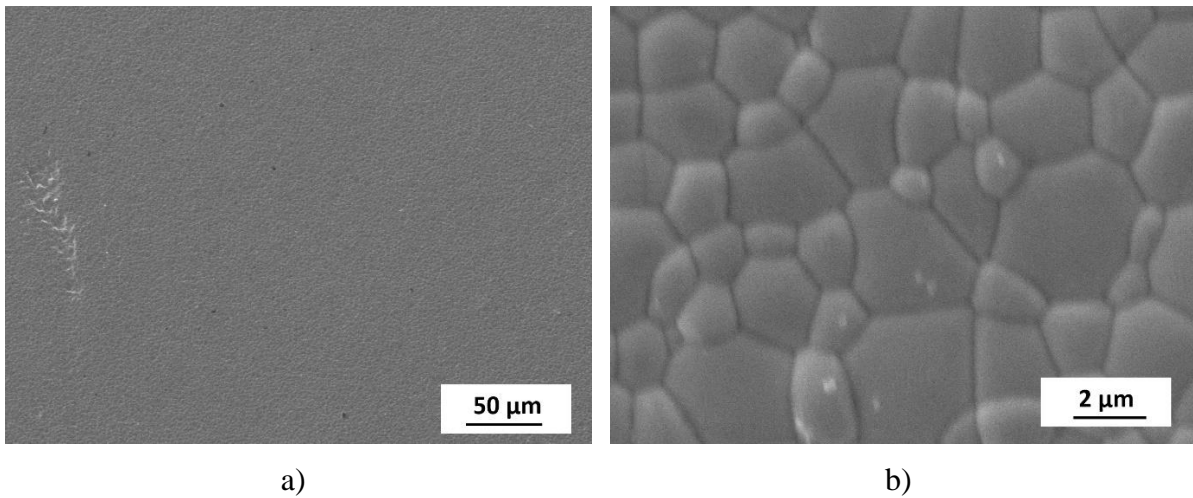


Figure 49 : Image MEB d'un échantillon dense de GDC10 réalisé par coulage en bande a) grossissement x300, b) grossissement x8000

La micrographie de la Figure 49.a ne montre pas de porosité apparente. En augmentant le grossissement (Figure 49.b), les cous de frittage sont bien présents, il n'y a pas de porosité apparente et l'échantillon semble dense. L'étape de frittage conduit cependant à un grossissement important des grains. Ceux-ci ont une taille comprise entre 1 et 2 µm après frittage alors que la taille des grains initiaux était de 0,2 à 0,3 µm (données du fournisseur). Comme le montre la Figure 50 suivante, il est possible de voir à travers une pastille dense de cérine de moins de 200 µm d'épaisseur.

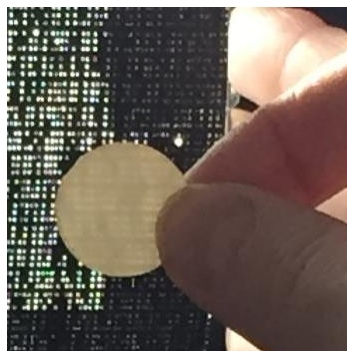


Figure 50 : Photo d'une pastille dense après frittage, préparée par coulage en bande, et de moins de 200 µm d'épaisseur

A ce stade de l'étude, il convenait de mesurer la conductivité totale (comprenant celle correspondant au volume des grains, conductivité de « bulk » et celle liée aux joints de grains) de l'électrolyte obtenu par coulage en bande. Les résultats obtenus ont mis en évidence des

valeurs de conductivité inférieures à celles de référence (obtenues sur des pastilles pressées). Ainsi, nous avons envisagé que d'éventuelles pollutions soient issues des auxiliaires de mise en forme employés pour le coulage en bande, étaient à l'origine d'une diminution de la conductivité ionique de la cérine. La partie suivante est consacrée à la mise en évidence de cette hypothèse.

c) Recherche de pollutions dans les cellules issues de la mise en forme par coulage en bande

En examinant la forme des courbes obtenues par spectroscopie d'impédance (à partir desquelles la conductivité est déterminée), la contribution des joints de grain est beaucoup plus importante pour les cellules obtenues par coulage en bande que pour celles obtenues par pressage. De même, les joints de grains sont visibles à 600°C-700°C, soit à relativement haute température, ce qui est typique d'une poudre de faible pureté [2]. Dans le cas d'une poudre de haute pureté, la contribution des joints de grains apparaît plutôt vers 400-500°C [2]. Différentes analyses chimiques ont donc été réalisées, la première à l'aide d'une microsonde dont les résultats sont reportés dans le Tableau 12 ci-dessous :

Tableau 12 : Analyse par microsonde conduite sur un échantillon de GDC10 dense mis en forme par coulage en bande

Elément	Raies	Norm. wt% (wt.%)	Atome C (at.%)	Erreur (3 Sigma) (wt.%)
Ce	Raies L	79,30	45,06	5,37
Gd	Raies L	9,96	5,04	0,73
O	Raies K	9,10	45,27	2,46
Na	Raies K	0,49	1,68	0,15
Al	Raies K	0,40	1,17	0,12
Si	Raies K	0,20	0,58	0,10
Cl	Raies K	0,26	0,59	0,10
K	Raies K	0,30	0,60	0,10
	Total	100,00	100,00	

Nous remarquons la présence d'aluminium et de sodium comme source de pollution majeure dans les échantillons obtenus par coulage en bande. L'aluminium provient probablement des billes en alumine utilisées lors de l'étape de broyage au cours de l'élaboration de la suspension, ou des plots d'alumine employés pendant le frittage. Il est bien connu dans la littérature que l'alumine ou la silice, qui sont des isolants électriques, ont tendance à dégrader les performances électrochimiques [2], [23]. Le sodium pourrait provenir de pollutions extérieures, comme un

mauvais nettoyage du sabot de coulage à la suite de coulages précédents, ou lié à l'ajout d'un auxiliaire de mise en forme riche en sodium.

Une analyse complémentaire a été conduite par TOF-SIMS, en comparant un échantillon obtenu par coulage en bande (échantillon 1) et un second obtenu par pressage (échantillon 2). Les images obtenues sont présentées sur la figure ci-dessous (Figure 51).

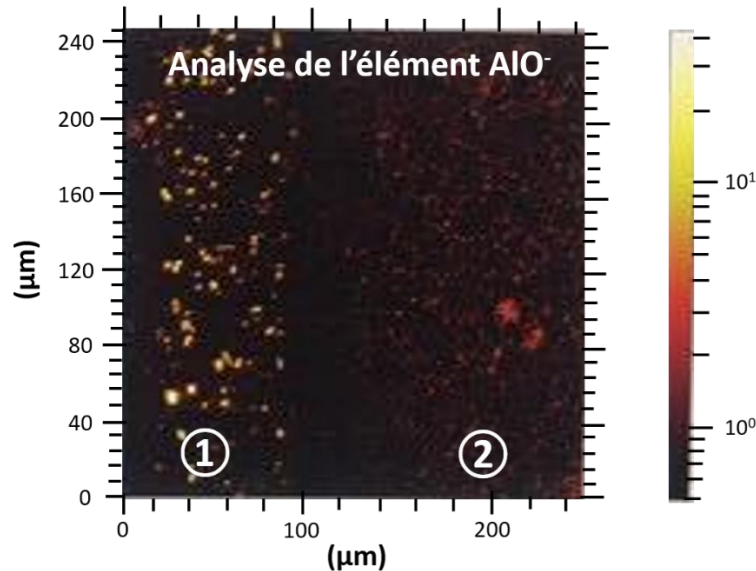


Figure 51 : Images obtenues par TOF-SIMS sur un échantillon préparé par coulage en bande (échantillon 1) et un second par pressage (échantillon 2) avec l'analyse de l'élément AlO⁻

L'analyse met en évidence une concentration élevée d'aluminium qui se présente sous forme de clusters dans l'échantillon obtenu par coulage en bande. Cette forte concentration en aluminium risque de diminuer la conductivité totale de l'électrolyte GDC10, en accord avec les conclusions de Nicholas et al pour une cérine dopée à 3 %mol d'Al [24].

L'origine de cette pollution est très probablement liée à l'utilisation des billes en alumine lors de l'étape broyage au cours de l'élaboration de la suspension. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons élaboré les suspensions de coulage en changeant la nature des billes de broyage.

▪ **Influence de la nature des billes de broyage**

Différents échantillons de cérine ont été préparés en employant des billes de broyage de nature différente (alumine, agate et zircone) lors de l'élaboration de la suspension. Les valeurs de conductivité obtenues sont répertoriées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Tableau répertoriant les valeurs de conductivité totale à 600°C en fonction de la nature des billes de broyage utilisée

Numéro échantillon	Nature des billes de broyage	Compacité (%)	σ_T (S/cm) à 600°C
Echantillon pressé	/	97	$2,2 \times 10^{-2}$
Echantillon 1	Alumine	98	$7,7 \times 10^{-3}$
Echantillon 2	Agate	85	$2,3 \times 10^{-3}$
Echantillon 3	Zircone	94	$6,0 \times 10^{-3}$
Echantillon 4	Sans billes	93	$5,0 \times 10^{-3}$

Les conductivités obtenues sont toutes inférieures à la valeur de référence, même sans l'utilisation de billes de broyage (Figure 52). On suppose donc que cette détérioration de la conductivité ionique de la cérine n'est pas liée uniquement à d'éventuelles sources de pollution.

A l'occasion de cette étude, on observe que le mode de préparation a une influence sur la densité finale. En particulier, l'utilisation de billes en agate conduit à une densification plus faible du matériau ; ce phénomène pourrait de nouveau être provoqué par des pollutions au silicium empêchant la bonne densification du matériau au cours du frittage [2].

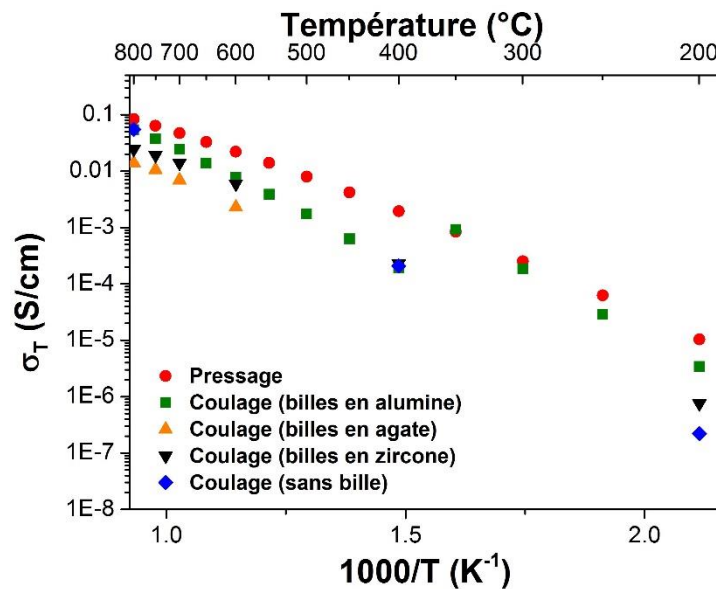


Figure 52 : Evolution de la conductivité totale de l'électrolyte en fonction de la température selon les billes de broyage employées

Dans un second temps, nous avons cherché à quantifier les pollutions potentielles issues des auxiliaires de mise en forme. Pour cela, nous avons réalisé des analyses chimiques de l'ensemble des constituants de la suspension de coulage en bande par ICP (spectroscopie à plasma à couplage inductif). Les résultats de ces analyses chimiques sont regroupés dans le Tableau 14 ci-dessous.

Tableau 14 : Résultats d'ICP obtenus sur les différents produits organiques employés

Fonction	Nature chimique et référence	Al (% mass)	Si (% mass)	Na (% mass)	K (% mass)	P (% mass)
Poudre	Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{2-δ}	0,14	0,39	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Dispersant	Phosphate ester (B : Beycostat CP213)	< 0,01	< 0,01	0,03	0,01	3
Plastifiant	Dibutyl phtalate	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01
Liant	Methyl MethAcrylate (B : LP51/07) Degalan	< 0,001	0,004	< 0,001	< 0,001	< 0,001

On note la présence de traces d'aluminium et de silicium dans la poudre de GDC, qui ne semblent toutefois pas ou peu affecter la conductivité totale de la cérine, comme le confirme les conductivités totales obtenues à partir des échantillons de poudre pressée. Le seul polluant potentiel issu de l'ajout des auxiliaires de mise en forme est le phosphore dans le dispersant CP213. C'est pourquoi, CP213 a été remplacé par un autre dispersant, le H66.

Par ailleurs, nous avons également utilisé d'autres liants pour identifier la source de la pollution. Cependant, il est à noter que certains dispersants et liants semblent incompatibles et conduisent à des suspensions pas ou peu stables, ou à des bandes en cru difficilement manipulables (avec une faible cohésion). Ainsi, parmi les différents couples possibles, et à ce stade du travail, H66 (dispersant)/PVB (liant) a été retenu.

▪ **Influence des auxiliaires de mise en forme sur la conductivité totale**

Différentes suspensions ont été préparées dans le but de comparer, comme précédemment, la conductivité totale à 800°C de chaque échantillon obtenu par coulage en bande à celle d'un échantillon pressé. Les essais sont les suivants :

- Pressage (1).
- Coulage (2) : broyage billes zircon + CP213 (dispersant) + Degalan (liant).
- Coulage (3) : broyage billes zircon + CP213 (dispersant) + PVB (liant).
- Coulage (4) : broyage billes zircon + H66 (dispersant) + PVB (liant).
-

Le graphique suivant (Figure 53) représente les différentes conductivités totales suivant les auxiliaires de mise en forme employés. Nous voyons qu'en mettant en œuvre le couple H66/PVB, la conductivité ionique devient égale à celle de GDC10 pressé, soit environ 2×10^{-2} S/cm à 600°C (Tableau 15).

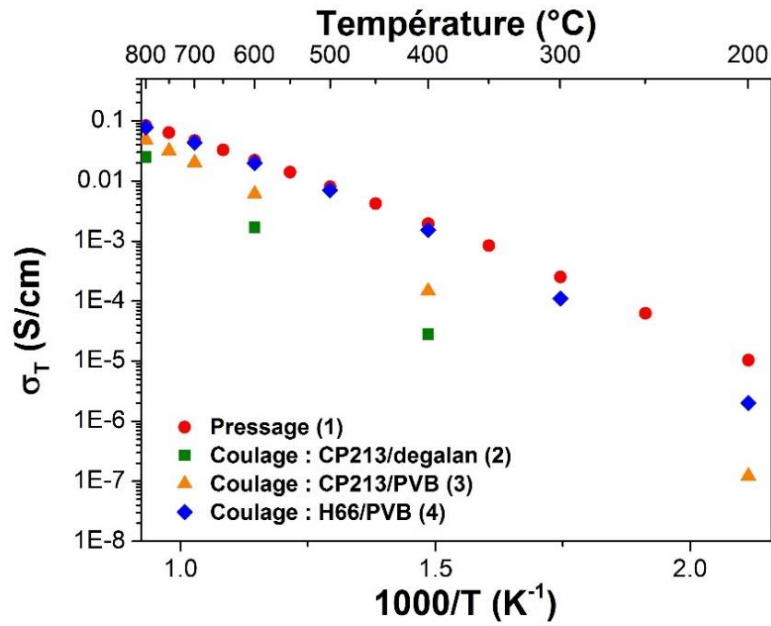


Figure 53 : Evolution de la conductivité totale de l'électrolyte en fonction de la température suivant les produits de coulage en bande utilisés, les billes en zircone étant employées pour le broyage

Tableau 15 : Conductivité totale obtenue à 600°C pour des échantillons préparés par pressage ou coulage

Echantillon	Compacité (%)	σ_T à 600°C (S/cm)
Pressage (1)	97	$2,2 \times 10^{-2}$
Coulage (2)	94	$1,7 \times 10^{-3}$
Coulage (3)	95	$6,1 \times 10^{-3}$
Coulage (4)	92	$2,0 \times 10^{-2}$

Des analyses chimiques par ICP ont finalement été réalisées sur l'ensemble des auxiliaires de mise en forme utilisés dans cette étude. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (

Tableau 16).

Tableau 16 : Résultats d'ICP obtenus sur différents produits organiques employés

Fonction	Nature chimique et référence	Al (%massique)	Si (%massique)	Na (%massique)	K (%massique)	P (%massique)
Poudre	$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$	0,14	0,39	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Dispersant	Phosphate ester (B : Bycostat CP213)	< 0,01	< 0,01	0,03	0,01	3
	Phosphate ester (C : Triton H66)	< 0,01	< 0,01	0,08	8	6
Plastifiant	Dibutyl phtalate	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01
	Polyethylene glycol	< 0,01	< 0,01	0,01	0,04	< 0,01
Liant	Polyvinyl Butyral (A : Butvar B90) PVB	0,004	0,004	< 0,01	0,02	< 0,001
	Methyl MethAcrylate (B : LP51/07)	< 0,001	0,004	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Curieusement, le dispersant H66 présente les concentrations les plus élevées en sodium, en potassium et en phosphore. Cependant, l'utilisation de ce dispersant permet d'élaborer des matériaux dont la conductivité totale est la plus élevée (et correspondant à la valeur recherchée). Selon les travaux de Venkataramana et al. [25] et Khan et al. [26], [27] les nano-composites cérique-carbonates présentent une conduction multi-ionique. Ceci signifie que les carbonates (de sodium et de potassium) peuvent contribuer positivement à la conductivité totale, puisque les carbonates introduisent des voies de conduction ionique rapides. Des carbonates pourraient être présents dans les électrolytes préparés par coulage en bande lors de l'utilisation du H66, augmentant un peu et artificiellement les valeurs de conductivités intrinsèques de la cérique.

Finalement, les billes d'alumine ont été écartées dues à leur pollution majeure (cluster d'aluminium dans le matériau). Pour la suite des travaux, des billes et jarre en zircon ont été sélectionnées. Quant aux produits de coulage, il semblerait que le taux de pollution en sodium et potassium du dispersant H66 améliore la conductivité de l'électrolyte. Pour conclure, nous avons pu montrer qu'à 800°C, pour l'échantillon réalisé par coulage en bande en employant comme dispersant H66, comme liant PVB et des billes en zircon pour le broyage (échantillon coulage (4)), la conductivité totale est identique à celle obtenue sur une pastille pressée (Tableau 15).

En comparant les diagrammes d'impédance des échantillons 1, 2 et 4 à 200°C (Figure 54), nous remarquons que les différences de conductivité sont liées à une évolution de la résistance des joints de grains dans le matériau (cette dernière étant déterminée par différence entre les extrémités du demi-cercle des joints de grains coupant l'axe des abscisses, cf. chapitre 4 partie I.1.b). En effet, celle-ci est beaucoup plus élevée dans les matériaux obtenus par coulage en bande que dans celui obtenu par pressage :

- $R_{jdG \text{ pressage}} (200^\circ\text{C}) = 4,4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$.
- $R_{jdG \text{ coulage 2}} (200^\circ\text{C}) = 3,0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.
- $R_{jdG \text{ coulage 4}} (200^\circ\text{C}) = 2,1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Cette augmentation de la résistance des joints de grains contribue à la dégradation de la conductivité des matériaux obtenus par coulage en bande et en particulier à basse température.

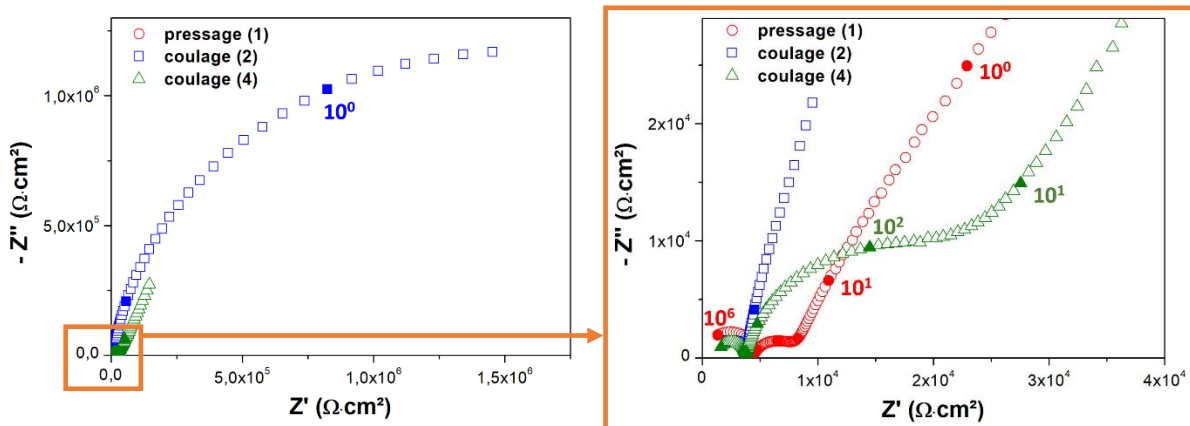


Figure 54 : Comparaison des diagrammes d'impédance à 200°C de 3 échantillons : pressage (1), coulage (2) et coulage (4) normalisés pour $e = 0,1 \text{ cm}$

Ainsi, à basse température (200°C), la résistance aux joints de grains, pour l'échantillon coulage (4), est bien supérieure à celle d'un échantillon pressé ($2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ au lieu de $4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Nous avons alors poursuivi, par nano-Auger, des analyses chimiques localisées au niveau des joints de grains sur un échantillon obtenu par coulage en bande (échantillon n°4) et par pressage (échantillon n°1) pour comprendre l'origine des propriétés électriques dégradées du matériau au niveau des joints de grains.

d) Analyse nano-Auger sur échantillons préparés par pressage ou coulage

▪ **Analyse nano-Auger sur un échantillon obtenu par pressage**

Pour cette analyse, l'échantillon a été cassé pour en obtenir une fracture, puis métallisé en surface avec de l'or (pour pouvoir déterminer les éléments présents à la surface). En effet, sans

métallisation, l'échantillon qui est non conducteur éliminera les charges très difficilement, ce qui perturbera l'analyse. La Figure 55 représente une micrographie de la fracture de l'échantillon pressé qui met en évidence des tailles de grains assez hétérogènes. On n'observe pas d'interphase au niveau des joints de grains. L'analyse par Nano Auger s'est concentrée au niveau d'un grain de GDC (zone 1) et aux joints de grains (zone 2). Après métallisation, l'échantillon a été découpé à l'aide d'un faisceau d'ions sur quelques nanomètres afin d'enlever les éventuelles pollutions de surface lors de sa manipulation. Ceci a également permis d'établir un profil de la concentration de chaque élément analysé en fonction de la profondeur (Figure 56). Ainsi, nous avons comparé les profils de composition chimique des grains et joints de grains pour un échantillon obtenu par pressage et par coulage en bande.

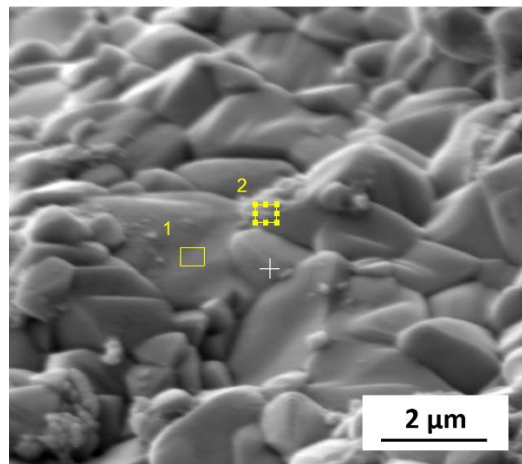


Figure 55 : Micrographie obtenue par nano-Auger d'une fracture d'un électrolyte de GDC10 préparé par pressage

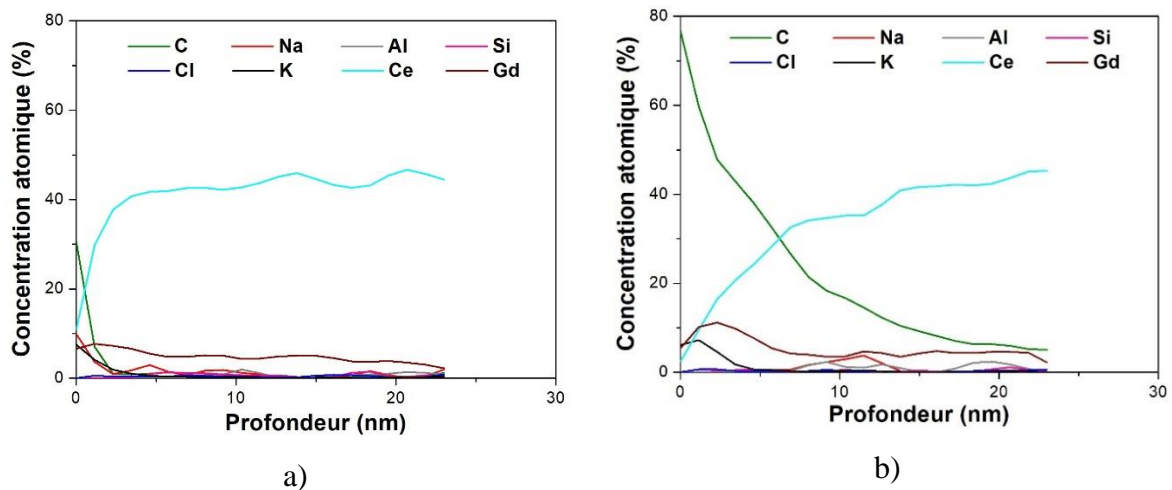


Figure 56 : Analyse par nano-Auger de l'évolution de la concentration atomique de plusieurs éléments en fonction de la profondeur sur un échantillon pressé sur 2 zones : a) zone 1 (grain) ; b) zone 2 (joint de grains)

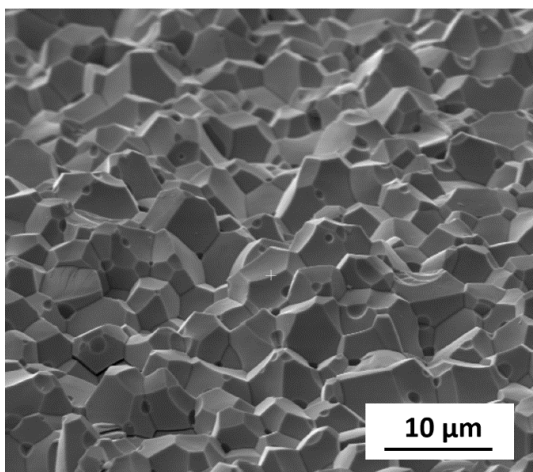
Les concentrations relevées en Ce et Gd augmentent progressivement après le décapage, et le carbone généralement présent à la surface des échantillons disparaît progressivement au cours du décapage ionique. Nous remarquons tout de même que les proportions de Ce et Gd ne sont pas identiques dans les zones 1 et 2. Le traitement thermique réalisé à haute température (1500°C) en est peut-être la cause : une hypothèse est que des atomes de Ce et de Gd migrent depuis le cœur des grains jusqu'à leur surface ainsi qu'aux joints de grains.

A ce stade, on note qu'aucune pollution n'a été mise en évidence dans l'échantillon obtenu par pressage.

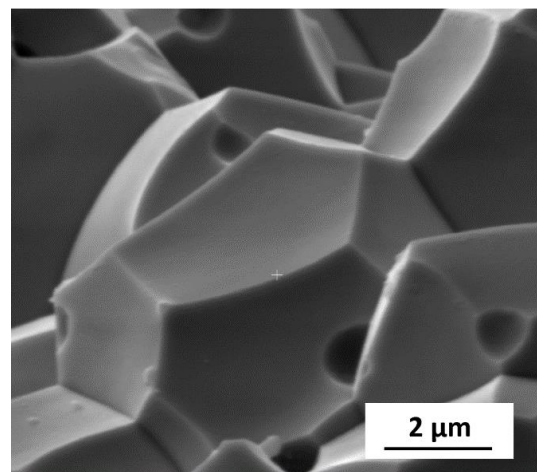
▪ **Analyse nano-Auger sur un échantillon obtenu par coulage en bande** [10]

La Figure 57 représente des micrographies MEB d'une fracture d'échantillon obtenu par coulage en bande. Ces micrographies montrent que l'échantillon est bien cristallisé. On note tout d'abord la présence de pores correspondant à de la porosité fermée et localisée au niveau des joints de grains. Cette observation témoigne d'une compacité de l'échantillon supérieure à 92 %. On peut également observer la présence de déchaussements entre les grains qui mettent en évidence une faible cohésion entre grains ou une fragilité des joints de grains. Par ailleurs, la fracture est inter-granulaire et non trans-granulaire, signifiant que la rupture se fait le long des joints de grains, témoignant une nouvelle fois de leur fragilité. Cette faible cohésion inter-granulaire pourrait être liée à la présence d'impuretés aux joints de grains [2], [28].

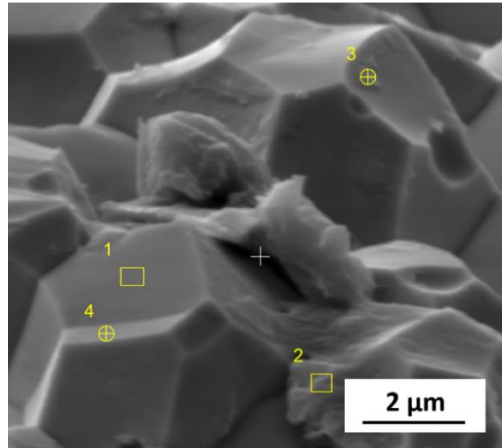
Sur plusieurs zones différentes, on observe des dépôts sur les grains et aux joints de grains (Figure 57.c). Les micrographies ont permis de conclure qu'en dépit d'un taux de densification du matériau élevé (supérieur à 92 %), les joints de grains possèdent une faible cohésion probablement associée à la présence d'impuretés.



a)



b)



c)

Figure 57 : Images au nano-Auger d'une fracture d'un électrolyte de GDC10 préparé par coulage

Des profils de concentration ont été enregistrés pour plusieurs éléments chimiques en fonction de la profondeur, et ce sur 4 zones (Figure 57.c), suivant le même protocole que celui employé pour l'échantillon pressé (métallisation, décapage sur quelques nanomètres puis analyse chimique).

Les 4 zones analysées sont les suivantes :

- Zone 1 : grain de GDC
- Zone 2 : dépôt au niveau des joints de grains
- Zone 3 : dépôt sur un grain de GDC
- Zone 4 : grain de GDC

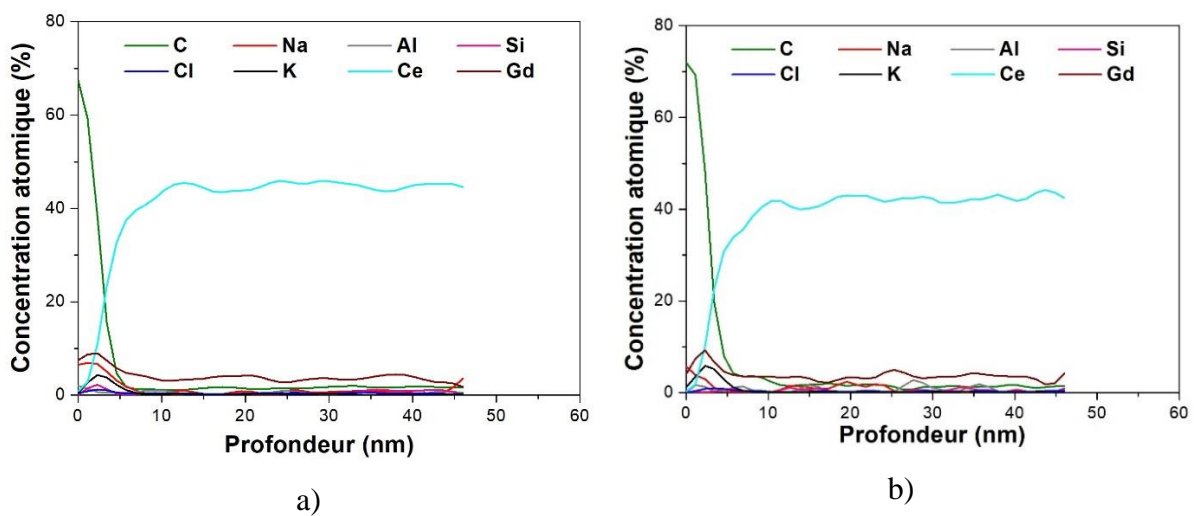


Figure 58 : Analyse par nano-Auger de l'évolution de la concentration atomique de plusieurs éléments en fonction de la profondeur sur un échantillon coulé sur 2 zones : a) Zone 1 ; b) Zone 4

Les Figure 58.a et Figure 58.b représentent l'évolution des concentrations de différents éléments en fonction de la profondeur pour les zones 1 et 4 qui correspondent à des grains de GDC. Comme dans le cas de l'échantillon obtenu par pressage, les quantités de Ce et Gd augmentent au cours du décapage, en raison de la présence de carbone à la surface de l'échantillon. Après le décapage, le carbone disparaît. A ce stade de l'étude, nous n'observons donc aucune différence entre les échantillons obtenus par coulage en bande et par pressage

Les Figure 59.a et Figure 59.b représentent les profils de concentration des éléments enregistrés au niveau des joints de grains.

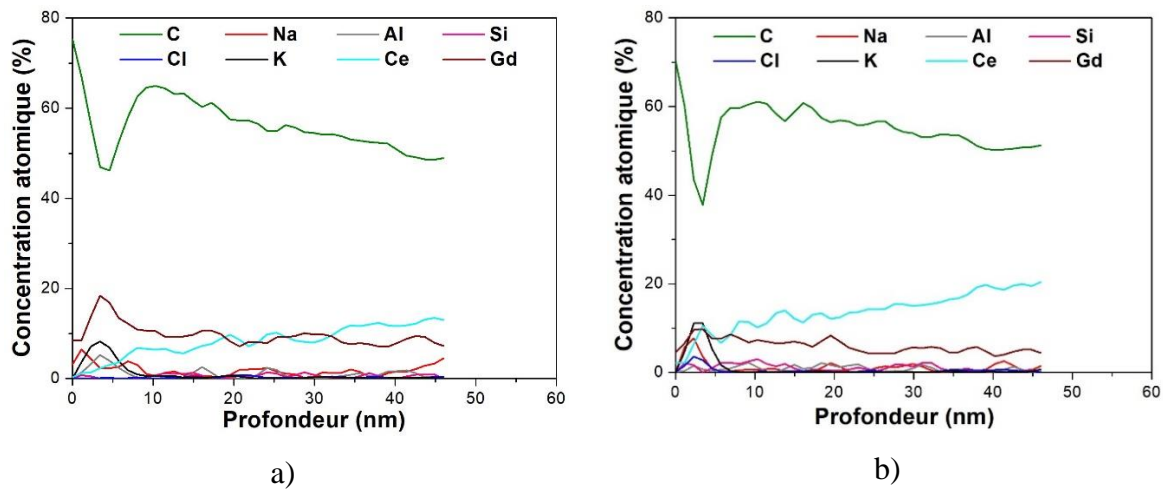


Figure 59 : Analyse par nano-Auger de l'évolution de la concentration atomique de plusieurs éléments en fonction de la profondeur sur un échantillon coulé et sur 2 zones : a) zone 2 ; b) zone 3

Dans les zones 2 et 3, nous observons du carbone résiduel même après le décapage, et ce en très grande quantité (environ 50 %at.) jusqu'au cœur de la céramique. L'origine de ce carbone pourrait être liée une mauvaise pyrolyse du carbone lors de l'étape de déliantage, et ainsi le carbone résiduel resterait localisé au niveau des joints de grains pendant le frittage, expliquant la faible cohésion inter-granulaire observée sur les fractures. La solution imaginée pour éliminer au maximum les résidus carbonés dans l'échantillon est de réaliser un déliantage sous oxygène pour favoriser la pyrolyse du carbone [29] ou sous vapeur d'eau [27] (voir Chapitre 3).

Après l'élaboration de l'électrolyte par coulage en bande, nos travaux se sont ensuite orientés sur l'élaboration de couches poreuses par cette même technique.

2) Conception des parties poreuses (électrodes)

a) *Protocole de préparation de la suspension « poreuse » de coulage*

Pour préparer par coulage en bande une bande destinée à l'obtention d'une céramique poreuse, le protocole initial est le même que celui déjà détaillé pour la mise en forme d'une céramique dense, mais dans ce cas un agent porogène est ajouté à la formulation de coulage en bande ainsi qu'une étape supplémentaire d'homogénéisation de la suspension d'une heure à 130 rpm au broyeur planétaire.

La quantité de porogènes ajoutée est calculée par rapport au volume de la poudre : un taux de 40 % revient à rajouter un volume de porogène correspondant à 40 % du volume de poudre céramique. Il est nécessaire rajouter du solvant à la suspension afin d'obtenir la viscosité adéquate (proche de $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$). Le Tableau 17 ci-dessous donne un exemple des proportions choisies pour obtenir 40% d'agent porogène (l'agent ici retenu est l'amidon de maïs).

Tableau 17 : Formulation de la suspension initiale pour bande poreuse

		Densité	Masse (g)	Pourcentage massique
Poudre	Cérine GDC10	7,266	20,56	63,71 %
Solvant	MEK/Ethanol	0,8	9,06	28,06 %
Dispersant	H66	0,98	0,51	1,58 %
Liant	PVB	1,07	1,19	3,68 %
Plastifiant	DBP (dibutyl phtalate)	1,04	0,96	2,96 %
Porogène	Amidon de maïs (40 %)	1,05	1,19	3,33 %
Solvant	MEK/Ethanol (en plus)	0,8	2,26	6,34 %

Après l'élaboration des deux types de suspensions, celles-ci sont coulées puis les bandes en cru sont poinçonnées après séchage. Les disques obtenus sont superposés et thermocompressés dans le but d'obtenir un multicouche « poreux/dense/poreux ». Les disques poreux doivent avoir une épaisseur de 30-50 μm après frittage, et les disques denses sont empilés jusqu'à obtenir un échantillon facilement manipulable et cohésif après frittage (une épaisseur de 300-500 μm pour l'électrolyte après frittage est visée).

Lors de la thermocompression du poreux/dense/poreux, il est possible que la couche poreuse « déborde » sur la tranche de la cellule. Ce surplus au niveau de la tranche peut générer après déliantage/frittage des porosités qui risquent d'être infiltrées, entraînant par la suite un possible court-circuit électrique de la cellule. Pour éviter ce problème, les bords de la cellule sont donc polis. Les dernières étapes consistent à délianter et fritter (avec l'objectif d'employer le même

cycle thermique que pour l'électrolyte dense) le sandwich poreux/dense/poreux afin de suffisamment densifier l'électrolyte tout en conservant de la porosité dans les squelettes.

Ce protocole a été conduit en mettant en jeu différents porogènes et différents taux de porosité afin de déterminer la meilleure configuration, qui sera évaluée au travers des caractéristiques électrochimiques (*cf.* Chapitre 4).

b) Choix du porogène

Pour que le porogène soit conforme à son utilisation, il faut que les critères suivants soient respectés [30], [31] :

- Il doit être insoluble dans le solvant
- Il doit pouvoir être éliminé à basse température (inférieure à 600°C)
- La taille du grain de porogène doit être environ 10 fois plus élevée que celle d'un grain (afin d'éviter la résorption de la porosité lors du frittage)

Plusieurs porogènes ont été envisagés : de l'amidon de maïs, des fibres de carbone et du « Carbon Super P » (également employé pour la sérigraphie) ou encore le graphite [30], [32], [33]. Pour chaque porogène utilisé, différentes proportions ont été considérées : 40 %, 50 % et 60 % (40 % vol, 50 % vol et 60 % vol de la poudre, respectivement).

▪ L'amidon de maïs

Certains amidons d'origine végétale remplissent les critères cités ci-dessus, comme l'amidon de maïs [34].

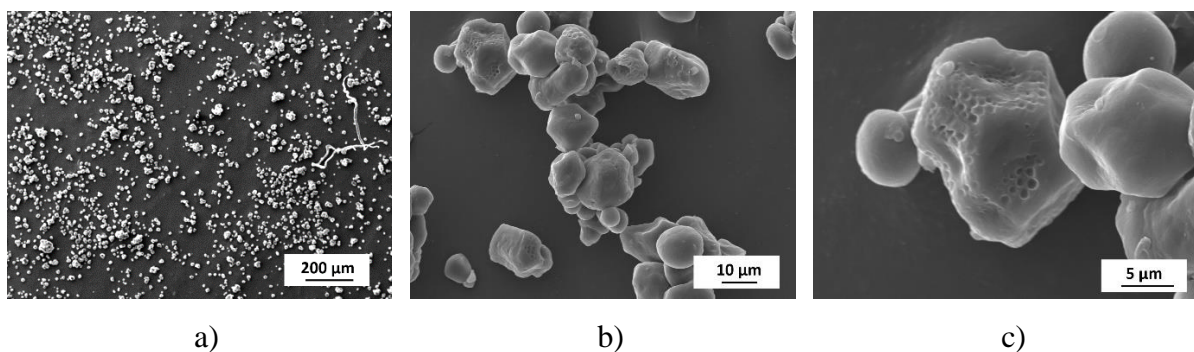


Figure 60 : Images MEB de particules d'amidon de maïs : a) grossissement x75 ; b) grossissement x1300 et c) grossissement x3300

L'analyse des images MEB correspondantes (Figure 60) montre que l'amidon de maïs est un porogène de forme isotrope, que les particules sont circulaires et possèdent un diamètre compris entre 8 et 20 μm .

À titre d'exemple, des photos (Figure 61) et des images MEB (Figure 62) ont été prises d'un sandwich poreux/dense/poreux contenant 40 % d'amidon de maïs et traité thermiquement selon le cycle suivant : cycle de déliantage présenté plus haut suivi d'un frittage à 1500°C pendant 3h.



Figure 61 : Photo d'un sandwich poreux/dense/poreux contenant 40 % d'amidon de maïs : a) avant frittage et b) après frittage

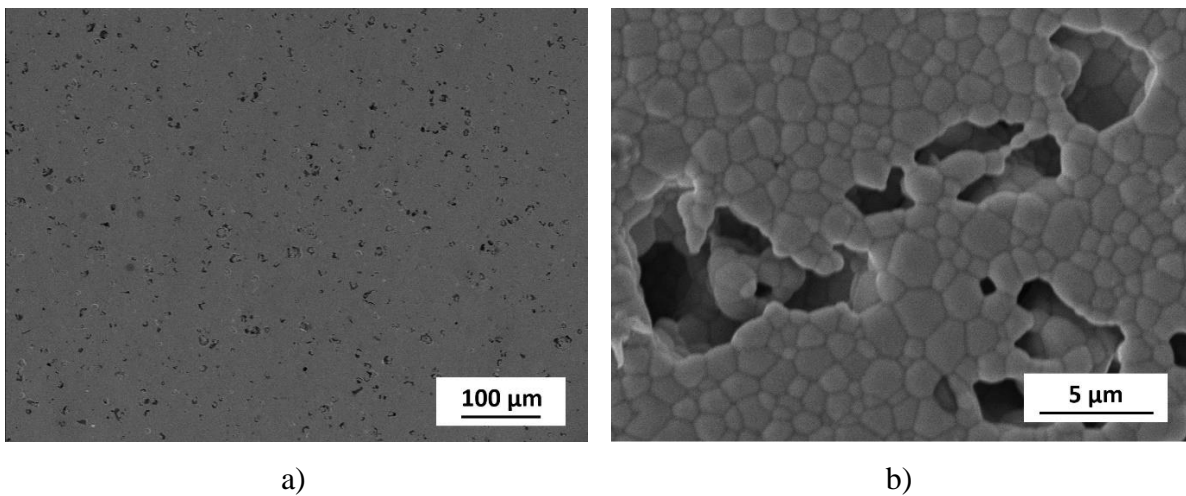


Figure 62 : Images MEB d'un sandwich poreux/dense/poreux avec 40 % d'amidon de maïs : a) grossissement x170 et b) grossissement x5000

Selon le cliché de la Figure 62.a, les pores sont répartis uniformément. Sur le cliché de la Figure 62.b, on observe que les grains ont bien fritté, et que les pores sont beaucoup plus gros que les grains, comme attendu. Cependant, les pores ne semblent pas interconnectés, ce qui n'est pas du tout favorable à l'infiltration du précurseur à cœur. Par ailleurs, la quantité de pores semble insuffisante.

D'autres porogènes avec des architectures très différentes ont donc été envisagés.

▪ **Les fibres de carbone**

Les fibres de carbone sont des porogènes de forme aciculaire, elles s'alignent dans le plan de la bande lors du coulage de la suspension.

Les images MEB (Figure 63) suivantes montrent que les fibres de carbone sont de diamètre uniforme (compris entre 8 et 10 μm), dont la longueur est comprise entre 50 et 300 μm .

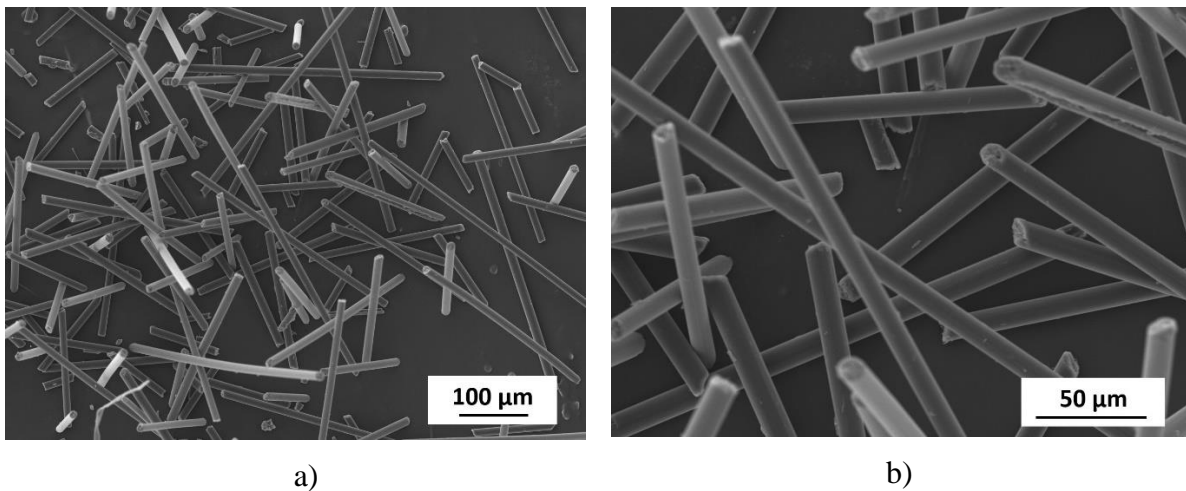


Figure 63 : Images MEB de fibres de carbone : a) grossissement x160 ; b) grossissement x500

Comme précédemment, des photos d'un sandwich poreux/dense/poreux contenant 50 % de fibres de carbone ont été prises avant et après frittage (Figure 64). La pastille est bleu grise avant frittage en raison de la couleur des fibres de carbone. Après frittage, la pastille est de nouveau de couleur sable, ce qui témoigne de la densification de l'électrolyte également vue par « transparence » à travers les deux squelettes.



Figure 64 : Photo d'un sandwich poreux/dense/poreux contenant 50 % de fibres de carbone : a) avant frittage et b) après frittage

Pour juger de la différence associée au changement du taux de porosité, des clichés MEB ont été pris pour deux taux de porogènes ajoutés : 50 % (Figure 65.a et Figure 65.b) et 60 % (Figure 65.c et Figure 65.d).

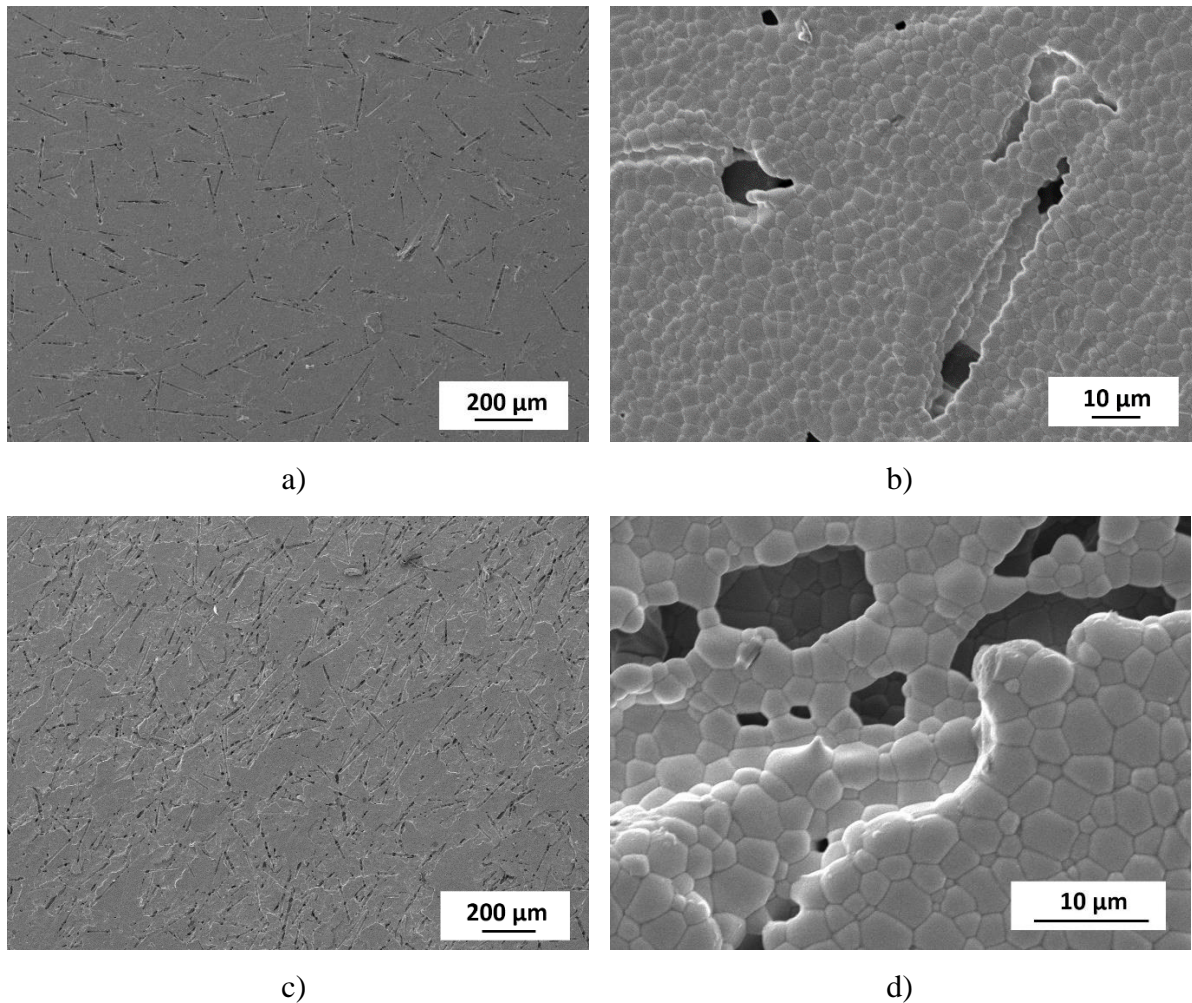


Figure 65 : Images MEB d'un sandwich poreux/dense/poreux contenant : a) 50 % de fibres de carbone, grossissement x65 ; b) 50 % de fibres de carbone, grossissement x1000 ; c) 60 % de fibres de carbone, grossissement x60 et d) 60 % de fibres de carbone, grossissement x2500

Les pores sont bien répartis dans la couche poreuse ; le squelette céramique est bien dense. Ces pores ont une forme allongée, en raison de la forme des fibres de carbone. Une différence marquante est relevée au niveau des taux de porosité : le taux de porosité est bien plus élevé pour un taux de porogènes de 60 % de porosité comparativement à 50 %. Une nouvelle fois, les pores sont beaucoup plus gros que les grains. Malheureusement, au vue des images MEB de la Figure 65, risque une nouvelle fois d'être difficile d'infiltrer de manière homogène et à cœur ce type de porosité.

▪ **Le Carbon Super P**

Le troisième type de porogène employé pour fabriquer les squelettes par sérigraphie est le « Carbon Super P ». Il a la forme d'une « toile d'araignée » (Figure 66), sa forme est donc très irrégulière, il est donc difficile de déterminer la taille des particules qui sont par ailleurs très agglomérées. Ce porogène semble avoir une taille inférieure au micromètre.

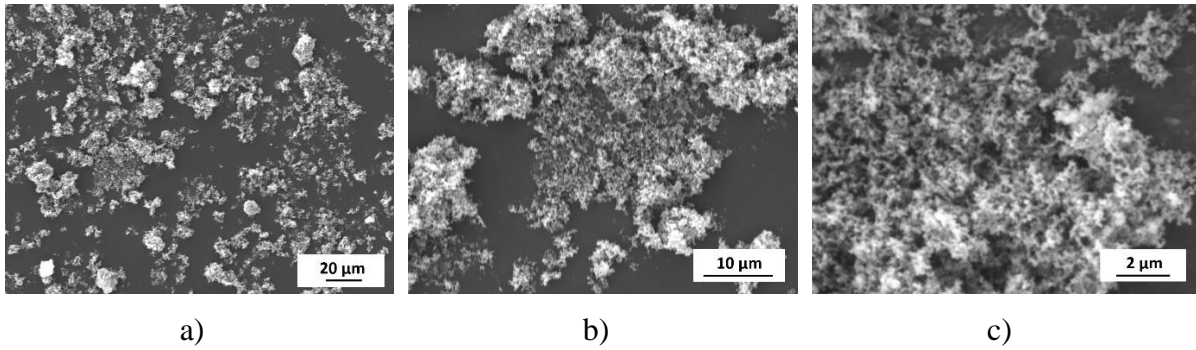


Figure 66 : Images MEB du Carbon Super P : a) grossissement x600 ; b) grossissement x2200 ; c) grossissement x9000

Des photos d'un poreux/dense/poreux contenant 60 % de « Carbon Super P » ont été prises avant et après frittage (Figure 67). La couleur initiale foncée est donnée par l'ajout des porogènes avant frittage, et après frittage la couleur habituelle de la cérique frittée est obtenue (beige / sable).



Figure 67 : Photo d'un sandwich poreux/dense/poreux contenant 60 % de Carbon Super P : a) avant frittage et b) après frittage

Les Figure 68.a et Figure 68.b représentent les micrographies obtenues par MEB du poreux/dense/poreux contenant 60 % de Carbon Super P.

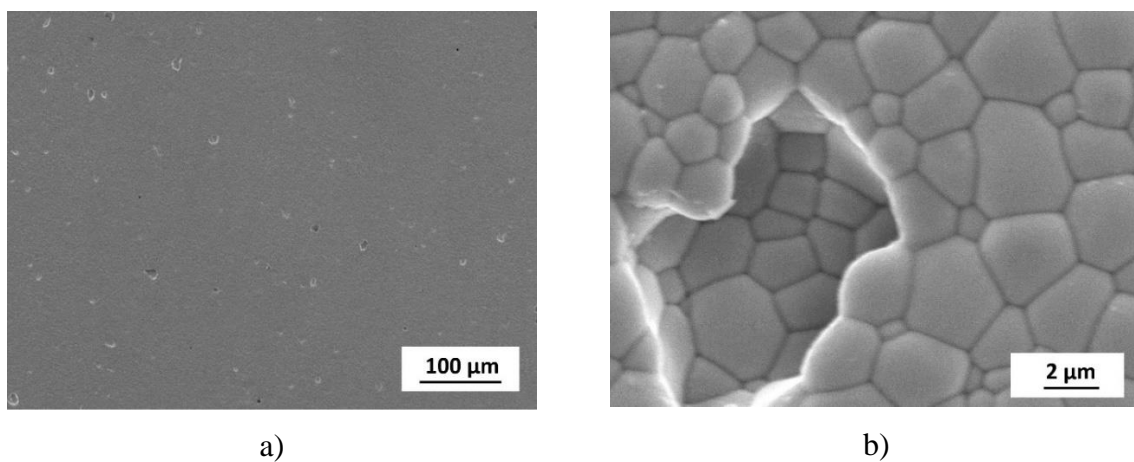


Figure 68 : Images MEB d'un sandwich poreux/dense/poreux avec 60 % de Carbon Super P : a) grossissement x200 et b) grossissement x6500

Sur ces images, les pores n'apparaissent que très faiblement malgré le taux d'ajout de porogène important (60 %). Cependant, des pores de taille importante sont parfois présents (Figure 68.b) au milieu d'un squelette dense.

Ce taux de porosité faible est à relier à la taille des porogènes. En effet, les pores ainsi formés étant très petits par rapport aux grains, lors du frittage les grains ont grossi au profit des pores, qui ont fini par disparaître. Les pores se seraient donc résorbés avec le traitement thermique. Ceci reste à confirmer soit en utilisant un MEB avec une résolution plus élevée, soit en infiltrant les porosités et en analysant les résultats électrochimiques.

▪ **Le graphite 4827**

Le graphite 4827 est un porogène dont la taille de grains, comprise entre 1 μm et 5 μm (cf. images MEB ci-dessous, Figure 69), est supérieure à celle du Carbon Super P. Il a une forme anisotrope, ressemblant à des « plaques » plus ou moins grandes et agglomérées.

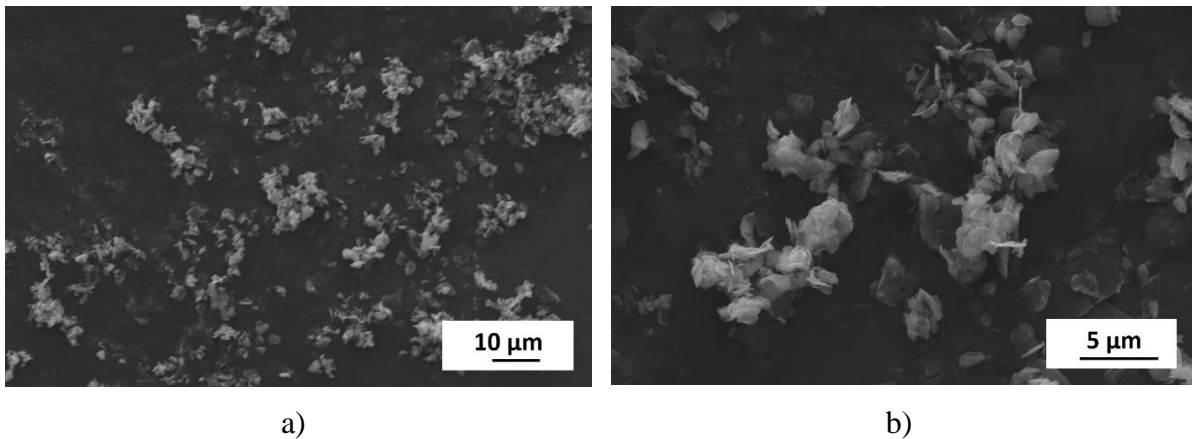


Figure 69 : Images MEB du graphite 4827 : a) grossissement x1000 ; b) grossissement x3500

Le sandwich poreux/dense/poreux a été élaboré avec un ajout de 70 % de graphite dans la suspension « poreuse », déliantage et frittage à 1600°C pendant 3h. Notons que dans ce cas, une température de frittage plus élevée a été indispensable pour densifier la bande. L'image MEB ci-dessous (Figure 70) représente le résultat obtenu (fracture puis polissage).

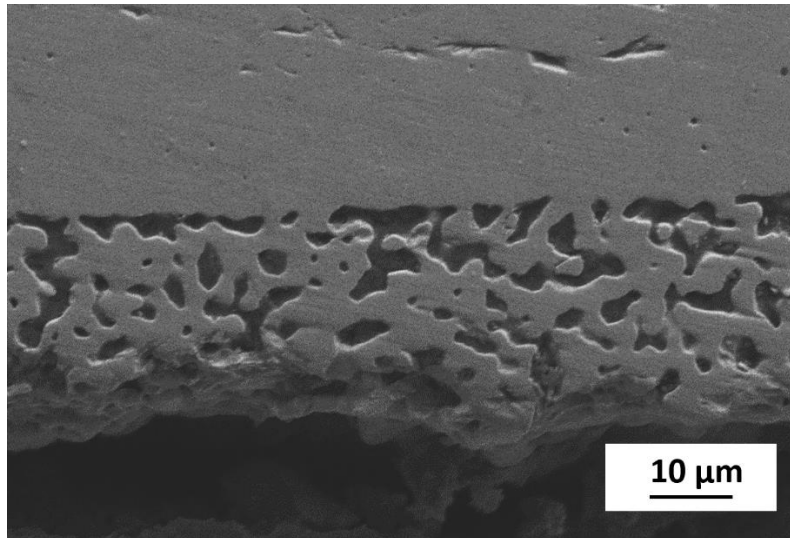


Figure 70 : Images MEB d'un sandwich poreux/dense/poreux contenant 70 % de graphite 4827

Cette image MEB répond aux critères recherchés : malgré un frittage conduit à plus haute température (1600°C/3h), le taux de porosité reste important et les pores interconnectés sont répartis de manière homogène, ce qui permettra d'infiltrer la couche poreuse avec le catalyseur souhaité. Cependant, en comparant le taux de porosité de ce squelette avec celui obtenu par sérigraphie, le taux de porosité n'est pas le même : la porosité du squelette préparé par coulage en bande est estimée (à l'aide d'ImageJ) à 27 % alors que celle du squelette préparé par sérigraphie est d'environ 45 %. Il faut donc trouver un compromis entre une bonne densification de l'électrolyte (au moins 95 %) et un taux de porosité élevé de 45 % dans la couche poreuse en cérine (qui correspondait aux meilleures performances électrochimiques obtenues dans le cadre de la thèse précédente [9]). Ainsi, le cycle de frittage et la quantité de porogènes dans la couche poreuse seront donc à ajuster dans la suite du travail.

Après cette étude préliminaire, les paramètres initiaux retenus pour la mise en forme des poreux/dense/poreux sont les suivants :

Emploi du dispersant H66, de 70% de graphite comme porogène, un déliantage de 800°C/2h, et un frittage à 1600°C/3h.

Ces paramètres sont ajustables, et seront donc optimisés comme détaillé au cours du chapitre suivant.

c) Couronne de protection

Une difficulté associée à notre procédé est l'imprégnation possible de la cellule selon la tranche, qui conduirait à un éventuel court-circuit électrique après frittage/recuit. Plusieurs techniques de protection ont été employées selon la mise en forme considérée :

- 1) Lorsque le poreux est préparé par sérigraphie : le diamètre du squelette poreux est choisi plus petit que celui de l'électrolyte dense (après frittage, $d_{\text{électrolyte}} \approx 19 \text{ mm}$ et $d_{\text{squelette}} \approx 16 \text{ mm}$). Ainsi, les bords de la cellule ne seront en principe pas infiltrés.
- 2) Lorsque le poreux est préparé par coulage en bande, cette possibilité est inenvisageable en raison de l'étape de thermocompression qui conduit à obtenir au final des diamètres identiques (étalement de la bande). Il a donc fallu imaginer une couronne de protection comme schématisé ci-dessous (Figure 71) :

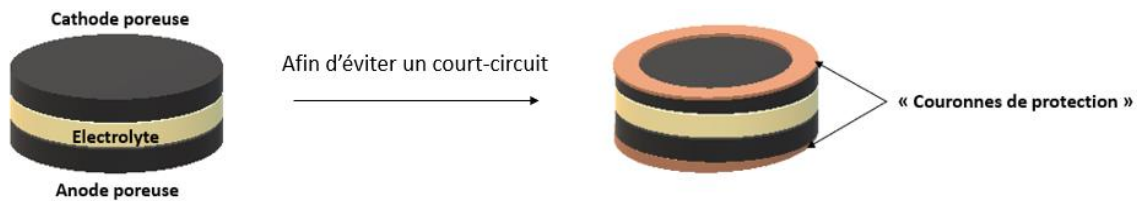


Figure 71 : Schéma d'une couronne de protection afin d'éviter le court-circuit de la cellule

Pour réaliser cette couronne, plusieurs matériaux nous sont apparus possibles :

- **PEG** (polyéthylène glycol) : soluble dans l'eau, température d'auto-inflammation $\approx 360^\circ\text{C}$. Pour le PEG 6000 : $T_{\text{fusion}} = 56\text{-}63^\circ\text{C}$.
 - **PVAL** (alcool polyvinylique) : soluble dans l'eau, peut servir à la formation d'un film protecteur. T_{fusion} (décomposition) $> 200^\circ\text{C}$.
 - **Super glue** (cyanoacrylate) : sèche rapidement, organique et brûle à des températures inférieures à 400°C . Cependant, du charbon résiduel peut rester après calcination.
- 3) La troisième idée dans le cas de la mise en forme par coulage en bande est le polissage des bords de la cellule après infiltration afin d'éviter tout dépôt sur la tranche et donc un éventuel court-circuit.

Après plusieurs essais, la glue semblait le candidat le mieux adapté. Malheureusement, après calcination la glue laisse systématiquement un dépôt sur la cellule, qui conduit à une dégradation des caractéristiques électrochimiques. Finalement, les bords ont été systématiquement polis après infiltration.

IV- Conclusions

Les caractérisations des trois lots de poudres commerciaux de GDC10 envisagés (granulométrie, surface spécifique, morphologie, dilatométrie) ont permis de faire un choix parmi eux puis de densifier l'électrolyte pressé correspondant. La conductivité ionique mesurée est en très bon accord avec les données de la littérature.

La seconde partie du chapitre a présenté les deux méthodes de mise en forme du poreux/dense/poreux qui seront ensuite utilisées au cours de cette thèse.

La première, qui couple pressage et sérigraphie, est la voie classique qui a déjà été étudiée dans le cadre de la thèse de Clément Nicollet avec, dans son cas, un électrolyte en YSZ. Deux couches poreuses ont été sérigraphiées sur l'électrolyte support : une couche de GDC10 et une couche de collectage, qui diffère si l'on considère la demi-cellule « à oxygène » ($\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ nommé LNF) ou « à hydrogène » (NiO). Un travail important de préparation et caractérisation des poudres, puis des encres, a été réalisé de manière à obtenir la porosité des couches en question requise.

La deuxième méthode de mise en forme employée permet d'obtenir un support poreux/dense/poreux en une seule étape par coulage en bande et ce, avec des épaisseurs ajustables. Après optimisation de la suspension pour l'élaboration de l'électrolyte dense, des différences importantes de conductivité ont été remarquées entre un électrolyte pressé et un électrolyte obtenu par coulage en bande. Pour limiter les éventuelles pollutions par les billes, l'emploi de billes et jarre en zircone est nécessaire. Les additifs organiques ajoutés lors de l'élaboration de la suspension de coulage ont été modifiés, ce qui a entraîné une nette amélioration de la conductivité de l'échantillon coulé, devenue égale à celle de l'échantillon pressé. Le couple dispersant/liant finalement choisi est le H66/PVB. Une remarque étonnante sur ce choix de couple est que le H66 comporte une concentration plus importante en (Na^+ , K^+ , P^+) que les autres auxiliaires de mise en forme, et pourtant son emploi conduit aux meilleures performances électrochimiques. A partir des analyses obtenues par nano-Auger sur un

échantillon obtenu par coulage en bande, il semble que le carbone provenant des additifs ne s'évacue pas totalement et reste piégé aux joints de grains, ce qui expliquerait la légère différence de conductivité entre les échantillons pressés et ceux obtenus par coulage en bande. Un changement du cycle et de l'atmosphère de déliantage pourrait faciliter l'évacuation du carbone et ainsi améliorer la conductivité de l'électrolyte en céline obtenu par coulage en bande. Enfin, les parties poreuses obtenues par coulage en bande ont été optimisées. A cet effet, différents porogènes ont été testés (avec des formes et tailles différentes), et finalement le graphite a été sélectionné.

Le chapitre suivant va présenter la prochaine étape de mise en forme des supports poreux/dense/poreux : l'infiltration de catalyseurs. Différents catalyseurs et différentes techniques d'infiltration seront ainsi présentés.

Il faudra ensuite déterminer les caractéristiques électrochimiques après infiltration de ce type de support innovant (voir chapitre IV).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. C. H. Steele, « Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness? », *Solid State Ionics*, vol. 134, p. 3-20, 2000.
- [2] B. C. H. Steele, « Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C », *Solid State Ionics*, vol. 129, p. 95-100, 2000.
- [3] G. B. Balazs et Robert. S. Glass, « ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria », *Solid State Ionics*, vol. 76, p. 155-162, 1995.
- [4] H. Inaba, R. Sagawa, H. Hayashi, et K. Kawamura, « Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria », *Solid State Ionics*, vol. 122, p. 95-103, 1999.
- [5] J. A. Kilner et R. J. Brook, « A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides », *Solid State Ionics*, vol. 6, p. 237-252, 1982.
- [6] B. C. H. Steele, « Oxygen ion conductors and their technological applications* », *Materials Science and Engineering*, vol. B13, p. 79-87, 1992.
- [7] X. Li, Z. Feng, J. Lu, F. Wang, M. Xue, et G. Shao, « Synthesis and electrical properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ ($x = 0.05-0.3$) solid solutions prepared by a citrate-nitrate combustion method », *Ceramics International*, vol. 38, p. 3203-3207, 2012.
- [8] K. Raju, S. Kim, J. H. Yu, Y.-H. Seong, et I.-S. Han, « Rietveld refinement and estimation of residual stress in GDC-LSCF oxygen transport membrane ceramic composites », *Ceramics International*, vol. 44, p. 10293-10298, 2018.
- [9] C. Nicollet, « Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr$) préparées par infiltration », Université de Bordeaux, 2016.
- [10] L. Guesnet, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, T. Chartier, et P.-M. Geffroy, « Shaping of ceria-based single solid oxide cells combining tape-casting, screen-printing and infiltration », *Journal of European Ceramic Society*, vol. 40, p. 5662-5669, 2020.
- [11] C. Nicollet *et al.*, « Preparation and characterization of $Pr_2NiO_{4+\delta}$ infiltrated into Gd-doped ceria as SOFC cathode », *Journal of Solid State Electrochemical*, vol. 20, p. 2071-2078, 2016.
- [12] K. Vidal, A. Moran-Ruiz, J. M. Porras-Vasquez, P. R. Slater, et M. I. Arriortua, « Characterization of $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ perovskite synthesized by glycine-nitrate combustion method », *Solid State Ionics*, vol. 269, p. 24-29, 2014.
- [13] M. C. Tucker, L. Cheng, et L. C. DeJonghe, « Selection of cathode contact materials for solid oxide fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 196, p. 8313-8322, 2011.
- [14] A. Flura *et al.*, « Chemical and structural changes in $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr$ or Nd) lanthanide nickelates as a function of oxygen partial pressure at high temperature », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 228, p. 189-198, 2015.
- [15] B. Huang, X. Zhu, et H. Liu, « High-performance $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ impregnated $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell », *Journal of Power Sources*, vol. 209, p. 209-219, 2012.
- [16] A. Samson, M. Sogaard, R. Knibbe, et N. Bonanos, « High Performance Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells Prepared by Infiltration of $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ into Gd-Doped Ceria », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, p. B650-B659, 2011.
- [17] « Conductivité et propriétés des métaux », *TIBTECH innovations*, 2018.
- [18] R. Belon, R. Boulesteix, P.-M. Geffroy, A. Maître, C. Sallé, et T. Chartier, « Tape casting of multilayer YAG-Nd:YAG transparent ceramics for laser applications: Study of green tapes properties », *Journal of European Ceramic Society*, vol. 39, p. 2161-2167, 2019.
- [19] X. Li *et al.*, « Fabrication and characterization of GDC electrolyte/electrode integral SOFC with BaO/Ni-GDC anode », *Materials Research Bulletin*, vol. 50, p. 337-340, 2014.

- [20] J. Kiennemann, « Comportement dans l'eau d'alumines issues du procédé Bayer : Application au coulage en bande en milieu aqueux », Université de Limoges, 2004.
- [21] T. Chartier, « Tape Casting », in *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Pergamon Press., 1973, p. 2763.
- [22] T. Chartier et P. Boch, « Matériaux et processus céramiques », *Hermes Science Publications*, 2001.
- [23] A. S. Mehranjani, « Tape Casting of Ceramic GDC/YSZ Bi-layer Electrolyte Supports for High Temperature Co-electrolysis », Université de Sheffield, 2017.
- [24] J. D. Nicholas et L. C. De Jonghe, « Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide », *Solid State Ionics*, vol. 178, p. 1187-1194, 2007.
- [25] K. Venkataramana, C. Madhuri, et C. V. Reddy, « Enhanced ionic conductivity of co-doped ceria-carbonate nano composite electrolyte material for LT-SOFCs », *DAE Solid State Physics Symposium*, vol. 1832, p. 0500241-0500243, 2017.
- [26] I. Khan, M. I. Asghar, P. D. Lund, et S. Basu, « High conductive $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3\text{-Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_2$ electrolyte compositions for IT-SOFC applications », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, p. 20904-20909, 2017.
- [27] I. Khan, P. K. Tiwari, et S. Basu, « Development of melt infiltrated gadolinium doped ceria-carbonate composite electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 294, p. 1-10, 2019.
- [28] D. Y. Wang et A. S. Nowick, « The "Grain-boundary effect" in doped ceria solid electrolytes », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 35, p. 325-333, 1980.
- [29] P.-M. Geffroy, T. Chartier, et J.-F. Silvain, « Preparation by tape casting and hot pressing of copper carbon composites films », *Journal of European Ceramic Society*, vol. 27, p. 291-299, 2007.
- [30] G. Etchegoyen, « Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse », Université de Limoges, 2005.
- [31] D. Roussel, « Optimisation d'architecture d'électrode poreuse pour pile à combustible à oxyde solide », Université de de Grenoble, 2015.
- [32] A. Samson, P. Pinasco, et E. Roncari, « Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs », *Journal of European Ceramic Society*, vol. 28, p. 1221-1226, 2008.
- [33] C. Bonhomme, « Elaboration par coulage en bande et étude d'une cellule SOFC fonctionnant à 700°C », Université de Limoges, 2008.
- [34] A. Julian, « Elaboration par coulage en bande et cofrittage de Réacteurs Catalytiques Membranaires multicouches - Performances », Université de Limoges, 2008.

Chapitre 3 :
Infiltration de cellules
symétriques
poreuse/dense/poreuse

Chapitre 3 : Infiltration de cellules symétriques poreuse/dense/poreuse

Ce troisième chapitre est découpé en deux parties : la première concerne deux études préliminaires, alors que la seconde détaillera les développements suivis relatifs à la mise en forme des supports poreux/dense/poreux, ainsi que leur infiltration, pour conduire finalement à la réalisation des deux types d'électrodes à oxygène et à hydrogène.

Les études préliminaires sont relatives à :

1. La réduction de GDC10 sous $H_2/3\%H_2O$: en effet, la cérine tend à se réduire sous hydrogène à haute température (aux alentours de 600-700°C). La température de travail visée dans cette thèse étant 500-600°C, il a donc fallu vérifier l'éventuelle réduction partielle de GDC10 qui conduirait à un court-circuit potentiel de la cellule.
2. L'oxyde de praséodyme Pr_6O_{11} : cet oxyde sera un élément constitutif majeur de l'électrode à oxygène. Nous avons cherché à le densifier pour en déterminer ses propriétés de transport.

I- Etudes préliminaires

I.A) Etude de la réduction de GDC10 sous $H_2/3\%H_2O$

Comme détaillé dans le chapitre introductif du mémoire, la cérine se réduit partiellement à des températures supérieures à environ 600°C sous hydrogène [1]–[4]. Des mesures d'ATG, de RPE et magnétiques nous ont permis d'estimer la température de réduction de Ce^{4+} .

1) Analyses Thermogravimétrique conduites sur GDC10 sous H_2/H_2O

La première mesure effectuée sur GDC10 (GDC10A, poudre fournie par Solvay) est une analyse thermogravimétrique enregistrée sous $Ar/5\% H_2$ sec, suivant le cycle de la Figure 72.a, l'enregistrement étant tracé à la Figure 72.b

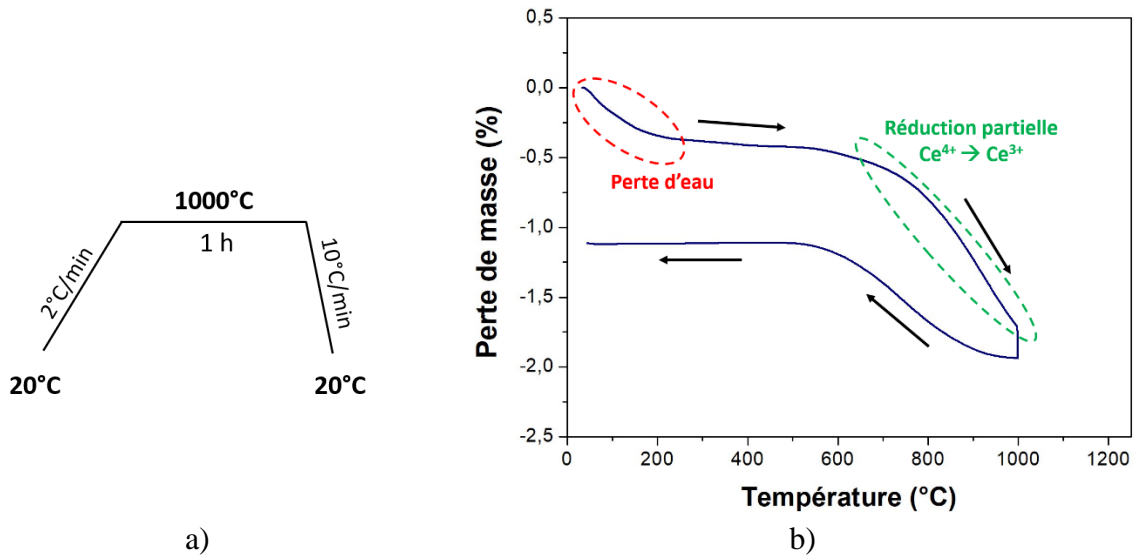


Figure 72 : a) Cycle thermique appliqué pour suivre l'ATG sous Ar/5% H₂ de GDC10, et b) Courbe ATG correspondante

Le premier évènement concerne un probable départ d'eau dans l'échantillon, observé entre 30 et 200°C (perte de masse de -0,35 %). Le système est remarquablement stable entre 200 et 500-600°C puis une brutale perte de masse est observée, qui pourrait correspondre à une réduction partielle de Ce⁴⁺ en Ce³⁺ ou au départ d'oxygène (perte de -1,27 %). Sur le palier (1000°C/1h), une très légère perte de masse de -0,18 % est notée. Lors du refroidissement, le matériau reprend +0,82 % en masse. Cette reprise est selon nous associée à la réinsertion d'oxygène au sein de la cérique et donc à un phénomène d'oxydation, inverse de celui de réduction observé au chauffage. Cependant, lors du refroidissement l'échantillon ne reprend pas autant en masse que ce qu'il a perdu au cours de la réduction (environ +0,82 et -1,53 %, respectivement). La cinétique de l'oxydation peut être mise en cause en raison d'une rampe de descente en température qui est probablement trop rapide (10°C/min). De plus, la réduction n'est pas terminée à 1000°C, un palier de température bien plus long aurait été nécessaire, toujours pour des raisons d'ordre cinétique. Cette expérience préliminaire a répondu à nos attentes, à savoir confirmer les résultats de la littérature selon lesquels la réduction partielle de la cérique gadolinée débute pour $T > 600^{\circ}\text{C}$, au moins dans ces conditions.

Côté électrode à hydrogène, la pression partielle en oxygène est d'environ 10^{-22} atm (non mesurée). Grâce au diagramme d'Ellingham tracé à la Figure 73 et pour une p_{O_2} de 10^{-22} , on observe que la cérique commence à se réduire vers 1000°C (intersection des droites bleue et rouge). Il est à noter que ces valeurs sont approximatives, car nous avons considéré uniquement CeO₂/Ce₂O₃ dans le diagramme, sans prendre en compte le décalage éventuel de cette droite associé au dopage de la cérique par le gadolinium. Ce dernier pourrait ainsi modifier la

température de réduction discutée plus haut. Par ailleurs, si l'on réalise ensuite des mesures sous H₂ très peu humidifié (+ 50 vpm d'H₂O), la réduction de la cérine débutera à plus basse température (vers 750°C).

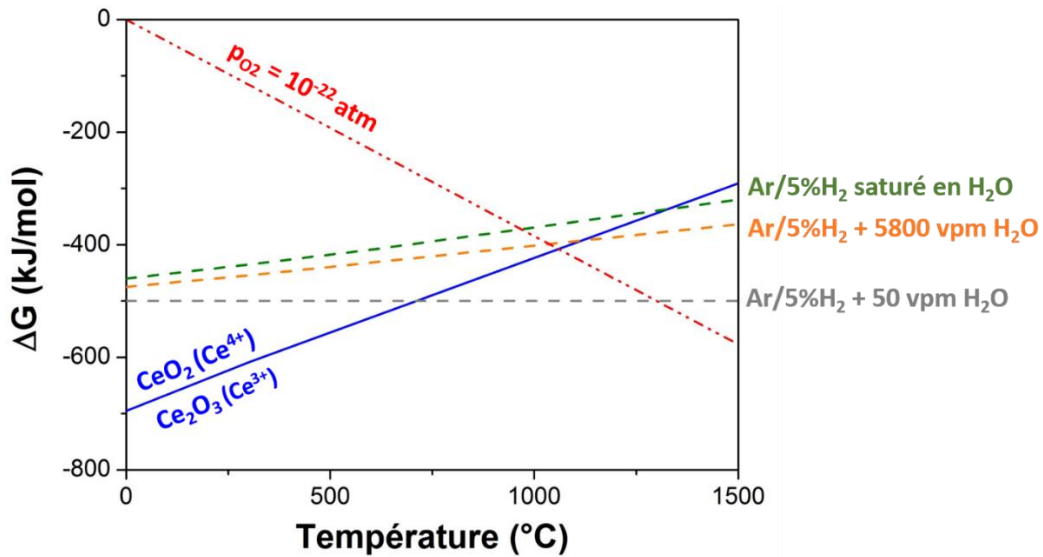


Figure 73 : Diagramme d'Ellingham du couple CeO₂/Ce₂O₃

Pour quantifier le taux de Ce³⁺ formé à la suite de réductions chimiques, des mesures RPE ont été effectuées sur différentes poudres.

2) Mesures RPE enregistrées sur GDC10 réduit sous H₂/H₂O

La résonance paramagnétique électronique (ou RPE) est une technique très sensible à la présence d'espèces paramagnétiques, de radicaux organiques ou de métaux de transition. Cette technique repose sur l'interaction d'un champ magnétique et d'un moment magnétique permanent d'origine électronique. Elle peut donc mettre en évidence la présence d'électrons non appariés dans des solides, des liquides ou des gaz et déterminer l'environnement de ces derniers. Des mesures RPE ont donc été conduites sur différents échantillons :

- Poudre de GDC10 initiale (préparée sous air par Solvay) (GDC10-air).
- Poudre de GDC10 préalablement traitée sous H₂ sec à 600°C pendant plusieurs heures (GDC10-H₂ sec).
- Poudre de GDC10 préalablement traitée sous H₂/3% H₂O à 600°C pendant plusieurs heures (GDC10-H₂/3% H₂O).

Les courbes suivantes tracent l'évolution du signal de RPE, à température ambiante (Figure 74.a), et à basse température (entre 4 et 10 K, Figure 74.b).

A température ambiante, la forme du signal est la même pour tous les échantillons, seule son intensité varie. Ce signal correspond très principalement à celui de Gd^{3+} [5]–[7], cependant un signal additionnel apparaît pour les échantillons préalablement réduits sous hydrogène, très probablement associé à la présence de Ce^{3+} .

Les mesures ont ensuite été réalisées à plus basse température (entre 4 et 10 K) pour essayer de mieux distinguer la réduction de Ce^{4+} (Figure 74.b). Une différence plus importante entre les signaux relatifs à GDC10 traité sous air ou sous H_2 est mise en évidence, certainement issue d'une réduction partielle de la cériine.

Le signal de Gd^{3+} étant très important, il masque cependant toujours largement celui de Ce^{3+} . La quantité d'espèces paramagnétiques résonantes étant proportionnelle à l'aire sous l'enveloppe de la réponse RPE, on observe comme attendu un signal associé au Ce^{3+} supérieur dans les échantillons de GDC10 traités sous hydrogène comparativement à celui traité sous air (à la fois dans les mesures enregistrées à 300K et basse température), mais il n'est pas possible de quantifier le Ce^{3+} , en particulier en raison de l'interaction entre les différents signaux paramagnétiques.

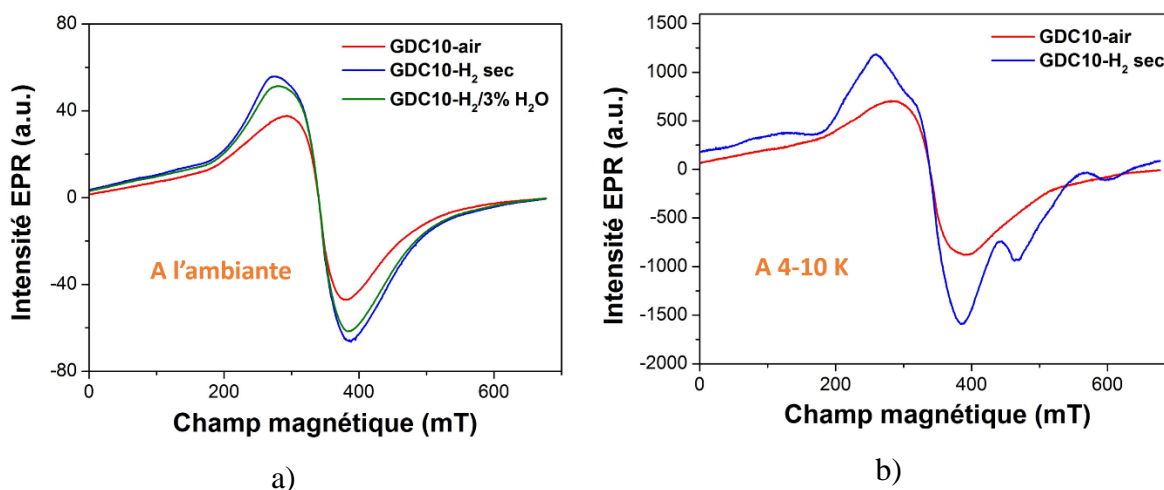


Figure 74 : Enregistrements RPE effectués sur les différents échantillons de GDC10 : a) à température ambiante et b) à basse température (4-10 K)

3) Mesures magnétiques enregistrées sur GDC10

Etant donné les informations très partielles obtenues par ATG et RPE, nous nous sommes tournés vers des mesures magnétiques pour essayer de quantifier le Ce^{3+} formé en fonction du

traitement thermique. Les mesures ont été réalisées en flux statique à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S de l'ICMCB. Cet appareil permet de réaliser des mesures à basse température (2K à 400K). Typiquement, la préparation de l'échantillon consiste à placer une centaine de milligrammes de poudre dans une gélule pharmaceutique qui est ensuite insérée dans une paille plastique. Celle-ci est fixée à la tige de mesure de l'appareil, puis introduite dans l'enceinte de mesure. Une procédure de centrage est systématiquement réalisée avant le début du cycle de mesure. L'interprétation de la mesure réalisée en fonction de la température et du champ magnétique appliqué (qui est ici constant : 1×10^4 Oe) va donc permettre de déterminer le moment magnétique de l'échantillon.

Le but est de tracer l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Dans le domaine linéaire du comportement paramagnétique, il sera possible de déterminer la constante de Curie de l'échantillon qui est reliée à la quantité de chaque espèce. Les mesures ont été conduites successivement sur les deux types de poudres (selon leur traitement thermique).

a) Mesures magnétiques enregistrées sur GDC10-air

Le premier objectif fût de déterminer la constante de Curie correspondant à ce matériau « standard ».

La formule chimique de GDC10 est la suivante : $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$.

La susceptibilité magnétique mesurée s'exprime par : $\chi_{mesurée} = \frac{M}{H} \cdot \frac{M_{mol}}{m_{poudre}}$ (7)

Avec : $\chi_{mesurée}$ la susceptibilité magnétique en emu/mol, M le moment magnétique en emu, H le champ magnétique en Oe, M_{mol} la masse molaire de l'échantillon en g/mol et m_{poudre} la masse de la poudre en g.

On peut également écrire :

$$\chi_{mesurée} = \chi_{paramagnétique} + \chi_{diamagnétique} \quad (8)$$

Avec : i) $\chi_{paramagnétique} = \frac{C}{T-\theta}$ (9) où C est la constante de Curie, T la température, θ la

température de Curie, et ii) $\chi_{diamagnétique} = 0,9 \cdot \chi_{Ce} + 0,1 \cdot \chi_{Gd} + 1,95 \cdot \chi_O$ (10) où χ_{Ce} , χ_{Gd} et χ_O sont les valeurs de susceptibilités diamagnétiques molaires ioniques répertoriées dans la littérature [8] et regroupées dans le tableau suivant (Tableau 18) :

Tableau 18 : Susceptibilités diamagnétiques des ions mis en jeu

Elément	$\chi_{\text{diamagnétique}} \text{ (emu/mol)}$
O^{2-}	-12.10^{-6}
$\text{Ce}^{4+/3+}$	-20.10^{-6}
Gd^{3+}	-20.10^{-6}

On trouve finalement : $\chi_{\text{diamagnétique}} = -4,34.10^{-5} \text{ emu/mol}$

Pour calculer $1/\chi_{\text{paramagnétique}}$, il faudra ainsi soustraire $\chi_{\text{diamagnétique}}$ à $\chi_{\text{mesurée}}$.

En traçant l'évolution de $1/\chi_{\text{paramagnétique}}$ en fonction de la température, il sera possible de déterminer la constante de Curie de GDC10 grâce à la pente de la courbe et donc d'en déduire la quantité de chaque élément présent dans la poudre. En effet :

$$1/\chi_{\text{paramagnétique}} = \frac{T - \theta}{C} \quad (11)$$

Les constantes de Curie étant additives, celle de GDC10 peut s'exprimer par :

$$C_{\text{GDC10}} = 0,9. C_{\text{Ce}^{4+}} + 0,1.C_{\text{Gd}^{3+}} + 1,95.C_{\text{O}^{2-}} \quad (12)$$

Comme Ce^{4+} et O^{2-} sont des ions diamagnétiques (non magnétiques),

$$C(\text{para})_{\text{Ce}^{4+}} = C(\text{para})_{\text{O}^{2-}} = 0. \quad (13)$$

On a alors $C(\text{para})_{\text{GDC10}} = 0,1.C_{\text{Gd}^{3+}}$

Avec l'hypothèse que le taux de Ce^{3+} est nul dans le cas où la poudre a été traitée sous air, il ne faudra considérer que la contribution de Gd^{3+} .

Gd^{3+} a la configuration électronique suivante : $5d^1 6s^2 4f^7$

Les électrons f remplissent les cases quantiques comme représenté ci-dessous (Figure 75) :

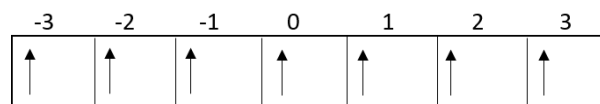


Figure 75 : Remplissage des cases quantiques pour Gd^{3+}

On peut alors déterminer les coefficients S (spin total), L (moment cinétique orbital total) et J (nombre quantique lié au couplage spin-orbite). Dans le cas de Gd^{3+} , on a finalement : $S = 7/2$; $L = 0$ et $J = L + S = 7/2$.

Grâce à ces données, il est possible de calculer $C_{Gd^{3+}}$ théorique :

$$C_{Gd^{3+}théorique} = \frac{N.g^2.\mu_B}{3.k}.J(J + 1) \quad (14)$$

Avec : N le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, μ_B le magnétron de Bohr et g le facteur de Landé. Ce dernier peut se calculer grâce à la formule suivante :

$$g = \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (15)$$

Dans le cas de Gd^{3+} , $g = 2$. La constante de Curie théorique de Gd^{3+} peut ainsi s'écrire :

$$C_{Gd^{3+}théorique} = 0,125 . g^2 . J(J + 1) \quad (16)$$

Or $\mu_{eff}^2 = g^2 . J(J + 1)$ (17) d'où : $\mu_{eff} théorique = 7,94 \mu_B$ avec μ_{eff} le moment paramagnétique.

Dans le cas de la poudre GDC10-air, la courbe bleue (Figure 76) représentant l'évolution de $1/\chi_{paramagnétique}$ en fonction de T est ainsi obtenue :

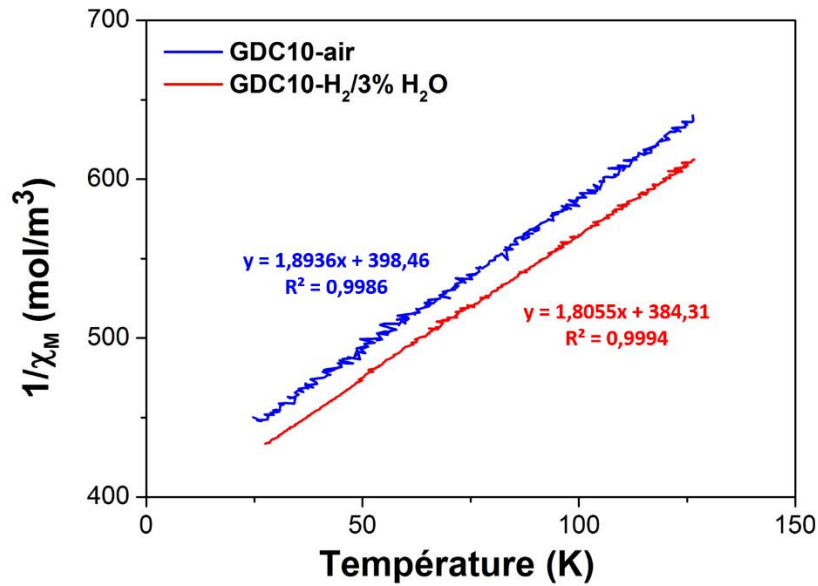


Figure 76 : Mesure magnétique en fonction de la température de GDC10 sous air (bleue) et sous H₂/3%H₂O (rouge)

En considérant la pente, il est possible de déterminer $C(para)_{GDC10}$, soit **$C(para)_{GDC10} = 0,529$** . En considérant 10% de Gd^{3+} selon la formule chimique, on trouve finalement $C_{Gd^{3+}} = 5,29$ ($C_{GDC}/10\%$). Il est alors possible de calculer le moment paramagnétique expérimental : μ_{eff}

$$\mu_{eff} \text{ expérimental} = \sqrt{\frac{C_{Gd^{3+}}}{0,125}} = 7,64 \mu_B \text{ qui est différent de la théorie } (\mu_{eff} \text{ théorique} = 7,94 \mu_B \text{ pour } 10\% \text{ de } Gd^{3+})$$

Gd³⁺). En considérant que $\mu_{\text{eff théorique}} = \mu_{\text{eff expérimental}}$ il est alors possible de déterminer la constante de Curie correspondante puis finalement le taux de Gd³⁺ :

$C_{\text{Gd}^{3+}} = 7,87$; or $C_{\text{Gd}^{3+}} = \frac{C_{\text{GDC10}}}{x}$ avec x la quantité de Gd³⁺, d'où **$x = 0,067$** , correspondant à une quantité de gadolinium d'environ 7% au lieu des 10% annoncés par le fournisseur.

Des analyses ICP ont conclu par ailleurs sur un taux de gadolinium de l'ordre de 8%, en bon accord avec les mesures magnétiques. Une volatilité partielle du gadolinium pendant la synthèse de la poudre est envisageable. Il serait intéressant de reproduire ces mesures sur d'autres lots commerciaux de GDC10, pour confirmer ce léger déficit en gadolinium.

Après avoir étudié la poudre GDC10 traitée sous air, nous nous sommes ensuite intéressés à la même poudre GDC10 qui a cette fois-ci été traitée sous atmosphère réductrice.

b) Mesures magnétiques de GDC10-H₂/3%H₂O

Préalablement aux mesures, une pastille de cérine a été placée dans une cellule d'impédance, à 600°C sous H₂/H₂O pendant quelques heures pour reproduire le cycle qu'une pastille subit (cellule symétrique à hydrogène, cf. Chapitre 4). Lors des mesures d'impédance sous H₂/3%H₂O, l'hydrogène est produit à l'aide d'un électrolyseur d'eau liquide. Une trempe a été réalisée à la fin du traitement thermique pour limiter les phénomènes de ré-oxydation qui deviennent négligeables à température ambiante. La pastille a ensuite été broyée et une centaine de milligramme a été prélevé pour l'analyse. Dans ce cas, deux éléments paramagnétiques sont à considérer : Gd³⁺ et Ce³⁺, et donc **$C(\text{para})_{\text{GDC10}} = x.C(\text{para})_{\text{Gd}^{3+}} + y.C(\text{para})_{\text{Ce}^{3+}}$** (18)

x est connu car il a été déterminé précédemment (il correspond à la quantité de gadolinium dans la poudre, soit 0,067). On a alors : $y.C_{\text{Ce}^{3+}} = C(\text{para})_{\text{GDC10 (H}_2/\text{H}_2\text{O)}} - C(\text{para})_{\text{GDC10 (air)}}$ avec

$C_{\text{GDC10 (H}_2/\text{H}_2\text{O)}}$: la constante de Curie obtenue pour GDC10-H₂/3%H₂O et $C_{\text{GDC10 (air)}}$: la constante de Curie obtenue pour GDC10-air.

Dans le cas de la poudre GDC10-H₂/3%H₂O, nous obtenons la courbe rouge pour l'évolution de $1/\chi_{\text{paramagnétique}}$ en fonction de T (Figure 76). La constante de Curie correspondante est

$C_{\text{GDC (H}_2/\text{H}_2\text{O)}} = 0,55$. Comme attendu cette valeur est supérieure à la précédente et, par différence on obtient alors **$y.C_{\text{Ce}^{3+}} = 0,025$** .

Ce³⁺ a la configuration électronique suivante : 5d¹ 6s² 4f¹

Les électrons f remplissent les cases quantiques comme suit (Figure 77) :

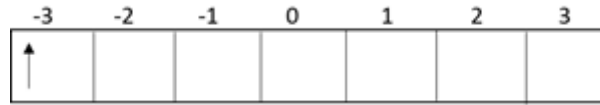


Figure 77 : Remplissage des cases quantiques pour Ce^{3+}

Il est possible de déterminer les coefficients S (spin total), L (moment cinétique orbital total) et J (nombre quantique lié au couplage spin-orbite). Dans le cas de Ce^{3+} , on obtient : $S = 1/2$; $L = 3$ et $J = L - S = 5/2$.

De même, $C = \frac{1}{8} \cdot n_J^2$ (19) et $\mu_J = g_J \cdot \sqrt{J(J+1)} \cdot \mu_B$ (20), avec $n_J = g_J \cdot \sqrt{J(J+1)}$ (21)

Le facteur de Landé g_J pour l'ion Ce^{3+} est estimé à 6/7 [9].

On a alors, $C_{Ce^{3+}}^{1 \text{ mol}} \approx 0,80$.

Finalement $y = \frac{0,02489}{0,80} = 0,03$, ainsi le matériau contient **3 % de Ce^{3+}** .

Cette valeur montre la faible réduction du matériau GDC10 dans les conditions de son utilisation imaginée comme électrolyte de pile SOFC.

4) Conclusion sur la réductibilité de GDC10 et ses conditions d'emploi

D'après les études précédentes, il a été possible d'évaluer la réductibilité de la cérine sous $H_2/3\%H_2O$ à 600°C. Tout d'abord, des analyses ATG conduites sur GDC10 sous atmosphère réductrice montrent une faible perte de masse débutant aux alentours de 620°C en lien avec la réduction partielle de la cérine. Les mesures de RPE auraient pu constituer une méthode de choix pour quantifier le taux de Ce^{3+} après réduction du matériau sous hydrogène (sec ou humide), malheureusement la présence de l'ion Gd^{3+} provoque l'apparition d'un fort signal sur lequel celui de Ce^{3+} se superpose (ce dernier étant comme attendu plus intense dans le cas d'un échantillon réduit), et l'expérience a montré que toute tentative de quantification *via* cette technique était impossible en raison de la convolution des différents signaux. Pour estimer la quantité de Ce^{3+} formée après réduction sous hydrogène humidifié (et donc selon les conditions d'emploi du matériau comme électrolyte), il nous a finalement fallu recourir à des mesures magnétiques. L'information majeure obtenue selon nos études est qu'après cette réduction le taux de Ce^{3+} déterminé (environ 3%) reste très faible et que le réseau correspondant est donc

non percolant dans les conditions d'utilisation de cet électrolyte : 600°C – H₂ humidifié à 3 % issu d'un électrolyseur. La présence de Ce³⁺ pourrait cependant entraîner une possible « fuite » électronique conduisant à une perte de performances de la cellule électrochimique.

Cependant, il faut avoir conscience que la cinétique de réduction du matériau est relativement lente à cette température. Il faudra donc étudier le vieillissement de GDC10 sous hydrogène sur des temps longs à 600°C, travail qui a été conduit sur des cellules électrochimiques (*cf.* Chapitre 4).

I.B) Etude de la densification de Pr₆O₁₁ pour la détermination de ses propriétés mixtes de transport ionique et électronique

La deuxième étude préliminaire est relative à Pr₆O₁₁. L'utilisation de cet oxyde comme électrode à oxygène (composites GDC10/Pr₆O₁₁) a été initiée au cours de la thèse de C. Nicollet [10] puis largement étendue dans le présent travail. Cependant, comme il est très difficile de le densifier, les caractéristiques intrinsèques de ce matériau n'ont pu être déterminées jusqu'alors. La partie suivante va présenter la démarche de densification que nous avons suivie ainsi que les résultats de mesures des propriétés de transport mixte (ionique et électronique) obtenus.

1) Densification de Pr₆O₁₁

Dans le but d'étudier les propriétés de conduction d'un matériau, une première étape de densification est indispensable : pour accéder à des mesures fiables, le matériau doit être dense à plus de 95 % de la densité théorique. La littérature ne donnant aucune information sur la densification de Pr₆O₁₁, une étude complète a été conduite en collaboration avec J.M. Heintz (Professeur de l'Université de Bordeaux, spécialiste des phénomènes de densification des oxydes) au cours du stage d'Eileen Chadourne (DUT Mesures Physiques Université de Bordeaux, avril – juillet 2018), que j'ai co-encadrée.

a) Mesures dilatométriques

Dans un premier temps, des mesures de dilatométrie ont été enregistrées sous différentes atmosphères (air, oxygène et argon) en employant le cycle thermique de densification suivant :

chauffage à 5°C/min jusqu'à 1450°C, palier de 10 min à 1450°C puis refroidissement jusqu'à la température ambiante à 5°C/min.

La Figure 78 montre les courbes d'évolution de la dimension de l'échantillon en fonction de la température enregistrées sous les différentes atmosphères.

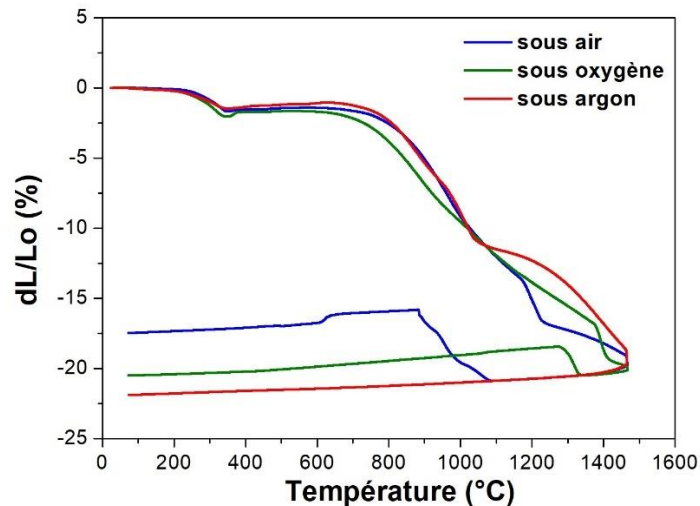


Figure 78 : Courbes dilatométriques de Pr₆O₁₁ enregistrées sous différentes atmosphères

D'après les courbes dilatométriques, le matériau ne présente pas le même comportement sous air, oxygène et argon. Cependant, dans les trois cas un léger retrait s'opère au chauffage à 200°C < T < 400°C, probablement en lien avec le départ d'espèces volatiles (eau, carbonates, ...). Cette perte de masse ne sera pas considérée dans la discussion ultérieure. Par ailleurs, quelle que soit l'atmosphère, le retrait devient significatif pour T > 800°C, qui correspond aux premières étapes de frittage avec formation de ponts entre grains. On observe ensuite une accélération importante de la vitesse de retrait, puis une rupture de pente suivie d'un ralentissement de la vitesse de retrait. La température de cette rupture dépend de l'atmosphère ambiante.

Sous argon, cette température de rupture de pente se situe vers 1050°C. Par ailleurs et contrairement aux deux autres, la courbe de dilatométrie met en évidence un retrait au chauffage sans reprise de volume au refroidissement, ce qui limite la présence de contraintes résiduelles ou la fissuration du matériau lors du refroidissement. La pastille frittée sous argon est dense, cependant après deux jours de conservation à température ambiante, elle a gonflé, jauni, et n'a plus aucune tenue mécanique. Une analyse par DRX a montré qu'un hydroxyde de praséodyme a été formé. La densification sous atmosphère légèrement réductrice en oxygène (sous argon) a donc été abandonnée dans la suite de l'étude.

Une étude plus approfondie a ensuite été menée en parallèle sous air et sous oxygène, avec l'idée préalable que la densification sous air est une voie à privilégier. En effet, celle sous oxygène conduit probablement à la formation préférentielle de PrO_2 (matériau plus oxydé) au lieu de Pr_6O_{11} .

▪ Dilatométrie sous air

D'après la courbe de la Figure 78, une rupture de pente se produit lors du chauffage vers 1150°C . Cependant, lors de la descente en température sous air le volume du matériau augmente fortement ce qui provoque une fracture de la pastille. La prise de volume de la pastille débute vers 1100°C . Il est probable que la rupture de pente vers 1150°C soit associée à une transition de phase [11] qui est retrouvée lors du refroidissement vers 1100°C (en raison d'une légère inertie thermique). Ce résultat est en accord avec des mesures conduites dans la littérature par ATG [11], qui montrent qu'au chauffage Pr_6O_{11} se transforme en d'autres phases telles que Pr_9O_{16} , Pr_7O_{12} et/ou Pr_2O_3 avec une perte d'oxygène associée. Au refroidissement, une prise d'oxygène correspondante se produit. La densité de cette pastille n'a pas pu être mesurée car la pastille était complètement fissurée.

Le cycle thermique de densification a donc été modifié en essayant d'adapter ces contraintes et plusieurs pistes ont été suivies :

- 1) Sachant qu'une probable transition de phase se produit vers 1150°C , le premier choix a consisté à densifier lors d'un palier long à une température inférieure, soit 1100°C , afin d'éviter cette transition. Cette température de palier étant relativement faible, le processus de densification ne serait probablement que faiblement activé et, avec un palier de 30h à 1100°C , le matériau pourrait se densifier sur la durée. Le cycle thermique choisi a été le suivant : chauffage à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1100°C , 30h de palier à 1100°C puis refroidissement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 20°C (cycle thermique 1 du Tableau 19).
- 2) La seconde piste a été d'utiliser le « two-steps sintering », procédé de frittage en deux étapes [12]. Lors du frittage, une compétition s'opère entre la densification et la croissance granulaire. Ce procédé consiste à chauffer jusqu'à une température élevée pour activer le processus de densification mais sans palier pour éviter la croissance granulaire, puis à refroidir brusquement jusqu'à un palier à température intermédiaire où la croissance granulaire ne se produit pas encore. Cette technique permet théoriquement d'avoir des grains de plus petite taille et ainsi d'obtenir un matériau plus dense.

Les cycles thermiques correspondants choisis sont les suivants (cycles 2 et 3, Tableau 19) :

- **Chauffage à 5°C/min jusqu'à 1450°C, refroidissement brusque jusqu'à 1100°C, palier 1h puis refroidissement jusqu'à température ambiante à 10°C/min.** Le chauffage à 1450°C permet d'activer la densification et ainsi de rester moins longtemps sur le palier à plus faible température. De plus, l'intérêt de refroidir directement à 1100°C est d'éviter la zone de fracture de la pastille (cycle thermique 2 du Tableau 19).
- **Chauffage à 5°C/min jusqu'à 1150°C, refroidissement brusque jusqu'à 1000°C, palier de 30h puis refroidissement à 5°C/min.** Le chauffage à 1150°C a été choisi afin de ne pas dépasser la transition de phase à 1200°C. Cette température maximale étant tout de même assez faible, le processus de densification ne sera probablement que faiblement activé. Ainsi, grâce au palier de 30h à 1000°C, situé légèrement en dessous de la zone de reprise de volume, l'idée est de permettre au matériau de densifier sur la durée (cycle thermique 3 du Tableau 19).

Tableau 19 : Cycles de densification sous air et compacités obtenues pour des pastilles de 6 mm de diamètre

Cycle thermique	One/two steps	T°/durée	Etat de la pastille	Densité mesurée (g/cm ³)	Compacité à cru (%)	Compacité * (%)
1	un	1100°C/30h	Bon état	5,4	47	78
2	deux	1450°C puis 1100°C/1h	Fissurée au bout d'une semaine	5,6	47	81
3	deux	1150°C puis 1000°C/30h	Fissurée au bout d'une semaine	5,2	48	75

* La densité théorique de Pr₆O₁₁ est 6,9 g/cm³ (base de données ICSD)

Il est à noter que les mesures de densité par la méthode de la poussée d'Archimède (pour comparaison avec la densité déterminée par mesure géométrique) n'ont pas pu être effectuées, car dans ce cas il est indispensable d'employer des pastilles de volume supérieur à 0,5 cm³. Des pastilles plus grosses seront donc fabriquées par la suite et traitées avec les cycles thermiques qui ont permis d'avoir la meilleure compacité. Cependant, les compacités obtenues à la fin des cycles 1 à 3 (Tableau 19) sont beaucoup trop faibles.

La seule pastille qui ne fissure pas est celle qui n'a pas franchi la température de transition ; l'hypothèse que la prise de volume au refroidissement soit associée à une prise d'oxygène

semble donc validée. En ce sens, il est normal de n'observer aucune augmentation de volume sous argon en raison de l'absence d'oxygène autour de l'échantillon dans ce cas.

Le cycle thermique n°2 offre le meilleur résultat en termes de compacité, cependant la pastille s'est fracturée après une semaine à température ambiante. Ce résultat met en évidence la présence de contraintes mécaniques résiduelles, qui s'éliminent très progressivement et conduisent malheureusement à la casse de la pastille. Cette hypothèse a été confirmée lors de la densification dans les mêmes conditions d'une pastille plus grosse : le rapport volume/surface étant plus important, les contraintes internes conduisent alors immédiatement à la casse.

D'autres essais de densification sous air ont été réalisés, mais ne donnant pas de résultats satisfaisants ils n'ont pas été poursuivis. Une étude de densification sous oxygène a donc été poursuivie.

▪ Dilatométrie sous oxygène

Dans ce cas, la rupture de pente se produit lors du chauffage vers 1380°C, soit environ 200°C plus haut en température que sous air (Figure 78). Elle se décale donc vers les hautes températures lorsque la pression partielle d'oxygène augmente. Lors de la descente en température sous oxygène, le volume du matériau augmente, mais plus légèrement que sous air. Il est probable que la rupture de pente vers 1380°C soit liée à une transition de phase qui est également retrouvée lors du refroidissement vers 1300°C. Cette reprise de volume plus faible pourrait ne pas entraîner de rupture. La pastille densifiée sous oxygène avec le cycle thermique standard a permis d'obtenir une compacité supérieure à celle obtenue sous air : 85%. Un enregistrement DRX montre que comme attendu PrO₂ est prédominant, au moins en surface. La pastille a donc été ensuite chauffée à 700°C pendant 7h sous air afin d'ajuster la stœchiométrie en oxygène en vue d'obtenir Pr₆O₁₁. L'expérience est concluante, car la pastille n'est pas cassée ou fissurée. Le même cycle thermique a donc été appliqué sur une pastille de diamètre 8 mm afin de vérifier qu'une pastille de taille plus importante ne se fissurerait pas. La pastille est restée intègre et une compacité de 87% a été obtenue. Ce pourcentage n'étant cependant pas assez élevé, le cycle thermique de densification standard a ensuite été modifié.

Les différents cycles thermiques employés sous oxygène sont référencés dans le Tableau 20, les rampes de chauffage et de refroidissement restant inchangées (5°C/min).

Tableau 20 : Cycles thermiques de densification sous oxygène et compacités obtenues sur des pastilles de 8 mm de diamètre

Cycle thermique	T°/durée	Pression du cru	Etat de la pastille	Densité mesurée (g/cm ³)	Compacité à cru (%)	Compacité (%)
1	1450°C/10 min	100 MPa	Bon état	6,0	49	87
2	1450°C/1h	100 MPa	Fissurée*	6,0	49	86
3	1350°C/10 h	200 MPa	Bon état	6,3	49	91
4	1370°C/15 h	200 MPa	Fissurée	6,2	51	90
5	1355°C/40 h	200 MPa	Peu fissurée	6,3	52	92
6 (atritée)	1355°C/40 h	200 MPa	Peu fissurée	6,4	54	93

**Les mesures de densité géométrique ont pu être réalisées sur les pastilles peu fissurées, cependant la densité et donc la compacité sont sous-estimées.*

Le premier choix a consisté à densifier sur **un palier de 1h à une température de 1450°C**, contre 10 minutes avec le cycle standard. La pastille est sortie fissurée du four. L'augmentation de la durée du palier n'a pas permis d'obtenir une meilleure densité. Par la suite, l'idée a été de densifier en dessous de la zone de transition de phase afin de garder une pastille intègre. Il a donc été envisagé de densifier à **1350°C pendant un temps assez long : 10h**. Ensuite, la pression appliquée sur le cru a été modifiée afin d'augmenter la compacité initiale. Le résultat est concluant car la pastille ne s'est pas fissurée et une compacité de 91% a été obtenue. Une pression de 200MPa appliquée sur le cru sera donc conservée par la suite. Cependant, le taux de compacité reste encore insuffisant. Pour éviter la transition de phase localisée vers 1380°C, nous avons choisi d'augmenter légèrement la température du palier et de rester plus longtemps sur celui-ci afin de densifier sur la durée : **palier de 15h à 1370°C**. A la sortie du four, la pastille a été retrouvée fissurée. La température de palier est probablement trop proche de celle de transition de phase ce qui a entraîné la rupture. Le dernier essai a consisté à densifier à **1355°C, sur un palier très long de 40h** : il s'agit d'augmenter très légèrement la température de 1350°C (grâce à laquelle une compacité de 91% a été atteinte) et de densifier sur la durée dans le but d'obtenir une meilleure compacité. Une compacité satisfaisante de l'ordre de 93% a été

obtenue, sachant que cette valeur est un peu sous-estimée (car le volume serait moindre sans les fissures). Cependant l'essai n'est pas totalement satisfaisant car la pastille a légèrement fissuré. Pour ce cycle thermique, une seconde poudre dite attritée (broyée à l'aide d'un attriteur) a été employée pour augmenter la compacité à cru. Une fissuration partielle de la pastille a été observée, même si la densité a tout de même pu être mesurée.

Enfin, une poudre granulée (la forme des grains étant ronde et uniforme), préparée par « freeze granulation » à l'IRCER-Limoges, a également été utilisée, mais les essais de frittage la mettant en œuvre ont systématiquement conduit à la rupture de la pastille, y compris en employant les cycles de frittage optimisés auparavant.

Le Tableau 20 montre que la meilleure compacité est obtenue pour une poudre attritée, avec une compacité finale de 93 %. Cette poudre donnant les meilleurs résultats, d'autres essais ont été poursuivis en modifiant le cycle thermique (Tableau 21).

Tableau 21 : Cycles thermiques de densification sous oxygène et compacités obtenues sur des pastilles de 8 mm de diamètre

Cycle thermique	T°/durée	Pression du cru	Etat de la pastille	Densité mesurée (g/cm ³)	Compacité à cru (%)	Compacité (%)
6 (attritée)	1355°C/40h	200 MPa	Peu fissurée	6,4	54	93
7 (attritée)	400°C/1h + 1370°C/16h sous oxygène + 700°C/7h sous air		Bon état	6,5	59	95

Le meilleur résultat concerne le cycle 7 appliqué à une poudre de Pr₆O₁₁ attritée au préalable. Ce cycle est scindé en deux étapes : une première qui est réalisée sous oxygène et une deuxième conduite sous air pour reformer Pr₆O₁₁. Finalement, le cycle de frittage optimisé conduisant à une compacité de 95% est le suivant : **frittage sous oxygène, un palier à 400°C pendant une heure, puis 1370°C pendant 16 h toujours sous oxygène, puis descente à 700°C avec un palier de 7 h (sous air), puis descente à température ambiante.**

b) Etude au microscope électronique à balayage

Les observations au microscope électronique à balayage des pastilles densifiées ont permis de confirmer les taux de compacité des matériaux après frittage. Ainsi, la Figure 79.a montre la microstructure du matériau densifié sous oxygène ayant une compacité de 87% et la Figure 79.b montre une microstructure du même matériau densifié sous oxygène mais dont la compacité est de 95%.

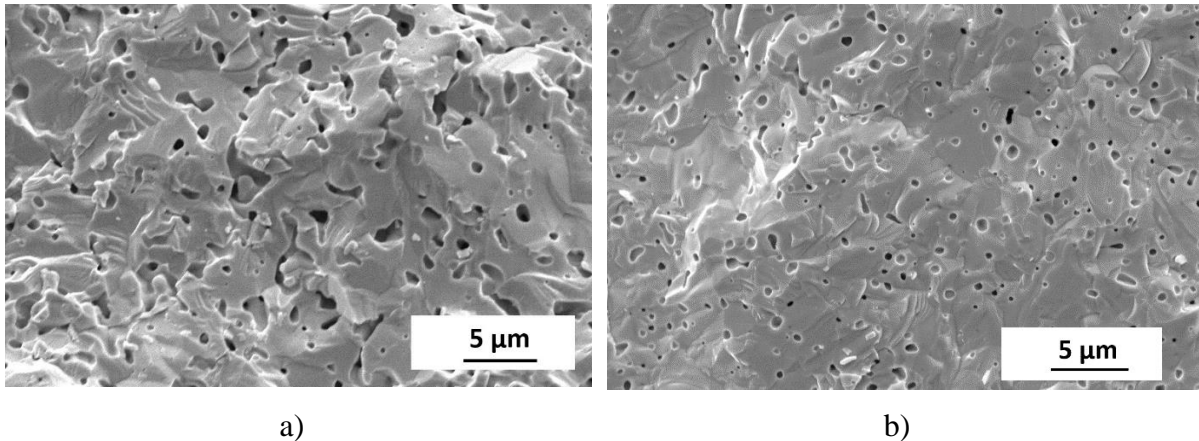


Figure 79 : Images MEB d'un échantillon de Pr_6O_{11} : a) densifié à 87 % et b) densifié à 95 %

L'analyse de l'échantillon de la Figure 79.a met bien en évidence la présence d'une porosité élevée, principalement fermée mais partiellement ouverte aussi. Ces images sont en accord avec la compacité mesurée de 87%. Pour les images MEB de l'échantillon de la Figure 79.b, l'échantillon semble beaucoup plus dense (environ 97 % de compacité évalué à partir du logiciel ImageJ). Le traitement thermique correspondant est donc validé pour la densification de Pr_6O_{11} . Cependant, il a été remarqué qu'une pastille de Pr_6O_{11} densifiée avait une mauvaise tenue mécanique et vieillissait mal à température ambiante sous air. L'une des explications possibles de ce phénomène est l'insertion progressive d'oxygène, même à température ambiante, qui entraînerait l'explosion de la pastille.

2) Mesures des propriétés de transport de Pr_6O_{11}

A la suite du travail d'optimisation précédent, le traitement thermique suivant a donc été appliqué sur des pastilles de grand diamètre ($d = 25$ mm, objectif détaillé plus loin) : **après chauffage sous oxygène, la pastille est maintenue en palier à 400°C pendant une heure, puis 1370°C pendant 16 h toujours sous flux d'oxygène. Enfin, le refroidissement**

s'effectue sous oxygène jusqu'à 700°C, avant un palier de 7 h sous air, puis à un refroidissement jusqu'à température ambiante. Cependant, nous avons remarqué que ces (grandes) pastilles fissuraient, témoignant de leur fragilité. Pour remédier au problème, les rampes de montée/descente en température ont été diminuées, afin de relaxer au maximum les contraintes résiduelles surtout lors du refroidissement du matériau, ce qui a en effet conduit à la fois à une bonne tenue mécanique des pastilles ainsi qu'à une compacité adéquate (94 %). Les Figure 80.a et Figure 80.b représentent les images MEB d'un échantillon de Pr_6O_{11} densifié grâce au cycle thermique précédent puis poli. Cet échantillon est dense, seules quelques porosités fermées demeurent. Quelques rayures verticales sont observables (Figure 80.b) qui pourraient provenir d'un mauvais polissage mais aussi de microfissures.

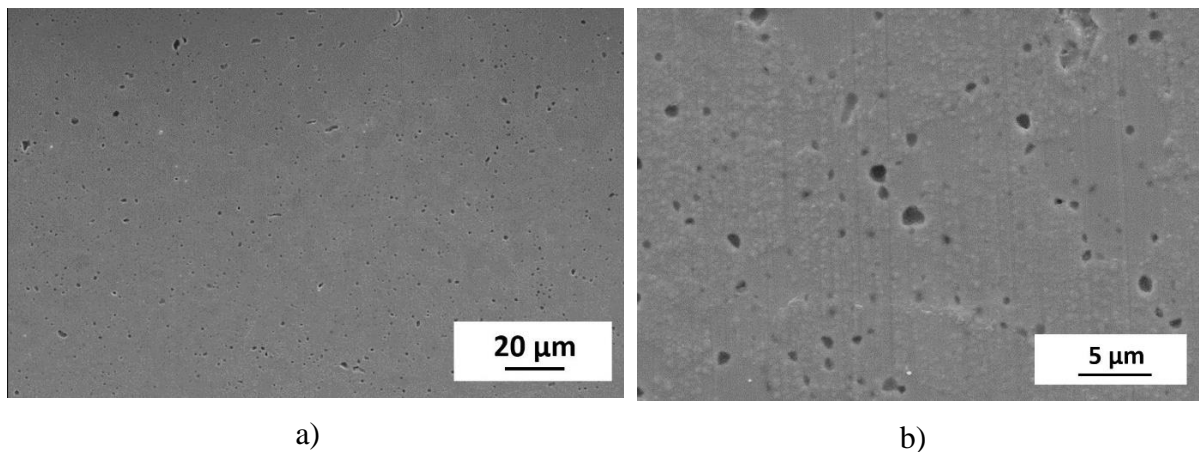


Figure 80 : (a) et (b) : Images MEB d'un échantillon de Pr_6O_{11} poli après application du cycle de frittage optimisé

Enfin, les propriétés de conduction ionique et électronique de Pr_6O_{11} seront présentées dans les sections suivantes à partir des pastilles de Pr_6O_{11} frittées obtenues à l'issue de cette étude.

a) *Mesure des propriétés de conduction électrique de Pr_6O_{11}*

La Figure 81 présente l'évolution de la conductivité électrique totale σ_e de Pr_6O_{11} en fonction de la température. A 600°C, la valeur mesurée est de façon inexplicable plus faible que celle obtenue par Clément Nicollet [10] : $\sigma_e = 3,5 \times 10^{-1}$ S/cm à 600°C au lieu de 1,3 S/cm. Il est à noter que l'une ou l'autre de ces deux valeurs reste avant tout très faible par rapport à la valeur de conductivité électrique souhaitée pour le bon fonctionnement de la cathode (> 100 S/cm à la température d'opération).

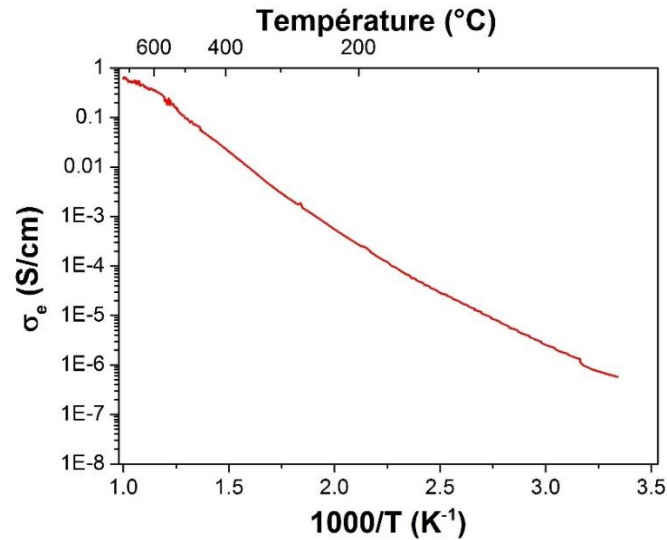


Figure 81 : Conductivité électrique sous air de Pr_6O_{11} en fonction de la température

b) Mesure des propriétés de conduction ionique de Pr_6O_{11}

Après densification du matériau, les enregistrements de profils de diffusion par TOF-SIMS (spectrométrie de masse) peuvent désormais être réalisés sur quelques échantillons après échange isotopique de l'oxygène afin de déterminer la conductivité ionique de Pr_6O_{11} .

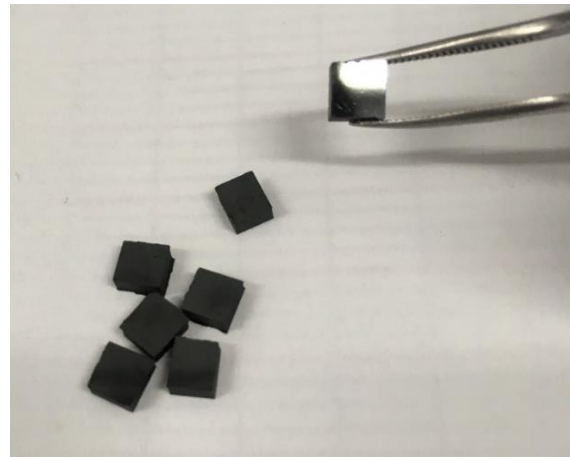
- **Préparation des échantillons pour l'échange isotopique de l'oxygène**

L'oxygène ^{18}O a été choisi comme marqueur afin de suivre la diffusion de l'oxygène au sein du matériau densifié. En effet, il est facilement détectable par le SIMS, il est de même moins coûteux que l'isotope ^{17}O . Ces travaux ont été conduits en collaboration avec A. Flura, post-doc à l'ICMCB jusqu'en avril 2019.

L'échantillon de grande taille est tout d'abord densifié (cycle thermique cité plus haut) et poli. Cette étape de polissage est primordiale car le coefficient d'échange de surface du traceur k^* dépend de l'état de surface. L'avantage de travailler sur des pastilles de grand diamètre est de permettre un polissage homogène sur une grande surface. Ensuite, des morceaux ont été découpés à la scie à fil (des cubes d'environ 3 mm de côté sur 1 à 2 mm d'épaisseur) pour effectuer l'échange isotopique (Figure 82).



a)



b)

Figure 82 : Découpe des pastilles de Pr_6O_{11} : a) Découpe à la scie à fil, et b) Cubes obtenus pour réaliser les échanges

Le montage utilisé pour réaliser l'échange isotopique est représenté ci-dessous (Figure 83). A noter qu'il est prévu pour être employé jusqu'à haute pression (50 bars). Chaque élément composant ce montage est assigné à un numéro comme le montre la photo :

- Gaine en céramique contenant les échantillons (1)
- Four haute température (2) qui coulisse sur un rail (pour assurer les trempes en température)
- Panneau de gaz (3)
- Canne en inox permettant de récupérer $^{18}\text{O}_2$ par cryopompage (He liquide) après l'échange (4)
- Groupe de pompage turbo (5)
- Manomètres haute et basse pressions (6)

Deux bouteilles d'oxygène (^{16}O et ^{18}O) complètent le montage.

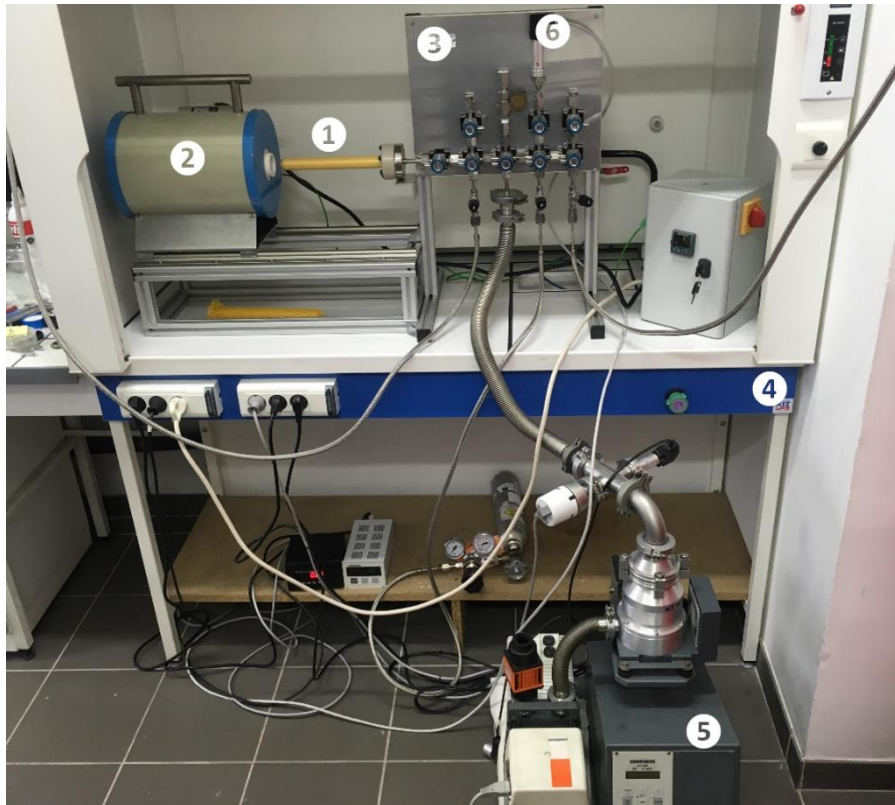


Figure 83 : Schéma du montage employé pour réaliser les échanges isotopiques

Avant de réaliser l'échange, il est impératif que les échantillons soient préalablement à l'équilibre thermodynamique avec la température et la pression partielle d'oxygène utilisées lors de l'échange. Les échantillons sont portés à la température souhaitée pour l'échange ($T_{\text{échange}}$) sous ^{16}O , pour un temps 10 fois supérieur au temps prévu pour l'échange. Puis, ils sont trempés jusqu'à température ambiante sous ^{16}O (la gaine contenant les échantillons est sortie du four). L'oxygène ^{16}O est alors pompé, ^{18}O introduit, puis le four est remis en chauffe jusqu'à $T_{\text{échange}}$ (Figure 84.a). La gaine est ensuite insérée dans le four pour une chauffe rapide des échantillons jusqu'à $T_{\text{échange}}$ (Figure 84.b). Un palier de quelques minutes à quelques heures est réalisé avec le relevé précis du temps d'échange. Enfin, la gaine est sortie du four pour réaliser de nouveau une trempe sous air jusqu'à température ambiante (Figure 84.c). L'oxygène ^{18}O est récupéré dans un tube métallique par cryo-pompage pour pouvoir être réutilisé plus tard. Les échanges ont ici été réalisés à 1 bar pour différentes températures.

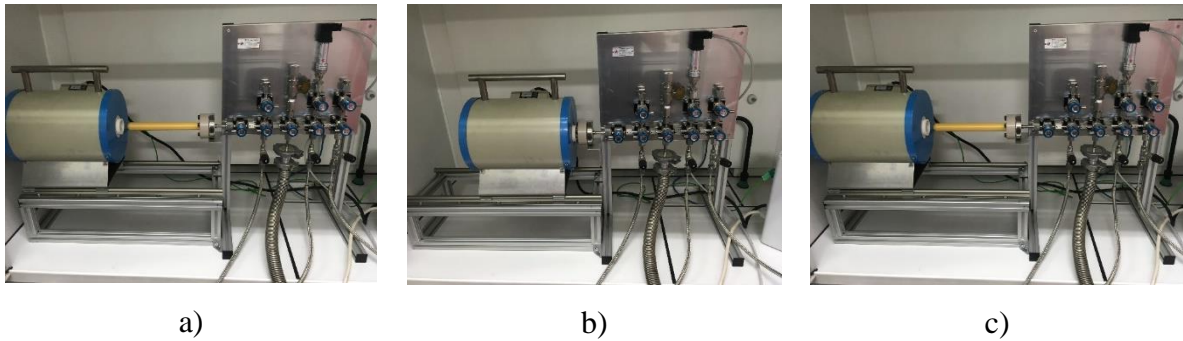


Figure 84 : Etapes suivies pour réaliser les échanges isotopiques

Une fois l'échange terminé, les échantillons sont coupés en deux (perpendiculairement aux surfaces polies) puis enrobés dans un alliage de Wood (car il permet de maintenir l'échantillon et il fond à basse température) comme le représente le schéma de la Figure 85.

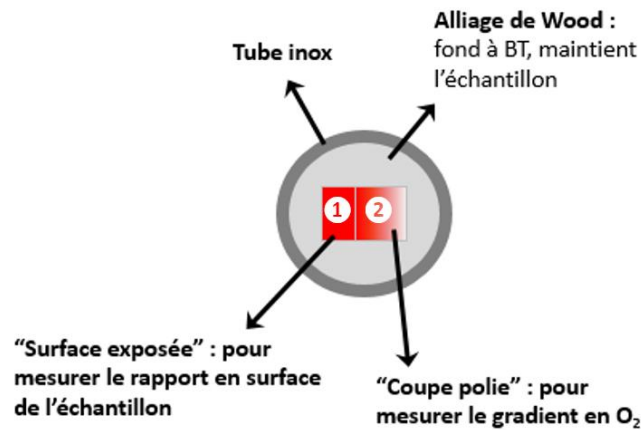


Figure 85 : Préparation des échantillons coupés et enrobés pour l'analyse

Le premier morceau permettra de mesurer le rapport $^{18}\text{O} / ^{18}\text{O}+^{16}\text{O}$ en surface de l'échantillon (morceau 1) alors que le gradient $^{18}\text{O} / ^{18}\text{O}+^{16}\text{O}$ en profondeur d'analyse sera relevé selon la tranche de la pastille (morceau 2). Les profils de diffusion de l'oxygène peuvent alors être enregistrés grâce à un TOF-SIMS (collaboration avec J.P. Salvétat, Placamat).

- **Relevé des profils de diffusion de l'oxygène ^{18}O grâce à un TOF-SIMS**

L'appareil utilisé ici est un spectromètre de masse de type TOF-SIMS5 ION-TOF utilisant une source d'ions incidents C_s^+ (Figure 86).



Figure 86 : Photo du TOF-SIMS utilisé

Les profils de pénétration d' ^{18}O , c'est-à-dire l'évolution de la fraction isotopique normalisée (rapport $^{18}\text{O} / (^{16}\text{O} + ^{18}\text{O})$) en fonction de la profondeur d'analyse, ont été enregistrés. Les profils ainsi obtenus peuvent alors être fittés par la solution de la seconde loi de Fick paramétrée par Crank :

$$C'(x) = \operatorname{erfc}\left(\frac{x\sqrt{D^*t}}{2}\right) - \exp\left(\frac{h}{D^*}x + \frac{h^2}{D^*}t\right) \operatorname{erfc}\left\{\left(\frac{x\sqrt{D^*t}}{2}\right) + \left(\frac{h}{D^*}\sqrt{D^*t}\right)\right\} \quad (22)$$

Avec : $\operatorname{erfc}(x) = \int_0^x \exp(-x^2) \cdot dx$ et $C'(x, t) = \frac{C(x, t) - C_0}{C_s - C_0}$

où $C(x, t)$ est la concentration isotopique de $^{18}\text{O}_2$ dans le matériau obtenue grâce au TOF-SIMS à une profondeur x ; $C'(x, t)$ est la fraction isotopique corrigée pour le niveau de fond isotopique naturel ($C_0 = 0,2\%$) et pour l'enrichissement isotopique du gaz ($C_s = 97\%$ dans notre cas) ; t est la durée de l'échange isotopique ; D^* est le coefficient de diffusion du marqueur d'oxygène et $h = k^* / D^*$ (k^* : coefficient d'échange de surface du marqueur).

Des échanges isotopiques ont été conduits à 500, 600, 700 et 800°C sur Pr_6O_{11} . Les temps d'échange employés sont spécifiés au Tableau 22, alors que plusieurs exemples de profils de diffusion sont présentés aux Figure 88, Figure 89 et Figure 90.

Pour tous les profils enregistrés à 500, 600 et 700°C, on observe une décroissance du rapport $^{18}\text{O} / (^{18}\text{O}+^{16}\text{O})$ depuis la surface de la pastille jusqu'au cœur, d'une forme en parfaite adéquation avec la seconde loi de Fick. La fin de la diffusion apparaît lorsque le rapport atteint la valeur correspondant à l'abondance isotopique naturelle (rapport = 0,02%).

Les analyses qui sont en général conduites depuis le bord de la tranche (surface) jusqu'à son cœur (Figure 87, sens 1) peuvent bien entendu mettre en évidence une évolution croissante du profil si c'est le bord « opposé » de la pastille qui est analysé (analyse depuis le cœur vers le bord dans ce cas, cf. Figure 87, sens 2 et Figure 89.b). Il est alors impératif d'inverser mathématiquement le profil pour pouvoir réaliser le fit (Figure 89.c).

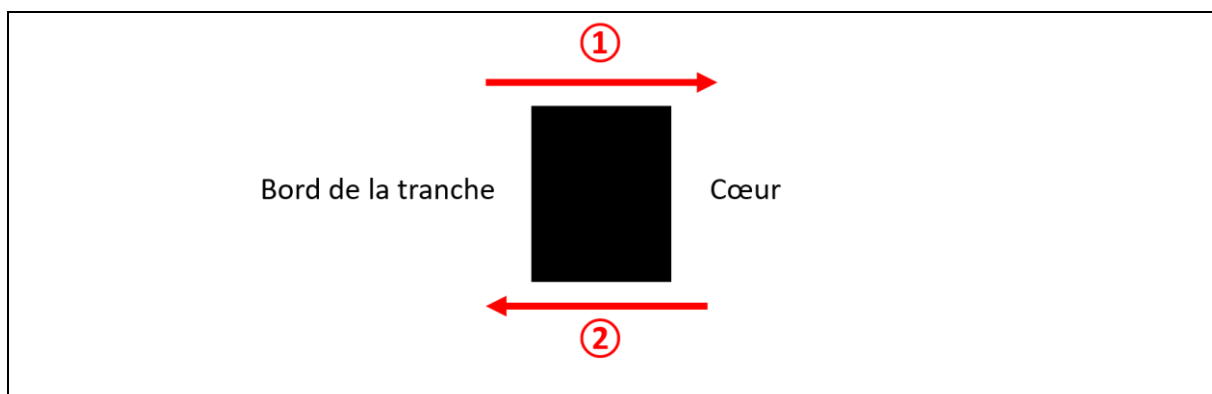


Figure 87 : Schéma des analyses des profils de diffusion (sens 1 : du bord de la tranche vers le cœur ; sens 2 : du cœur vers le bord de la tranche)

La décroissance progressive met en évidence indirectement la densification satisfaisante des céramiques, puisque la moindre fissure aurait été révélée par une forte croissance ou décroissance locale de ce rapport. En revanche et pour les raisons citées au-dessus, les profils enregistrés à 800°C ne sont malheureusement pas exploitables.

Les résultats des différents fits sont rassemblés dans le Tableau 22, sous forme des données numériques obtenues pour les deux coefficients D^* et k^* issus du fit. Les coefficients D^* augmentent avec la température comme attendu. Il faut noter que ces valeurs sont élevées et témoignent d'une excellente conductivité ionique du matériau, y compris à température réduite (500°C). Par exemple, à cette température le coefficient D^* est équivalent à celui du meilleur matériau répertorié dans la littérature à notre connaissance ($\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) [13].

En ce qui concerne les coefficients d'échange k^* , les résultats sont bien plus sujet à caution et les mesures devront être reproduites. En effet, mis à part pour le profil enregistré à 600°C et sur une pastille différente, le rapport $^{18}\text{O} / (^{18}\text{O}+^{16}\text{O})$ initial (à distance de la surface nulle) est étonnamment très faible. L'hypothèse la plus probable est un polissage insuffisant des

morceaux de pastille concernés (eux même issus de la même pastille de grand diamètre, cf. Figure 82.b). Une autre hypothèse serait la présence d'une couche superficielle (pollution) qui bloquerait l'échange. Ainsi et logiquement, le coefficient d'échange de surface k^* qui est très sensible à l'état de surface, apparaît-il bien plus élevé à 600°C (noté en rouge, Tableau 22) qu'aux autres températures, en lien direct avec un rapport $^{18}\text{O} / (^{18}\text{O} + ^{16}\text{O})$ initial bien plus élevé.

Tableau 22 : Caractéristiques des différents échanges isotopiques réalisés à 500, 600, 700 et 800°C

Température (°C)	500	600	700	800
Temps d'échange (s)	7500	5000	2110	1200
D* (cm ² .s ⁻¹)	Côté 1 : 1,26 x 10 ⁻⁸ Côté 2 : 1,38 x 10 ⁻⁸	7,8 x 10 ⁻⁸	3,94 x 10 ⁻⁷ 4,33 x 10 ⁻⁷	/
k* (cm.s ⁻¹)	Côté 1 : 5,75 x 10 ⁻⁸ Côté 2 : 2,5 x 10 ⁻⁸	17 x 10⁻⁷	3,79 x 10 ⁻⁷ 6 x 10 ⁻⁷	/

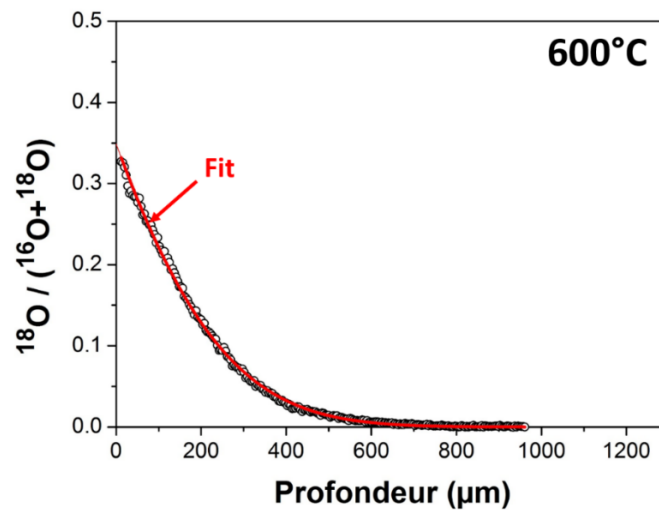


Figure 88 : Profil de diffusion de l'oxygène enregistré pour un échange à 600°C durant 5000 secondes

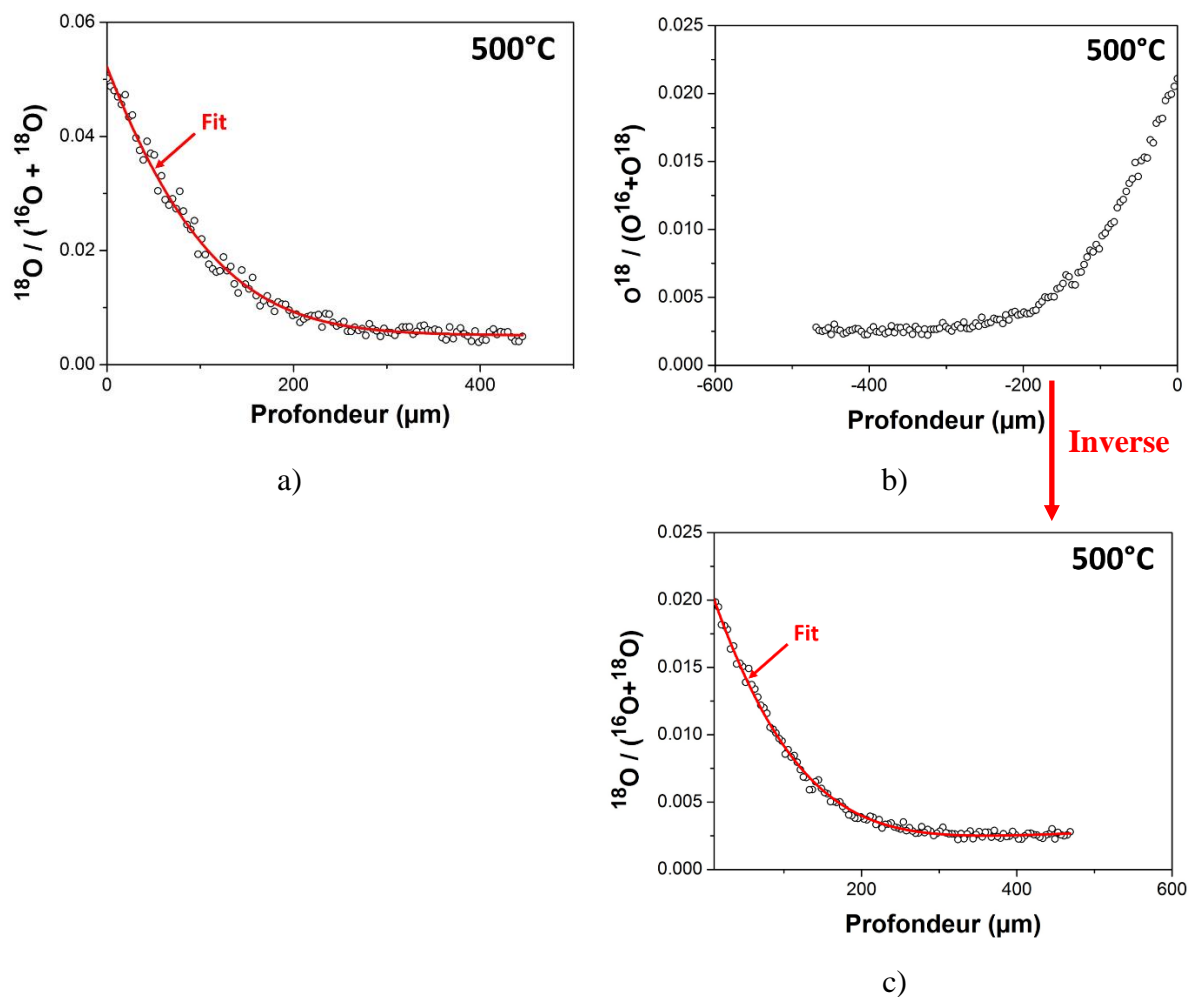


Figure 89 : Profils de diffusion de l'oxygène enregistrés pour un échange à 500°C durant 7500 secondes sur le côté 1 (a) et sur le côté 2 opposé (b et c)

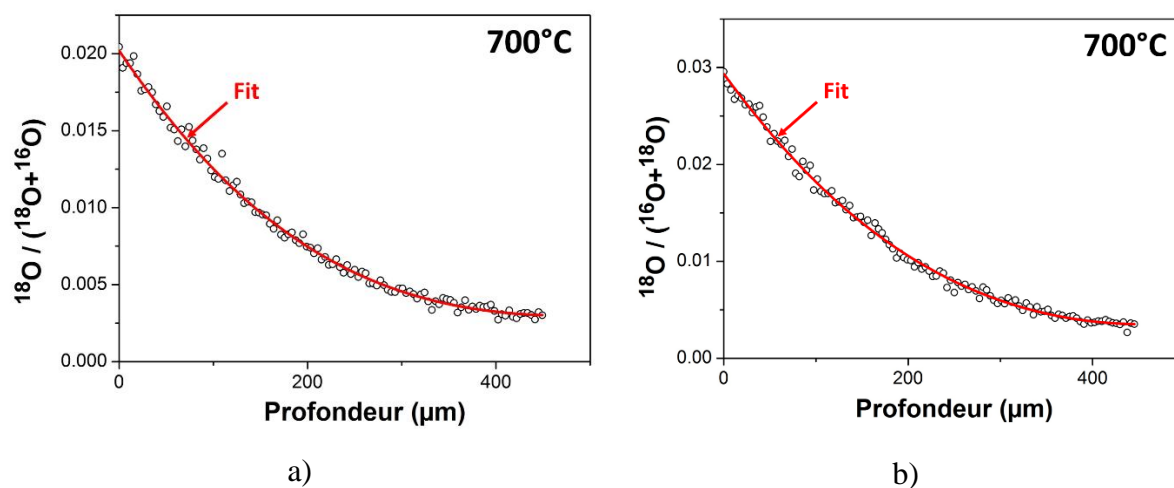


Figure 90 : Profils de diffusion de l'oxygène enregistrés pour un échange à 700°C durant 2100 secondes sur deux zones situées sur le même côté de la pastille (a et b)

Au final, les coefficients D^* conduisent à des valeurs fiables, qui traduisent les excellentes propriétés de conduction ionique du matériau, y compris dès 500°C. En revanche, les valeurs des coefficients k^* doivent être de nouveau déterminées sur d'autres échantillons, qui pourraient par exemple être recuits à haute température préalablement aux échanges pour éliminer une éventuelle couche superficielle. Les valeurs des coefficients D^* ont été incluses dans la publication en cours de soumission, pas les coefficients k^* . La Figure 91 rassemble les valeurs des coefficients D^* pour deux matériaux de cathode de référence ($\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) issus de données de la littérature et ceux de Pr_6O_{11} issus de ce travail [13]–[15].

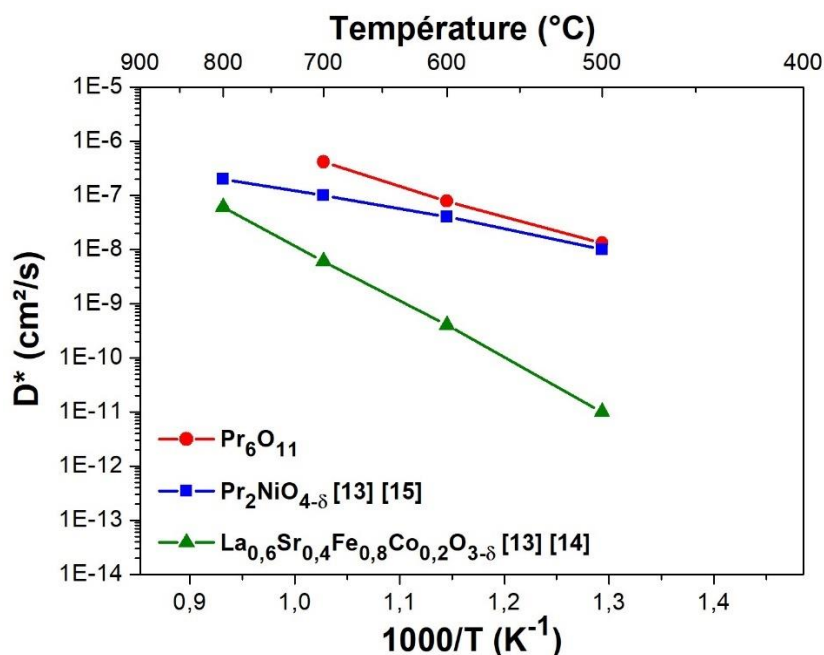


Figure 91 : Evolution du coefficient D^* en fonction de la température pour Pr_6O_{11} , PNO et LSFC

II- Mise en forme de cellules symétriques à oxygène : Infiltration de nitrate de praséodyme

Après l'étude préliminaire de la réduction de GDC10 ainsi que l'étude des propriétés de Pr_6O_{11} , la prochaine étape est la mise en forme de cellules symétriques à oxygène et à hydrogène. Les deux parties qui suivent présentent les différentes méthodes de mise en forme à partir du support initial (pressage/sérigraphie ou coulage), puis en considérant l'étape d'infiltration.

1) Mise en forme par pressage/sérigraphie/infiltration

Après avoir préparé le support poreux/dense/poreux par pressage/sérigraphie comme détaillé dans le Chapitre 2, l'échantillon peut alors être infiltré. Au cours de ma première année de thèse, je me suis focalisée sur la préparation du support poreux/dense/poreux (la partie dense préparée par pressage de poudre et celle poreuse par sérigraphie) et sur l'infiltration de nitrate de praséodyme dans les parties poreuses et la couche de collectage (LNF). Le précurseur (nitrate de praséodyme) a été infiltré puis calciné à 450°C pendant 20 minutes afin de faire cristalliser Pr_6O_{11} comme espéré [10], [16]. Le taux d'infiltration est déterminé par pesée et pour augmenter la quantité de précurseurs, plusieurs cycles d'infiltration successifs ont été employés (Figure 92). Dans le cas de Pr_6O_{11} , un taux de 30 %massique (soit environ 4 cycles d'infiltration) doit être atteint afin d'obtenir les caractéristiques électrochimiques espérées.

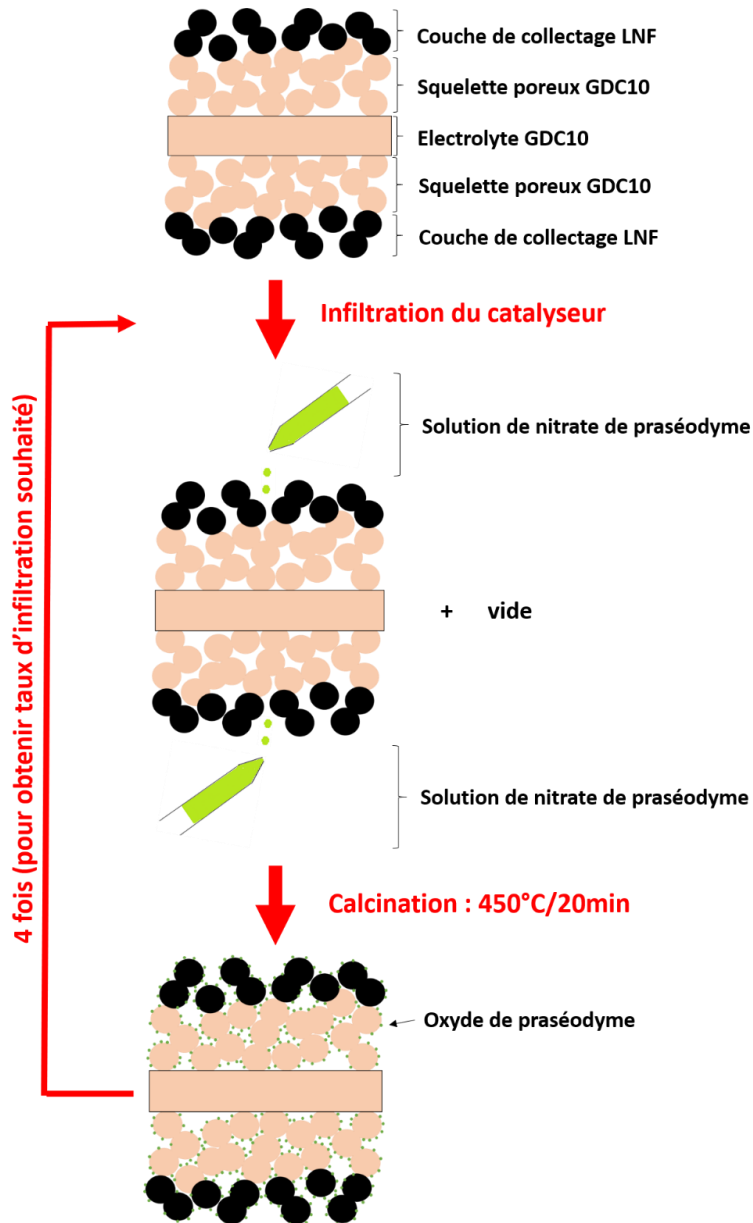


Figure 92 : Processus d'infiltration classique d'une cellule symétrique à oxygène à l'aide d'une solution de nitrate de praséodyme

Des diagrammes de DRX enregistrés sur la couche de collectage et le squelette poreux infiltré (dans un second temps, après polissage de la couche de collectage) ont confirmé la formation de Pr_6O_{11} (Figure 93). Pour vérifier la « qualité » de cette infiltration, des analyses par microscopie électronique à balayage et chimique par EDS ont été employées (Figure 94). Elles montrent que la taille des particules de Pr_6O_{11} est comprise entre 10 et 40 nm et que l'infiltration du Pr_6O_{11} a atteint le cœur du squelette, ce qui est le but recherché. Cependant, ce sont les caractéristiques électrochimiques des cellules qui jugeront de la qualité de l'infiltration, ces dernières ont été réalisées par spectroscopie d'impédance complexe, et l'ensemble des résultats correspondant est rassemblé au chapitre 4.

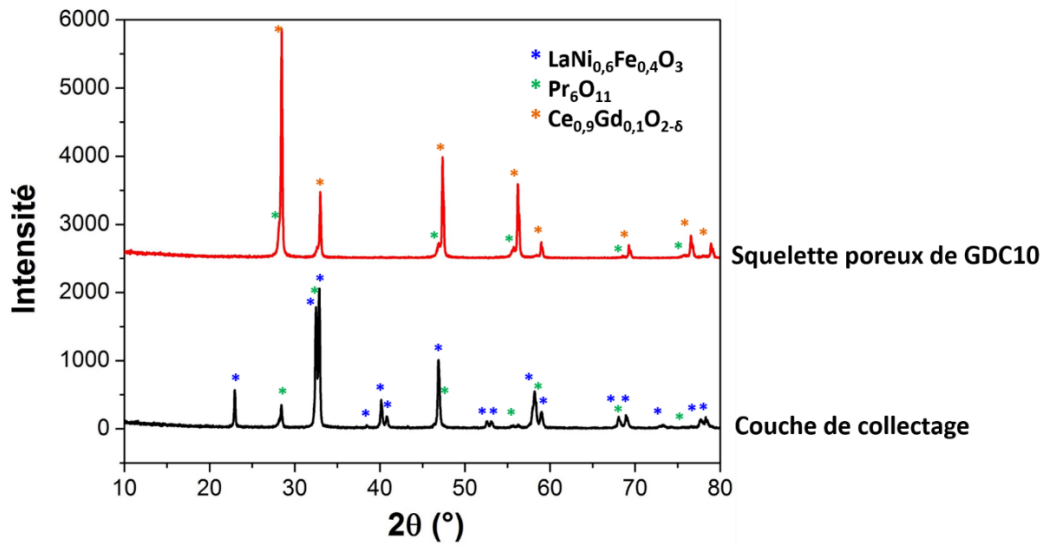


Figure 93 : Analyse DRX de la surface d'une cellule symétrique à oxygène, sur la couche de collectage supérieure, puis à cœur après polissage de la couche de collectage

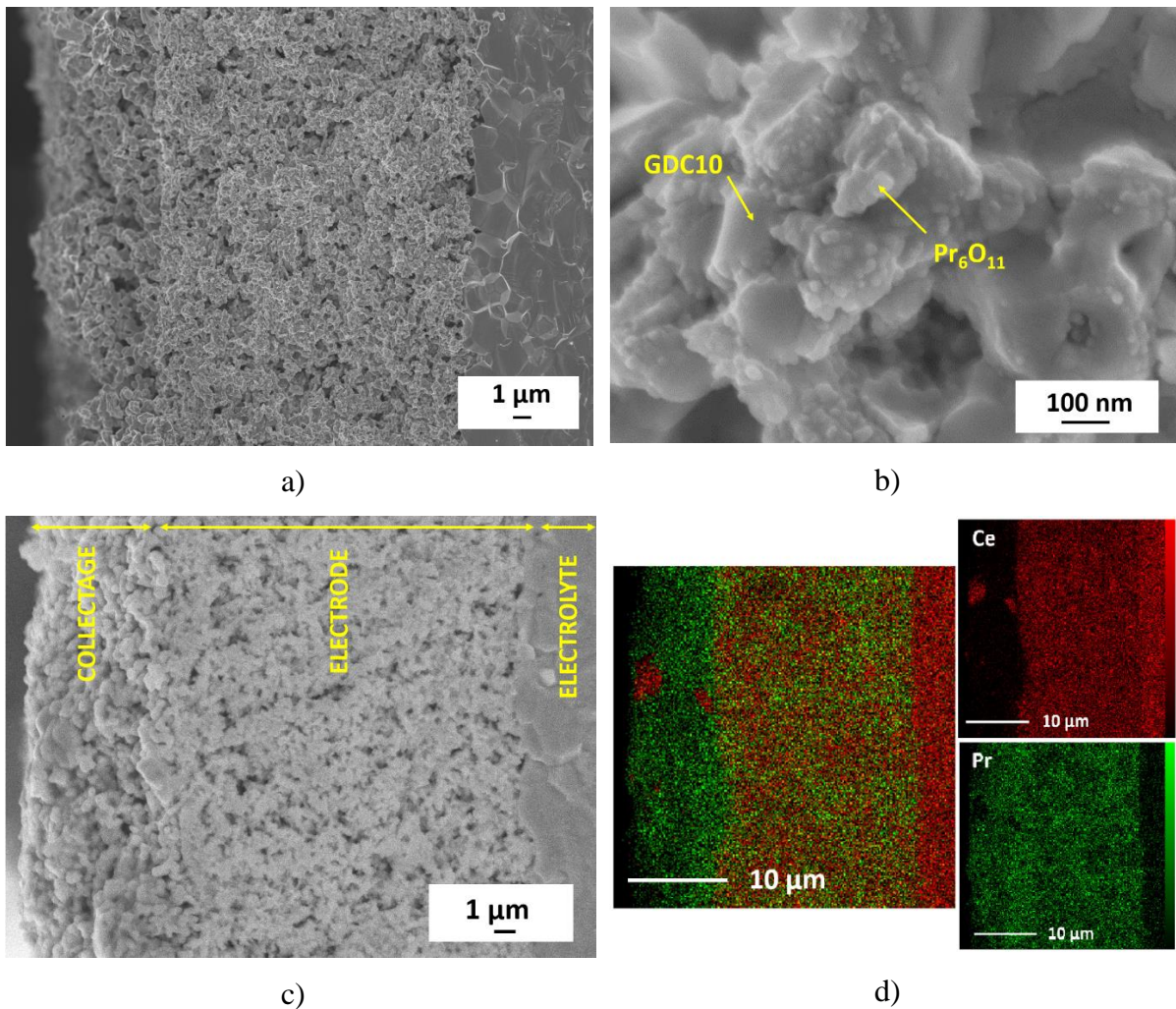


Figure 94 : a), b) : Images MEB enregistrées sur une cellule symétrique à oxygène infiltrée ; c), d) : analyses EDS sur une cellule symétrique à oxygène infiltrée

La deuxième méthode de mise en forme de l'architecture poreux/dense/poreux employée est le coulage en bande puis l'infiltration du même catalyseur et selon la même méthode que précédemment. La difficulté ici est d'obtenir à la même température un électrolyte dense à plus de 95 % ainsi qu'un squelette suffisamment poreux pour pouvoir être infiltré. La partie suivante présente l'optimisation de cette technique de mise en forme.

2) Mise en forme par coulage en bande/infiltration de nitrate de praséodyme

Comme conclu au chapitre 2, une architecture optimisée du support poreux/dense/poreux préparé par coulage en bande a été proposée en mettant en jeu les paramètres suivants :

Couple dispersant/liant : H66/PVB
Billes : oxyde de zircon
Jarre : oxyde de zircon + 3,5% de manganèse
Porogène choisi pour les squelettes poreux : graphite
Déliantage à 800°C sous air
Frittage : 1600/3h

Cependant, la porosité du squelette obtenue à ce stade étant trop faible (environ 27 %), il a fallu modifier plusieurs paramètres pour se rapprocher le plus possible de l'architecture obtenue par sérigraphie (la porosité du squelette par cette méthode étant d'environ 45 %). Il s'agira d'optimiser la température de frittage du squelette et le taux de porogène ajouté. La compacité de l'électrolyte ainsi que la porosité du squelette seront ainsi mesurées pour différents échantillons de coulage (avec une température de frittage et un taux de porosité différents dans chacun des cas, Tableau 23). Pour ces échantillons, le déliantage a été réalisé sous air jusqu'à 800°C/2h avec une rampe de montée en température très lente (0,3°C/min).

Tableau 23 : Suspensions de coulage employées et caractéristiques des couches obtenues

Echantillons	T_{frittage} squelette (°C)	Dispersant	Quantité de porogène (%. Vol)	Porosité squelette (%) avant infiltration	Compacité électrolyte (%)
Pressage/sérigraphie	1150/1h	/	70	45	> 95
Coulage 1	1600/3h	H66	80	23	> 95
Coulage 2	1500/3h	H66	80	29	> 95
Coulage 3	1450/2h	H66	85	32	≈ 90
Coulage 4	1450/2h	D*	85	> 40	< 90
Coulage 5	1450/3h	D*	90	40	94

* dispersant D : composition confidentielle

La porosité du squelette et la compacité de l'électrolyte pour chaque échantillon ont été analysées grâce à des images MEB (Figure 95 sur lesquelles on distingue aisément la partie dense (au-dessous) de la partie poreuse (au-dessus)). Les taux de porosité du squelette et de compacité de l'électrolyte ont été déterminés à l'aide d'ImageJ et les résultats sont répertoriés dans le Tableau 23.

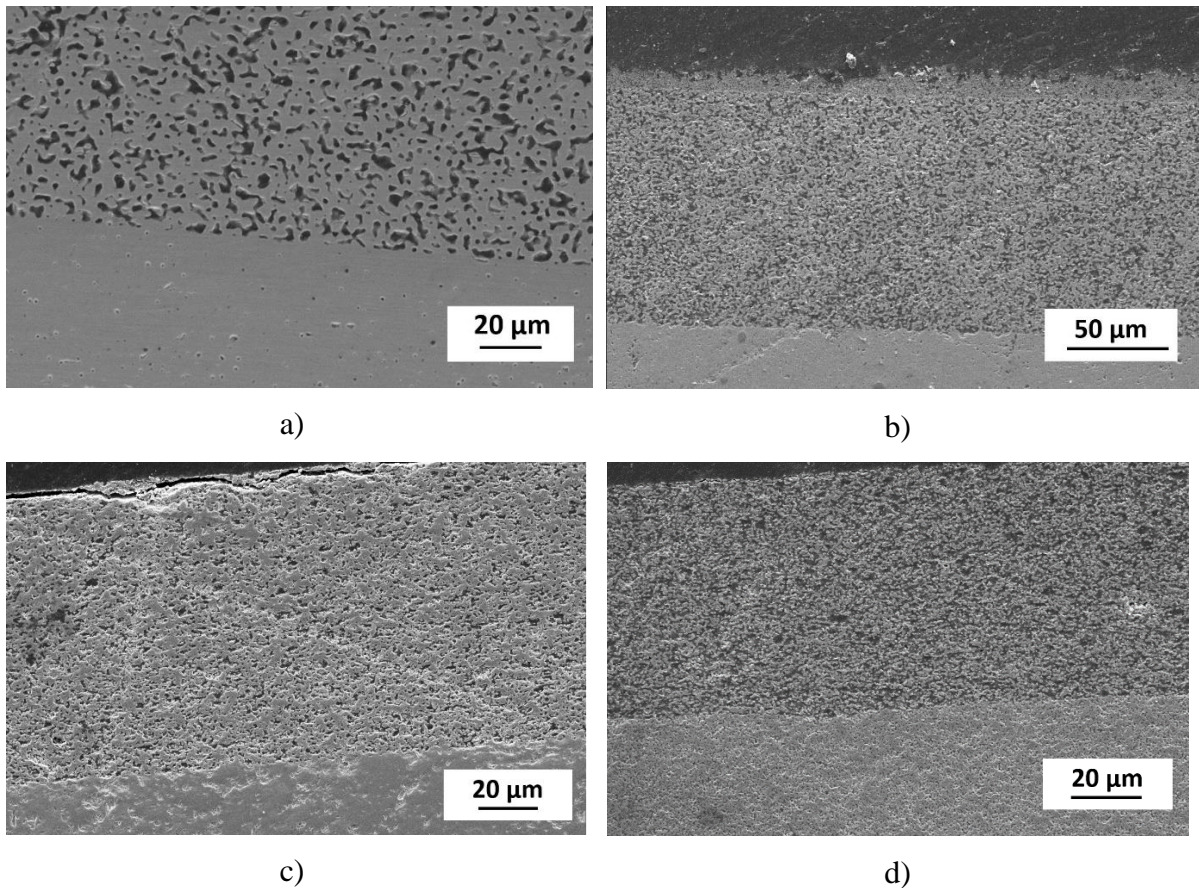


Figure 95 : Images MEB enregistrées sur les différents objets : a) Coulage 1, b) Coulage 2, c) Coulage 3 et d) Coulage 4

Dans le cas des essais 1 à 3, l'objectif était d'abaisser progressivement la température de frittage de l'ensemble. Pour les deux premiers, les compacités de l'électrolyte sont celles attendues, donc supérieures à 95 %. Cependant les porosités du squelette sont trop faibles, si bien qu'après infiltration elles risquent d'être saturées en catalyseurs, limitant les performances électrochimiques par réduction du nombre de zones de TPBs.

Dans le cas du « Coulage 3 », la température de frittage du poreux/dense/poreux a encore été réduite (1450°C/2h), et 5 %vol de graphite supplémentaires ont été ajoutés. Ces modifications ont permis l'augmentation de la porosité du squelette mais la diminution observée de la compacité de l'électrolyte jusqu'à 90% est rédhibitoire pour l'application (électrolyte non étanche aux gaz).

La nature du dispersant a ensuite été modifiée tout en conservant le cycle thermique : dispersant D à la place du dispersant H66 (cas du Coulage 4). Ce changement a permis d'obtenir une porosité du squelette supérieure à 40%, résultat équivalent à celui du pressage/sérigraphie. Cependant, la compacité de l'électrolyte est de nouveau trop faible (inférieure à 90%). Le cycle thermique a finalement été modifié une nouvelle fois en augmentant la durée du palier à 1450°C

(3h) ainsi que le taux de porogène (90 %vol, « Coulage 5 », Figure 96). Cette fois-ci, la compacité de l'électrolyte et la porosité du squelette correspondent aux valeurs recherchées (Tableau 23). Ce type d'objet est celui recherché, permettant d'aborder les étapes d'infiltration.

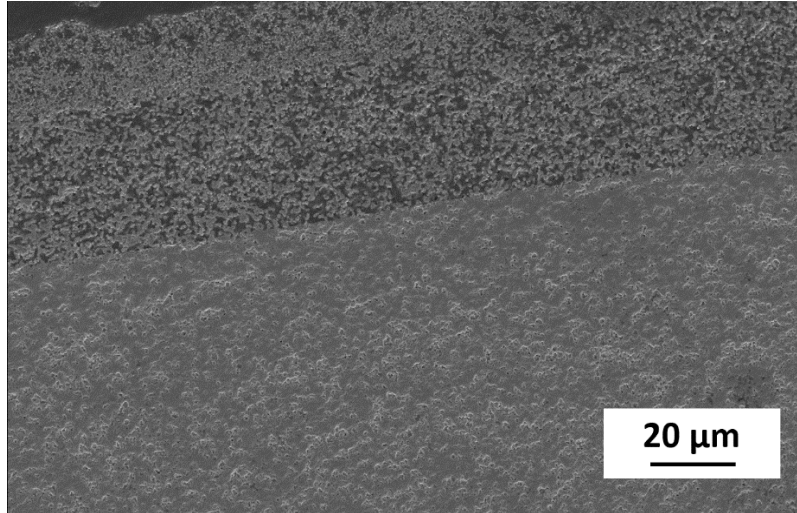


Figure 96 : Image MEB enregistrée sur un objet correspondant aux caractéristiques du Coulage 5

Grâce à l'analyse par nano-Auger (détaillée au Chapitre 2), la présence de carbone résiduel a été observée au niveau des joints de grains mais, en modifiant l'atmosphère de déliantage il est possible d'éliminer ces résidus de carbone, dont la présence est néfaste à la conduction totale de l'électrolyte (Chapitre 2) mais probablement plus largement aux caractéristiques électrochimiques de la cellule. Les deux cycles de déliantage suivants ont donc été mis en œuvre (Tableau 24) :

- Déliantage sous air humide à 800°C/6h (Coulage 6).
- Déliantage sous O₂ humide à 800°C/6h (Coulage 7).

A cet effet l'oxygène gazeux a été simplement introduit par un système de bullage contenant de l'eau à l'entrée du four (un/deux litres de gaz par heure), ce qui correspond à une pression partielle d'eau proche de $2,5 \cdot 10^{-2}$ atm.

Nous avons cherché à comparer le déliantage effectué sous les flux d'air et d'oxygène avec l'objectif d'augmenter le départ de carbone sous forme de CO₂ dans le second cas. De plus, dans le cas des Coulages 6 et 7, l'ajout de vapeur d'eau dans le flux d'oxygène favoriserait l'élimination du carbone dû à la réaction dite de gaz de l'eau, selon la référence [17].

Comparativement au travail équivalent conduit sur les électrolytes, le temps de déliantage a été allongé à 6 heures (Tableau 24), avec l'hypothèse que les gaz CO et CO₂ issus de la combustion progressive du graphite migrent lentement à travers la porosité. Il est donc possible que la

combustion du carbone soit plus lente que prévue (équilibre de Boudouard : $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$).

Tableau 24 : Suspensions de coulage employées et caractéristiques des couches obtenues

Echantillons	T _{frittage} squelette (°C)	Dispersant	Quantité de porogènes (%. Vol)	Porosité squelette (%)	Compacité électrolyte (%)
Pressage/sérigraphie	1150/1h	/	70	45	> 95
Coulage 6	1450/3h (déliantage air humide – 6h)	D	90	> 40	> 95
Coulage 7	1450/3h (déliantage O ₂ humide – 6h)	D	90	> 40	> 95

La Figure 97 présente les images MEB obtenues pour ces deux nouveaux cas. Aucune différence n'est visible en ce qui concerne la compacité de l'électrolyte et la porosité du squelette entre les deux méthodes très différentes de mise en forme mises en œuvre, ce qui était l'objectif poursuivi.

Finalement, en vue des futures mesures électrochimiques (Chapitre 4), les paramètres qui ont été choisis pour la réalisation d'un poreux/dense/ poreux par coulage en bande sont les suivants :

Emploi du dispersant D, 90% de graphite ajouté, un déliantage de 800°C/6h sous O₂ humide, et un frittage à 1450°C/3h.

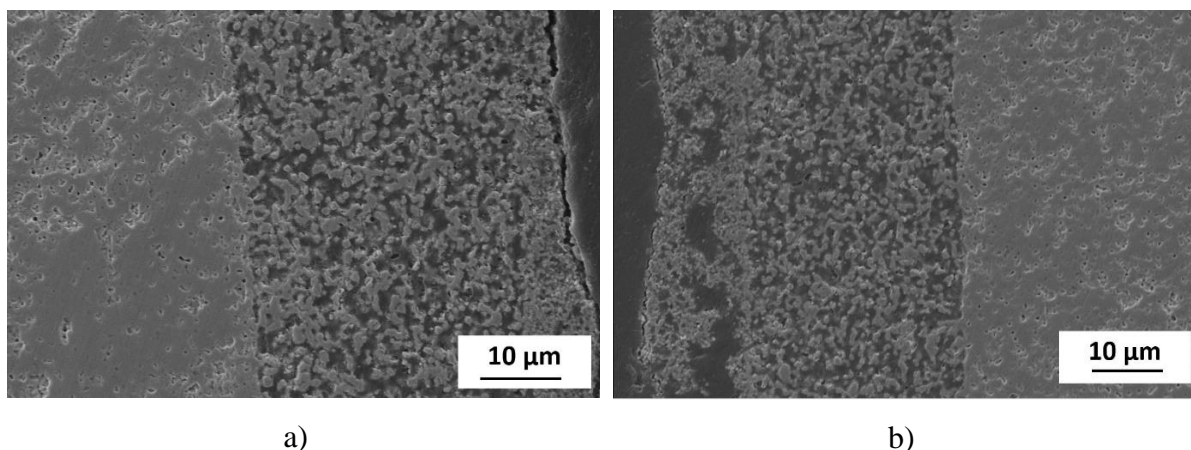


Figure 97 : Images MEB de couches issues des coulages 6 et 7 (a et b, respectivement)

Le support poreux/dense/poreux réalisé par coulage en bande peut désormais être infiltré de manière identique à celui d'un échantillon pressé/sérigraphié. Des analyses MEB et EDS ont été enregistrées sur ce type d'échantillon infiltré (Figure 98). La répartition des grains de Pr_6O_{11} , de taille comprise entre 20 et 100 nm, n'est pas la même que pour la mise en forme pressage/sérigraphie, les particules semblant davantage agglomérées, et le praséodyme recouvre le squelette de manière moins homogène. L'analyse EDS montre que le praséodyme sature partiellement la couche de collectage, au lieu de s'infiltrer davantage dans le squelette comme espéré. Le praséodyme a du mal à franchir l'interface couche de collectage-squelette, même si sa présence est repérée jusqu'à proximité de l'électrolyte (Figure 98.d). L'origine de ce phénomène pourrait être une différence de tailles de porosités entre le squelette préparé par sérigraphie ou par coulage en bande, et à leur répartition. Il pourrait être utile d'ajuster la mise en forme de la couche de collectage, en ajoutant un porogène dans cette dernière ou en diminuant sa température de frittage.

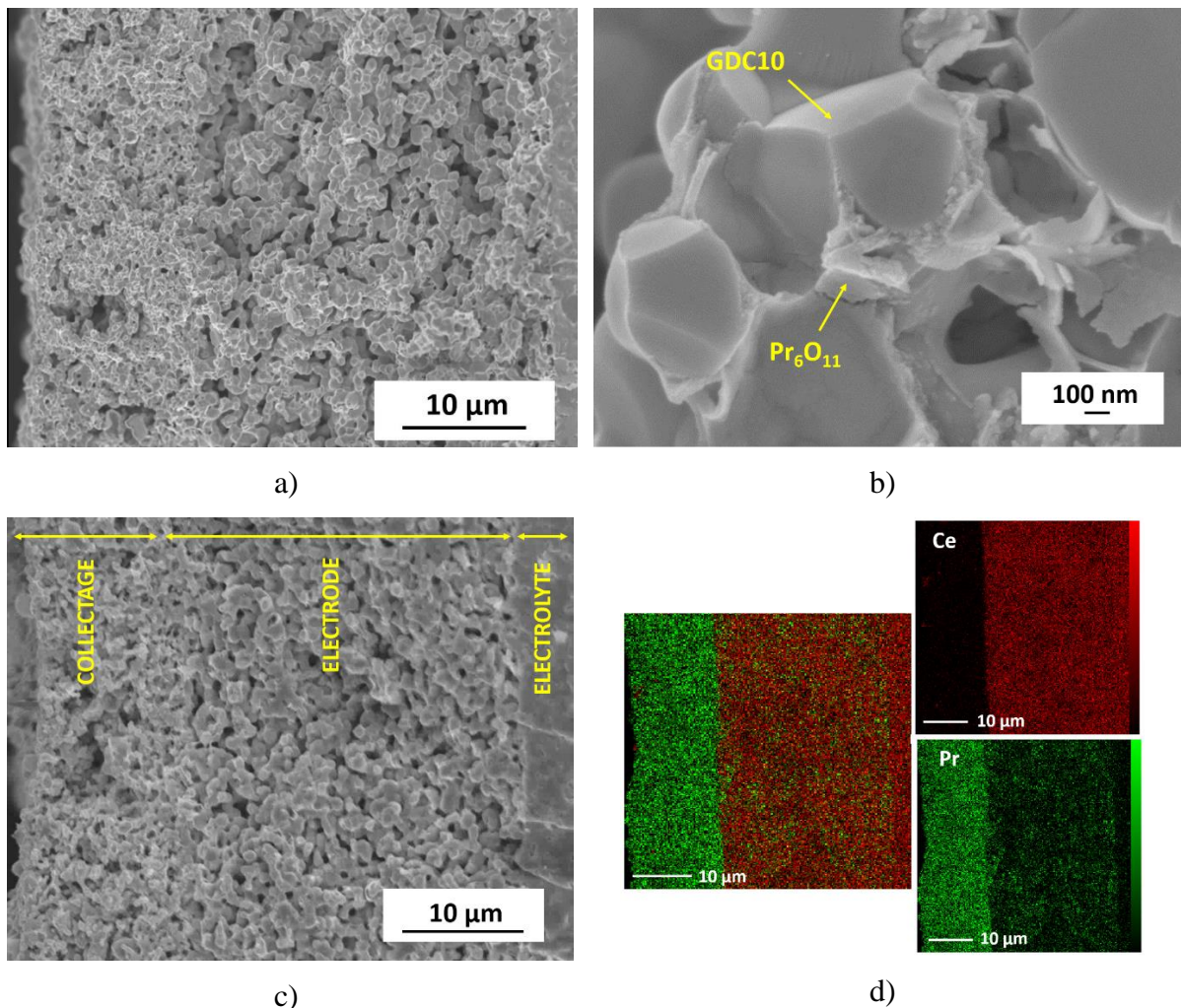


Figure 98 : Images MEB (a) et b)) et analyses EDS (c) et d)) enregistrées sur une cellule symétrique à oxygène infiltrée

En conclusion de cette partie, les objectifs relatifs à la mise en forme ont été atteints. Nous verrons en particulier dans le chapitre suivant que les résistances de polarisation des électrodes infiltrées sont équivalentes quelles que soient les méthodes employées pour la préparation des supports. Cependant, la résistance électrique de la couche de GDC10 dense préparée par coulage est supérieure à la valeur de référence, certainement due à une différence de compacité (moins bonne quand l'électrolyte est préparé par coulage en bande), et à des problèmes de pollutions comme abordé précédemment. Quelques essais complémentaires ont donc été conduits en référence à la littérature [18], [19], en utilisant le dispersant H66 et en dopant GDC10 à l'aide de lithium et de zinc (taux de dopage d'environ 3 %at [18]). En effet, ces dopages permettent d'augmenter la compacité de la couche, au moins lorsqu'elle est fine comme dans le cas de couches barrière de 2-4 micromètres d'épaisseur. Cependant, les résistances électriques des couches correspondantes n'ont pas été améliorées et ces essais n'ont pas été poursuivis. Dans notre cas, le dopage de l'électrolyte améliore la compacité de ce dernier mais en introduisant probablement des impuretés qui dégradent la conductivité ionique.

III- Mise en forme de cellules symétriques à hydrogène par infiltration

La réalisation de cellules symétriques à hydrogène par infiltration de solutions va être détaillée dans cette partie. D'une part i) deux solutions ont été infiltrées dans les structures poreuses de GDC10, le nitrate de nickel et le nitrate de cuivre, dans le but de préparer des composites Ni/GDC10 et Cu/GDC10 après réduction sous hydrogène ; ii) d'autre part une nouvelle technique d'infiltration a été développée : l'infiltration par voie supercritique. Le but dans ce cas était à la fois de diminuer le nombre de cycles d'infiltration (pour atteindre le taux requis d'infiltrat) et également d'améliorer la microstructure du composite.

III.A) Infiltration de nitrate de nickel

1) Mise en forme par pressage/sérigraphie/infiltration de nitrate de nickel

a) Infiltration par voie classique

Après avoir préparé le support poreux/dense/poreux comme détaillé au chapitre 2, l'échantillon peut alors être infiltré. Le support est le même que celui d'une cellule symétrique à oxygène,

soit : un électrolyte dense pressé de GDC10 (environ 800 μm d'épaisseur), sur lequel est sérigraphié un squelette poreux de GDC10 (environ 30 μm d'épaisseur) (Figure 99). La couche de collectage est cette fois-ci constituée d'oxyde de nickel NiO déposée par sérigraphie. En effet, sous $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$, NiO va se réduire en nickel métallique, dont la conductivité électronique est élevée ($\sigma_e > 10^7 \text{ S/cm}$ à 20°C [20]). Un taux massique de 60 % massique de nitrate de nickel doit être obtenu pour correspondre à la quantité volumique équivalente de nickel à celle d'un cermet Ni/YSZ [21]–[24]. En employant la méthode classique, atteindre ce taux suppose environ 15 cycles, ce qui est coûteux en temps.

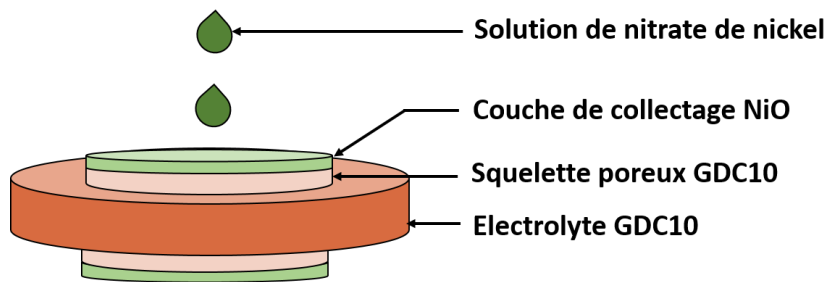


Figure 99 : Cellule symétrique à hydrogène infiltrée avec du nitrate de nickel

Une analyse DRX nous a permis d'identifier les phases obtenues après infiltrations suivies d'un traitement à 600°C dans la cellule d'impédance sous flux de $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$ (Figure 100). Le premier diffractogramme a été enregistré directement sur la couche de collectage, il met en évidence comme attendu les pics de diffraction de GDC10 ainsi que ceux du nickel. Une deuxième analyse DRX a été faite sur le même échantillon après polissage afin d'observer le cœur du squelette. Les pics observables sont identiques aux précédents. La phase souhaitée a donc été obtenue, nous avons ainsi prouvé que le nickel provient de l'infiltration et non de la couche de collectage.

Afin d'observer la répartition du nickel dans le squelette poreux, des analyses MEB et EDS ont été réalisées sur un échantillon infiltré à l'aide de nitrate de nickel (Figure 101). Les images MEB (Figure 101.a et Figure 101.b) montrent des tailles de grains de nickel assez élevées (comprise entre 15 et 140 nm) comparativement à ce qui a pu être observé dans le cas de l'oxyde de praséodyme. L'analyse EDS (Figure 101.d) montre que le catalyseur pénètre jusqu'au cœur de la cellule et que l'infiltration est homogène.

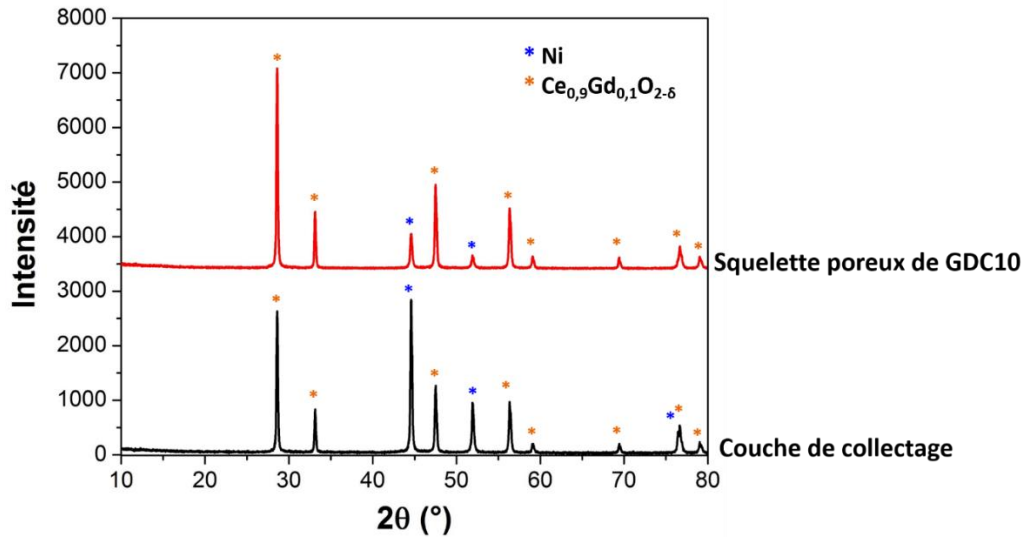


Figure 100 : Analyse DRX de la surface d'une cellule symétrique à hydrogène infiltrée avec du nitrate de nickel

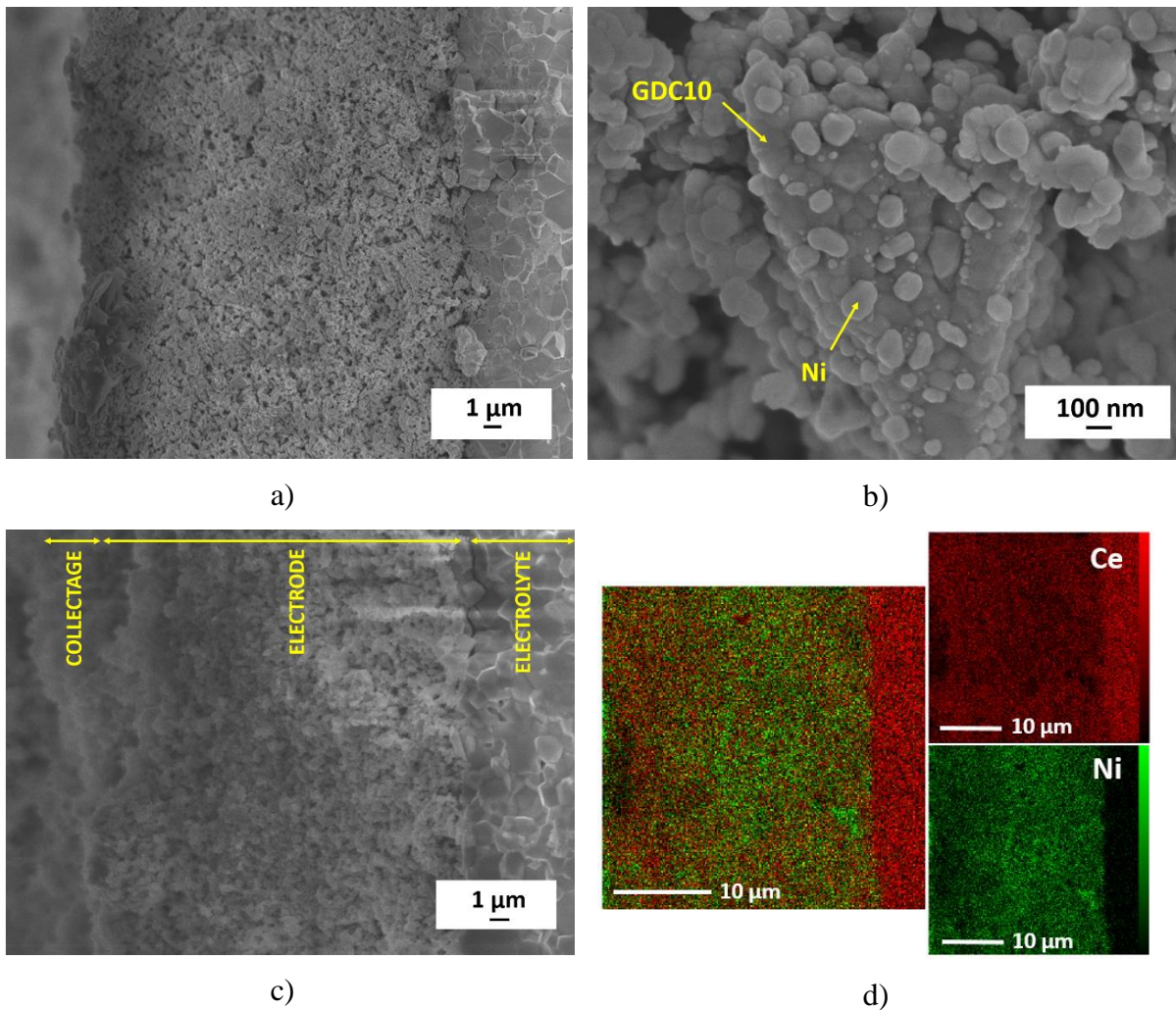


Figure 101 : a), b) : Images MEB et c), d) : analyses EDS sur une cellule symétrique à hydrogène infiltrée avec du nitrate de nickel

b) Infiltration par voie classique incluant un dopage à l'Argent

Des études récentes ont montré qu'un faible dopage à l'argent par infiltration du cermet Ni-YSZ pouvait conduire à une amélioration des performances [25]–[27].

Un dopage à l'argent des anodes infiltrées avec du nickel a été mis en œuvre. A cet effet, une solution de nitrate d'argent concentrée à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a été préparée puis infiltrée dans le squelette poreux de GDC (cette étape est réalisée avant l'infiltration du nickel). La cellule a ensuite été recuite à 800°C pendant 2 h. En accord avec la littérature, notre but était d'obtenir 1 %massique d'argent. Quand ce pourcentage est atteint (ici, après 1 seul cycle d'infiltration), le nitrate de nickel peut ensuite être infiltré comme décrit dans la partie précédente.

c) Infiltration par voie supercritique

La possibilité d'ajuster les caractéristiques de solvation des fluides supercritiques (FSC) pour des réactions hautement spécifiques a conduit à leur intérêt scientifique et industriel actuel. Les FSC possèdent des propriétés physico-chimiques comme la densité, la viscosité ou la diffusivité, qui sont intermédiaires entre celles des phases liquide et gaz. Un fluide est dit supercritique lorsque sa température et sa pression dépassent sa température (T_c) et pression (P_c) critiques. Les procédés qui utilisent ces FSC sont particulièrement attractifs dans plusieurs domaines comme la séparation d'espèces chimiques, la synthèse organique et inorganique (nanomatériaux, matériaux nano structurés, couches minces, fonctionnalisation) le traitement des matériaux (recyclage d'aimants permanents, oxydation du carbone), la science de la terre (stockage géologique du dioxyde de carbone) et les matériaux poreux [28]. C'est ce dernier domaine qui nous intéresse ici puisqu'il s'agit d'utiliser les fluides supercritiques comme vecteur de diffusion de la solution de nickel (ou cuivre) dans le squelette poreux de GDC10. Pour mettre en œuvre ce procédé, le dioxyde de carbone est un FSC de choix. En effet, initialement sous forme gazeuse, il est non polluant, abondant, peu cher, non inflammable et ses coordonnées critiques sont facilement atteignables (T_c : 31°C et P_c : $73,8 \text{ bar}$). Le diagramme de phase du CO_2 est présenté Figure 102 [29].

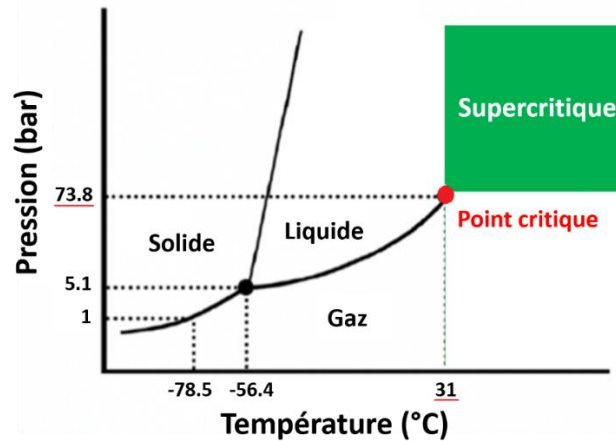


Figure 102 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone

Du fait de sa faible viscosité dynamique, au moins 20 fois plus faible que celle d'un liquide [30], cette technique améliore l'infiltration, permettant au scCO₂ (CO₂ supercritique) de pénétrer plus facilement à l'intérieur des structures poreuses. Le taux de transfert de masse est en principe considérablement plus rapide avec cette technique. La solubilité d'un FSC est, de plus, modulable, c'est-à-dire qu'il suffit de dépressuriser le CO₂ qui va alors devenir gazeux pour que le nickel soit dé-solubilisé, donc précipité instantanément à l'intérieur des pores. Ainsi, outre la facilité d'infiltration de taux élevés de solutions, des caractéristiques électrochimiques améliorées pour les composites préparés (augmentation de la densité de points de contacts triples qui permettrait alors de diminuer le seuil des 60 % de percolation déjà discuté) sont imaginées.

L'essentiel des travaux présentés ici ont été obtenus dans le cadre du stage de Master 1 de Simon Hubert (avril – juillet 2019), que j'ai co-encadré. Un montage a été mis en place en se basant sur les travaux de thèse de Cyril Quilfen (ICMCB) qui, lui, préparait des catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) en infiltrant des précurseurs métalliques dans des feuillets de MoS₂, de façon à former ensuite une décoration de CoMoS [29]. Notre choix a été d'utiliser un montage plus simple à mettre en œuvre en réalisant un système semi-continu au lieu d'un système fermé de type batch, pour permettre de réaliser un séchage en flux continu de CO₂ (Figure 103).

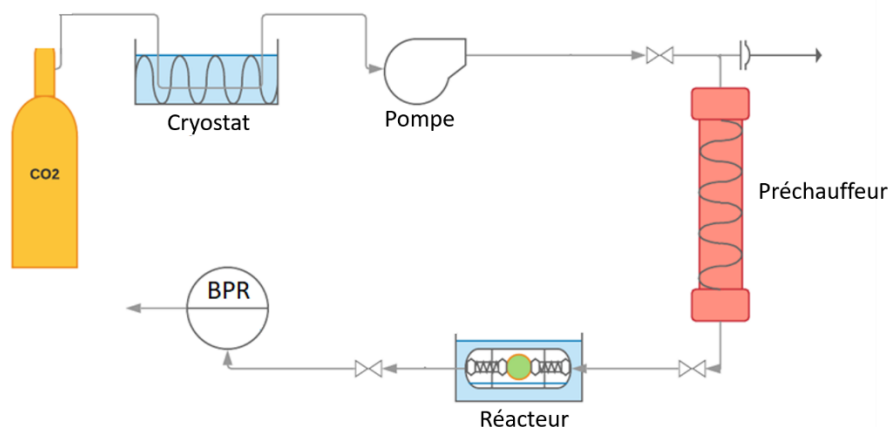


Figure 103 : Schéma du montage utilisé pour infiltrer des électrodes de cellule SOFC par traitement sous scCO₂

Le protocole consiste à infiltrer classiquement la cellule (comme détaillé précédemment), l'étape de vide ayant été conservée avant le traitement FSC. La cellule est ensuite placée dans le réacteur. Le CO₂ gazeux est dirigé dans le préchauffeur à pression de bouteille (~ 6 MPa à 25°C) puis chauffé à 200°C de manière à augmenter la pression à 15 MPa, pour ainsi le placer en conditions supercritiques. Des manomètres ainsi qu'un régulateur de température muni d'un thermocouple sont utilisés pour connaître et contrôler la température et la pression à l'intérieur du montage. Le réacteur est placé dans un bain d'eau chaude à environ 50°C, permettant la conservation des conditions supercritiques lors de l'injection du CO₂. La valve située après le préchauffeur est ouverte pour que le CO₂ puisse circuler dans le réacteur (la valve située après le réacteur étant fermée). Puis la valve après le réacteur est ouverte permettant à la BPR (Back Pressure Regular) de réguler la pression du CO₂ (la pression régulée est de 10 MPa). Ainsi, le CO₂ est maintenu en flux continu pendant 30 minutes pour sécher le solvant. Le système est ensuite lentement dépressurisé (0,3 MPa.min⁻¹). La cellule est récupérée puis calcinée à 450°C pendant 20 minutes. De la même manière que pour la voie conventionnelle, on peut alors calculer le taux d'infiltration et ce procédé est répété jusqu'à obtenir le taux voulu.

Concernant l'infiltration du nickel dans le squelette de GDC par voie supercritique, plusieurs paramètres ont été optimisés de façon, d'une part, à diminuer le nombre de cycles d'infiltration par augmentation de la masse moyenne infiltrée, et d'autre part à améliorer les performances électrochimiques du matériau *via* l'interface Ni/GDC.

En infiltration FSC, l'idée de départ a été d'employer une solution relativement concentrée, soit $C \approx 3M$, pour infiltrer plus de matière à chaque cycle (il est à noter à ce stade que les

caractéristiques électrochimiques de la pile sont non satisfaisantes pour des concentrations de nitrate supérieures à 2M dans le cas de l'infiltration conventionnelle). L'éthanol absolu comme solvant possède, d'après les travaux de stagiaires précédents, les meilleures propriétés de diffusion grâce à une faible tension de surface. Un fond d'éthanol absolu a été introduit dans le réacteur pour enrichir l'atmosphère gazeuse en éthanol et favoriser la diffusion dans les porosités. Cependant, l'éthanol est trop soluble dans le CO₂ et ce d'autant plus en conditions supercritiques. Au lieu d'une infiltration on assiste alors à une désorption totale de solution dans le squelette, que l'on peut nommer « lavage ». Ainsi l'idée du fond de solvant a été abandonnée. Plusieurs compositions et ratios de solvant ont alors été mis en œuvre afin de déterminer les proportions adéquates pour cette nouvelle voie d'infiltration. Les résultats obtenus (ou estimés (*pour les cas où la cellule s'est fracturée)) sont rassemblés dans le Tableau 25 ci-dessous :

Tableau 25 : Infiltration par voie supercritique pour différents ratio éthanol:eau de la solution de nitrate de nickel C ≈ 3M

Solution utilisée	Ni(NO ₃) ₂ ~3M éthanol:eau 1:1	Ni(NO ₃) ₂ ~3M éthanol:eau 1:3	Ni(NO ₃) ₂ ~3M eau
Nombre de cycles	10	8	9*
Taux d'infiltration moyen par cycle (% en masse)	6,0 %	7,5 %	6,8 %

Au vu du nombre restreint de cycles nécessaires, la solution de Ni(NO₃)₂ ≈ 3M dissoute dans le solvant éthanol:eau 1:3 a été retenue pour la suite des travaux.

Deux paramètres ont ensuite été modifiés l'un après l'autre :

- 1) Tout d'abord, un traitement en milieu fluide supercritiques sans utiliser l'étape de vide préalable (qui facilite le protocole d'infiltration au moins en infiltration conventionnelle) a été employé et les résultats sont satisfaisants (7 cycles), très reproductibles avec une baisse linéaire du taux d'infiltration à chaque cycle (de 12,1 % pour le premier cycle jusqu'à 5,6 % pour le dernier). Cette nouvelle façon de procéder semble vraiment appropriée.
- 2) En poursuivant les étapes d'infiltration sans étape de vide, le deuxième paramètre que nous avons fait varier est la concentration de la solution à infiltrer (≈ 4M). L'objectif était d'augmenter le taux d'infiltration pour chaque cycle en augmentant la quantité de matière dans chaque goutte déposée. Malheureusement, plus la concentration de la solution augmente, plus la viscosité du milieu augmente également, entraînant une moins bonne diffusion de la solution dans les porosités (Tableau 26). Lorsque la

concentration est diminuée pour atteindre une valeur de $C \approx 2M$, le nombre de cycles nécessaire est comparable à celui déterminé pour $C \approx 3M$. Les résultats sont comparés au meilleur résultat précédent :

Tableau 26 : Infiltration par voie supercritique en faisant varier les paramètres concentration et étape de vide

Solution utilisée	Ni(NO ₃) ₂ ~3M éthanol:eau 1:3	Ni(NO ₃) ₂ ~3M éthanol:eau 1:3 sans passage sous vide	Ni(NO ₃) ₂ ~4M éthanol:eau 1:3 sans passage sous vide	Ni(NO ₃) ₂ ~2M éthanol:eau 1:3 sans passage sous vide
Nombre de cycles	8	7	8	7
Taux d'infiltration moyen par cycle (% en masse)	7,5 %	8,7 %	7,5 %	8,7 %

En outre, un autre échantillon a été infiltré par la solution de Ni(NO₃)₂ $\approx 3M$ dans un mélange éthanol:eau 1:1, par voie conventionnelle en 7 cycles et analysé à titre de comparaison, après que la porosité de l'électrode ait été lavée par scCO₂ en présence d'un fond d'éthanol dans le réacteur. Ce nettoyage pourrait permettre d'éliminer les impuretés résiduelles présentes lors de la préparation du squelette, et ainsi d'augmenter les performances électrochimiques.

Dans le cas de l'infiltration supercritique, les proportions d'éthanol employées ne doivent pas être trop élevées car le CO₂ y est trop soluble ; en revanche un ratio éthanol:eau 1:3 permet de diminuer suffisamment la tension de surface du solvant tout en évitant la désorption du nickel hors des porosités. Le ratio éthanol:eau 1:3 a donc été privilégié dans la suite des travaux, avec ou sans étape de vide.

L'échantillon infiltré par la solution concentrée à 2M, avec un ratio éthanol:eau 1:3 et sans étape de vide, a été analysé au MEB. Cette analyse (Figure 104) montre que les grains de nickel sont plus petits et plus homogènes en taille comparativement à la voie d'infiltration classique. De plus, cette infiltration est homogène. Enfin, aucune réactivité n'apparaît entre les deux couches.

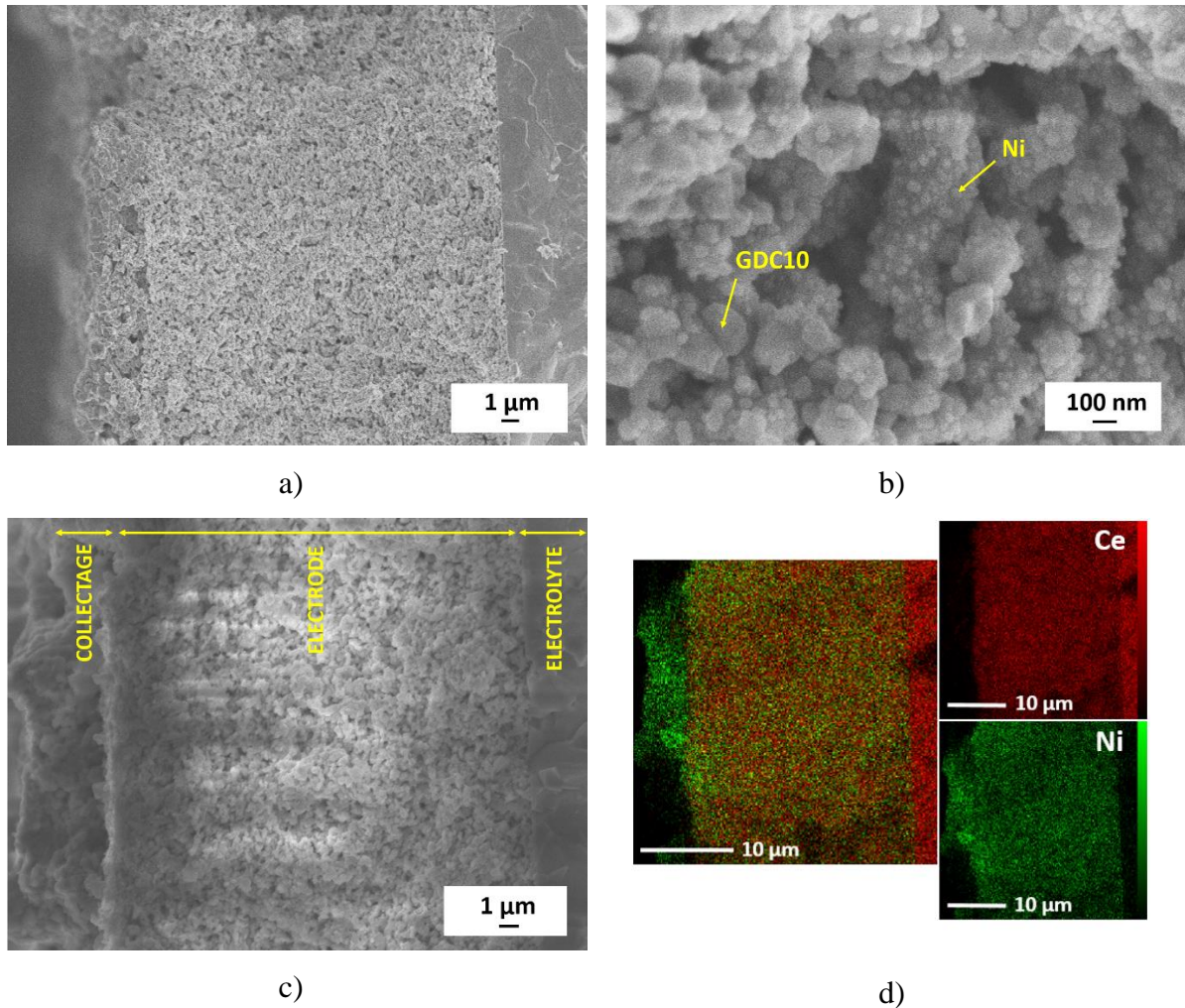


Figure 104 : Cellule symétrique à hydrogène infiltrée avec du nitrate de nickel par voie supercritique a), b) : Images MEB et c), d) : Analyses EDS

La Figure 105 compare la répartition en tailles des particules infiltrées par voies classique et supercritique. Par voie classique, les tailles des particules sont réparties entre 20 et 170 nm avec un diamètre moyen $d_{50} = 37$ nm. Pour l'infiltration supercritique, les tailles des particules de nickel sont comprises entre 40 et 110 nm et le diamètre moyen est légèrement plus élevé (54 nm).

Ainsi, cette méthode a permis de réduire le nombre de cycles d'infiltration et d'améliorer l'homogénéité de la distribution en taille des particules.

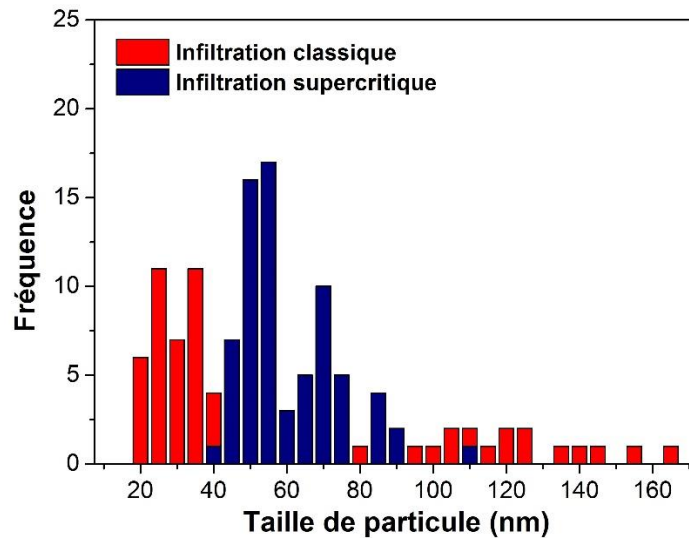


Figure 105 : Histogramme représentant la répartition en taille des particules suivant la méthode d'infiltration employée

2) Mise en forme par coulage en bande/infiltration classique de nitrate de nickel

La partie suivante aborde la mise en forme de cellules symétriques à hydrogène par coulage en bande suivie d'une infiltration classique de nitrate de nickel.

Le protocole optimisé issu de nos travaux précédents sur le coulage en bande a été utilisé : emploi du **dispersant D, 90% de graphite ajouté, déliantage à 800°C pendant 6h sous O₂ humide suivi d'un frittage à 1450°C pendant 3h**. Après ces traitements, les échantillons ont été infiltrés avec du nitrate de nickel. La Figure 106 ci-dessous représente les images MEB et d'analyse EDS obtenues sur ce type d'échantillon. L'analyse EDS montre que le nickel pénètre à cœur de l'échantillon et que l'infiltration est homogène. Les particules n'ont cependant pas la même architecture que lorsque l'infiltration s'effectue dans un squelette sérigraphié, et ce même si la gamme de tailles des particules de nickel est proche dans les deux cas (entre 10 et 120 nm). En effet, il y a ici beaucoup plus de petites particules de nickel comme le montre la Figure 106.b).

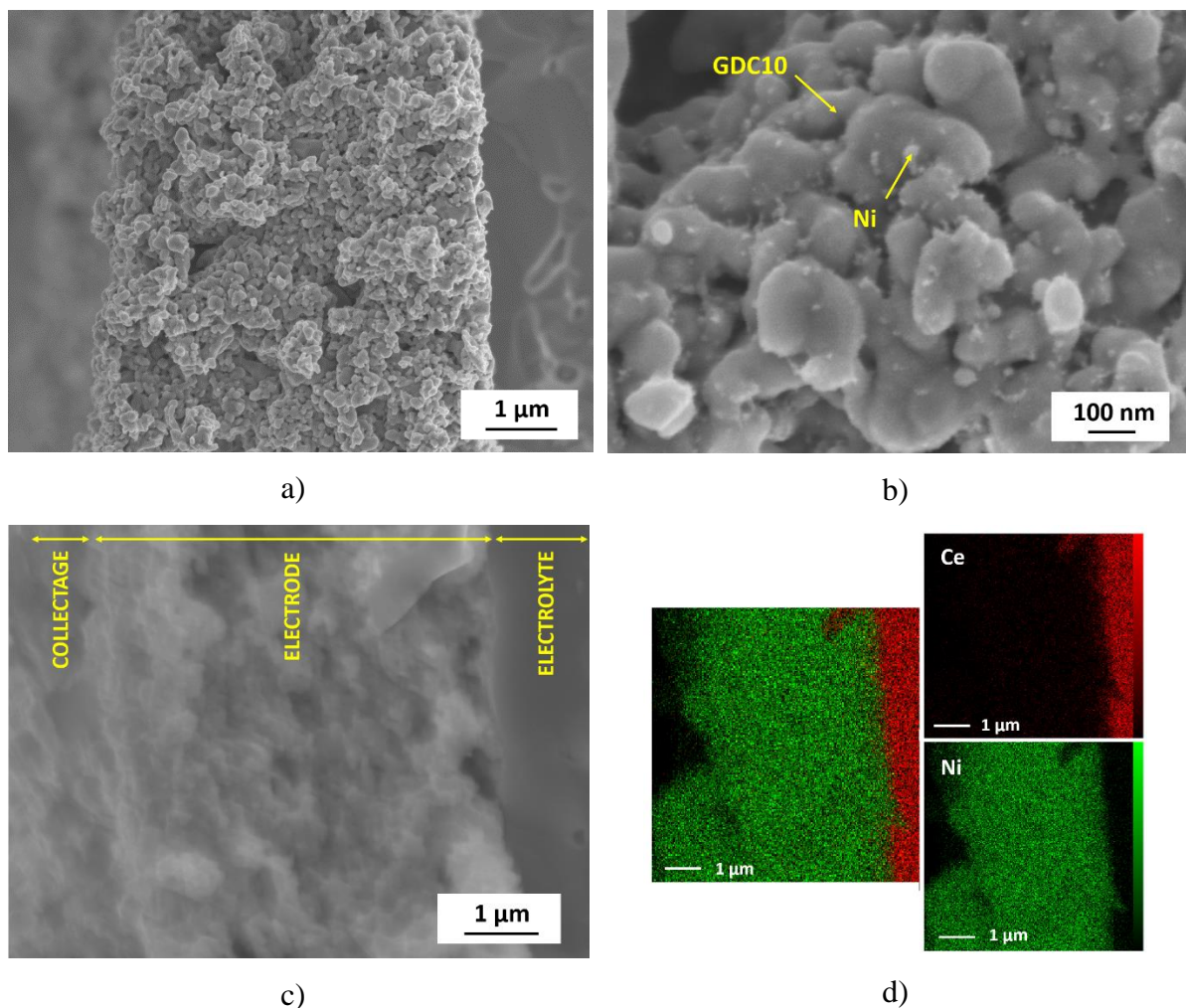


Figure 106 : Cellule symétrique à hydrogène préparée par coulage en bande infiltrée avec du nitrate de nickel par voie conventionnelle a), b) : Images MEB et c), d) : Analyses EDS

III.B) Infiltration de nitrate de cuivre

1) Mise en forme par pressage/sérigraphie/infiltration de nitrate de cuivre

a) *Infiltration par voie classique*

Avec le même type de support que précédemment, le précurseur de nitrate de cuivre concentré à 2M a été infiltré jusqu'à atteindre 60 %massique (environ 15 cycles d'infiltration sont nécessaires). La cellule a ensuite été calcinée à 450°C pendant 20 minutes afin d'évacuer les nitrates (Figure 107). Une analyse DRX montre les phases obtenues après un traitement à 600°C (réalisé directement dans la cellule d'impédance sous $H_2/3\%H_2O$, Figure 108). Le premier diffractogramme DRX a été enregistré directement sur la couche de collectage, qui laisse apparaître comme attendu les pics de diffraction de GDC10 ainsi que ceux du cuivre et d'un alliage CuNi. Après polissage de la couche supérieure de manière à observer ce qui a pénétré

dans le squelette, les pics observables sont ceux de GDC 10 ainsi que du cuivre métallique. Le cuivre métallique a donc été infiltré à cœur.

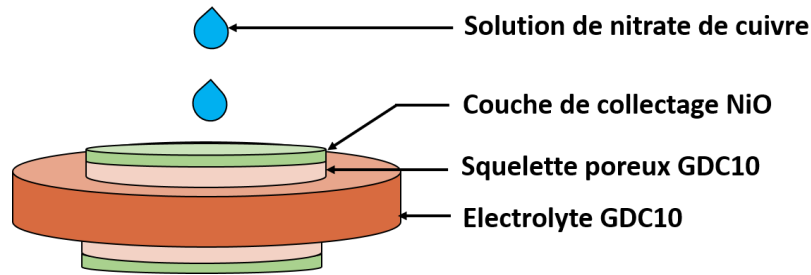


Figure 107 : Schéma d'une cellule symétrique à hydrogène infiltrée avec du nitrate de cuivre par voie classique

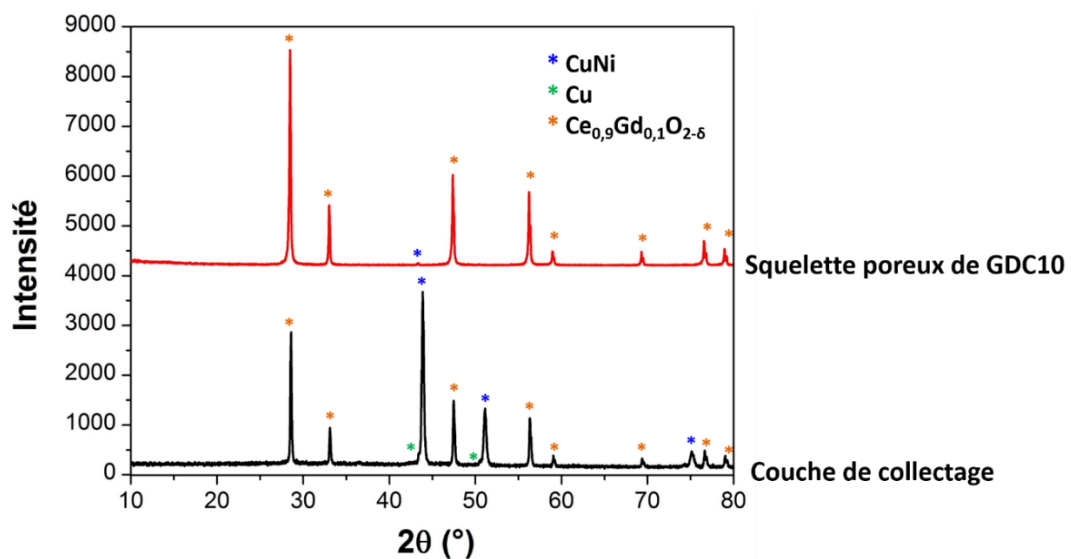


Figure 108 : Diffractogrammes de RX enregistrés sur une cellule symétrique à oxygène a) en surface (couche de collectage), b) à cœur de la cellule après polissage

Afin d'observer la répartition du cuivre dans le squelette poreux, des analyses MEB et EDS ont été réalisées sur un échantillon infiltré (Figure 109). La Figure 109.d montre que l'infiltration atteint le cœur du matériau mais qu'elle n'est pas homogène. Les particules de cuivre ont une taille comprise entre 10 et 50 nm avec un d_{50} de 27 nm (Figure 109.b et Figure 110).

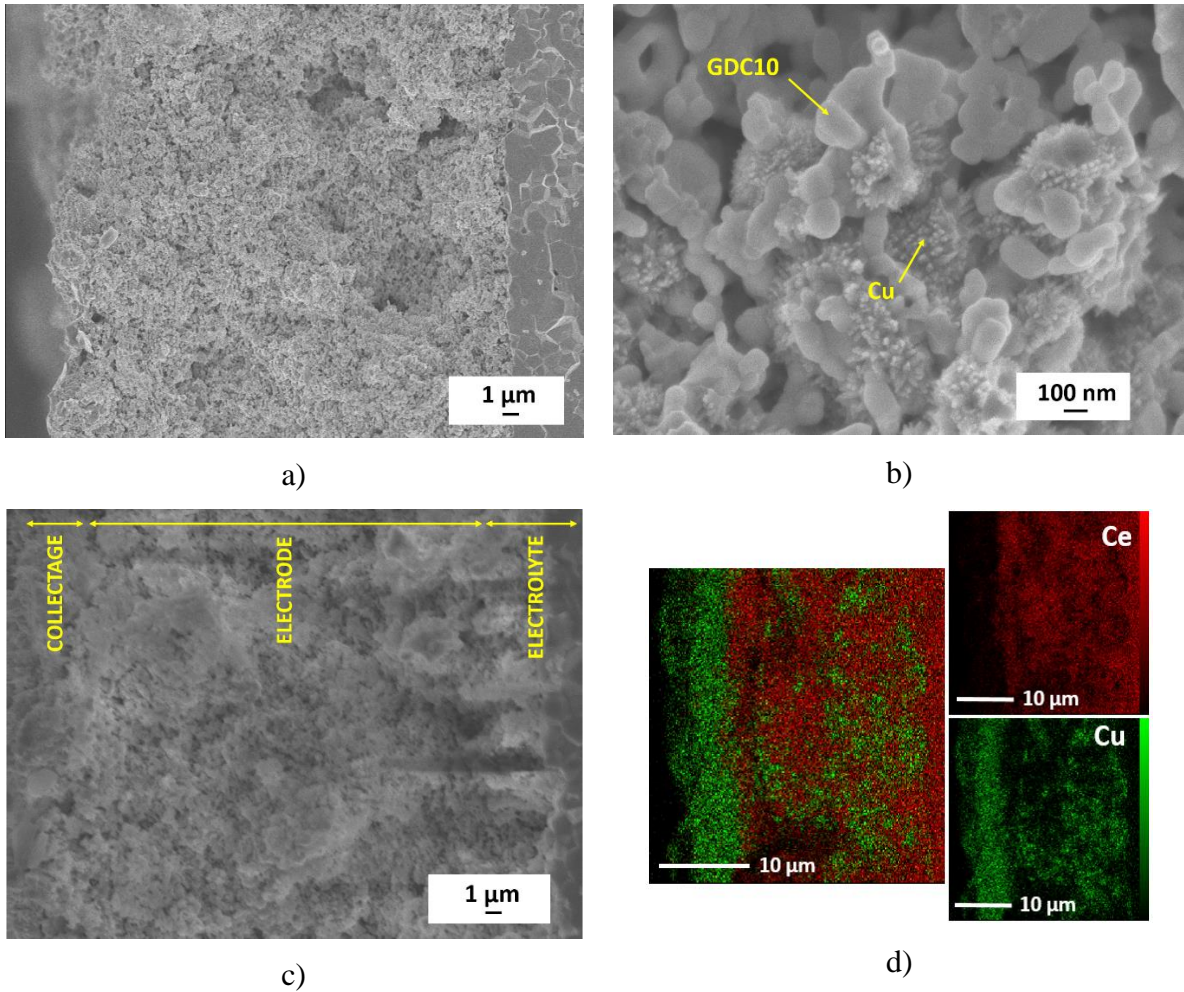


Figure 109 : Cellule symétrique à hydrogène infiltrée avec du nitrate de cuivre par voie classique a), b) : Images MEB et c), d) : Analyses EDS

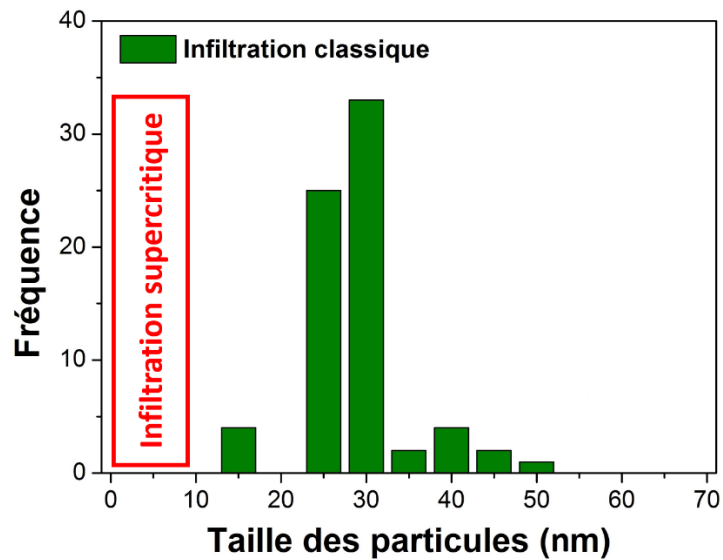


Figure 110 : Histogramme représentant la répartition en taille des particules dans le cas de l'infiltration du cuivre par voie classique

Pour diminuer le nombre de cycles nécessaires et améliorer l'homogénéité de l'infiltration, cette dernière a également été mise en œuvre par voie supercritique comme dans le cas du nitrate de nickel.

b) Infiltration par voie supercritique

La solution de nitrate de cuivre a été infiltrée par voie supercritique d'une manière identique à celle employée pour le nitrate de nickel, les résultats sont rassemblés au Tableau 27.

Tableau 27 : Comparaison de l'infiltration du nitrate de cuivre par voie conventionnelle et supercritique

Solution utilisée	Cu(NO₃)₂ ~2M eau voie classique	Cu(NO₃)₂ ~2M eau voie FSC
Nombre de cycles	16	6
Taux d'infiltration moyen par cycle (% en masse)	3,8 %	9,9 %

La voie supercritique permet de diminuer très notablement le nombre de cycles d'infiltration (de 15 à 6 cycles).

L'analyse EDS confirme que cette nouvelle technique permet une infiltration plus homogène dans le squelette poreux comme illustré à la Figure 111.d. Les particules de cuivre sont plus petites que par infiltration classique : on atteint une taille de particules d'environ 10 nm (Figure 111.b). Comme les particules sont aussi plus disperses, il est cependant plus difficile de les identifier indépendamment. Il faut ajouter que ces résultats ont été obtenus en réalisant une seule campagne d'infiltration et sans chercher à optimiser les paramètres influents. Cette amélioration pourrait provenir d'un taux d'hydratation moindre du nitrate de cuivre (Cu(NO₃)₂ . 3H₂O), soit deux fois moins élevée que celui du nitrate de nickel (Ni(NO₃)₂ . 6H₂O); moins lié à son solvant le nitrate de cuivre serait donc plus libre de migrer. On peut aussi penser qu'en utilisant une solution ayant un ratio éthanol:eau adéquat et de concentration ~3M, il serait possible de diminuer encore le nombre de cycles d'infiltration.

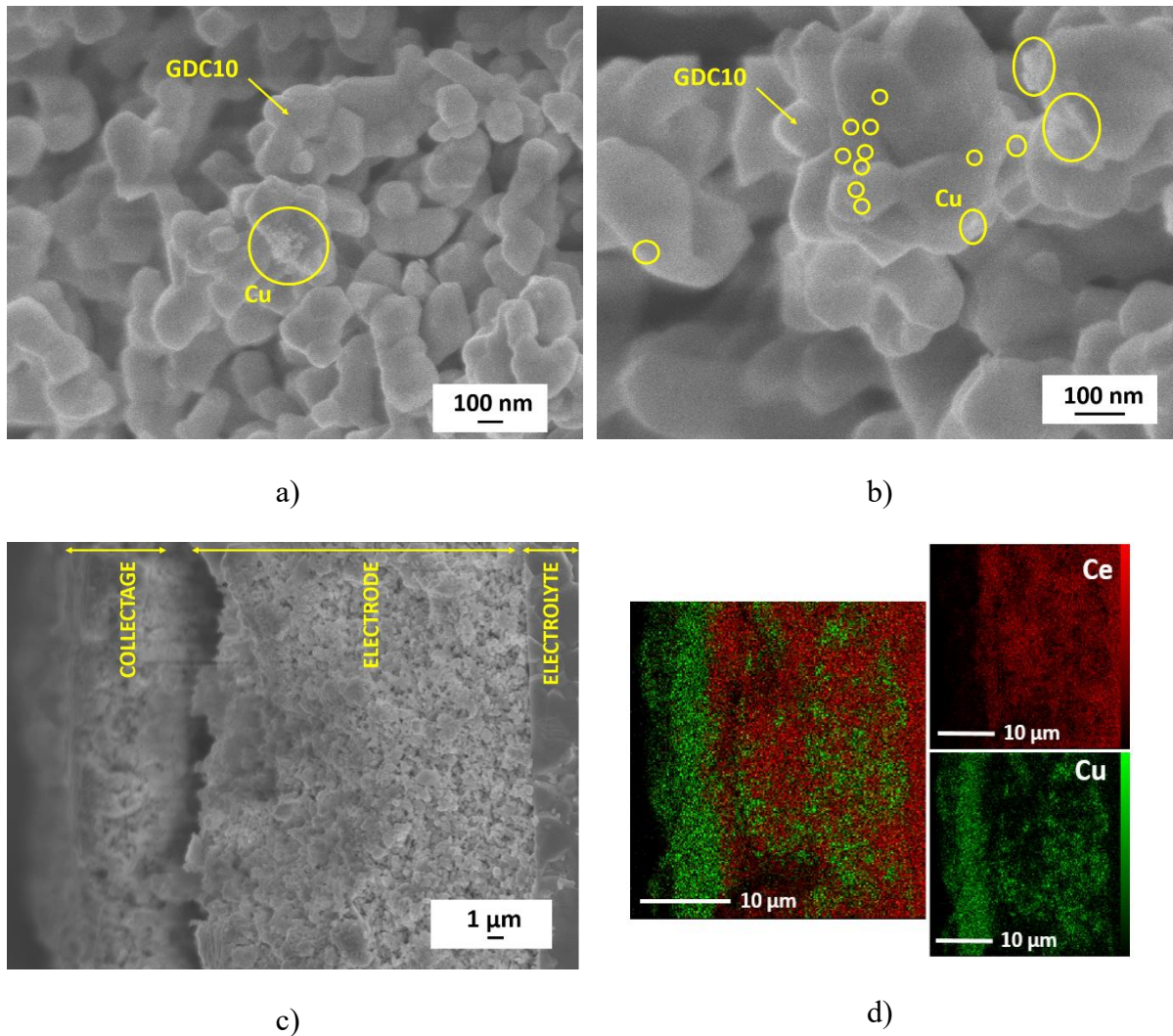


Figure 111 : Cellule symétrique à hydrogène infiltrée avec du nitrate de cuivre par voie supercritique a), b) : Images MEB et c), d) : Analyses EDS

2) Mise en forme par coulage en bande / infiltration classique de nitrate de cuivre

Enfin, après avoir étudié l'infiltration de cuivre dans un squelette « classique » (préparé par sérigraphie), le même travail a été réalisé dans le cas d'un poreux/dense/poreux « tout coulage ». Les mêmes conditions que pour le nickel (partie III.A) 2)) ont été utilisées : **dispersant D, 90% de graphite ajouté, déliantage à 800°C pendant 6h sous O₂ humide suivi d'un frittage à 1450°C pendant 3h**. Les échantillons ont ensuite été infiltrés avec du nitrate de cuivre. La Figure 112 ci-dessous représente les images MEB et d'analyse EDS obtenues sur ce type d'échantillon. Cette dernière montre que le cuivre pénètre à cœur de l'échantillon et que l'infiltration n'est pas homogène. Le cuivre arrive correctement à infiltrer la couche de collectage, et des blocs de cuivre sont visibles dans le squelette (Figure 112.d).

Les particules de cuivre sont une nouvelle fois agglomérées entre elles mais en raison de la résolution limitée du MEB employé, il est difficile d'évaluer leur taille exacte (les agglomérats ont des tailles comprises entre 100 et 500 nm).

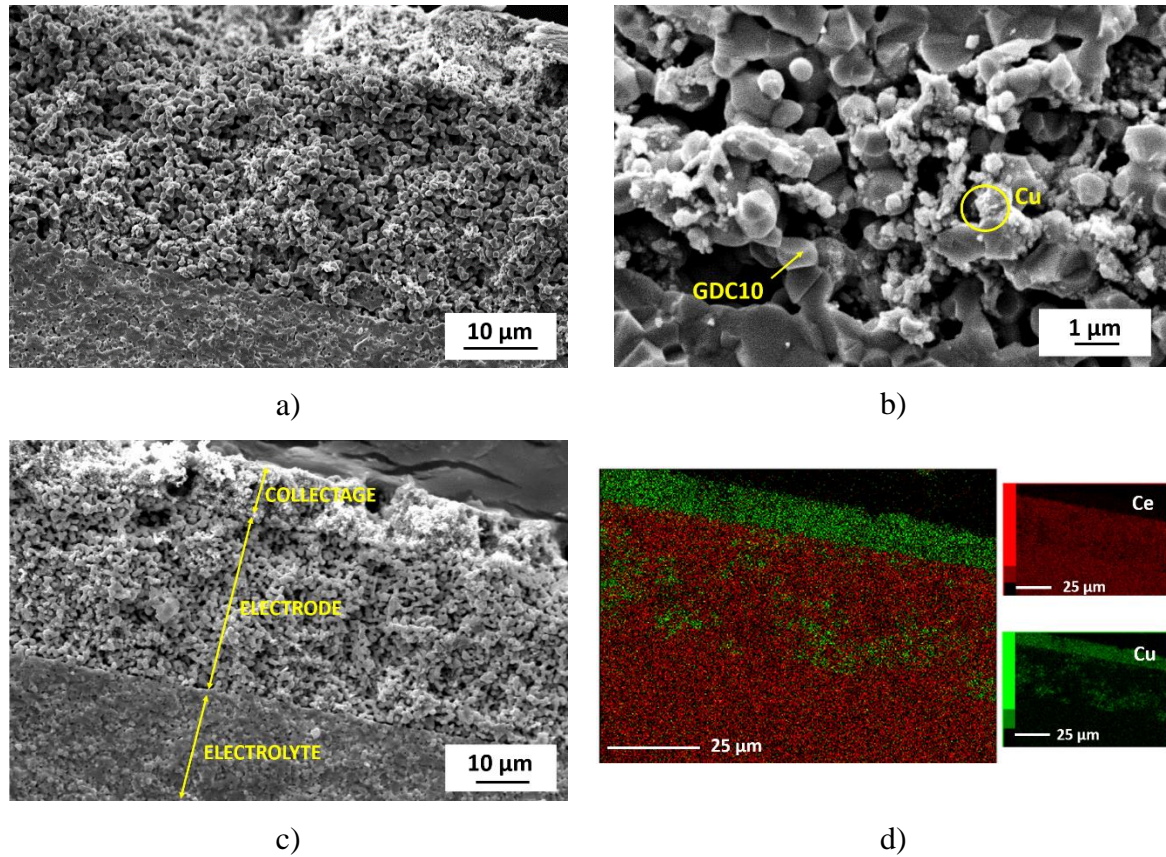
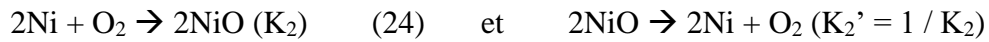
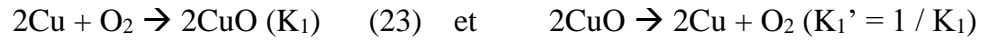


Figure 112 : Cellule symétrique à hydrogène préparée par coulage en bande et infiltrée avec du nitrate de cuivre par voie classique a), b) : Images MEB et c), d) : Analyses EDS

Ce travail a donc mis en évidence une différence de taille de particules entre nickel et cuivre. Il serait intéressant d'essayer de comprendre l'origine de cette différence ainsi que la différence d'homogénéité observée entre ces deux métaux lors de l'infiltration.

III.C) Différences entre infiltration de cuivre ou de nickel

Pour comprendre les phénomènes expérimentaux observés, une discussion impliquant le diagramme d'Ellingham et les données ATGs est ici proposée, pour comparer l'oxydation / réduction du Cu et du Ni :



Grâce au diagramme d'Ellingham (Figure 113.a) [31], [32], le $\Delta_r G^\circ(T)$ puis les constantes d'équilibres de ces deux réactions peuvent être déterminées à une température donnée (600°C a été ici choisie), à l'aide de l'équation (25) :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \cdot \ln K^\circ(T) \quad (25)$$

$$\Delta_r G_1^\circ(600^\circ\text{C}) = -100 \text{ kJ/mol O}_2 \rightarrow K_1 = 9,7 \times 10^5 \rightarrow K_1' = 1/K_1 = 1,0 \times 10^{-6}$$

$$\Delta_r G_2^\circ(600^\circ\text{C}) = -325 \text{ kJ/mol O}_2 \rightarrow K_2 = 2,8 \times 10^{19} \rightarrow K_2' = 1/K_2 = 3,6 \times 10^{-20}$$

En considérant les diagrammes d'Ellingham et les constantes d'équilibres à 600°C, il semblerait que l'équilibre soit plus déplacé dans le sens de la réduction $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$ que dans celui de la réduction $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$ (la constante d'équilibre K_1' étant largement supérieure à K_2'), ce qui pourrait expliquer cette différence de taille de particules entre les deux métaux. Les ATGs ne valident cependant pas cette hypothèse, la cinétique de réduction étant sensiblement la même dans chacun des cas (Figure 113.b). Il serait par ailleurs intéressant d'effectuer des mesures 4 pointes sur ces deux matériaux réduits afin de déterminer leur conductivité électronique respective.

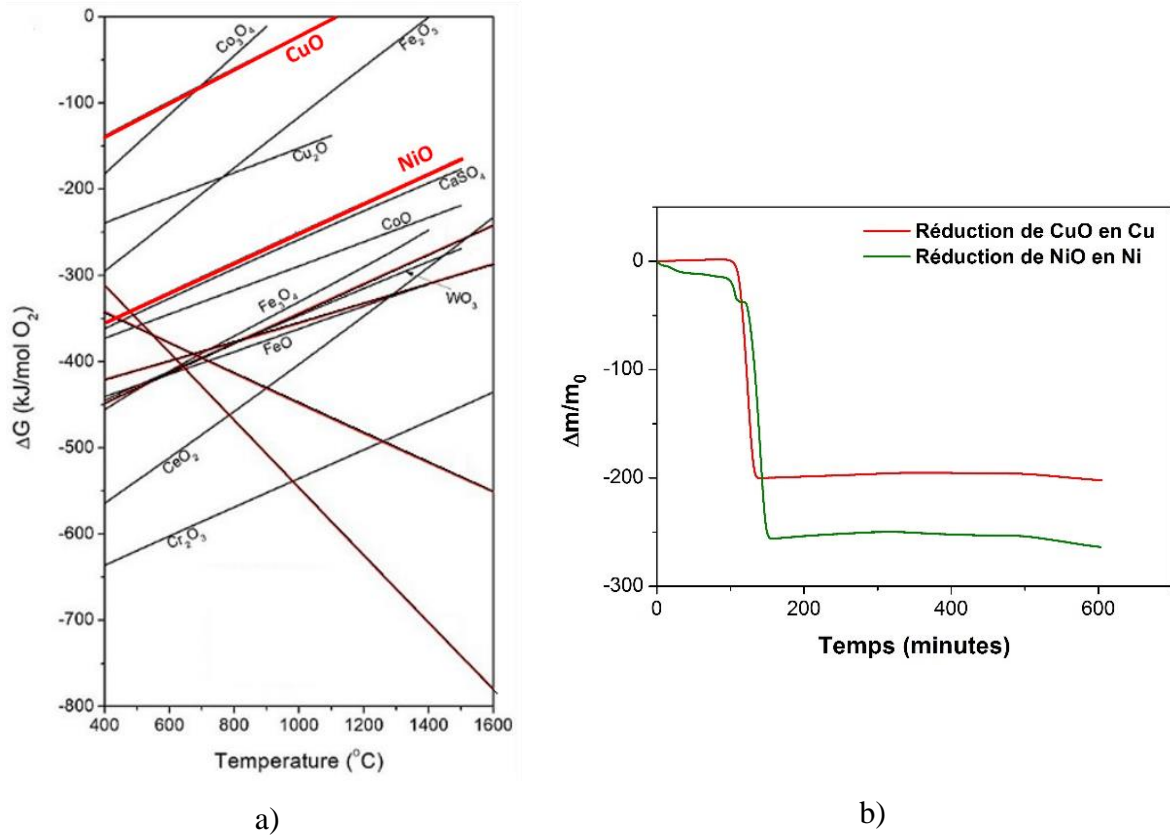


Figure 113 : a) Diagrammes d'Ellingham de NiO et CuO et b) Analyses ATG de la réduction de NiO et CuO enregistrées sous hydrogène à 600°C

Au sujet de l'agglomération des poudres, après analyse MEB des oxydes NiO et CuO avant réduction, nous pouvons observer que CuO est déjà aggloméré (Figure 114.a) alors que NiO ne l'est pas (Figure 114.b). Ce phénomène est indépendant des cinétiques de réduction des poudres.

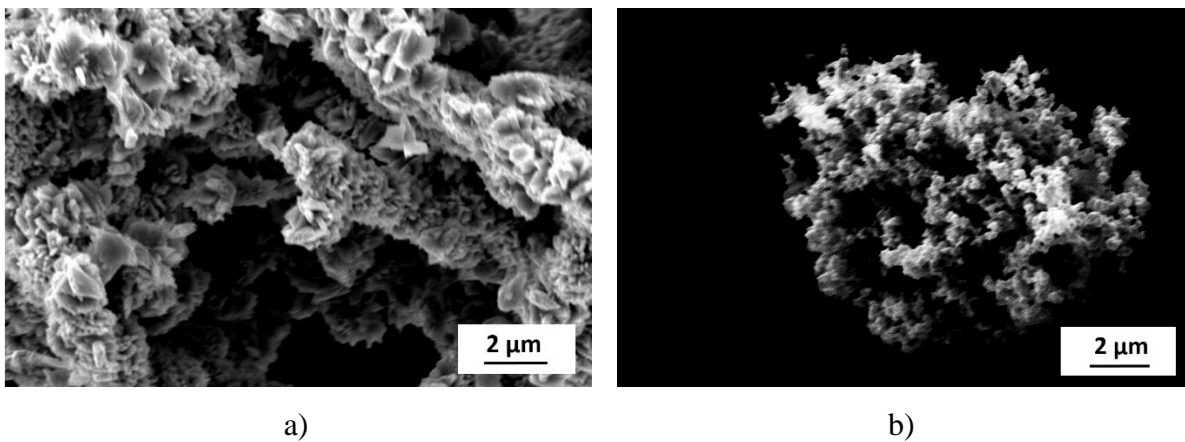


Figure 114 : Images MEB des poudres avant réduction : a) CuO et b) NiO

III.D) Mise en œuvre de cérimes yttriées (CYO)

La dernière partie de ce chapitre concerne un travail exploratoire sur des catalyseurs potentiels pour électrodes à hydrogène, autres que le nickel et le cuivre, mettant en jeu des cérimes dopées par un autre ion que Gd^{3+} .

Cette étude très préliminaire a été conduite en collaboration avec Alain Demourgues (ICMCB).

La motivation est la suivante : des ATGs conduites sous atmosphère réductrice sur des cérimes dopées avec l'ion Y^{3+} (non montrées ici) ont mis en évidence que les matériaux correspondant se réduisent dès $350^{\circ}C$ environ, d'une part, et d'autre part conduisent à des oxydes contenant des taux de Ce^{3+} de l'ordre de 30 à 40%, soit des valeurs bien supérieures à celles mesurées dans GDC10 par exemple (*cf.* le début de ce chapitre). Ainsi, à taux de substitution égal, et donc conductivité ionique possiblement équivalente puisqu'associée à la même concentration de lacunes d'oxygène, les cérimes dopées Y^{3+} seraient-elles de possibles meilleurs conducteurs MIECs [33] que les cérimes dopées Gd^{3+} (en raison d'une conductivité électronique supérieure associée à un taux de Ce^{3+} plus élevé). Les deux matériaux qui ont été envisagés ici sont : $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$: CYO10 ($Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{2-\delta}$) et CYO30 ($Ce_{0,7}Y_{0,3}O_{2-\delta}$).

Avant de déterminer la conductivité mixte de ces matériaux, nous avons tout d'abord cherché à les densifier.

1) Densification de CYO10 et CYO30

CYO10 et CYO30 préparé par co-précipitation (comme détaillé par exemple dans la thèse de Vincent Frizon [34]) ont été mis sous forme de pastilles par simple pressage de poudre afin de les fritter par la suite à haute température. Nous avons tout d'abord utilisé le cycle thermique sous air proposé par Vincent Frizon (Figure 115) [34]. Les pastilles obtenues présentaient quelques fissures.

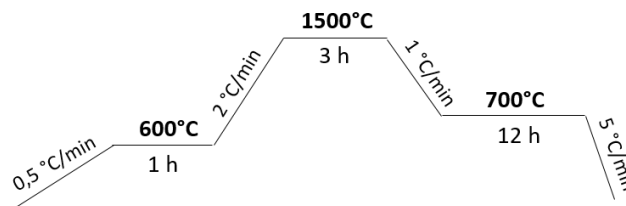


Figure 115 : Cycle thermique mis en œuvre au cours de la thèse de V. Frizon pour densifier des pastilles de CYO

Les compacités suivantes ont été obtenues :

- $C_{CYO10} = 80 \%$.
- $C_{CYO30} = 62 \%$.

Ces compacités étant largement insuffisantes pour réaliser des mesures d'impédance, un traitement thermique modifié a débuté par un recuit préalable des poudres à 900°C afin d'éliminer les nitrates résiduels. Puis, les poudres ont été attritées pendant une heure à une vitesse de 600 rpm à l'aide de billes en zircone pour obtenir des poudres plus fines et plus homogènes en taille de grains. Ensuite, elles ont été pressées comme expliqué précédemment pour obtenir des pastilles, qui ont ensuite été frittées à 1300°C pendant 3h. Cette température de 1300°C a été initialement choisie car des mesures dilatométriques ont montré un gonflement des pastilles pour $T \sim 1400^\circ\text{C}$, ce qui expliquerait les fissures observées dans le cas du premier traitement thermique. Les compacités (très insuffisantes) suivantes ont été obtenues :

- $C_{CYO10} = 66 \%$.
- $C_{CYO30} = 56 \%$.

Le troisième traitement thermique mis en œuvre est identique au second mais le recuit à haute température a été réalisé à 1500°C au lieu de 1300°C :

- **$C_{CYO10} = 95 \%$** .
- $C_{CYO30} = 63 \%$.

La compacité est donc satisfaisante pour CYO10, mais pas pour CYO30. D'autres traitements thermiques ont été utilisés pour améliorer la densification de CYO30, mais aucun n'a conduit à obtenir une compacité suffisante. Pour information, le cycle qui a permis d'obtenir la meilleure compacité (68 %) est le suivant : recuit de la poudre à 900°C, attrition pendant 1 h, puis frittage à 1500°C pendant 3 h. La poudre a subi ensuite un broyage à l'aide d'un broyeur planétaire, ainsi qu'un pressage uni-axial avant d'être frittée à 1500°C pendant 3 h. Cependant, cette compacité est toujours insuffisante. D'autres essais seraient à poursuivre en augmentant par exemple la température du palier ou le temps de maintien de la pastille en palier.

2) Infiltration de CYO30

Dans cette dernière partie, une solution de CYO30 à 2 mol.L⁻¹ a été infiltrée dans un squelette de GDC10 par voie classique afin de déterminer les caractéristiques électrochimiques de ce

nouveau composite. CYO30 a été choisi plutôt que CYO10 en raison d'un taux de Ce^{3+} supposé supérieur (selon les ATGs conduites sous atmosphère réductrice) et donc une conductivité électronique espérée supérieure aussi.

Différents taux d'infiltration ont été testés (Tableau 28). Nous avons remarqué qu'une solution de pH faible s'infiltrait beaucoup mieux qu'une solution de pH élevé. En particulier, quand la solution est très acide, l'absence de liaisons $-OH$ rendent la solution plus visqueuse.

Tableau 28 : Conditions d'infiltration des solutions de CYO

Numéro échantillon	Solution infiltrée	Concentration (mol.L ⁻¹)	Taux d'infiltration (%massique)	pH
NiO-1	nitrate de nickel	2	60	6
CYO30-1	$Ce_{0,7}Y_{0,3}O_{2-\delta}$	2	40	1
CYO30-2	$Ce_{0,7}Y_{0,3}O_{2-\delta}$	2	20	1
CYO30-3	$Ce_{0,7}Y_{0,3}O_{2-\delta}$	2	20	5
CYO30-4	$Ce_{0,7}Y_{0,3}O_{2-\delta}$	2	20	3

Les caractéristiques électrochimiques de ces différents échantillons sont reportées dans le chapitre 4 suivant.

IV- Conclusions

Ce chapitre a permis, dans un premier temps, de mieux comprendre les phénomènes de réduction de la cérine s'opérant sous hydrogène sec et humidifié. En effet, en couplant différentes analyses telles que des ATGs, des mesures RPE et magnétiques, il a été possible de déterminer à quelle température débute la réduction de la cérine, et de quantifier le taux de Ce^{3+} dans une poudre de GDC10 réduite à 600°C pendant plusieurs heures sous hydrogène humide, c'est-à-dire dans les conditions d'utilisation de la cellule. Cette dernière, très faible, permet en principe d'éliminer l'hypothèse selon laquelle un réseau électronique percolant pourrait se former, entraînant un court-circuit de la cellule.

Dans un deuxième temps, comme l'oxyde de praséodyme Pr_6O_{11} constitue une partie importante du composite côté cathode, il nous a semblé intéressant d'effectuer une étude complète sur la densification de ce matériau, condition indispensable avant de déterminer l'ensemble de ses propriétés de transport. Cette étude s'est révélée longue et ardue, mais nous sommes parvenus à nos fins, à savoir obtenir des pastilles de grand diamètre dont la compacité est de 95 %, résultat non répertorié dans la littérature à notre connaissance. La publication

correspondante pourrait être finalisée au moment de la soutenance. Il nous a ensuite été possible de réaliser l'échange isotopique de l'oxygène à travers ces pastilles, et ce à différentes températures, pour déterminer les deux coefficients D^* (coefficient de diffusion de l'oxygène) caractéristique de la conductivité ionique et k^* (coefficient d'échange de surface). Par manque de temps, ces mesures sont encore en cours et les résultats préliminaires doivent être confirmés. De même, les mesures du coefficient Seebeck sur un large domaine de température ainsi que d'effet Hall devront être conduites pour finir ce travail relatif aux propriétés de transport de Pr_6O_{11} .

Après ces deux études préliminaires, la mise en forme des cellules symétriques a été finalisée, par infiltration des deux types de supports disponibles, élaborées par pressage/sérigraphie et par coulage en bande. Il s'est agi de préparer des cellules symétriques « côté oxygène » puis « côté hydrogène ».

Côté oxygène, le travail a tout d'abord consisté à reproduire ce qu'avait pu obtenir C. Nicollet par pressage/sérigraphie/infiltration. Puis, le coulage en bande a été employé pour simplifier la mise en forme de la cellule. Après différents essais, et grâce à une analyse MEB permettant de déterminer la compacité de l'électrolyte ainsi que la porosité du squelette, il a été possible de choisir les conditions et les paramètres idéaux pour préparer les suspensions de coulage et fritter le sandwich poreux/dense/poreux. Les paramètres retenus sont finalement : **Emploi du dispersant D, 90% de graphite ajouté, un déliantage de 800°C/6h sous O_2 humide, et un frittage à 1450°C/3h.** Au niveau de l'infiltration, 30 %massique de nitrate de praséodyme ont été infiltrés comme dans le cas de la méthode de mise en forme 1. Cependant, une analyse MEB et EDS a pu montrer une différence au niveau de la disposition des grains de Pr_6O_{11} :

- Pour la méthode de mise en forme 1 : les grains de Pr_6O_{11} sont répartis de manière homogène sur les grains de GDC10, et le réseau de grains de Pr_6O_{11} percolent jusqu'à l'électrolyte
- Pour la méthode de mise en forme 2 : les grains de Pr_6O_{11} sont plutôt situés aux niveaux des joints de grains. De plus, la majorité sature la couche de collectage LNF, ce qui peut être dû à une différence d'architecture du squelette poreux de GDC10.

Ces différences observées pourraient entraîner une différence de caractéristiques électrochimiques (voir Chapitre 4).

Du côté hydrogène, du nitrate de nickel a dans un premier temps été infiltré. Différents essais ont été réalisés dans le cas de la mise en forme par pressage/sérigraphie, en particulier

l'infiltration a été conduite par voie classique ou supercritique. D'une façon très intéressante, l'utilisation de CO₂ supercritique a permis de réduire le nombre de cycles d'infiltration nécessaires et d'homogénéiser la distribution en taille des particules de nickel métallique infiltrées.

Les mêmes essais ont été conduits pour l'infiltration de nitrate de cuivre et les mêmes résultats ont été observés, à savoir une diminution du nombre de cycles nécessaires ainsi qu'une distribution plus étroite en tailles de particules. De plus, dans ce cas particulier, la voie supercritique a également permis de rendre l'infiltration plus homogène au sein du squelette.

Comme pour les cellules symétriques à oxygène, les cellules symétriques à hydrogène ont également été élaborées par coulage en bande/infiltration (par voie classique dans ce cas) avec les mêmes paramètres que précédemment.

Enfin, des matériaux MIEC innovants (CYO10 et CYO30) ont été étudiés, pouvant jouer le rôle d'anode grâce à leur conductivité mixte. Dans un premier temps, il a fallu densifier ces deux composés afin d'en déterminer leur propriété de transport ionique. Malheureusement, seule la compacité de CYO10 a dépassé les 95 % attendus. Dans un second temps, CYO30 a été infiltré dans un squelette poreux de GDC10, afin de remplacer le nickel et d'étudier un nouveau matériau composite anodique. Différents paramètres d'infiltration ont été modifiés tel que le pH de la solution et le taux d'infiltration.

Le chapitre suivant rassemblera l'ensemble des caractéristiques électrochimiques mesurées sur les différentes couches et cellules dont la mise en forme a été détaillée ici.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Dalslet, P. Blennow, P. Vang Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye, et M. Mogensen, « Assessment of doped ceria as electrolyte », *Journal of Solid State Electrochemical*, vol. 10, p. 547-561, 2006.
- [2] B. C. H. Steele, « Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness? », *Solid State Ionics*, vol. 134, p. 3-20, 2000.
- [3] B. C. H. Steele, « Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C », *Solid State Ionics*, vol. 129, p. 95-100, 2000.
- [4] S. Wang, M. Katsuki, T. Hashimoto, et M. Dokiya, « Expansion Behavior of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2.0-0.5y-\delta}$ under Various Oxygen Partial Pressures Evaluated by HTXRD », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, p. A952-A958, 2003.
- [5] C. Oliva *et al.*, « Electron Spin Resonance and Atomic Force Microscopy Study on Gadolinium Doped Ceria », *Journal of Spectroscopy*, 2015.
- [6] R. S. de Biasi et M. L.N. Grillo, « Measurement of Small Concentrations of Gadolinium in Ceria (CeO_2) and Magnesia (MgO) Using Electron Magnetic Resonance », *The American Ceramic Society*, vol. 91, p. 3469-3471, 2008.
- [7] M. Scavini *et al.*, « Percolating hierarchical defect structures drive phase transformation in $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$: a total scattering study », *Materials/Computation*, vol. 2, p. 511-522, 2015.
- [8] G. A. Bain et J. F. Berry, « Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants », *Journal of Chemical Education*, vol. 85, n° 4, p. 532-536, 2008.
- [9] L. Cornu, « Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés », Université de Bordeaux, 2014.
- [10] C. Nicollet, « Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr$) préparées par infiltration », Université de Bordeaux, 2016.
- [11] B. G. Hyde, D. J. M. Bevan, et L. Eyring, « On the praseodymium + oxygen system », in *Mathematical and Physical Sciences*, vol. 259, 1966, p. 583-614.
- [12] K. V. Mahesh, S. Anas, S. Rahul, et S. Ananthakumar, « Effect of two-step sintering on rare earth ($RE = Y_2O_3, Pr_6O_{11}$) doped $ZnO-Bi_2O_3$ varistors processed from 'nano-precursor' powders », *Journal of Materials Science*, vol. 24, p. 1495-1504, 2013.
- [13] T. Ogier *et al.*, « In-situ study of cationic oxidation states in $Pr_2NiO_{4+\delta}$ using X-ray absorption near-edge spectroscopy », *Chemical Physics Letters*, vol. 727, p. 116-120, 2019.
- [14] B. Steele, « Properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-x}$ (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes II. Role of oxygen exchange and diffusion », *Solid State Ionics*, vol. 106, n° 3-4, p. 255-261, 1998.
- [15] M. Burriel *et al.*, « Influence of Crystal Orientation and Annealing on the Oxygen Diffusion and Surface Exchange of $La_2NiO_{4+\delta}$ », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n° 32, p. 17927-17938, 2016.
- [16] P. V. Hendriksen, M. Khoshkalam, K. Tong, D. Tripkovic, M. A. Faghihi-Sani, et M. Chen, « Improving oxygen electrodes by infiltration and surface decoration », *The Electrochemical Society*, vol. 91, p. 1413-1424, 2019.
- [17] E. Obeid, « Catalyseurs conducteurs ioniques pour l'oxydation des suies », Université de Lyon, 2013.
- [18] C. Nicollet *et al.*, « Gadolinium doped ceria interlayers for Solid Oxide Fuel Cells cathodes: Enhanced reactivity with sintering aids (Li, Cu, Zn), and improved densification by infiltration », *Journal of Power Sources*, vol. 372, p. 157-165, 2017.
- [19] J. D. Nicholas et L. C. De Jonghe, « Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide », *Solid State Ionics*, vol. 178, p. 1187-1194, 2007.

- [20] H. Moussaoui, « Microstructural Optimization of Solid Oxide Cells: A coupled stochastic geometrical and electrochemical modeling approach applied to LSCF-CGO electrode », Université de Grenoble, 2019.
- [21] H. He, Y. Huang, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, « Characterization of YSZ–YST composites for SOFC anodes », *Solid State Ionics*, vol. 175, p. 171-176, 2004.
- [22] M. Boaro, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, « Synthesis of highly porous yttria-stabilized zirconia by tape-casting methods », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, p. 395-400, 2003.
- [23] C. Fu, S. H. Chan, Q. Liu, X. Ge, et G. Pasciak, « Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, p. 301-307, 2010.
- [24] L. Pelegrini, J. Batista Rodrigues Neto, et D. Hotza, « Process and materials improvements on Ni/Cu-YSZ composites towards nanostructured SOFC anode: a review », *Review on advanced materials science*, vol. 46, p. 6-21, 2016.
- [25] Z. Jamil, E. Ruiz-Trejo, P. Boldrin, et N. Brandon P., « Anode fabrication for solid oxide fuel cells: Electroless and electrodeposition of nickel and silver into doped ceria scaffolds », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, p. 9627-9637, 2016.
- [26] Z. Jiang, N. A. Arifin, P. Mardle, et R. Steinberger-Wilckens, « Electrochemical Performance and Carbon Resistance Comparison between Tin, Copper and Silver-Doped Nickel/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes SOFCs Operated with Biogas », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 166, p. F393-F398, 2019.
- [27] E. Ruiz-Trejo, A. Atkinson, et N. Brandon P., « Metallizing porous scaffolds as an alternative fabrication method for solid oxide fuel cell anodes », *Journal of Power Sources*, vol. 280, p. 81-89, 2015.
- [28] F. Cansell, C. Aymonier, et A. Loppinet-Serani, « Review on Materials Science and Supercritical Fluids », *Current Opinion in Solid State and Materials Sciences*, vol. 7, p. 331-340, 2003.
- [29] C. Quilfen, « Supercritical fluids synthesis, characterization and test of HDS catalysts : Assessment of criticality of metals contained in HDS catalysts », Thèse, Université de Bordeaux, 2016.
- [30] A. Baiker, « Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis », *Chemical Reviews*, vol. 99, p. 453-473, 1999.
- [31] M. Guerain, « Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr: approche multi-échelle par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron », Université de La Rochelle, 2013.
- [32] « Boucle chimique réforme et de la gazéification - Chemical looping reforming and gasification », *Wikipedia*. .
- [33] J. B. Goodenough et Y.-H. Huang, « Alternative anode materials for solid oxide fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 173, p. 1-10, 2007.
- [34] V. Frizon, « Corrélation composition chimique-structure-propriétés de réductibilité / mobilité de l'oxygène / catalyse d'oxydation au sein d'oxydes à base de cérium, zirconium et de praséodyme », Thèse, Université de Lyon, 2018.

Chapitre 4 :

Mesures des caractéristiques
électrochimiques des cellules
symétriques

Chapitre 4 : Mesures des caractéristiques électrochimiques des cellules symétriques

Le chapitre 3 a détaillé la mise en forme de supports infiltrés (électrode à oxygène/électrode à hydrogène) élaborés soit par pressage/sérigraphie, soit par coulage en bande. Pour déterminer les caractéristiques électrochimiques de ces cellules symétriques, des mesures par spectroscopie d'impédance complexe ont été conduites.

La première partie comparera les mesures obtenues sur des supports électrolytiques de GDC10 seuls préparés par pressage ou par coulage en bande, et sous air ou sous atmosphère réductrice ($\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$). Le but est de retrouver les valeurs de conductivité de GDC10 de référence répertoriées dans la littérature.

Les deux parties suivantes présenteront les caractéristiques électrochimiques de cellules symétriques à oxygène (II) et à hydrogène (III) selon les techniques de mises en forme employées. Les résistances de polarisation R_p et séries R_s seront déterminées. L'objectif est ici de minimiser la résistance de polarisation des électrodes à 600°C , le cahier des charges étant, pour rappel, d'obtenir $R_p < 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à la température de fonctionnement pour chacune des électrodes. La résistance série doit être environ égale à une résistance série de référence, correspondant aux valeurs de conductivité totale de l'électrolyte citées plus haut.

La partie II présentera les caractéristiques électrochimiques de cellules symétriques à oxygène infiltrées à l'aide de nitrate de praséodyme, et préparées par pressage/sérigraphie ou coulage en bande. Pour le coulage en bande, les résistances de polarisation pourraient être impactées par les conditions de préparation (T_{frittage} du squelette, porosité du squelette, atmosphère de déliantage en particulier).

Côté cellules symétriques à hydrogène, deux catalyseurs différents ont été infiltrés : les nitrates de nickel et de cuivre, par voie classique et par voie supercritique dans chacun des cas. La voie supercritique conduisant à l'obtention de tailles de particules plus homogène, elle devrait être responsable de valeurs de R_p plus faibles que dans le cas de l'infiltration classique. Enfin, un nouveau catalyseur a été infiltré : la cérine dopée à l'yttrium CYO (dopée à 10%mol ou 30%mol). En raison d'un taux de Ce^{3+} élevé formé sous atmosphère réductrice, il pourrait apporter une conductivité électronique suffisante pour remplacer le cuivre ou le nickel dans le composite.

I- Mesures de conductivité sur les supports électrolytiques de GDC10

Afin de déterminer la conductivité totale (bulk + joints de grain) de l'électrolyte, des mesures ont été réalisées sur des électrolytes en GDC10 denses à plus de 95 % uniquement recouverts de platine. Grâce aux courbes d'impédance enregistrées, il est possible de déterminer la résistance série R_s , résistance caractéristique de l'électrolyte, puis d'en déduire la conductivité totale σ_T grâce à la formule suivante :

$$R_s = \frac{1}{\sigma_T} \cdot \frac{e}{S} \quad (26)$$

Avec σ_T la conductivité totale de l'électrolyte, e et S l'épaisseur et la surface de l'électrolyte respectivement.

Dans cette première partie, les échantillons denses ont été préparés par pressage uni-axial. La partie a) présentera les valeurs obtenues pour des mesures conduites sous air (caractéristiques du fonctionnement de la cathode) et la partie b) rassemblera les valeurs obtenues pour des mesures conduites sous $H_2/3\%H_2O$ (caractéristique du fonctionnement de l'anode).

1) Support préparé par pressage de poudre

a) *Mesures d'impédance sous air sur l'électrolyte GDC10*

Trois échantillons ont été étudiés, la seule différence étant leur épaisseur (Tableau 29).

Une mesure à différentes températures a été enregistrée sur chaque échantillon, la Figure 116 rassemble les résultats en représentant l'évolution de la conductivité totale en fonction de la température.

Tableau 29 : Conductivité totale à 600°C de pastilles de GDC10 (diamètre 0,25 cm) et d'épaisseur variable

Echantillon	Epaisseur de l'électrolyte (cm)	σ_T (S/cm) à 600°C
Echantillon A	0,085	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Echantillon B	0,077	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Echantillon C	0,061	$2,2 \cdot 10^{-2}$

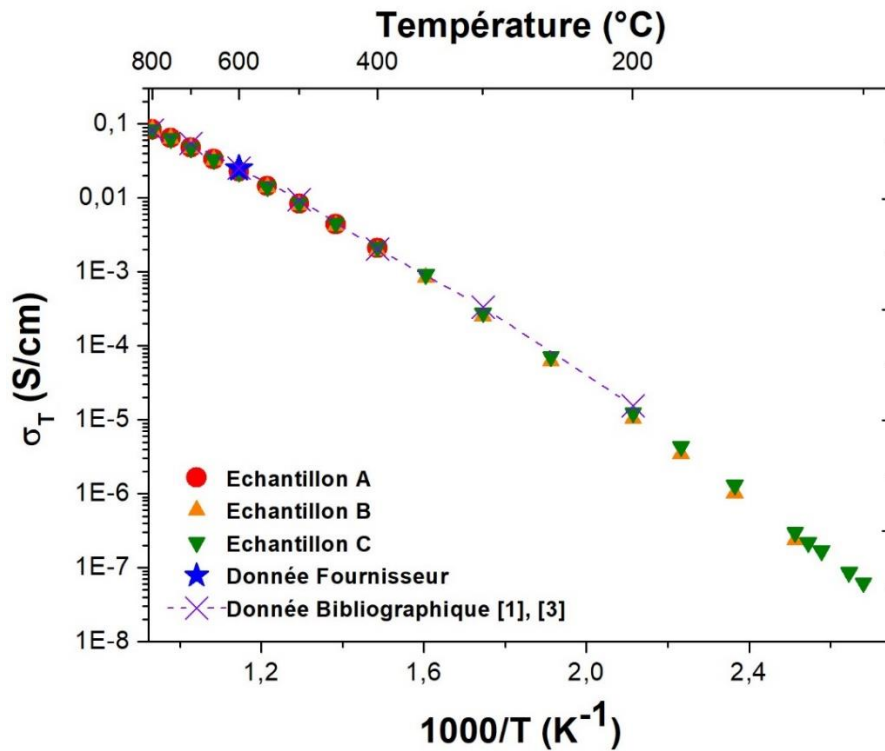


Figure 116 : Evolution de la conductivité totale sous air de l'électrolyte préparé par pressage en fonction de la température

La température de fonctionnement visée étant de 600°C, les valeurs de conductivité totale des échantillons précédents ont été comparées à cette température (Tableau 29). Comme attendu, la conductivité totale ne dépend pas de l'épaisseur. Les valeurs de conductivité totale sont en bon accord avec la celle communiquée par les fournisseurs de la poudre ($\sigma_T(\text{fournisseur}) = 0,025 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C) ainsi qu'avec celle issue de la bibliographie ($\sigma_T(\text{bibliographie}) = 0,025 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C) [1]–[3].

b) Mesures d'impédance sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ sur l'électrolyte GDC10

Les mesures d'impédance ont ensuite été réalisées sous deux atmosphères réductrices. Ces mesures permettront d'anticiper le comportement d'une cellule du côté anodique, notamment en regard de la réduction partielle de la cérine discutée dans le Chapitre 3. La Figure 117 compare la conductivité totale en fonction de la température sous air et dans des conditions réductrices choisies (H_2 sec ou $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$) d'un électrolyte GDC10. L'observation principale est que la conductivité totale est identique selon l'atmosphère pour $T < 400^\circ\text{C}$, puis augmente à plus haute température sous atmosphère réductrice. Lors des futures mesures d'impédance sur cellules symétriques sous atmosphère réductrice, il faudra donc considérer les valeurs enregistrées sous hydrogène sur la cellule de référence plutôt que celles sous air. Il est à noter qu'aucune différence de conductivité n'apparaît lorsque l'hydrogène est sec ou humidifié.

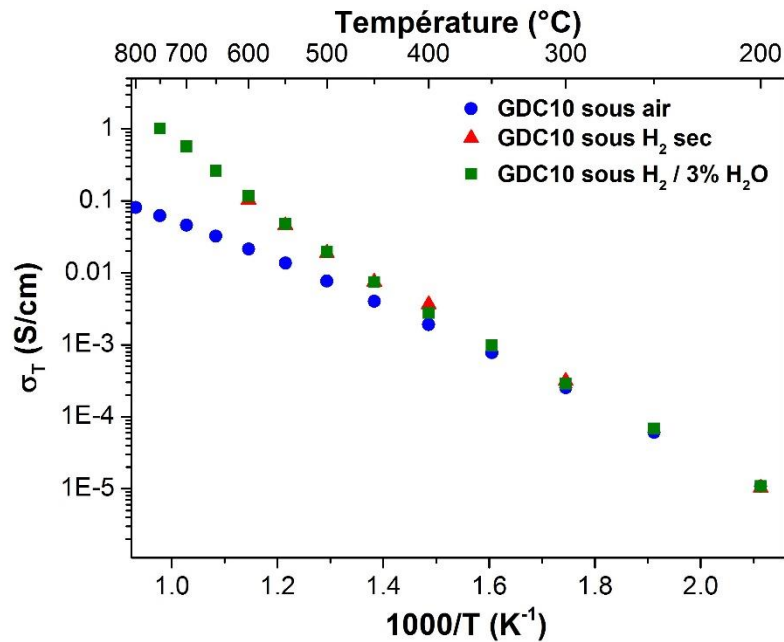


Figure 117 : Conductivité totale de l'électrolyte suivant l'atmosphère : sous air (bleu), sous H_2 sec (rouge) et sous $H_2/3\%H_2O$ (vert)

L'électrolyte devient donc progressivement et partiellement conducteur électronique en chauffant sous atmosphère réductrice. Comme déjà détaillé, à haute température et sous H_2 une réduction partielle $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ s'opère. Elle rend la cérine partiellement conductrice électronique et pourrait engendrer une fuite électronique partielle, qui pourrait impacter par la suite les caractéristiques électrochimiques.

Dans la littérature, il est noté que la cérine devient conductrice électronique à partir de $600^{\circ}C$ [1], [3]–[9] sous hydrogène, cependant nos mesures mettent en évidence que le phénomène pourrait débiter vers $350^{\circ}C$. La mobilité des (petits ou grands) polarons qui sous-tendent la conductivité électronique étant nettement plus élevée que celle des lacunes, une petite réduction des ions cérium (seulement 3% comme détaillé dans le chapitre 3) peut conduire à une augmentation importante de la conductivité. La Figure 118 représente les diagrammes d'impédance enregistrés à $200^{\circ}C$ (après un cycle à haute température) sur un électrolyte préparé par pressage, mesuré sous air puis sous $H_2/3\%H_2O$. Ces diagrammes d'impédance montrent que la cérine ne se réduit pas à cœur, puisque la résistance correspondante ne change pas selon l'atmosphère (pour le bulk : $f > 10^4$ Hz), au contraire de celle caractéristique des joints de grains située à plus basse fréquence (pour les joints de grains : $f < 10^4$ Hz).

L'ensemble de ces informations nous laisse supposer que la cériine commence à se réduire partiellement à 350°C au niveau des joints de grains, puis que cette réduction se propage vers l'intérieur des grains à des températures plus élevées.

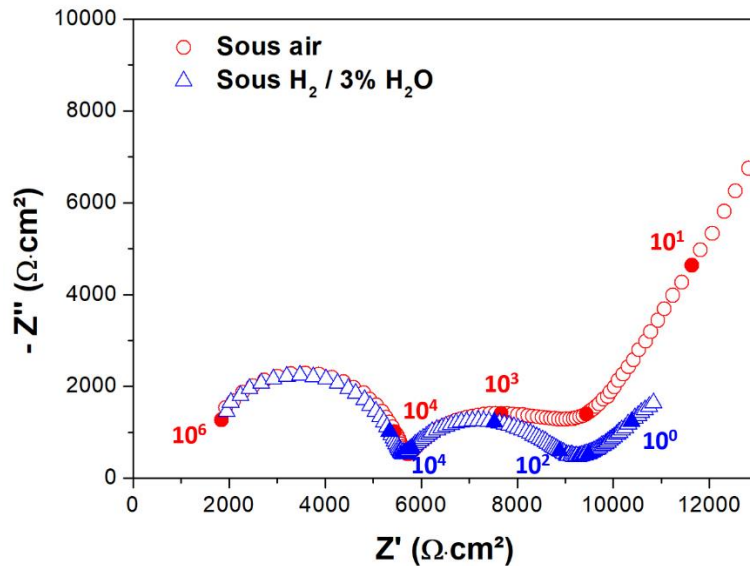


Figure 118 : Diagrammes d'impédance enregistrés à 200°C sur un électrolyte GDC10 sous air (courbe rouge), et sous H₂/3%H₂O (courbe bleue) normalisés pour e = 0,1 cm

c) Vieillessement chimique sous H₂/H₂O

Le suivi de l'évolution de la conductivité totale d'une pastille de GDC10 enregistrée sous H₂/3%H₂O à 600°C a été réalisé dans le but de juger de son « vieillissement chimique » ($i = 0$ A/cm²) et en particulier voir si la part de conductivité électronique augmente au bout de plusieurs centaines d'heures. La Figure 119 montre le résultat obtenu.

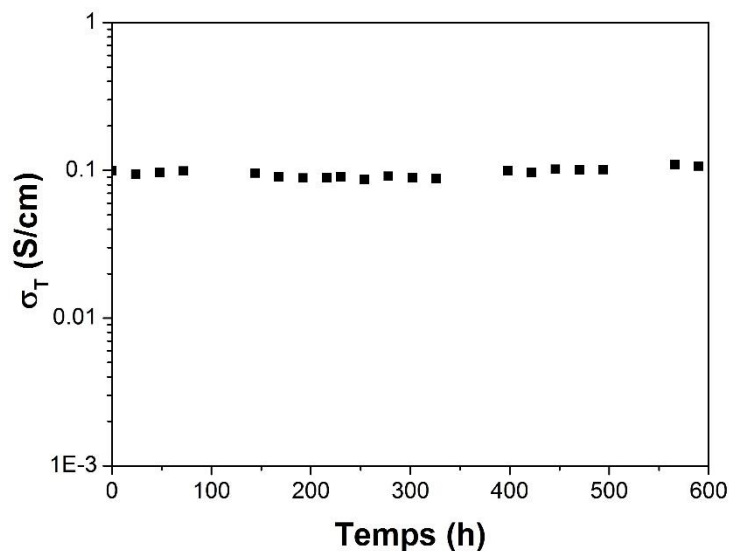


Figure 119 : Evolution en fonction du temps, sous H₂/3%H₂O à 600°C, de la conductivité d'une cellule pressée recouverte de platine

Cette figure montre la stabilité de la conductivité sous hydrogène, même après 600 heures (faible diminution de la conductivité de - 4 % environ). Le matériau semble se réduire très rapidement ; notre hypothèse est que le matériau s'est déjà « équilibré » à une pression partielle en oxygène fixée avant même que l'acquisition du premier point de mesure ne soit effective. Ce résultat est encourageant, même s'il mériterait d'être complété par des mesures plus longues. Il montre qu'une cellule complète à base de GDC10 ne se réduira *a priori* pas à cœur sur le long terme à cette température, donnant tout son sens à notre projet.

2) Supports préparés par coulage en bande

a) Mesures d'impédance sous air sur l'électrolyte GDC10

La conductivité totale de GDC10 a été mesurée sous air sur un électrolyte préparé par coulage en bande (protocole détaillé au chapitre 2). La Figure 120 ci-dessous compare la conductivité totale en fonction de la température d'un électrolyte pressé à celle d'un électrolyte coulé.

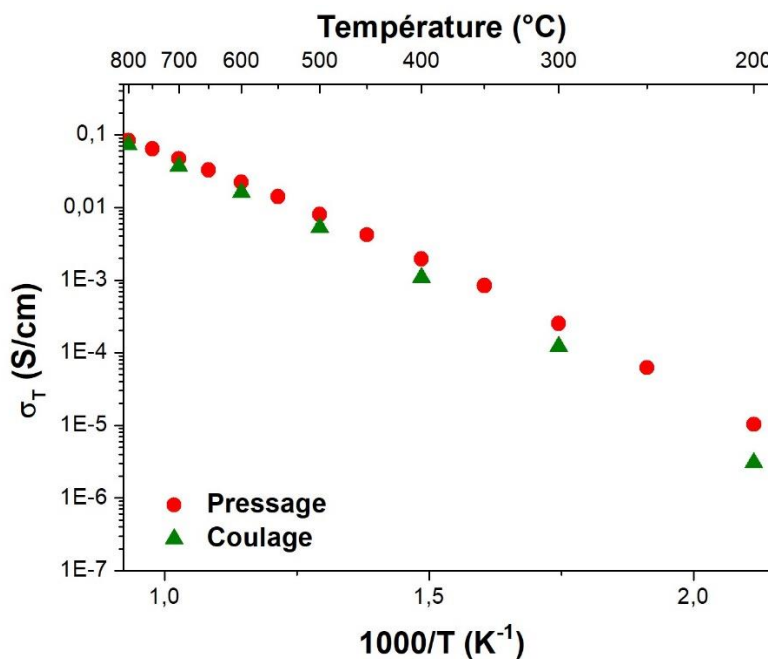


Figure 120 : Evolution de la conductivité totale sous air en fonction de la température d'un électrolyte préparé par coulage en bande

La conductivité totale des différents échantillons est identique à haute température, alors qu'à basse température les valeurs diffèrent (Tableau 30). Ce phénomène est selon nous vraisemblablement dû au problème de carbone résiduel aux joints de grains mis en évidence précédemment (*cf.* chapitre 2). En effet, la résistance des joints de grains étant plus visible à

basse température, l'écart des valeurs de conductivité entre pressage et coulage apparaît d'autant plus.

Un point important est qu'à la température de fonctionnement (600°C) la conductivité totale de GDC10 préparé par coulage correspond à la valeur de référence.

Tableau 30 : Conductivité totale des électrolytes pressés ou préparés par coulage en bande

Température (°C)	σ_T (S/cm) pressage	σ_T (S/cm) coulage
200	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$
400	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
600	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
800	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$

b) Mesures d'impédance sous $H_2/3\%H_2O$ sur l'électrolyte GDC10

Ces mesures ont été réalisées dans des conditions réductrices ($H_2/3\%H_2O$) afin de déterminer la conductivité totale de GDC dans ces conditions, pour la comparer à la fois aux valeurs mesurées sous air et à celles des échantillons préparés par pressage. La Figure 121 compare ainsi l'évolution de la conductivité de GDC10 enregistrée sous air et sous $H_2/3\%H_2O$ pour les deux méthodes de mise en forme employées (pressage et coulage en bande) et les deux atmosphères, en fonction de la température.

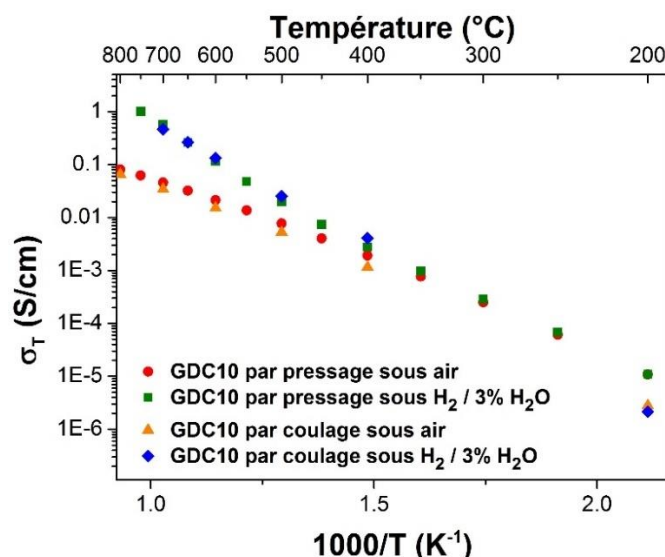


Figure 121 : Evolution de la conductivité totale de l'électrolyte en fonction de la température selon la méthode de préparation utilisée et de l'atmosphère

L'évolution de la conductivité totale en fonction de la température et de l'atmosphère, ainsi que les valeurs absolues, ne dépendent pas de la méthode de mise en forme, et tous les commentaires restent identiques à ceux formulés précédemment. Cependant, à basse température et quelle que

soit l'atmosphère, la conductivité de l'échantillon coulé est inférieure à celle de l'échantillon pressé en raison d'une résistance aux joints de grains supérieure (*cf.* chapitre 2). Le point très positif est que les supports électrolytiques préparés par coulage en bande sont donc adéquats pour la mise en forme des cellules selon les procédés imaginés.

c) Vieillessement chimique sous H_2/H_2O

Comme pour l'électrolyte préparé par pressage, le vieillissement sous $H_2/3\%H_2O$ à $600^\circ C$ et sur (seulement) 200 heures (par manque de temps et de disponibilité du banc de mesure) d'une cellule coulée a été enregistré (Figure 122).

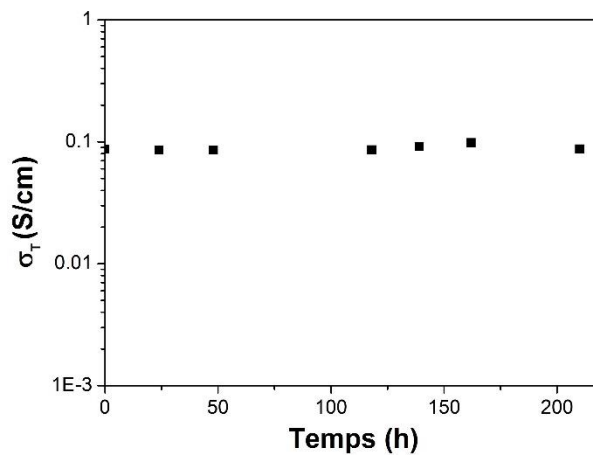


Figure 122 : Conductivité en fonction du temps d'une cellule coulée recouverte de platine sous $H_2/3\%H_2O$ à $600^\circ C$

La conductivité sous hydrogène humide reste stable, elle augmente + 0,4 %. Ce résultat préliminaire est encourageant.

La suite des mesures concerne les caractéristiques électrochimiques de cellules symétriques infiltrées, à oxygène puis à hydrogène.

II- Caractéristiques électrochimiques de cellules symétriques à oxygène infiltrées de nitrate de praséodyme

1) Cellules symétriques à oxygène préparées par pressage / sérigraphie / infiltration

Afin de comparer les caractéristiques électrochimiques des cellules originales issues de ce travail avec les plus performantes de la littérature, les mesures d'impédance effectuées sur

cellules symétriques dites à oxygène (c'est-à-dire cathode/électrolyte/cathode dans ce cas) constituent une méthode de choix. Les phénomènes qui se produisent au sein de ce type de cellule sont représentés à la figure suivante (Figure 123). On y distingue les phénomènes associés à l'électrolyte, comme la migration des ions O^{2-} à travers l'électrolyte, ainsi que celle des électrons jusqu'à l'électrolyte (l'ensemble étant caractérisé par la résistance dite série R_s), mais les phénomènes caractéristiques de l'électrode comme la réduction de l'oxygène à l'interface solide/gaz ainsi que la diffusion de gaz apparaissent également (caractérisés par la résistance dite de polarisation dite R_p) [10]–[12]. Chacune des deux sous-parties suivantes traitera des deux résistances en question.

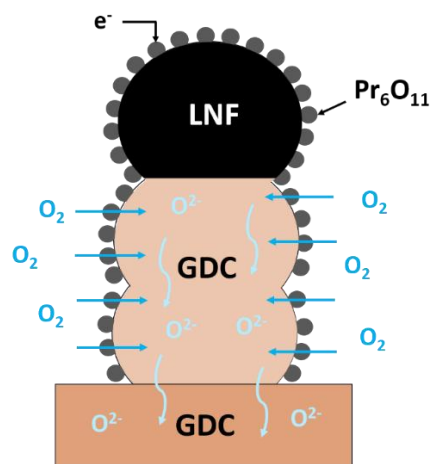


Figure 123 : Phénomènes se produisant au sein de l'électrolyte et de la cathode

a) *Résistance de polarisation R_p*

Comme détaillé au chapitre 1, il est possible de jouer sur plusieurs paramètres afin de faire varier la microstructure des électrodes et donc les caractéristiques électrochimiques des cellules. Ici, le premier paramètre qui a été modifié est la nature du solvant employé pour l'infiltration, le but initial étant à la fois de diminuer le nombre de cycles correspondant (environ 4 avec de l'eau et une étape de vide) et d'augmenter la mouillabilité du support [13]–[16]. En effet, l'alcool étant plus mouillant que l'eau il devrait mieux pénétrer les porosités, aidant à diminuer le nombre de cycles nécessaire pour atteindre les 30 % massique. Ce travail a été conduit lors du stage de DUT d'E. Chadourne (déjà citée, cf. chapitre 3). Des solutions concentrées à 2 M ont été préparées tout en remplaçant l'eau par différents alcools. Le Tableau 31 ci-dessous regroupe les résultats obtenus, les numéros correspondant à chaque cycle d'infiltration ($n^{\circ}1$ = premier cycle d'infiltration, $n^{\circ}2$ = deuxième cycle d'infiltration etc.).

Tableau 31 : Pourcentage massique d'infiltrat atteint par cycle, en fonction du nombre d'étapes et selon la nature de l'alcool

Infiltration	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5
Eau (+ vide)	13,3%	16,7%	22,2%	30%	
Ethanol (1) (Ethanol du laboratoire)	9,8%	16,8%	24,2%	34,1%	40,4%
Propanol	7,8%	15,3%	22,4%	29%	37,3%
Isopropanol	7,1%	14,9%	22,8%	30,0%	38,2%
Ethanol (2) (Ethanol absolu)	10,2%	18,2%	29%	36,5%	

Cette étude a permis de se focaliser par la suite sur l'éthanol absolu (2) car il offre les meilleurs taux d'infiltration au bout de la quatrième étape. Les autres alcools ont été écartés. Deux solvants ont ainsi été utilisés par la suite : l'eau et l'éthanol absolu (éthanol (2)). La Figure 124 représente les diagrammes d'impédance enregistrés sur les électrodes correspondantes, à 550°C. Aucune différence notable n'est relevée, au moins à cette température.

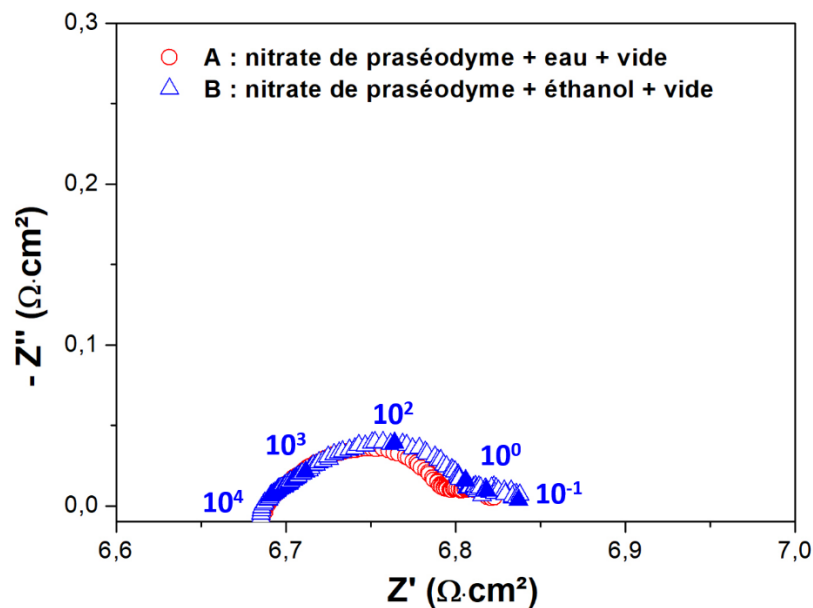


Figure 124 : Diagrammes d'impédance enregistrés à 550°C sur deux cellules symétriques infiltrées à l'aide de deux solvants : A (solvant : eau) et B (solvant : éthanol) normalisés pour $e = 0,1$ cm

La Figure 125 représente l'évolution de la résistance de polarisation pour les deux conditions d'infiltration. L'objectif étant d'atteindre une valeur de R_p inférieure à $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ est atteint dès 500°C dans les deux cas, ce qui est un résultat très encourageant (par exemple, la résistance R_p est d'environ $0,38 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C lorsque la cathode est $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [10]). Les valeurs absolues sont équivalentes quel que soit le solvant. En dépit d'une meilleure mouillabilité,

l'éthanol absolu ne contribue donc pas à améliorer les performances électrochimiques. Les valeurs de résistances de polarisation sont répertoriées dans le Tableau 32. A 600°C, les valeurs de R_p éthanol absolu et R_p eau sont comparables à celles obtenues dans la littérature (R_p eau = 0,028 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ [10], [17]), ce qui témoigne de la reproductibilité de ces expériences.

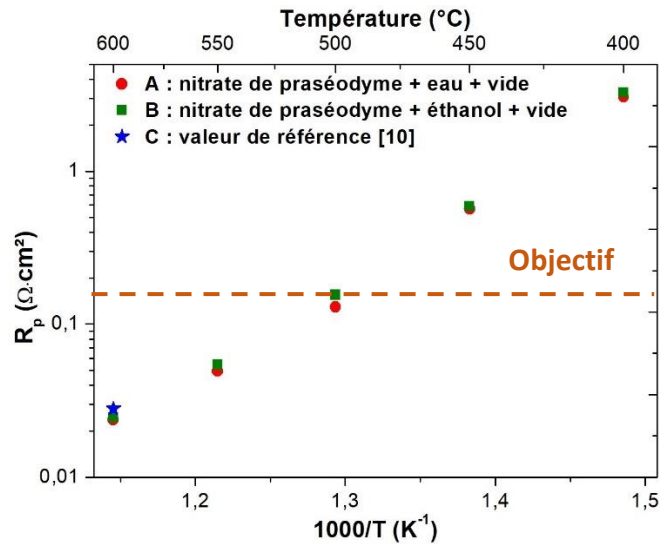


Figure 125 : Evolution de la résistance de polarisation des électrodes en fonction de la température selon la nature du solvant [18]

Tableau 32 : Résistances de polarisation à 400, 500 et 600°C selon la nature du solvant

Température (°C)	R_p (A) (eau) ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p (B) (éthanol absolu) ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
400	3,1	3,3
500	0,13	0,16
600	0,024	0,025

Ces résultats montrent que l'activité électro-catalytique est suffisante vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dans le cas d'une cellule symétrique, et ce dès 500°C.

b) Résistance série R_s

Pour une cellule symétrique, la résistance série R_s représente en principe la conductivité de l'électrolyte, très principalement, mais peut aussi comporter une partie relative aux interfaces situées entre l'électrolyte et les électrodes, qui doit bien entendu être minimisée pour optimiser le fonctionnement de la cellule. Comparer la valeur de R_s mesurée sur une cellule symétrique à celle d'un électrolyte seul est la meilleure façon de s'en assurer. Ce dernier a été préparée par pressage, recouvert de platine, et sa conductivité totale (bulk + les joints de grains) a été déterminée comme présenté dans la partie I (Figure 116). En considérant cette conductivité

égale à celle de des cellules symétriques, il est possible de déterminer une résistance série de référence grâce à la formule (26), qui prend également en compte les dimensions de la cellule.

Deux cas sont alors possibles :

- $R_s \approx R_{s\text{ ref}} \rightarrow$ Les interfaces entre les différents matériaux sont excellentes et n'empêchent pas la migration des électrons (entre la couche de collectage et le catalyseur) et des ions (entre le squelette et l'électrolyte), c'est le but à atteindre
- $R_s > R_{s\text{ ref}} \rightarrow$ l'électrode et la couche de collectage sont à modifier

Comme mis en évidence à la Figure 126 qui représente l'évolution de $\Delta R_s/R_{s\text{ ref}}$ ($\Delta R_s = R_s - R_{s\text{ ref}}$) en fonction de la température, l'objectif $R_s \approx R_{s\text{ ref}}$ est atteint pour les deux types d'électrodes infiltrées. Les interfaces entre les différents matériaux semblent donc optimisées, et la conductivité électronique des électrodes suffisante. Il sera par la suite indispensable de confirmer ces excellents résultats en configuration de cellule complète.

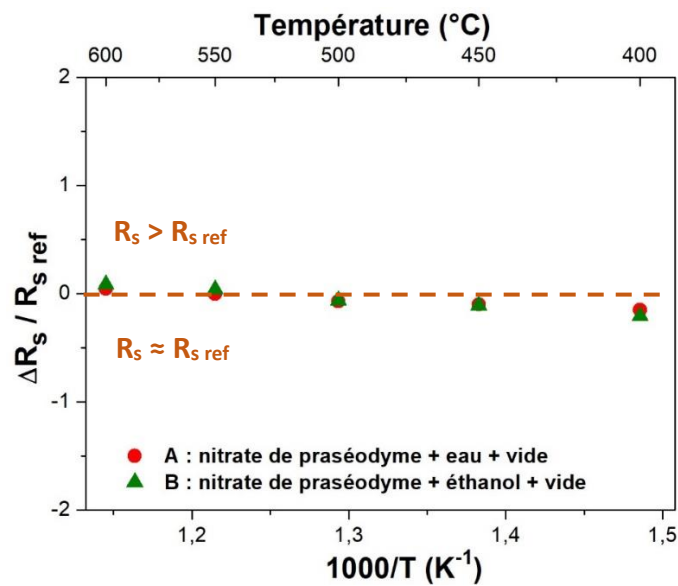


Figure 126 : Evolution de $\Delta R_s/R_{s\text{ ref}}$ en fonction de la température suivant le solvant utilisé [18]

c) *Vieillessement chimique d'une cellule symétrique à oxygène à 600°C*

Le vieillissement chimique d'une cellule symétrique à oxygène (l'eau ayant été employée comme solvant d'infiltration) a ensuite été étudié. Une cellule symétrique à oxygène infiltrée a été placée dans une cellule d'impédance à 600°C pendant 500 heures sous air statique afin de juger de l'évolution des résistances de polarisation et série. Les résultats sont représentés à la Figure 127.

La résistance de polarisation augmente de + 35 % après 500 heures (Figure 127.a), ce qui est notable même si la valeur absolue reste très faible ($0,035 \Omega \cdot \text{cm}^2$ au début de l'essai et $0,054 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à la fin). Quant au rapport $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$, il reste remarquablement stable (Figure 127.b).

Ces deux résultats sont très encourageants car ils montrent les excellentes performances électrochimiques de cette cellule symétrique après 500 heures de fonctionnement en configuration symétrique. Il sera tout de même intéressant de comprendre l'origine de l'augmentation de R_p en fonction du temps, par exemple en analysant finement la nature des interfaces (MEB, SIMS, etc.). Il sera aussi primordial de conduire les mêmes études de vieillissement en cellule complète.

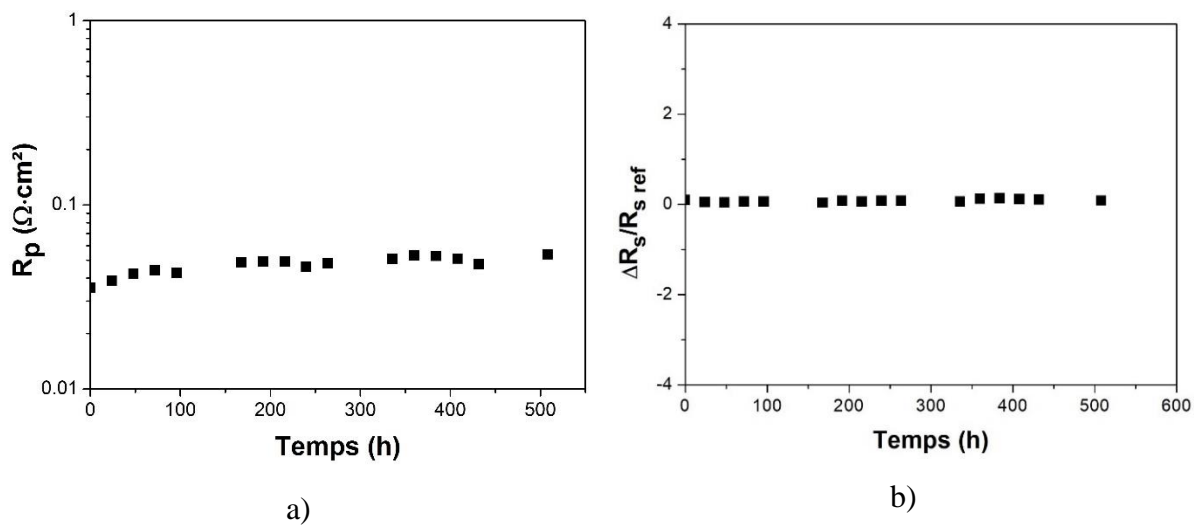


Figure 127 : Evolution temporelle de la résistance de polarisation (a) et de $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$ (b), sous air à 600°C, d'une cellule symétrique à oxygène

2) Cellules symétriques à oxygène préparées par coulage en bande / infiltration

Les caractéristiques électrochimiques des cellules préparées par coulage en bande ont été mesurées puis comparées à celles obtenues précédemment par pressage/sérigraphie [19]. Le

Tableau 33 rappelle les échantillons préparés par coulage (*cf.* chapitre 3) et les paramètres qui ont été modifiés. Pour ces échantillons, le déliantage a été réalisé sous air jusqu'à 800°C avec une rampe de montée en température très lente (0,3°C/min).

Tableau 33 : Rappel des caractéristiques des échantillons préparés par coulage en bande

Echantillons	T _{frittage squelette} (°C)	Dispersant	Quantité de porogène (%. Vol)
Pressage/sérigraphie	1150/1h	/	70
Coulage 1	1600/3h (+ déliantage air sec – 2h)	H66	80
Coulage 2	1500/3h (+ déliantage air sec – 2h)	H66	80
Coulage 3	1450/2h (+ déliantage air sec – 2h)	H66	85
Coulage 4	1450/2h (+ déliantage air sec – 2h)	D	85
Coulage 5	1450/3h (+ déliantage air sec – 2h)	D	90
Coulage 6	1450/3h (+ déliantage air humide – 6h)	D	90
Coulage 7	1450/3h (+ déliantage O ₂ humide – 6h)	D	90

a) Résistance de polarisation R_p

La Figure 128 représente l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la température pour chacune des cellules préparées par coulage, et ce en comparaison avec ce qui a été mesuré sur une cellule pressée/sérigraphiée.

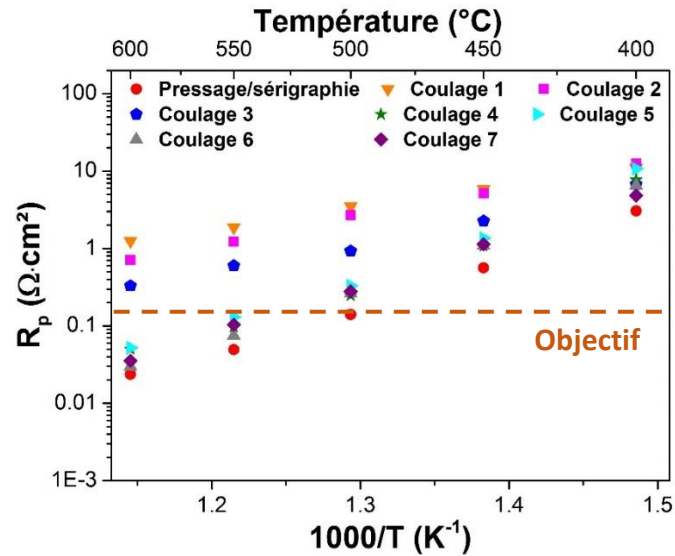


Figure 128 : Evolution de la résistance de polarisation en fonction de la température pour les différents échantillons préparés par coulage en bande – rappel des résultats obtenus sur la cellule pressée / sérigraphiée

En diminuant la température de frittage (de 1600 à 1450°C) et en augmentant la quantité de porogènes (de 80 à 85 % vol), la résistance de polarisation est fortement diminuée (de 1,25 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 0,33 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 600°C, points orange et bleus (coulage 1 et 3), respectivement). Cependant l'objectif ($R_p = 0,027 \Omega\cdot\text{cm}^2$ à 600°C mesurée dans le cas de la cellule pressée/sérigraphiée) n'est pas atteint. Lorsque la nature du dispersant est modifiée (cas du Coulage 4), les résistances sont une nouvelle fois nettement améliorées, la résistance de polarisation atteignant la valeur de 0,05 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 600°C. Cependant, la compacité de l'électrolyte étant plus (et trop) faible que celle des autres échantillons (90% au lieu de 95%, l'échantillon n'étant alors plus dense), le cycle thermique a été modifié : le frittage est conduit à 1450°C/3h (au lieu de 2h), et nous avons fait également le choix d'augmenter la quantité de porogène (90 % vol, Coulage 5). Les caractéristiques électrochimiques ne sont cependant pas améliorées avec ce nouveau traitement thermique, en dépit d'une compacité de l'électrolyte augmentée par rapport au Coulage 4.

A ce stade, il nous a donc fallu réfléchir à une autre stratégie pour atteindre l'objectif : comme expliqué au chapitre 3, les deux derniers essais ont porté sur la modification de l'atmosphère de déliantage des échantillons (coulages 6 et 7). Ce changement d'atmosphère qui permet l'élimination du carbone résiduel au niveau des joints de grains comme observé par nano-Auger pourrait conduire à la diminution de la résistance de polarisation des cellules.

Pour rappel, deux cycles de déliantage ont été mis en jeu :

- Déliantage sous air humide (Coulage 6).
- Déliantage sous O_2 humide (Coulage 7).

Il est important de noter que dans ces deux cas le palier de déliantage à 800°C a été augmenté (6h au lieu de 2h) pour s'assurer du départ de toute espèce carbonée (voir Chapitre 3).

Finalement, les résistances de polarisation correspondant aux Coulages 6 et Coulage 7 sont égales et nettement améliorées par rapport aux précédentes :

$$\text{A } 600^\circ\text{C, } R_p \text{ Coulage 1} = 1,25 \Omega \cdot \text{cm}^2 \text{ et } R_p \text{ Coulage 7} = 0,035 \Omega \cdot \text{cm}^2.$$

Cette observation témoigne de la nécessité absolue d'utiliser une atmosphère humide, permettant d'évacuer le carbone résiduel. Il serait intéressant de réaliser une analyse nano-Auger pour valider la diminution du carbone grâce au déliantage humide. La Figure 129, qui représente les diagrammes d'impédance à 550°C pour 3 des échantillons met en évidence une part très importante des joints de grains (Coulage 1). Les modifications apportées à la mise en forme par coulage en bande, notamment grâce au déliantage sous atmosphère humide, ont engendré une forte diminution de la résistance des joints de grains, même si cette dernière demeure encore plus élevée que dans le cas du pressage/sérigraphie.

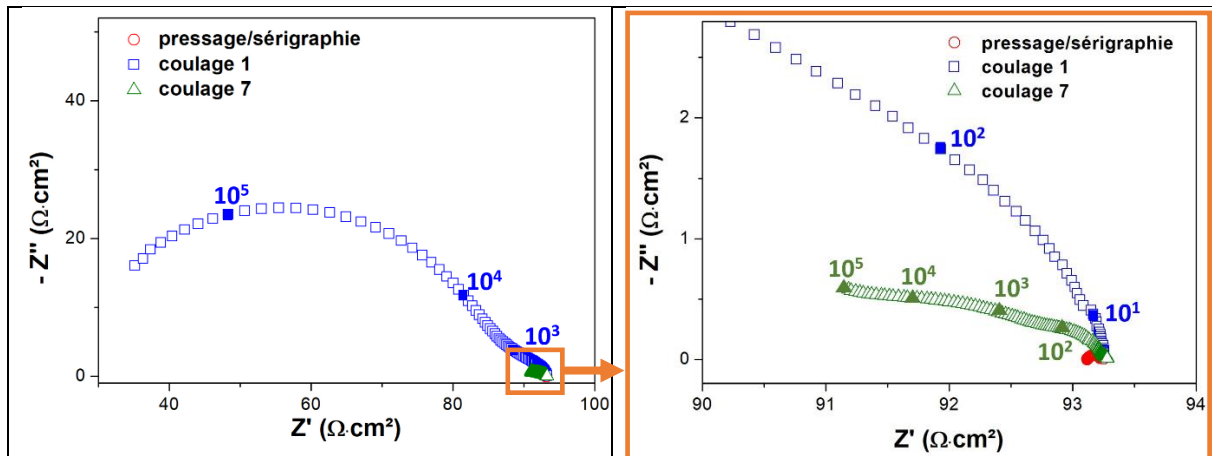


Figure 129 : Diagrammes d'impédance à 550°C enregistrés sur trois échantillons : Pressage/sérigraphie, Coulage 1 et Coulage 7 normalisés pour $e = 0,1 \text{ cm}$

b) Résistance série R_s

Les résistances série ont également été analysées dans chacun des cas précédents. La Figure 130 représente l'évolution de $\Delta R_s / R_{s \text{ ref}}$ en fonction de la température. Cette grandeur a été nettement améliorée entre les Coulages 1 et 7 :

$$\text{A } 600^\circ\text{C, } \Delta R_s / R_{s \text{ ref}} \text{ Coulage 1} = 8,4 \text{ et } \Delta R_s / R_{s \text{ ref}} \text{ Coulage 7} = 0,3.$$

Cependant, la valeur est supérieure à celle attendue qui est très proche de zéro (*cf.* partie II.1.b). Cette différence pourrait provenir de l'architecture du squelette : en effet, les tailles de porosité et de grains entre un squelette coulé et un squelette sérigraphié sont différentes. Comme

présenté aux chapitres 2 et 3, les porosités du squelette coulé sont supérieures à celles d'un squelette sérigraphié. Les grains d'un squelette coulé sont également plus gros en raison de l'importante différence de température utilisée pour le frittage.

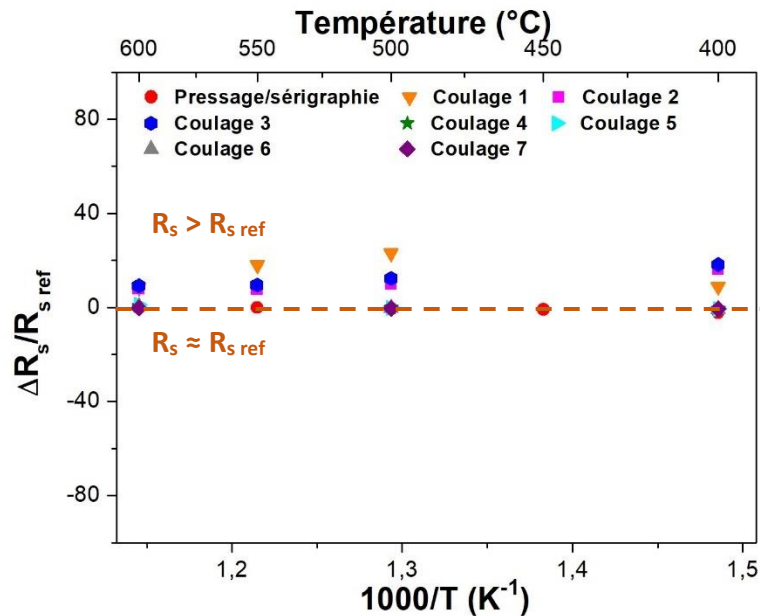


Figure 130 : Evolution de $\Delta R_s/R_{s\text{ ref}}$ en fonction de la température pour les différents échantillons préparés par coulage en bande

Par ailleurs, il faut rappeler que le processus d'infiltration se déroule différemment selon les cas (Figure 131) : alors que Pr_6O_{11} recouvre les grains de GDC10 dans le cas d'un échantillon pressé/sérigraphié (Figure 131.a), il est davantage localisé aux joints de grains dans le cas d'un échantillon coulé (Figure 131.b). Cette différence peut aussi expliquer les différences observées pour R_p et $\Delta R_s/R_{s\text{ ref}}$.

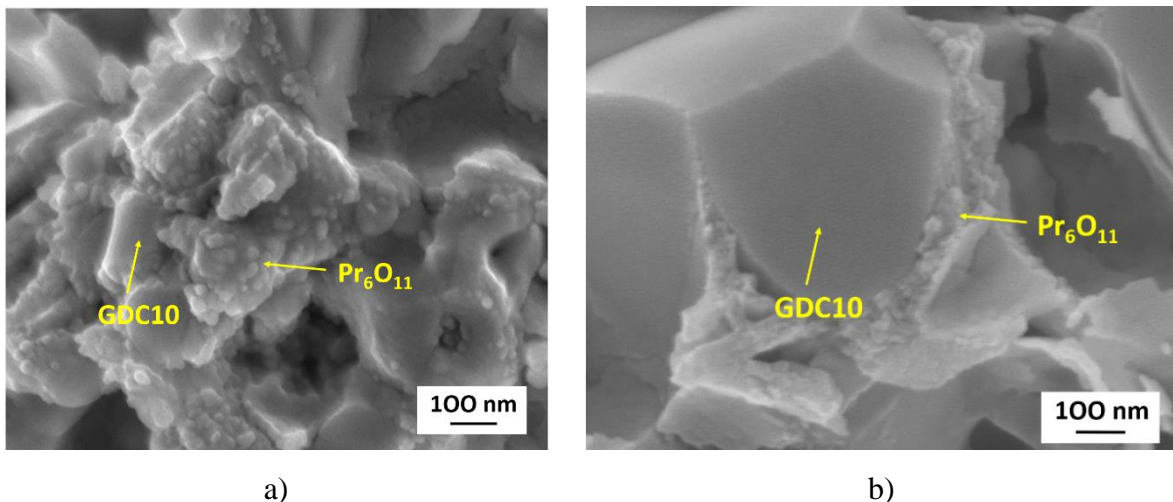


Figure 131 : Images MEB enregistrées sur les échantillons préparés par pressage/sérigraphie (a) et coulage en bande (b) puis infiltrés avec du nitrate de praséodyme (rappel du chapitre 3)

Grâce aux optimisations apportées à la confection des poreux/dense/poreux préparés par coulage en bande puis leur infiltration, nous avons validé cette architecture en employant cette mise en forme originale, et ce pour des cellules symétriques à oxygène. La partie qui va suivre concerne cette fois-ci les cellules symétriques à hydrogène, ce en employant les mêmes méthodes de mise en forme.

III- Caractéristiques électrochimiques de cellules symétriques à hydrogène infiltrées

III.A) Infiltration de nitrate de nickel

1) Cellules symétriques préparées par pressage/sérigraphie/infiltration

a) Infiltration par voie classique

Comme détaillé dans la partie III.A) 1) a) du Chapitre 3, des cellules symétriques à hydrogène ont été préparés par pressage/sérigraphie et infiltration classique de nitrate de nickel. Il a été noté qu'en l'absence de porogène dans la couche de collectage NiO, les caractéristiques électrochimiques sont médiocres. La porosité de la couche de collectage a donc été le paramètre modifié. Trois taux de porosité ont été comparés : 30%, 45% et 65%. Les résultats de mesures sont rassemblés à la Figure 132.

Les valeurs de R_p sont très faibles et bien inférieures à l'objectif (soit $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C). En effet elles sont inférieure à $0,01 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C , alors que par exemple pour une anode Ni-YSZ infiltrée de GDC la littérature reporte une valeur de $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à la même température [20]. En mettant en œuvre notre électrode, la valeur de $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ est atteinte dès $T \sim 500^\circ\text{C}$. L'activité électro-catalytique de la cellule vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène est donc suffisante. On remarque toutefois que pour une couche de collectage poreuse à 30 %, la résistance de polarisation est plus élevée que dans les autres cas.

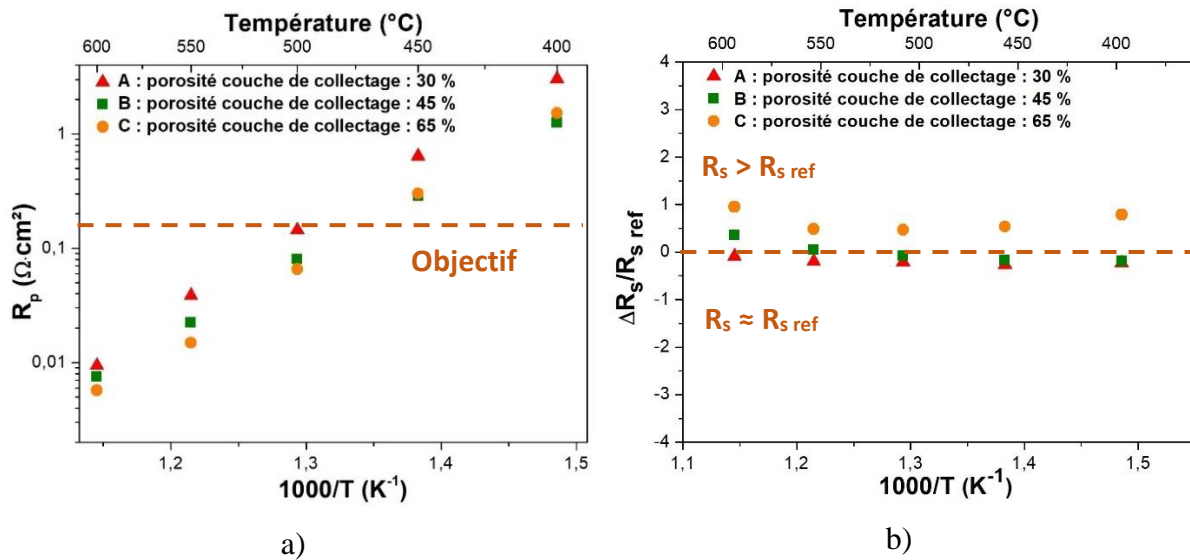


Figure 132 : Evolution de la résistance de polarisation (a) et de $\Delta R_s / R_{s \text{ ref}}$ (b) en fonction de la température selon le taux de porosité de la couche de collectage [18]

La Figure 132.b reporte l'évolution de la résistance série pour ces trois échantillons en fonction de la température. Pour une couche de collectage poreuse à 65 %, la résistance R_s mesurée est supérieure à celle de référence ce qui implique que cette couche de collectage est à modifier. En revanche, pour les couches de collectage poreuses à 30 % et à 45 %, R_s est environ égale à $R_{s \text{ ref}}$. Pour ces deux échantillons, la conductivité électronique est donc suffisante et ces électrodes sont performantes en configuration symétrique.

Finalement, pour choisir le taux de porosité de la couche de collectage adéquat, il est nécessaire de faire un compromis entre une faible valeur de R_s (cas d'une couche de collectage dense) et une faible valeur de R_p (couche de collectage très poreuse) comme schématisé à la Figure 133. Dans le cas d'une couche de collectage très poreuse, la valeur de la résistance série est élevée car les chemins de percolation des électrons avant d'atteindre l'électrolyte sont limités. Il y a donc un mauvais collectage des électrons à la surface de l'électrolyte. Mais dans ce cas-là, la résistance de polarisation est excellente car les gaz peuvent circuler facilement et le nombre de zones de triples contacts est élevé. Dans le cas d'une couche de collectage dense, la situation est inverse : les électrons circulent très facilement (très bon R_s), alors que les gaz atteignent difficilement l'électrolyte (mauvais R_p). Vis-à-vis de ces critères, un taux de porosité de 45 % a finalement été sélectionné.

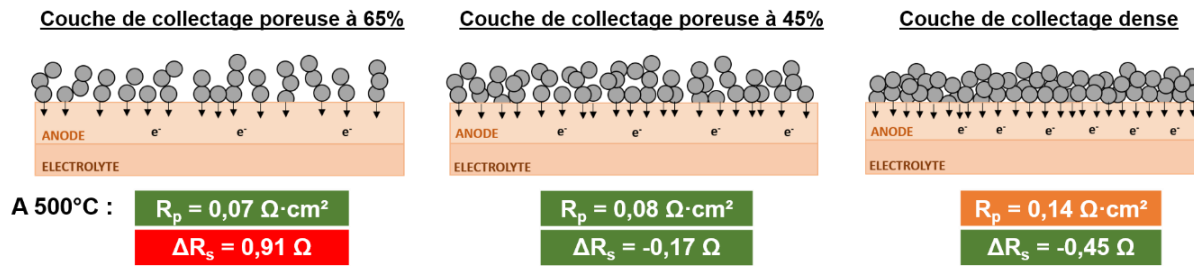


Figure 133 : Valeurs de R_p et ΔR_s obtenues sur un empilement électrolyte/anode/collectage suivant différents taux de porosité de la couche de collectage

• **Vieillessement chimique de la cellule**

Une cellule symétrique à hydrogène infiltrée à l'aide de nitrate de nickel (cellule B dont la porosité de la couche de collectage est de 45 %) a été placée dans une cellule d'impédance à 600°C sous $\text{H}_2/3\% \text{H}_2\text{O}$ pendant 600 heures, afin d'étudier l'évolution des résistances de polarisation et série en fonction du temps. Les résultats sont représentés à la Figure 134.

La résistance de polarisation passe de $0,015 \Omega \cdot \text{cm}^2$ au début de l'essai à $0,019 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 600 heures (Figure 134.a), soit une augmentation de + 26 %, mais la valeur de R_p reste tout de même très faible. $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$ augmente très faiblement (+ 8 %), de -0,28 au début de l'essai à -0,26 après 600 heures (Figure 134.b).

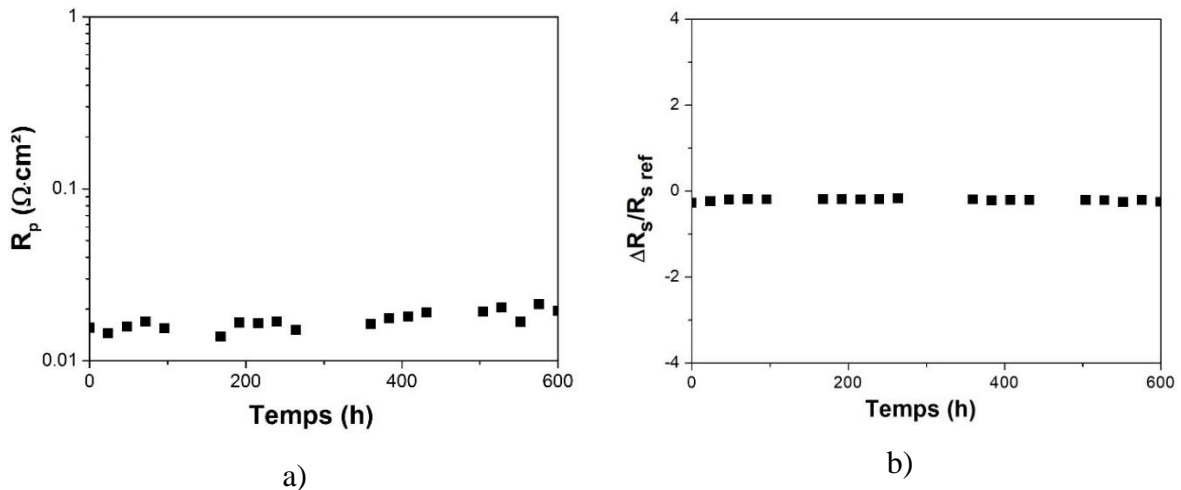


Figure 134 : Evolution des résistances de polarisation (a) et série ($\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$, b) sous $\text{H}_2/3\% \text{H}_2\text{O}$ à 600°C d'une cellule symétrique à hydrogène infiltrée avec du nickel

Ces deux résultats sont très encourageants car ils montrent les excellentes caractéristiques électrochimiques de cette cellule symétrique après 600 heures de fonctionnement en configuration symétrique. Comme en ce qui concerne l'électrode à oxygène, il sera primordial d'étudier la stabilité des résistances de cette électrode à hydrogène en cellule complète. La taille

des particules a tout de même augmenté après 600 heures de vieillissement : elles étaient comprises entre 20 et 170 nm avant le vieillissement, et sont comprises entre 120 et 320 nm après (Figure 135).

En dépit de cette augmentation notable de la taille des particules de nickel, les résistances restent très convenables.

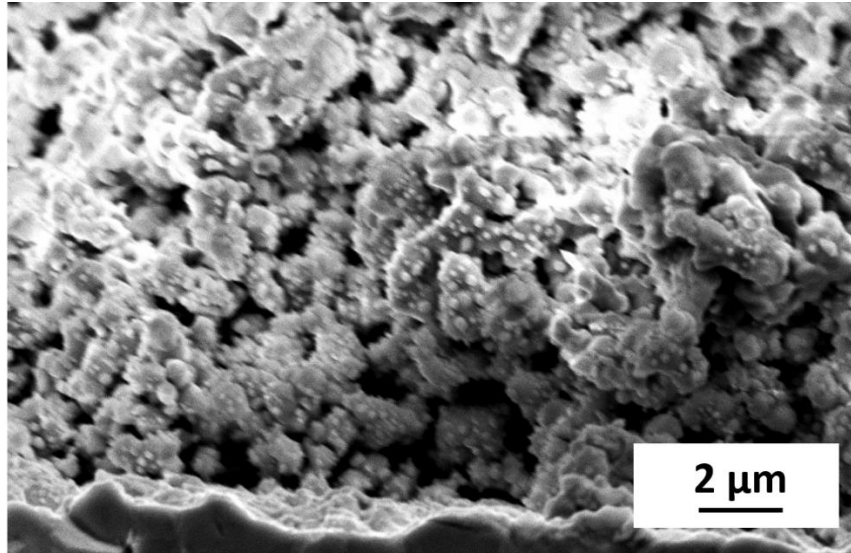


Figure 135 : Image MEB d'une cellule symétrique à hydrogène infiltrée de nitrate de nickel après 600 heures de vieillissement sous $H_2/3\%H_2O$

b) Infiltration par voie classique et dopage à l'Argent

Comme détaillé au chapitre 3 (partie III.A) 1.b)), doper des cellules symétriques à hydrogène avec de l'argent pourrait permettre d'améliorer leurs caractéristiques électrochimiques [21], [22]. Ces dernières ont donc été mesurées sur des cellules dopées à 1 %massique avec de l'argent puis infiltrées à 60 %massique de nitrate de nickel.

La Figure 136 compare les résultats obtenus sur les deux types de cellules (mesures prises lors du chauffage et du refroidissement). Les performances électrochimiques de la cellule dopée sont meilleures que celles d'une cellule sans argent (à $600^\circ C$: R_p avec dopage = $0,007 \Omega \cdot cm^2$ et R_p sans dopage = $0,009 \Omega \cdot cm^2$) comme le montre la Figure 136.a. Par ailleurs, la résistance série est en accord avec celle de référence (Figure 136.b). L'argent contribue donc à améliorer la conductivité électronique du squelette. Il serait intéressant de poursuivre ces essais préliminaires.

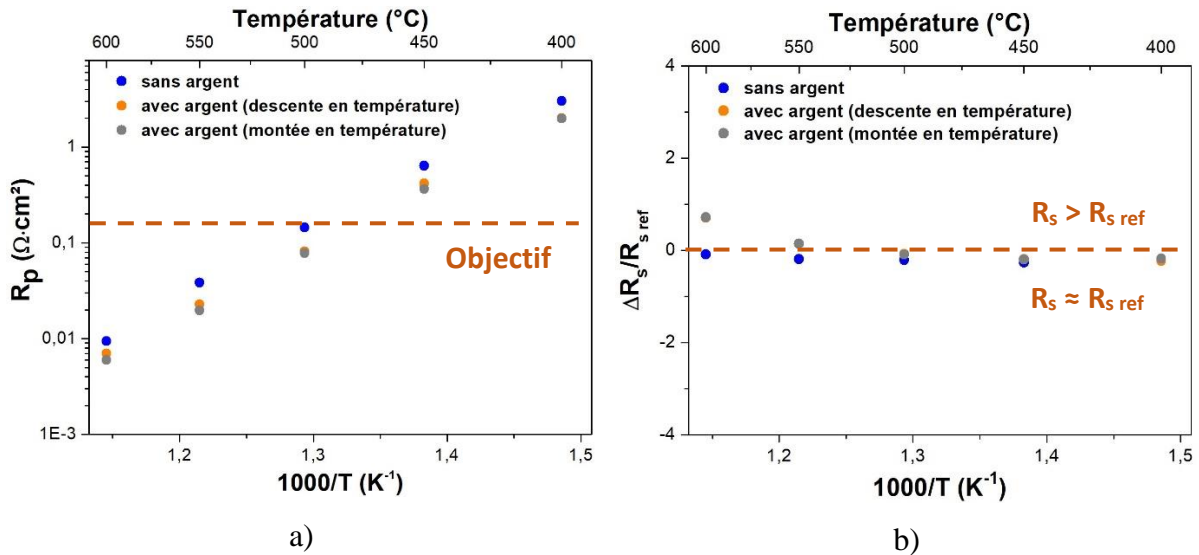


Figure 136 : Evolution des résistances de polarisation (a) et série ($\Delta R/R_{s,ref}$, b) en fonction de la température pour des cellules symétriques à hydrogène avec et sans dopage à l'argent

c) *Infiltration par voie supercritique*

La partie suivante détaille les résultats obtenus en ce qui concerne les cellules préparées par infiltration supercritique (*cf.* chapitre précédent, partie III.A) 1.c). Pour rappel, en plus de diminuer le nombre de cycles d'infiltration nécessaires, nous avons pu remarquer que la voie supercritique permettait dans le cas du nickel d'obtenir une taille de particules plus homogène,

d_{Ni} infiltration classique : entre 20 et 170 nm et d_{Ni} infiltration supercritique : entre 40 et 110 nm

Les échantillons notés ISCNi1, ISCNi2 et ISCNi3 (Tableau 34), considérés comme les plus intéressants, ont été mesurés par spectroscopie d'impédance complexe de façon à comparer leurs caractéristiques électrochimiques à celles obtenues avec une électrode infiltrée par voie classique.

Tableau 34 : Caractéristiques des échantillons infiltrés par du nickel par voie classique et supercritique

Numéro de l'échantillon	Caractéristiques
ICNi1	Infiltration classique du nickel (solution à 2M)
ISCNi1	Echantillon dont la surface a été nettoyée avec scCO ₂ puis infiltration classique (C = 3M, éthanol: eau 1:1)
ISCNi2	Infiltration supercritique du nickel (C = 3M, éthanol: eau 1:3 avec une étape de vide)
ISCNi3	Infiltration supercritique du nickel (C = 3M, éthanol: eau 1:3 sans étape de vide)

Comme constaté sur la Figure 137.a, la résistance de polarisation des cellules symétriques infiltrées par voie supercritique est satisfaisante jusqu'à 500°C, température cible. Les valeurs sont, de plus, vraiment similaires entre-elles en dépit de paramètres d'infiltration différents : les résistances R_p des différentes électrodes sont quasiment identiques et toujours inférieures à 0,15 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à la température de 500°C. La valeur de $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$ est moins satisfaisante à basse température ($T < 500^\circ\text{C}$, Figure 137.b).

La méthode d'infiltration du nickel par voie fluide supercritique permet donc d'obtenir des cellules tout aussi performantes que par voie classique, avec un nombre de cycle divisé par deux. Pour rappel, les observations au MEB ont mis en évidence que l'électrode et l'électrolyte ont la microstructure attendue : l'électrode a une porosité convenable avec une interface bien délimitée avec la partie dense. Comme observé sur les images MEB du chapitre 3, aucune réactivité n'apparaît entre les deux couches. Les valeurs plus élevées de R_s mesurées aux basses températures pourraient provenir d'une résistance additionnelle aux interfaces dont l'origine reste cependant inconnue à ce jour.

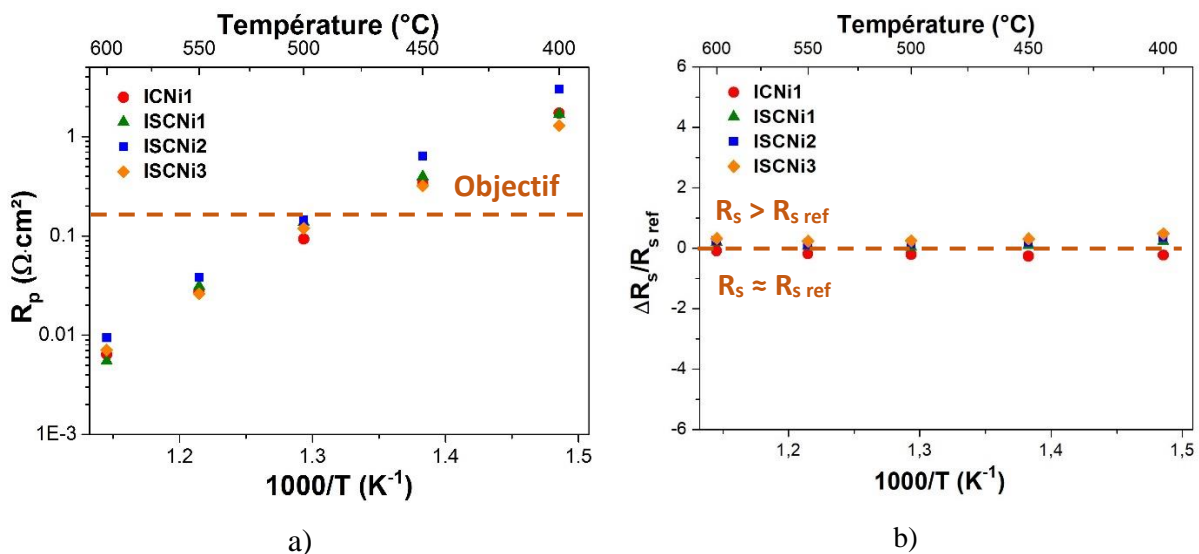


Figure 137 : Evolution des résistances de polarisation (a) et série ($\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$, b) en fonction de la température de cellules symétriques à hydrogène infiltrées avec du nickel par voie supercritique

2) Cellules symétriques préparées par coulage en bande/infiltration

Comme dans le cas des cellules symétrique à oxygène, des mesures électrochimiques sous $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$ ont été réalisées sur des demi-cellules symétriques préparées par coulage en bande, puis infiltrées à 60 %massique de nitrate de nickel par voie classique (*cf.* chapitre 3, III.A) 2)). Les résultats obtenus sont rassemblés au Tableau 35 et à la Figure 138.

Tableau 35 : Résistances de polarisation mesurées sur des cellules infiltrées par du nitrate de nickel, préparées par coulage et par pressage/sérigraphie

Température (°C)	R_p (coulage) ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p (pressage/sérigraphie) ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
500	0,26	0,14
550	0,046	0,038
600	0,010	0,009

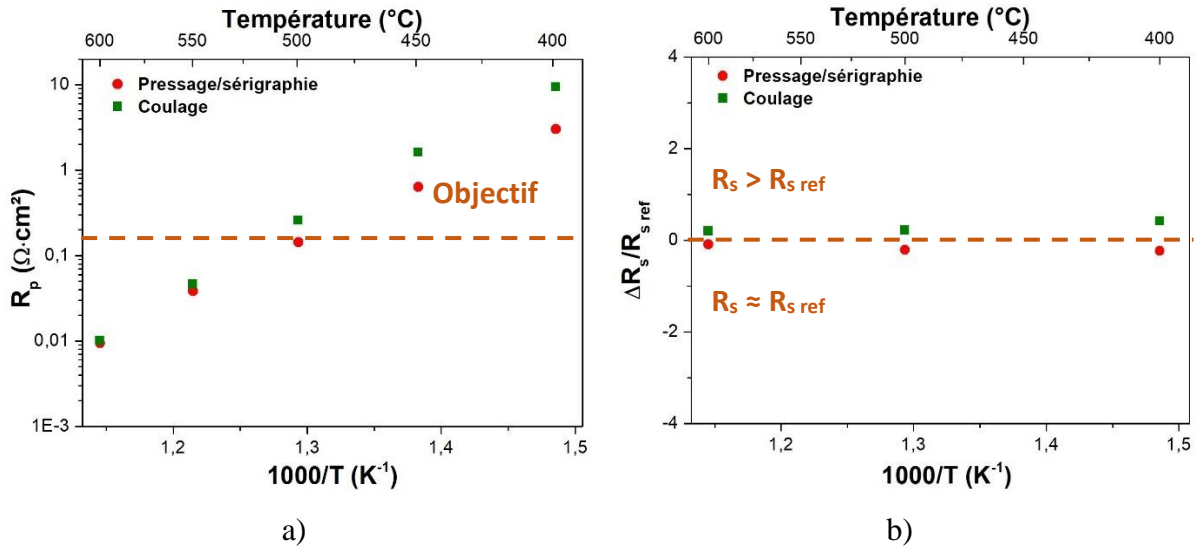


Figure 138 : Evolution des résistances de polarisation (a) et série (b, $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$) en fonction de la température dans le cas du coulage et du pressage/sérigraphie

Ces résultats nous permettent de conclure que la mise en forme par coulage est validée, car les résistances restent excellentes, même si elles sont légèrement supérieures à celles des cellules pressées/sérigraphiées.

III.B) Infiltration de nitrate de cuivre

1) Cellules symétriques préparées par pressage/sérigraphie/infiltration

a) *Infiltration par voie classique*

Comme pour l'infiltration de nitrate de nickel, le paramètre qui a été modifié dans cette partie est la porosité de la couche de collectage : du Carbon Super P a été ajouté dans la couche de collectage pour ajuster la porosité de cette dernière en visant : soit une porosité de 30 %, soit 45 %. 60 %massique de nitrate de cuivre (à 2 M) a été infiltré dans chacun des cas. Les caractéristiques électrochimiques ont été mesurées sur ces deux échantillons (Tableau 36/Figure 139).

Tableau 36 : Caractéristiques électrochimiques des deux cellules symétriques à hydrogène infiltrées avec du nitrate de cuivre

Echantillon	R_p à 600°C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$ à 600°C	R_p à 500°C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$ à 500°C
ICCu1 (porosité : 30 %)	0,029	0,043	0,407	- 0,059
ICCu2 (porosité : 45 %)	0,019	- 0,194	0,256	- 0,125

On observe des valeurs de résistance de polarisation très faibles et bien inférieures à l'objectif ($0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C) dans les deux cas (Figure 139.a). Cet objectif est atteint à une température $T \sim 525^\circ\text{C}$. Cependant, la résistance de polarisation est la plus faible ($0,019 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C) pour une couche de collectage poreuse à 45% (ICCu2). Une nouvelle fois, l'activité électrocatalytique de ces électrodes vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène est suffisante.

L'évolution en fonction de la température de la résistance série de ces deux échantillons est tracée à la Figure 139.b. Qu'il s'agisse de l'échantillon ICCu1 ou ICCu2, le rapport $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$ est proche de zéro.

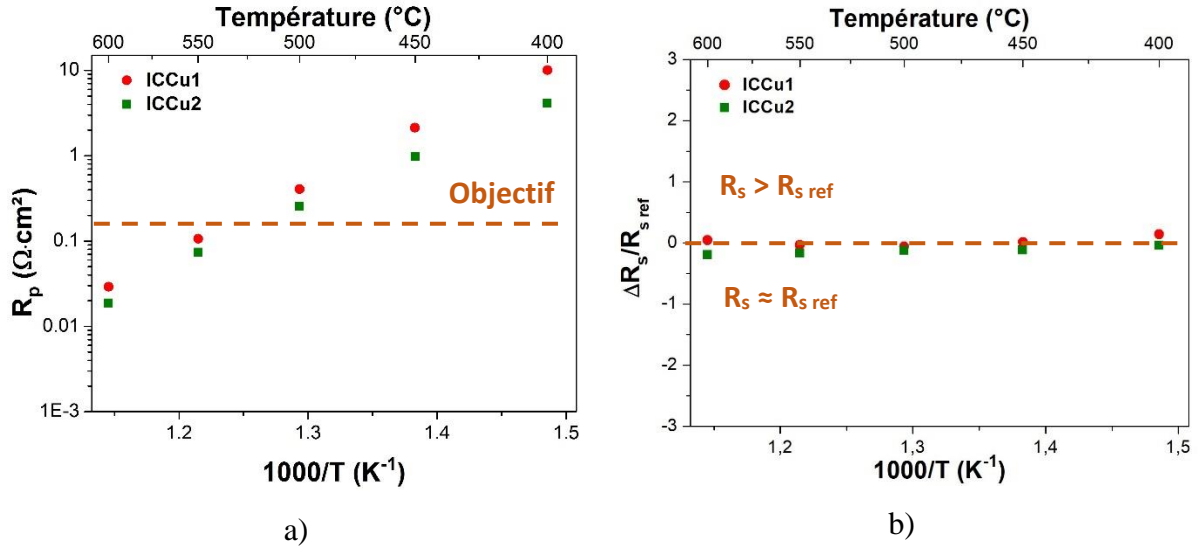


Figure 139 : Evolution de la résistance de polarisation (a) et série ($\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$, b) en fonction de la température pour des cellules infiltrées à l'aide de nitrate de cuivre

- **Vieillessement chimique de la cellule**

La cellule ICCu2 a été placée dans une cellule d'impédance à 600°C sous $\text{H}_2/3\% \text{H}_2\text{O}$ pendant 600 heures afin d'étudier l'évolution des résistances de polarisation et série en fonction du temps. Les résultats sont représentés à la Figure 140.

La résistance de polarisation augmente (de $0,019 \Omega \cdot \text{cm}^2$ au début de l'essai à $0,024 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 600 heures), soit une augmentation de + 26 % (Figure 140.a). Ce résultat est identique à celui observé dans le cas de la cellule infiltrée par le nickel. La valeur de R_p reste tout de même très faible après 600 heures de fonctionnement. $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$ augmente (de 0,42 au début de l'essai à $0,74 \Omega$ après 600 heures), soit une augmentation de + 75 %. (Figure 140.b). Cette augmentation est significative, et supérieure au résultat obtenu sur la cellule équivalente infiltrée par le nickel.

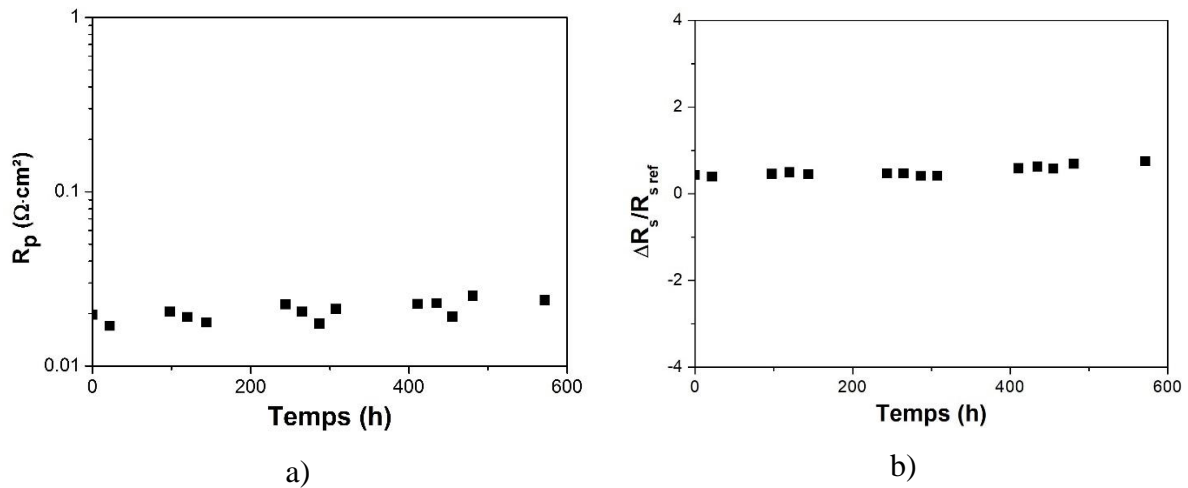


Figure 140 : Evolution des résistances de polarisation (a) et série ($\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$, b) sous $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$ à 600°C d'une cellule symétrique à hydrogène infiltrée avec du cuivre

Des images MEB et analyses EDS nous ont montré (chapitre 3) que l'infiltration du cuivre n'est pas homogène, résultat qui peut expliquer l'évolution rapide de $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$. Des infiltrations en conditions supercritiques (SC) ont été conduites pour essayer de diminuer le nombre de cycles d'infiltration et surtout améliorer l'homogénéité de cette dernière.

b) Infiltration par voie supercritique

Par manque de temps, l'infiltration supercritique de cuivre n'a été mise en œuvre que sur un type d'échantillon, dont les caractéristiques sont les suivantes :

ISCCu1 : solution de nitrate de cuivre à 2 M, le solvant étant l'eau. Cette solution a été infiltrée jusqu'à atteindre 60 %massique ; 6 cycles au lieu de 15 (en infiltration conventionnelle) ont été nécessaires (cf. chapitre 3).

Les caractéristiques électrochimiques sont reportées à la Figure 141.

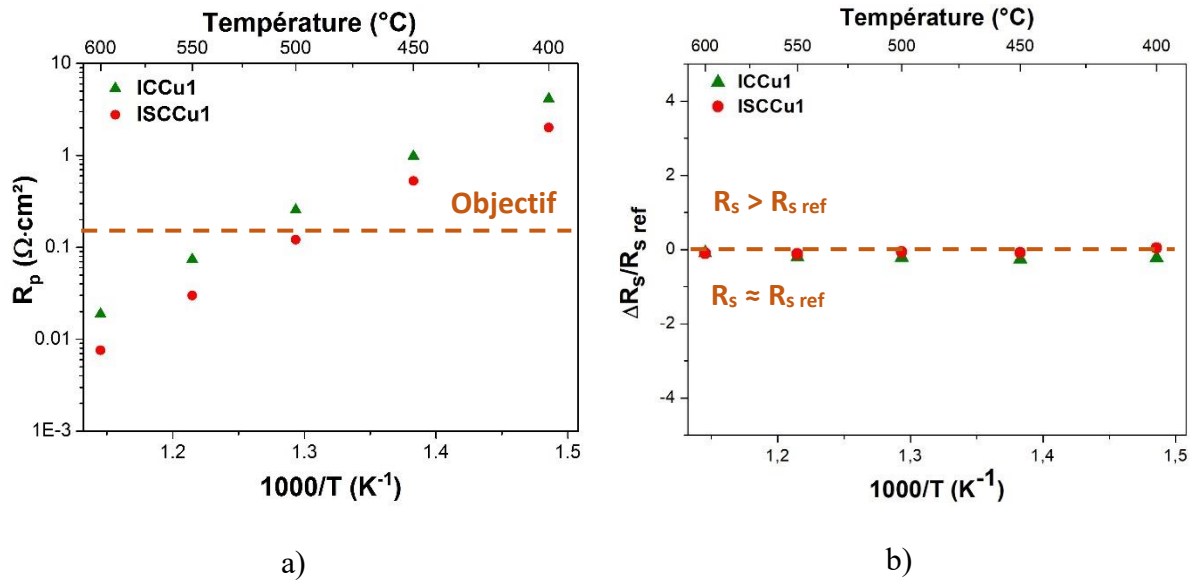


Figure 141 : Evolution de R_p (a) et $\Delta R_s/R_{s\ ref}$ (b) en fonction de la température pour des échantillons infiltrés par du cuivre par voie classique et supercritique

Ces résultats sont extrêmement encourageants dans l'optique de réaliser les anodes sous forme de cermet GDC/Cu. En effet, comparativement à la méthode conventionnelle, grâce à l'infiltration SC la valeur de R_p est fortement diminuée (par exemple de 0,26 à 0,12 $\Omega \cdot cm^2$ à 500 $^{\circ}C$). On peut aussi remarquer que les valeurs de $\Delta R_s/R_{s\ ref}$ oscillent autour de zéro sur toute la gamme de mesures. Ces remarques vont dans le sens de ce qui a été rapporté au Chapitre 3 : grâce à l'infiltration supercritique, les grains de cuivre ne sont plus agglomérés, entraînant une augmentation de la surface d'échange et ainsi une forte amélioration des caractéristiques électrochimiques.

2) Cellules symétriques préparées par coulage en bande/infiltration

Les supports pressés/sérigraphiés et infiltrés avec du nitrate de cuivre ayant présenté d'excellentes caractéristiques électrochimiques, nous avons cherché à reproduire ce procédé dans un support préparé cette fois-ci par coulage en bande (*cf.* Chapitre 3, III.B) 2). Des mesures électrochimiques sous $H_2/3\%H_2O$ ont ainsi été conduites sur ce type de demi-cellules symétriques, infiltrées à 60 %massique de nitrate de cuivre par voie conventionnelle. Les résultats obtenus sont rassemblés au Tableau 37 et à la

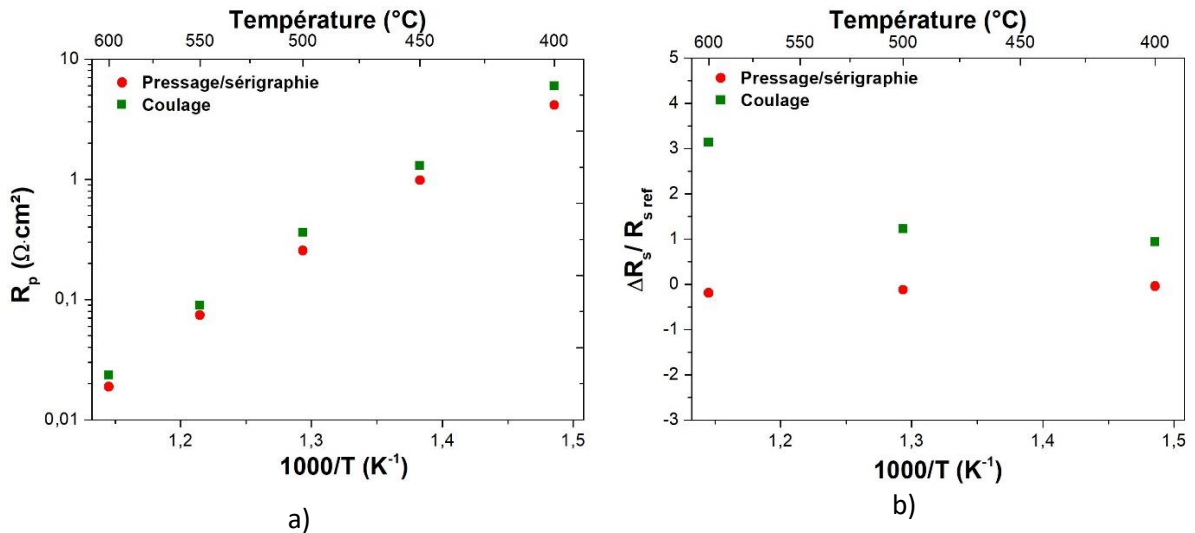


Figure 142 : Evolution des résistances de polarisation (a) et série (b, $\Delta R_s / R_{s,ref}$) en fonction de la température dans le cas de cellules préparées par coulage et pressage/sérigraphie

. La

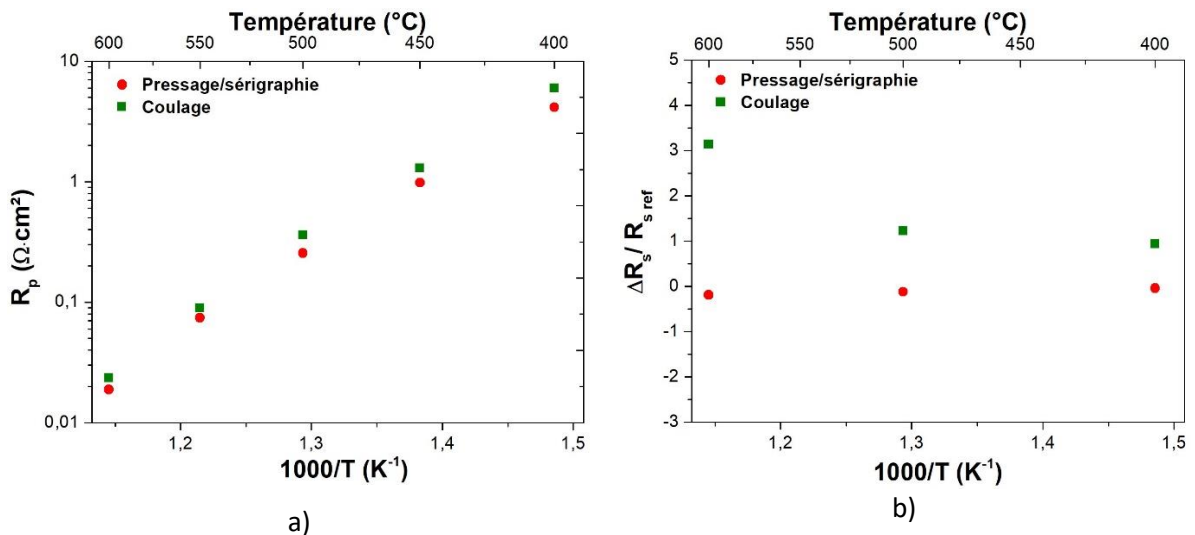


Figure 142 : Evolution des résistances de polarisation (a) et série (b, $\Delta R_s / R_{s,ref}$) en fonction de la température dans le cas de cellules préparées par coulage et pressage/sérigraphie

.a qui représente l'évolution en fonction de la température des résistances de polarisation mesurées soit dans le cas de la cellule pressée/sérigraphiée, soit dans le cas de la cellule coulée, met une nouvelle fois en évidence que la mise en forme par coulage est validée, car les résistances de polarisation sont du même ordre de grandeur que celles de la cellule préparée par pressage/sérigraphie. Cependant, la

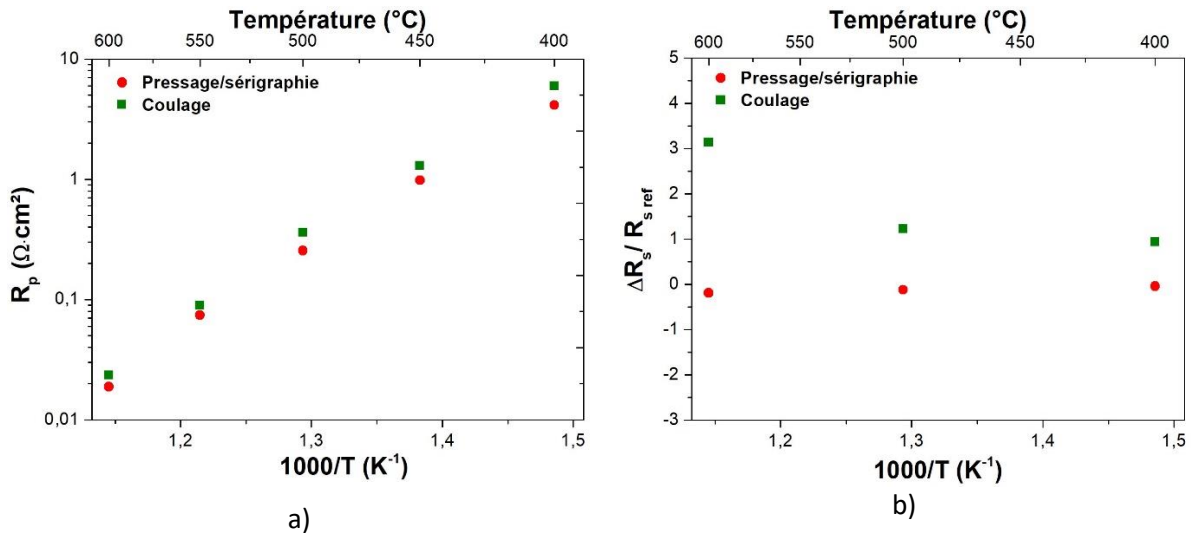


Figure 142 : Evolution des résistances de polarisation (a) et série (b, $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$) en fonction de la température dans le cas de cellules préparées par coulage et pressage/sérigraphie

.b qui représente l'évolution de $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$ en fonction de la température, montre une différence notable entre les deux supports. Cette différence est probablement due à la part de joints de grains qui est plus importante dans le cas du coulage que dans le cas du pressage. Malgré les optimisations apportées, cette contribution risque de détériorer les caractéristiques électrochimiques de la cellule complète.

Tableau 37 : Résistances de polarisation obtenues sur les cellules préparées par coulage et par pressage/sérigraphie

Température ($^{\circ}\text{C}$)	R_p (tout coulage) ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p (pressage/sérigraphie) ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
500	0,36	0,26
550	0,089	0,074
600	0,023	0,019

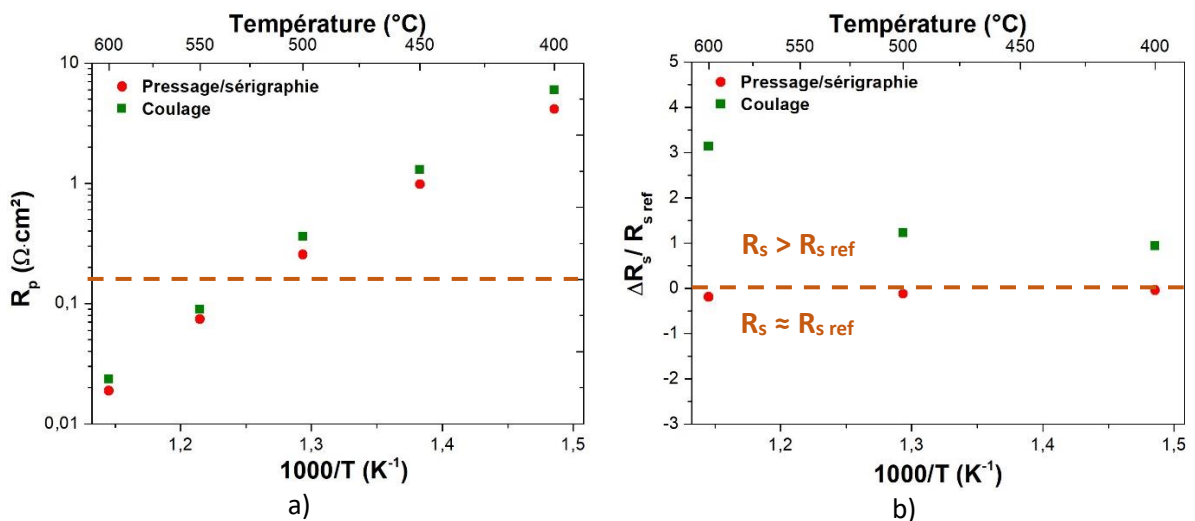


Figure 142 : Evolution des résistances de polarisation (a) et série (b, $\Delta R_s/R_{s \text{ ref}}$) en fonction de la température dans le cas de cellules préparées par coulage et pressage/sérigraphie

III.C) Infiltration de nitrate de CYO

La dernière partie de ce chapitre aborde les mesures électrochimiques réalisées sur de nouveaux matériaux imaginés pour jouer le rôle d'anode : la cérine dopée à l'yttrium.

1) Conductivité de CYO10

Des cérines avec différents taux de dopage à l'yttrium ont été densifiées pour en déterminer la conductivité totale sous air et sous hydrogène humidifié.

Pour rappel, les deux taux de dopage utilisés ici sont 10 % mol (CYO10) et 30 % mol (CYO30). Malgré différentes modifications du cycle de frittage, il n'a pas été possible d'obtenir la compacité suffisante pour CYO30 (compacité maximale obtenue : 63 %, au lieu de 95 % nécessaire pour la mesure de conductivité). Par conséquent, seul CYO10 a pu être densifié (compacité : 95 %, cf. chapitre 3) et mesuré.

Les mesures de conductivité totale sur CYO (conduites sous air et sous $H_2/3\%H_2O$) sont reportées à la Figure 143 et comparées à celles correspondantes pour GDC10 (en rappel de la Figure 117 dans ce cas).

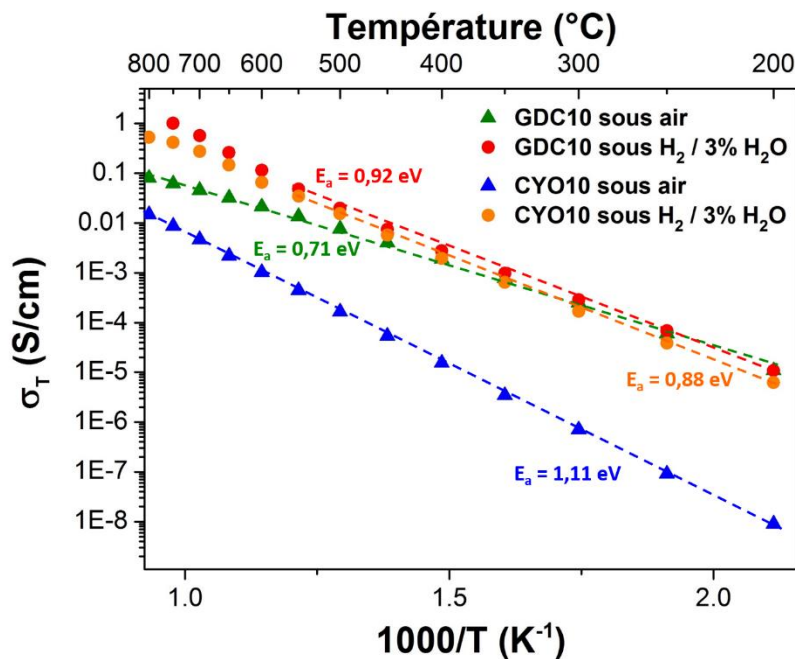


Figure 143 : Comparaison de l'évolution thermique des conductivités totales de GDC10 et CYO10 sous air et sous $H_2/3\%H_2O$

- **Evolution de la conductivité totale**

A basse température, la conductivité totale de GDC10 sous air est en accord avec celle de la littérature [1], les valeurs étant identiques à celles mesurées sous $H_2/3\%H_2O$. Cependant, dès $400^\circ C$, la conductivité totale est nettement améliorée dans des conditions réductrices, mettant en évidence une réduction partielle $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ (cf. Chapitre 4 partie I.1.b).

Dans le cas de CYO10 mesuré sous air, la conductivité totale est plus faible que celle répertoriée dans la littérature [1], et ce malgré un même taux de dopage que GDC10. Comme le paramètre de maille est équivalent pour les deux matériaux ($\approx 5,4 \text{ \AA}$), cette différence ne provient pas de la taille du réseau fluorine lui-même, mais elle pourrait être liée à l'environnement des différents cations (localisation de la lacune d'oxygène).

Quand CYO10 est placé dans des conditions réductrices, la conductivité totale est fortement augmentée, jusqu'à atteindre les valeurs proches de celles de GDC10 mesuré sous hydrogène, les enregistrements étant effectués dans les mêmes conditions. Une question de fond est alors de savoir quelle est la nature de la conduction dans CYO10 réduit (ionique ou MIEC ?). Des hypothèses ont été proposées.

La variation relevée entre $\sigma_{T \text{ CYO10 air}}$ et $\sigma_{T \text{ CYO10 } H_2/3\%H_2O}$ étant plus importante que celle entre $\sigma_{T \text{ GDC10 air}} / \sigma_{T \text{ GDC10 } H_2/3\%H_2O}$, il pourrait s'agir d'un taux de Ce^{3+} plus élevé dans le cas de CYO réduit, la conductivité électronique serait alors plus importante que dans GDC10 sous H_2 . Cette hypothèse serait en bon accord avec la couleur grise foncée du matériau correspondant (la couleur de GDC10 réduit étant plus claire) après traitement sous H_2/H_2O . Puisque l'augmentation de conductivité est observée dès $200^\circ C$, on pourrait penser que la réduction du cérium dans CYO10 s'opère à très faible température, mais il faut considérer les conditions de mesures : la conductivité de CYO10 a été mesurée sous air, puis le flux gazeux a été changé à haute température (remplacement de l'air par H_2/H_2O). Le matériau n'a donc probablement pas eu le temps de se ré-oxyder à cœur au refroidissement. En d'autres termes, il serait nécessaire de stopper les mesures à températures fixes et d'effectuer un enregistrement en fonction du temps pour conclure sur ce point.

A ce jour, les variations d'énergie d'activation restent encore inexpliquées.

- **Hypothèse sur les évolutions de conductivité totale : localisation de la lacune d'oxygène**

La réflexion sur la conductivité ionique dans ces oxydes revient à pouvoir discuter de la facilité du saut de l'oxygène entre un site occupé et une lacune. Cette facilité dépend de la localisation de la lacune autour de l'un ou l'autre des cations, en d'autres termes de la stabilité relative des environnements de coordinence 7 et 8.

D'après les résultats de la littérature relatifs aux composés de type CYO, les lacunes d'oxygène seraient principalement localisées autour des ions Y^{3+} dans CYO20 ($Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{2-\delta}$) [23]. Par ailleurs, grâce à des spectres de RMN obtenus récemment au laboratoire sur CYO10 (thèse R. Pointecouteau, supervisé par A. Demourgues), nous avons pu confirmer qu'en effet, Y^{3+} était principalement en coordinence 7.

Sur la base de ces résultats, deux hypothèses sont possibles quand CYO est placé dans des conditions réductrices :

- 1) La lacune est localisée sur le Ce^{3+}
- 2) Toutes les lacunes sont situées autour de Y^{3+} , dont la coordinence quasi totale est donc de [7]

Dans les deux cas, le saut d'oxygène O^{2-} serait alors favorisé avec la création de Ce^{3+} augmentant ainsi la conductivité totale.

En ce qui concerne GDC10 préparé sous air, la coordinence de Gd^{3+} devrait être intermédiaire entre 7 et 8. En effet, l'ion Gd^{3+} est plus polarisable et plus volumineux que Y^{3+} . Cette hypothèse ne peut pas être vérifiée par RMN à cause du comportement paramagnétique du gadolinium. Ainsi, dans GDC10, le saut lacune- O^{2-} est plus favorable entre des sites de coordinence 7 et 8 du fait de la stabilité de ces deux environnements. Sous $H_2/3\%H_2O$, la réduction $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ est donc moins favorable dans GDC10 que dans CYO10, en conséquence la lacune d'oxygène conserve sa préférence autour de Gd^{3+} .

Ces hypothèses sont bien entendu à confirmer, en réalisant par exemple des mesures 4 pointes sur ces deux échantillons après réduction pour déterminer leur conductivité électronique. Il serait également intéressant de réaliser des ATGs sous hydrogène pour déterminer le taux de lacunes dans GDC10 et CYO10 réduits (on pourrait ainsi expliquer cette forte augmentation de conductivité notée entre CYO10 sous air et sous hydrogène, par rapport à ce qu'observé sur GDC10). A ce stade de l'étude, notre conclusion serait cependant que CYO10 réduit est un matériau de type MIEC (présence des deux types de conductivité) alors que GDC10 réduit reste

très majoritairement conducteur ionique. CYO10 ne peut donc pas jouer le rôle d'électrolyte car il est très réductible, mais il pourrait être utilisé comme catalyseur côté anode.

2) Infiltration de CYO30 dans un squelette poreux de GDC10

Comme CYO30 présente un taux de lacunes élevé, il est difficile de le densifier, mais il devrait être certainement plus conducteur électronique que CYO10. C'est pour cette raison qu'il a été choisi comme catalyseur côté anode. Différents taux d'infiltration et pH ont été employés (Tableau 38) comme détaillé au Chapitre 3.

Tableau 38 : Solutions de CYO30 employées pour l'infiltration dans un squelette poreux de GDC10

Numéro échantillon	Solution infiltrée	Concentration (mol.L ⁻¹)	Taux d'infiltration (%massique)	pH
NiO-1	nitrate de nickel	2	60	6
CYO30-1	Ce _{0,7} Y _{0,3} O _{2-δ}	2	40	1
CYO30-2	Ce _{0,7} Y _{0,3} O _{2-δ}	2	20	1
CYO30-3	Ce _{0,7} Y _{0,3} O _{2-δ}	2	20	5
CYO30-4	Ce _{0,7} Y _{0,3} O _{2-δ}	2	20	3

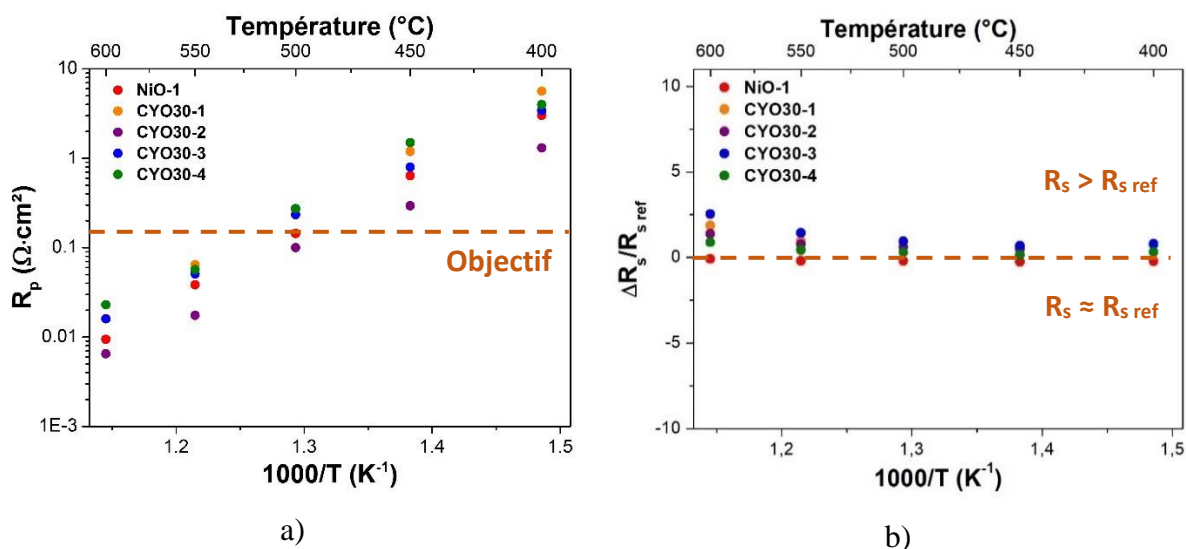


Figure 144 : Evolution des résistances de polarisation (a) et série ($\Delta R_s/R_{s,ref}$, b) en fonction de la température selon la solution CYO infiltrée

La Figure 144.a représente l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la température dans chacun des cas. Les meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour l'échantillon CYO30-2 comparativement au nickel. Cependant la résistance série

correspondante est élevée (Figure 144.b). Une hypothèse est que la conductivité électronique de ce catalyseur soit insuffisante. On pourrait cependant imaginer l'utiliser comme squelette que l'on viendrait ensuite infiltrer avec du cuivre ou du nickel (Figure 145.b). Cela permettrait d'avoir un squelette conducteur mixte sous $H_2/3\%H_2O$ et un catalyseur conducteur électronique, pour augmentant les zones de TPB.

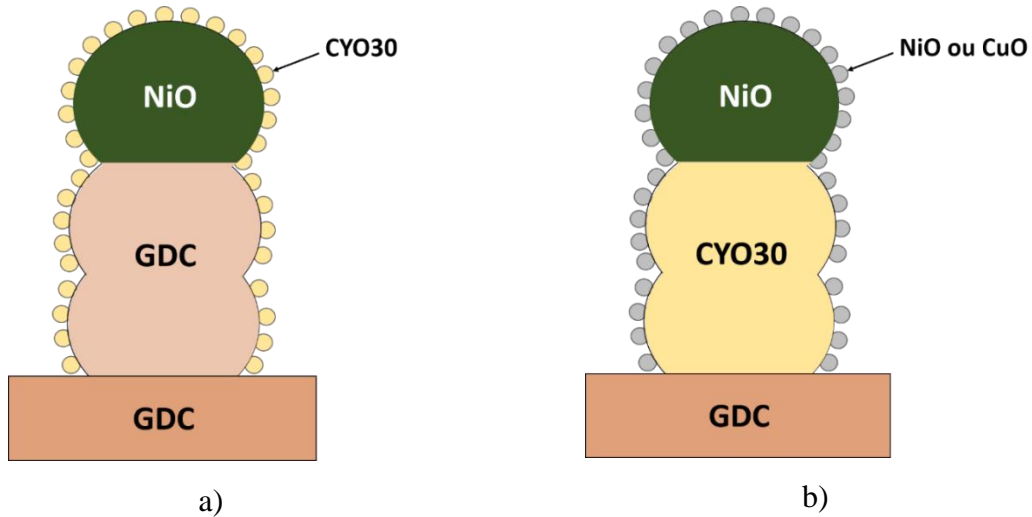


Figure 145 : Cellules comportant un squelette de GDC infiltré avec du CYO30 a) ou avec du nickel (cuivre)

IV- Conclusions

Ce chapitre a regroupé l'ensemble des caractéristiques électrochimiques enregistrés sur tous les supports préparés et présentés au chapitre 3.

Dans un premier temps, la conductivité totale d'un électrolyte seul mis en forme par pressage ou coulage en bande a été déterminée sous différentes atmosphères. Sous air, la conductivité totale mesurée correspond, au moins à haute température, aux valeurs répertoriées dans la littérature (par exemple : 0,025 S/cm à 600°C). A basse température et dans le cas de l'échantillon préparé par coulage, la conductivité totale est plus faible que celle de référence, en raison d'une pollution carbonée localisée aux joints de grains. Sous hydrogène humidifié, que ce soit par pressage ou coulage, jusqu'à 400°C $\sigma_{T H_2} = \sigma_{T air}$, alors qu'au-delà : $\sigma_{T H_2} > \sigma_{T air}$. Ainsi l'électrolyte devient progressivement conducteur électronique à cause de la réduction partielle de la cériine. Cependant, l'analyse des diagrammes d'impédance montre que la cériine devient conductrice électronique uniquement aux joints de grains (et non à cœur) sans pénaliser le fonctionnement de l'ensemble.

Après l'étude de supports seuls, les performances des deux types de cellules symétriques infiltrées (dites « à oxygène » et « à hydrogène ») ont été enregistrées, et ce en déclinant les deux types de mise en forme des supports poreux.

- Cellules symétriques à oxygène :

Dans le cas de la mise en forme par pressage/sérigraphie/infiltration (méthode de mise en forme 1), nous avons observé que la nature du solvant employé pour l'infiltration n'a pas d'impact sur les caractéristiques électrochimiques, et qu'en utilisant de l'éthanol (plus mouillant) à la place de l'eau, le nombre de cycles d'infiltration n'était pas diminué. Les résistances de polarisation sont ainsi excellentes dans les deux cas : $R_{p \text{ eau}} = 0,024 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $R_{p \text{ éthanol}} = 0,025 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C . En employant le coulage en bande suivi de l'infiltration (méthode de mise en forme 2), les performances électrochimiques ont été nettement améliorées grâce à la modification de différents paramètres tels que : la nature du dispersant, la quantité de porogènes, la température de frittage de l'ensemble poreux/dense/poreux, l'atmosphère de déliantage. Finalement, les paramètres qui ont été retenus sont : emploi du dispersant D, 90 % vol de porogènes ajouté, T_{frittage} de $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$ sous O_2 humide, permettant d'obtenir $R_p = 0,035 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C . Cependant, des différences demeurent en ce qui concerne la résistance série, supérieure dans le cas de l'échantillon coulé. Une première hypothèse concerne la différence de morphologie du squelette poreux (distribution et taille de porosités différentes selon la méthode de mise en forme), la seconde concerne la présence de carbone résiduel, en dépit de l'amélioration de l'étape de déliantage.

- Cellules symétriques à hydrogène :

Dans ce cas-ci, deux catalyseurs ont été employés : le nitrate de nickel et le nitrate de cuivre qui sont couramment utilisés, conduisant à la formation de nickel et cuivre métallique après réduction. La cérine yttrée constitue un matériau potentiel plus original.

Pour le nickel et la méthode de mise en forme 1, les caractéristiques électrochimiques obtenues sont excellentes en utilisant une couche de collectage poreuse (NiO avant réduction) à 45 %. Il est intéressant de noter qu'à l'aide d'un léger dopage à l'argent (1 %) les résistances de polarisation sont légèrement améliorées. Cependant, le nombre de cycles d'infiltration nécessaire pour atteindre les 60 % massique de nickel est dans tous les cas très élevé, d'où le développement d'une nouvelle technique d'infiltration : l'infiltration en milieu supercritique, détaillée au chapitre 3. Les caractéristiques électrochimiques des cellules issues de l'emploi de cette technique ont été légèrement améliorées. En utilisant la méthode de mise en forme 2, et

les mêmes paramètres que ceux employés pour les cellules symétriques à oxygène, les résistances sont un peu supérieures à celles souhaitées, même si elles sont tout à fait correctes.

Pour le cuivre et en utilisant la méthode de mise en forme 1, les caractéristiques électrochimiques sont excellentes en employant une couche de collectage poreuse à 45 %, même si elles sont supérieures à celles obtenues pour le nickel, en raison d'une infiltration hétérogène. En effet, en utilisant la voie supercritique les résistances de polarisation ont été nettement améliorées, l'infiltration étant bien plus homogène. En employant la méthode de mise en forme 2, les conclusions sont identiques à celles formulées pour le nickel : les résistances sont un peu supérieures à celles souhaitées, mais tout à fait correctes.

Pour clore cette étude, deux matériaux innovants ont été étudiés : CYO10 ($\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$) et CYO30 ($\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$). Ces matériaux pourraient remplacer les catalyseurs côté anode (nickel et cuivre) grâce à leur conductivité mixte. Dans un premier temps, la conductivité de CYO10 a été mesurée et comparée à celle de GDC10. Sous air, elle est médiocre par rapport à celle de GDC10. Cependant, un très grand gap est observable entre $\sigma_{\text{CYO air}}$ et $\sigma_{\text{CYO H}_2/\text{H}_2\text{O}}$, traduisant une très grande réductibilité de ce matériau. Cependant, cette réductibilité n'étant pas suffisante, CYO10 ne peut pas être utilisé en catalyseur côté anode. CYO30 a donc été infiltré dans un squelette poreux de GDC10. Les résistances obtenues pour un taux d'infiltration de 20 % massique sont satisfaisantes, mais elles restent à optimiser. Il serait intéressant d'utiliser plutôt CYO30 en tant que squelette (à la place de GDC10) et d'infiltrer ce dernier à l'aide de nickel ou de cuivre, ce qui permettrait d'augmenter les zones de TPB, améliorant ainsi les performances électrochimiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. C. H. Steele, « Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at $500^\circ C$ », *Solid State Ionics*, vol. 129, p. 95-100, 2000.
- [2] G. B. Balazs et Robert. S. Glass, « ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria », *Solid State Ionics*, vol. 76, p. 155-162, 1995.
- [3] B. Dalslet, P. Blennow, P. Vang Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye, et M. Mogensen, « Assessment of doped ceria as electrolyte », *Journal of Solid State Electrochemical*, vol. 10, p. 547-561, 2006.
- [4] J. M. Floyd, « Oxygen transport in oxides of fluorite structure », Université de Londres, 1969.
- [5] T. Matsukawa, A. Hoshikawa, et T. Ishigaki, « Temperature-induced structural transition of ceria by bulk reduction under hydrogen atmosphere », *Royal Society of Chemistry*, vol. 20, p. 4359-4363, 2018.
- [6] B. C. H. Steele, « Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness? », *Solid State Ionics*, vol. 134, p. 3-20, 2000.
- [7] S. Wang, M. Katsuki, T. Hashimoto, et M. Dokiya, « Expansion Behavior of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2.0-0.5y-\delta}$ under Various Oxygen Partial Pressures Evaluated by HTXRD », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, p. A952-A958, 2003.
- [8] Y. Xiong, K. Yamaji, T. Horita, N. Sakai, et H. Yokokawa, « Hole and Electron Conductivities of 20 mol %-REO_{1.5} Doped CeO₂ (RE = Yb, Y, Gd, Sm, Nd, La) », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, p. A407-A412, 2004.
- [9] W. Zajac et J. Molenda, « Properties of doped ceria solid electrolytes in reducing atmospheres », *Solid State Ionics*, vol. 192, p. 163-167, 2011.
- [10] C. Nicollet, « Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr) préparées par infiltration », Université de Bordeaux, 2016.
- [11] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, et J. Zhang, « A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis », *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 8144-8164, 2007.
- [12] A. Flura *et al.*, « Application of the Adler-Lane-Steele model to porous $La_2NiO_{4+\delta}$ SOFC cathode: influence of interfaces with gadolinia doped ceria », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 163, n° 6, p. F523-F532, 2016.
- [13] C. Goalard, « Etude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide », Université de Toulouse, 2005.
- [14] E. Lacassagne, « Études des phénomènes de mouillabilité et des cinétiques d'imprégnation des électrodes positives par l'électrolyte: application aux batteries Lithium-Ion », Université de Lyon, 2015.
- [15] F. M. Mancio Reis, « Dynamique d'une goutte sur une surface à mouillabilité hétérogène: Application à l'intensification des transferts de chaleur avec changement d'état », Université de Toulouse, 2015.
- [16] C. Virgilio, « Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence: application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique », Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2017.
- [17] C. Nicollet, A. Flura, V. Vibhu, A. Rougier, J.-M. Bassat, et J.-C. Grenier, « An innovative efficient oxygen electrode for SOFC: Pr_6O_{11} infiltrated into Gd-doped ceria backbone », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, p. 15538-15544, 2016.
- [18] L. Guesnet *et al.*, « Shaping of ceria-based SOC cells: development of a combined tape-casting and infiltration route », *ECS Transactions*, vol. 91, n° 1, p. 291-299, 2019.

- [19] L. Guesnet, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, T. Chartier, et P.-M. Geffroy, « Shaping of ceria-based single solid oxide cells combining tape-casting, screen-printing and infiltration », *Journal of European Ceramic Society*, vol. 40, p. 5662-5669, 2020.
- [20] S. A. Barnett, B.-K. Park, et R. Scipioni, « Effect of Infiltration on Performance of Ni-YSZ Fuel Electrodes », *ECS Transactions*, vol. 91, n° 1, p. 1791-1797, 2019.
- [21] Z. Jamil, E. Ruiz-Trejo, P. Boldrin, et N. P. Brandon, « Anode fabrication for solid oxide fuel cells: Electroless and electrodeposition of nickel and silver into doped ceria scaffolds », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, p. 9627-9637, 2016.
- [22] Z. Jiang, N. A. Arifin, P. Mardle, et R. Steinberger-Wilckens, « Electrochemical Performance and Carbon Resistance Comparison between Tin, Copper and Silver-Doped Nickel/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes SOFCs Operated with Biogas », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 166, p. F393-F398, 2019.
- [23] H. Maekawa, K. Kawata, Y. P. Xiong, N. Sakai, et H. Yokokawa, « Quantification of local oxygen defects around Yttrium ions for yttria-doped ceria–zirconia ternary system », *Solid State Ionics*, vol. 180, n° 4-5, p. 314-319, 2009.

Chapitre 5 :

Caractérisations de cellules
complètes

Chapitre 5 : Caractérisations de cellules complètes

Ce dernier chapitre a pour objectif de présenter les travaux préliminaires relatifs aux caractéristiques électrochimiques enregistrées sur des cellules complètes, et non plus symétriques comme au chapitre précédent. Ce travail a été conduit en grande partie en collaboration avec le CEA - Le Ripault (J. Vulliet) et le chapitre se découpe en deux parties :

- La première partie concerne uniquement le côté cathodique, préparé par sérigraphie à la fois pour le squelette GDC et la couche de collectage LNF, puis infiltré par le nitrate de praséodyme. Cette électrode à oxygène a été déposée sur des demi-cellules fournies par le CEA, puis les performances électrochimiques des cellules mesurées au CEA en mode SOFC **et** SOEC.
- La deuxième concerne des cellules complètes entièrement élaborées à l'ICMCB par coulage en bande. En effet, dans les chapitres précédents, les mises en forme de cellules symétriques préparées par coulage en bande ont été développées et optimisées. En dépit de résistances série encore trop élevées par rapport à la référence, les valeurs prometteuses des résistances de polarisation nous ont permis d'aller jusqu'à l'étude de cellules complètes. Ces cellules ont été mesurées à l'ICMCB en mode SOFC uniquement (l'ICMCB n'étant pas équipé d'un banc SOEC).

I- Mesures d'une électrode à oxygène déposée sur une demi-cellule du CEA

1) Description des cellules complètes étudiées

Afin de qualifier les caractéristiques électrochimiques de l'électrode à oxygène issue de cette thèse, cette dernière a été déposée sur des demi-cellules fournies par le CEA comme détaillé au chapitre 3 : dépôt d'un squelette poreux en GDC puis d'une couche de collectage LNF et ce par sérigraphie, puis infiltration de 30 %massique de nitrate de praséodyme. La Figure 146 représente le type de cellule complète où la demi-cellule fournie par le CEA y est décrite [1].

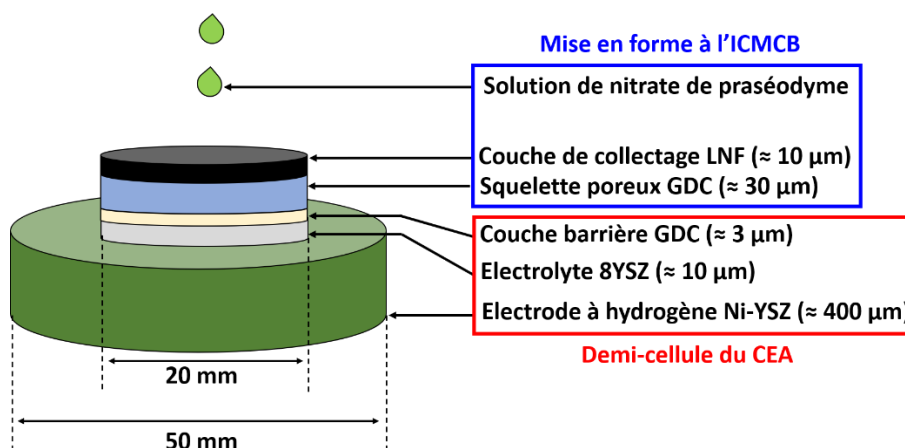


Figure 146 : Schéma d'une pile complète comportant le support CEA ainsi que l'électrode à oxygène sérigraphiée puis infiltrée

2) Cellules analysées

Le Tableau 39 ci-dessous récapitule les cellules qui ont été mesurées au CEA suivant leurs caractéristiques.

Tableau 39 : Caractéristiques des cellules mesurées au CEA et à l'ICMCB

Cellule	Diamètre couche barrière GDC (mm)	Taux d'infiltration (%)	Mesure
A	45	30	CEA
B	20	30	CEA
C	20	30	CEA
D	20	> 30	CEA

Des images MEB ont été prises pour les échantillons A, B et C (Figure 147). Des numéros ont été ajoutés sur les images pour identifier chaque couche de la cellule :

- Couche 1 : Cermet Ni-YSZ
- Couche 2 : Electrolyte YSZ
- Couche 3 : Couche barrière GDC
- Couche 4 : Backbone GDC
- Couche 5 : Couche de collectage LNF

L'optimisation du dépôt de LNF a été faite de la cellule A à la cellule B puis C afin d'avoir une couche de collectage plus homogène comme on peut le voir sur les images MEB.

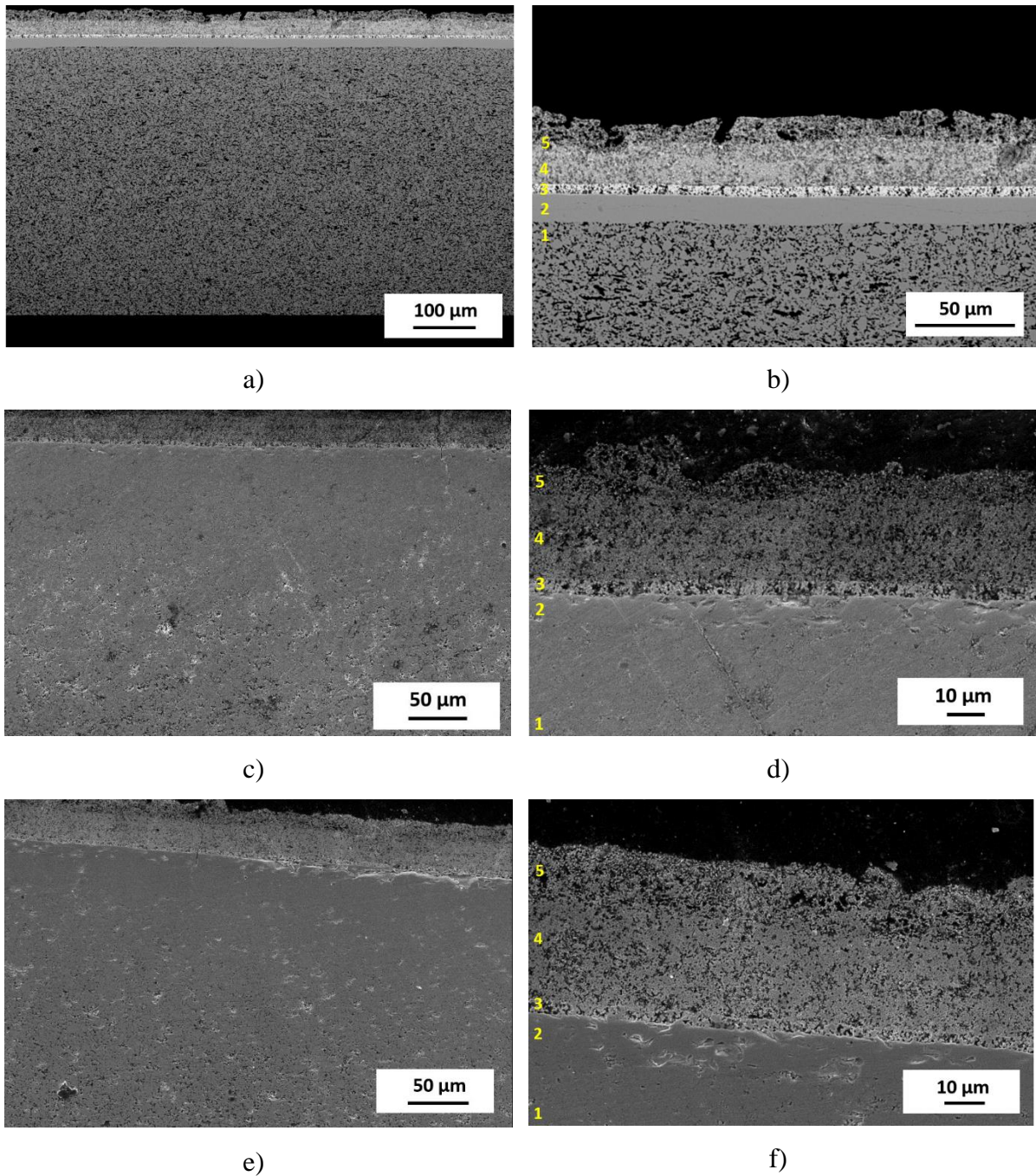


Figure 147 : Images MEB des échantillons : A (a) et (b), B (c) et (d) et C (e) et (f)

Le Tableau 40 ci-dessous récapitule les épaisseurs et la qualité apparente des couches de collectage pour les échantillons A, B, C.

Tableau 40 : Epaisseur et qualité de la couche de collectage suivant la cellule A, B ou C considérée

Cellule	Epaisseur de la couche LNF (μm)	Qualité de la couche de LNF
A	≈ 10	Dépôt discontinu + défauts
B	≈ 10	Dépôt discontinu mais moins de défauts
C	> 10	Dépôt homogène et continu

Finalement, la couche de collectage la plus adéquate est celle de la cellule C.

3) Protocole de mesure

Les cellules présentées précédemment ont été mesurées au CEA (en mode SOFC et SOEC) en collaboration avec J.Vulliet.

a) *Calcul de l'OCV*

Pour estimer la qualité de la cellule, il est important de comparer l'OCV (Open Circuit Voltage ou tension à vide) obtenue à l'OCV théorique.

Si l'on considère la réaction suivante : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$, son enthalpie libre peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot (p_{O_2})^{1/2}} \quad (27)$$

Avec T la température (en Kelvin), R la constante des gaz parfaits, p_{H_2O} , p_{H_2} et p_{O_2} les pressions partielles respectives de vapeur d'eau, d'hydrogène et d'oxygène lorsque l'équilibre est atteint.

ΔG peut également s'écrire : $\Delta G = -nFE$. On peut ainsi exprimer le potentiel de Nernst :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot (p_{O_2})^{1/2}} \quad (28)$$

Avec E° le potentiel standard de la réaction (à 25°C, $E^\circ = 1,23$ V [2]) et n le nombre de moles d'électrons échangés au cours de la réaction.

En l'absence de courant appliqué à la cellule, l'OCV est équivalente au potentiel de Nernst. Dans le cas d'une membrane conductrice ionique par lacunes d'oxygène, il est possible de l'exprimer en fonction des pressions partielles d'oxygène à la cathode et à l'anode ($p(O_2)$ cathode et $p(O_2)$ anode) :

$$OCV = E_{Nernst} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{p(O_2)_{cathode}}{p(O_2)_{anode}} \quad (29)$$

Où $n = 4$ et $p(O_2)_{cathode} = 0,21$ atm. $p(O_2)_{anode}$ peut alors être calculée selon :

$$p(O_2)_{anode} = \left(\frac{p(H_2O)_{anode}}{p(H_2)_{anode} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)} \right)^2 \quad (30)$$

A 800°C, $\Delta G^\circ = -189$ kJ/mol [3] et dans le cas d'une alimentation du compartiment anodique par de l'hydrogène humidifié à 3%, $p(\text{H}_2\text{O})_{\text{anode}} = 0,03$ atm et $p(\text{H}_2)_{\text{anode}} = 0,97$ atm. On trouve finalement : $p(\text{O}_2)_{\text{anode}} = 3,74 \times 10^{-22}$ atm.

On peut donc calculer l'OCV théorique par exemple à 800°C grâce à l'équation (30) : $\text{OCV}(800^\circ\text{C}) = \underline{1,1}$ V.

b) Protocole de mesure

- Installation de la cellule

La Figure 148 représente les étapes majeures de mise en place de la cellule dans le montage du CEA. Les Figure 148.a et Figure 148.b concernent la mise en place de la partie basse du montage avec le branchement des arrivées de gaz et le placement des thermocouples.

Les Figure 148.c et Figure 148.d concernent la mise en place de la cellule. Pour assurer l'étanchéité, un joint de verre est déposé sur le pourtour de la cellule. La bague supérieure est ensuite déposée sur cette dernière. Les Figure 148.e et Figure 148.f présentent le montage complet, avec la partie haute du montage constituée d'une pièce cylindrique sur laquelle est posée une grille d'or et une autre de platine (Figure 148.e), connectées à un fil de platine, avant le positionnement dans le four. Finalement, les Figure 148.g et Figure 148.h représentent les deux cloches métalliques qui sont placées sur le montage précédent. La première permet de confiner les fuites et d'homogénéiser la température du four, la seconde étant le four.

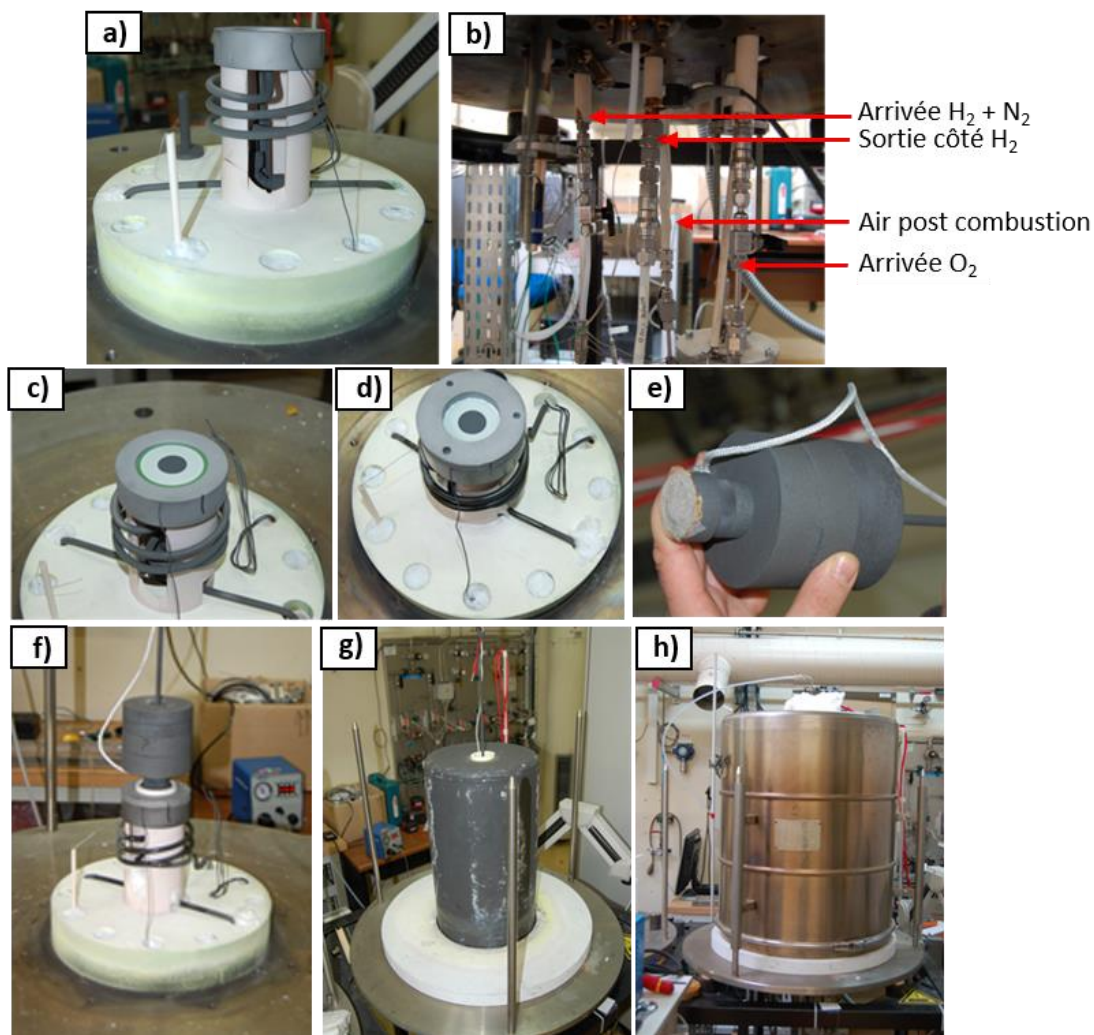


Figure 148 : Photographies a) partie basse du montage, b) arrivées de gaz sous la sole du four, c) mise en place de la cellule, d) mise en place de la bague supérieure, e) partie haute et grille Au/Pt, f) montage complet, g) cloche interne et h) four (cloche externe)

- Protocole de montée en température

Un protocole précis de mise en chauffe du four (jusqu'à une température maximale de 900°C) est nécessaire pour la formation et la recristallisation du joint vitrocéramique.

- Réduction du cermet Ni-YSZ

Le débit d'air est fixé, tandis que celui d'azote est diminué petit à petit, alors que parallèlement celui d'hydrogène est progressivement augmenté. Chaque changement de débit doit se faire par étape (0,01 L/min) tout en laissant le potentiel se stabiliser. L'objectif final est, lorsque le débit de N₂ devient nul, d'obtenir une OCV supérieure à 1,1 V (mesures sous hydrogène sec). En effet, quand cette valeur est atteinte, l'étanchéité du montage et l'activité électrolytique sont validées.

- Tests de pile

Les tests sont généralement conduits à 800°C et en modes SOFC et EHT. Différents débits sont appliqués : 12, 24 et 36 NmL.min⁻¹.cm⁻².

4) Résultats obtenus

a) *Première cellule mesurée : cellule A*

Le premier essai a été réalisé sur une cellule nommée cellule A : le diamètre de la couche barrière GDC est bien supérieur à celui du squelette poreux (fixé à 20 mm). Environ 30 %massique de Pr₆O₁₁ ont été infiltrés dans le squelette, cependant une quantité importante de praséodyme s'est déposée sur la couche barrière, d'où une surestimation du taux infiltré. Pour pallier ce problème, le diamètre de la couche barrière a été diminué pour devenir égal à celui du squelette et de la couche de collectage (Figure 149.a et Figure 149.b).

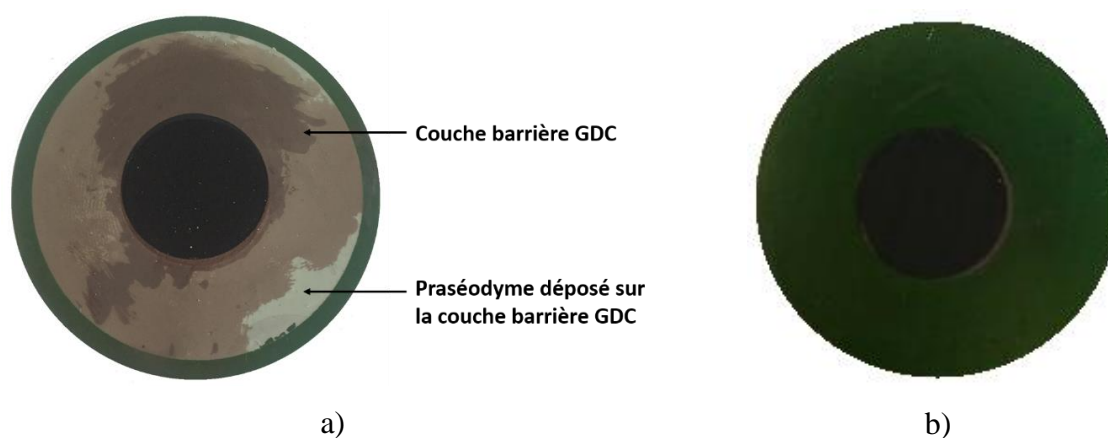
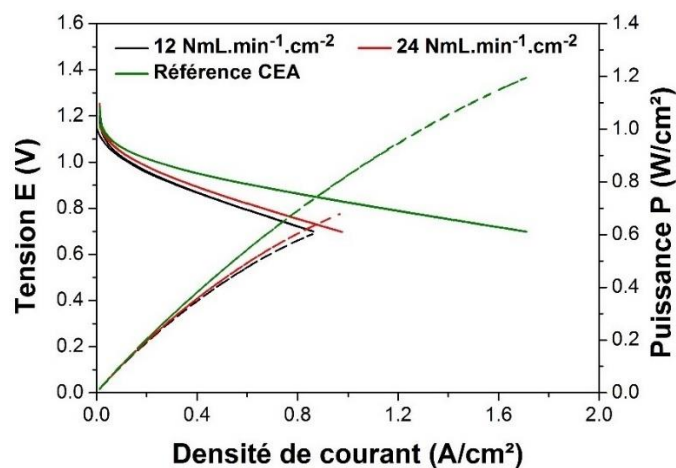
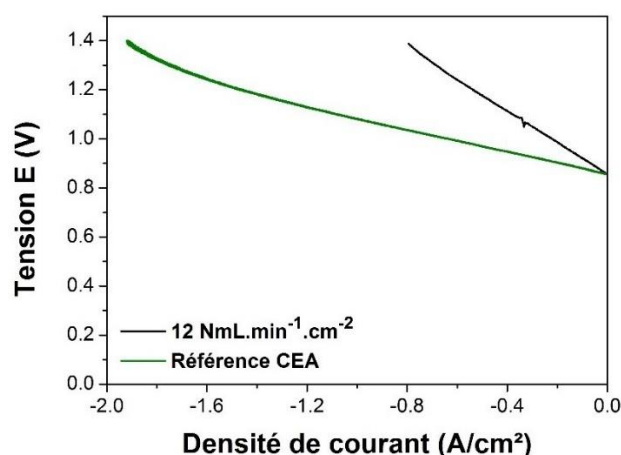


Figure 149 : Photos d'une cellule complète comportant une couche barrière soit de grand diamètre (a) soit de diamètre égal à celui du squelette poreux (b)

Les caractéristiques électrochimiques de cette cellule, avant réduction du diamètre de la couche barrière, ont tout de même été mesurées par le CEA, et les résultats sont tracés ci-dessous (Figure 150).



a)



b)

Figure 150 : a) Courbes courant - tension et densités de puissance mesurées à 800 °C sur l'échantillon A et comparaison avec une référence du CEA (débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻²), en mode SOFC et b) courbe courant - tension mesurée à 800°C sur l'échantillon A et comparaison avec une référence du CEA, en mode SOEC

Le premier graphique (Figure 150.a) présente les courbes obtenues en mode SOFC après réduction de la cellule à 800°C et ce pour 2 débits différents : 12 et 24 NmL.min⁻¹.cm⁻². Tout d'abord, l'OCV est correcte, ce qui signifie que le montage du CEA est étanche et que l'électrolyte est dense. Cependant, les densités de puissance sont faibles comparées à celles des cellules du CEA (pour un débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻²) : on obtient une puissance d'environ 0,7 W/cm² à 0,7 V. A titre de comparaison, les cellules du CEA (électrode à oxygène LSCF sérigraphiée) ont classiquement des densités de puissance supérieures à 1 W/cm² à 0,7 V pour un débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻². De plus, l'ASR (résistance interne totale), qui correspond au coefficient directeur de la courbe courant-tension, est de 0,36 Ω·cm² au lieu d'une valeur de 0,19 Ω·cm² caractérisant la cellule de référence. En ce qui concerne les mesures en mode SOEC

(Figure 150.b), la densité de courant est de $-0,7 \text{ A/cm}^2$ pour une tension de $1,3 \text{ V}$, ce qui est très faible (valeur ciblée : $-1,65 \text{ A/cm}^2$).

Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure 151) nous indiquent que la valeur de la résistance série R_s est trop élevée. En effet, la valeur de référence pour ce type de cellule est de $0,12 \Omega \cdot \text{cm}^2$, alors que dans le cas de l'échantillon A, $R_s = 0,25 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Ce problème pourrait correspondre à un mauvais contact ou bien à une mauvaise conductivité électronique dans la couche de collectage.

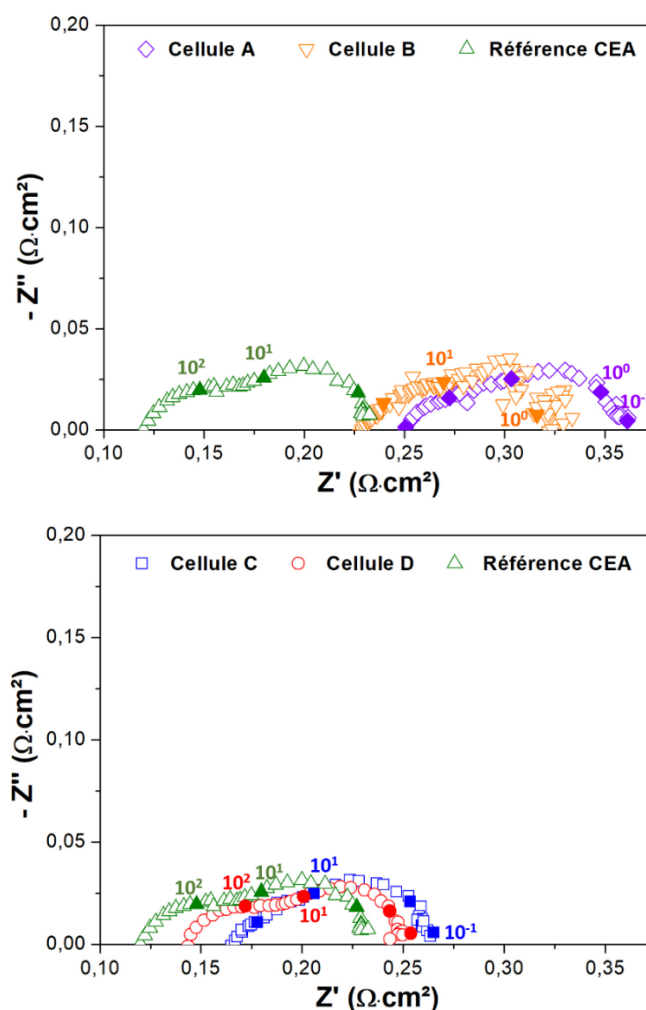


Figure 151 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur les cellules A, B, C, D et sur une référence du CEA, à 800°C sous $0,5 \text{ A/cm}^2$ et avec un débit de $24 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$

b) Deuxième cellule mesurée : cellule B

Une nouvelle cellule a donc été caractérisée. Le diamètre de la couche barrière GDC a été diminué pour correspondre à celui de la cathode, soit un diamètre $d_{\text{couche barrière GDC}} = 20 \text{ mm}$. Le taux d'infiltration de praséodyme classique de l'ordre de 30% masse a été maintenu.

Les performances ont également été mesurées à 800°C en mode SOFC et SOEC, les résultats sont reportés Figure 152 [1].

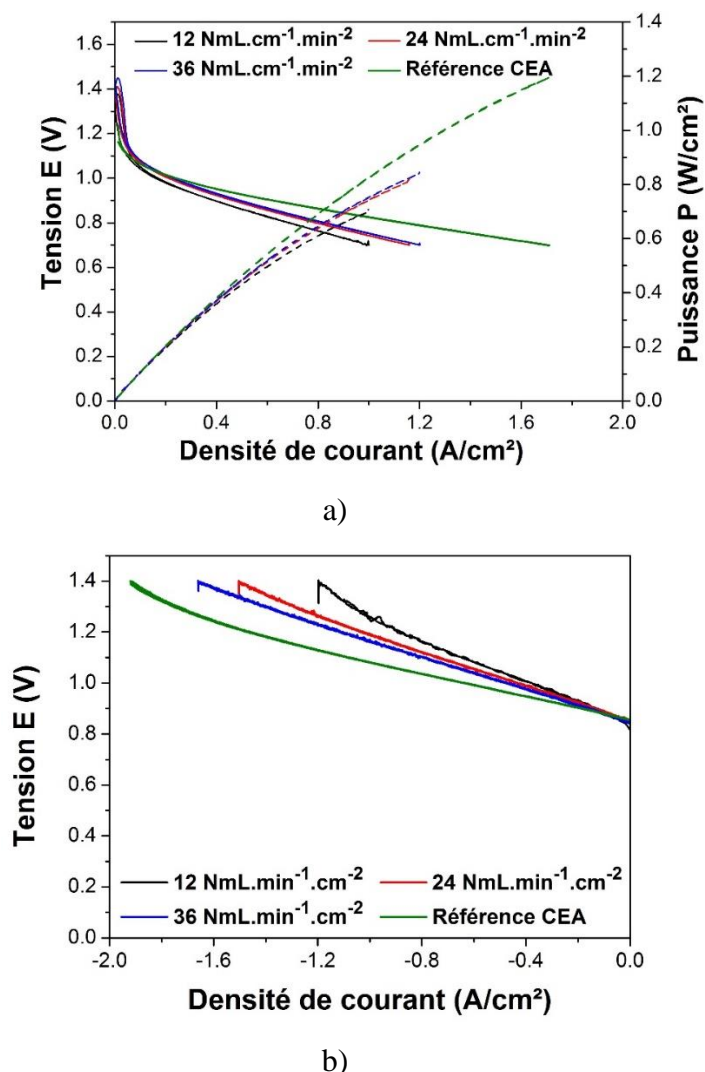


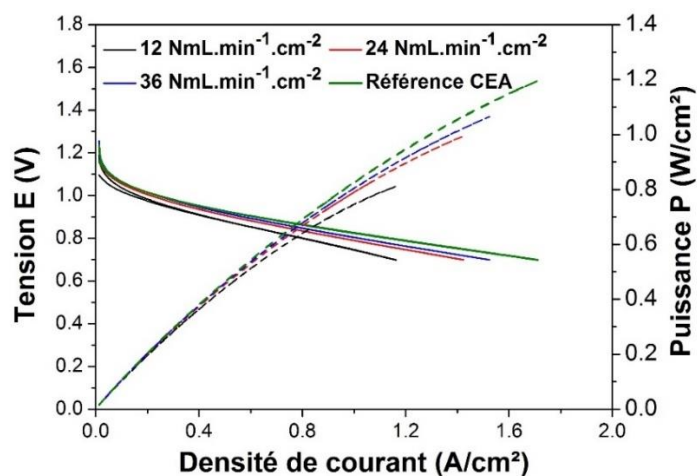
Figure 152 : a) Courbes courant - tension et densités de puissance mesurées à 800 °C sur l'échantillon B et comparaison avec une référence du CEA en mode SOFC, b) courbe courant - tension mesurée à 800°C sur l'échantillon B et comparaison avec une référence du CEA en mode SOEC

Les performances sont meilleures que celles de la cellule A, et ce même si en mode SOFC (Figure 152.a) la chute ohmique est importante. Elles restent cependant inférieures à celles des cellules du CEA (puissance de 0,81 W/cm² pour la cellule B à 0,7 V pour un débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻²).

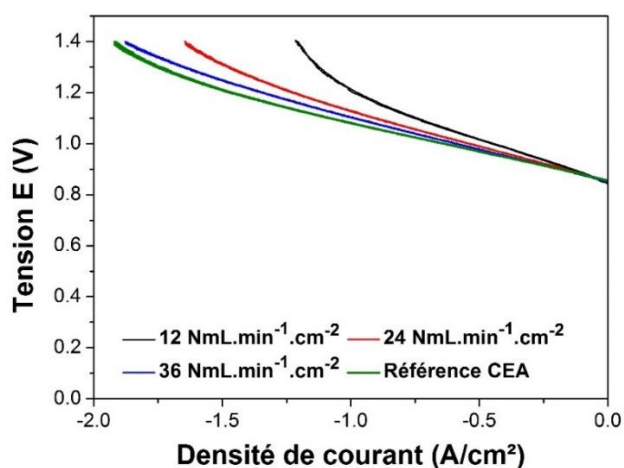
Les performances en mode SOEC ont été tracées à la Figure 152.b, et elles sont améliorées. Elles se rapprochent davantage de celles des cellules du CEA qu'en mode SOFC : - 1,29 A/cm² à 1,3 V pour un débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻² (les valeurs obtenues en mode SOFC et SOEC sont regroupées dans le Tableau 41).

c) Troisième cellule mesurée : Cellule C

La cellule C est identique à la B mais la couche de collectage est plus homogène. Les performances électrochimiques de cette cellule obtenues en mode SOFC et SOEC sont représentées à la Figure 153.



a)



b)

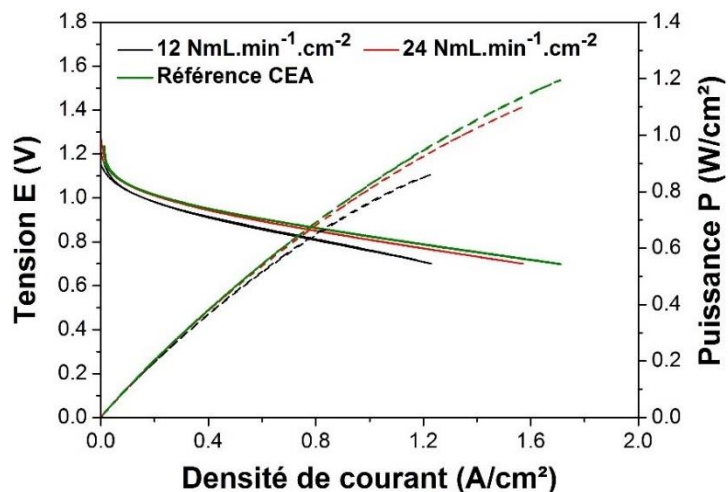
Figure 153 : a) Courbes courant - tension et densités de puissance mesurées à 800 °C sur l'échantillon C et comparaison avec une référence du CEA en mode SOFC et b) courbe courant - tension mesurée à 800°C sur l'échantillon C, comparaison avec une référence du CEA en mode SOEC

Elles sont une nouvelles fois améliorées : la puissance enregistrée est d'environ 1 W/cm² à 0,7 V en mode SOFC (pour un débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻²). La densité de courant atteinte en mode SOEC est de - 1,48 A/cm² à 1,3 V pour un débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻² (comparativement à - 1,3 A/cm² pour la cellule B à 1,3 V et pour un même débit). Les valeurs de résistances à 800°C sont également diminuées (Figure 151) : $R_s = 0,17 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $R_p = 0,10 \Omega \cdot \text{cm}^2$

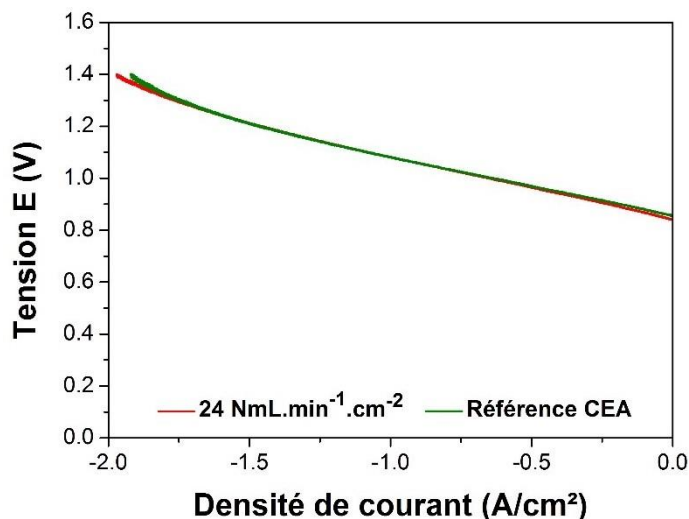
d) Quatrième cellule mesurée : Cellule D

La dernière cellule testée par le CEA est la cellule D. Dans ce cas-ci, la cellule D est identique à la cellule C, excepté pour le taux d'infiltration qui a été augmenté (supérieure à 30 %massique).

Les performances électrochimiques ont une nouvelle fois été mesurées dans les deux modes à 800°C et les résultats sont reportés Figure 154.



a)



b)

Figure 154 : a) Courbes courant - tension et densités de puissance mesurées à 800 °C sur l'échantillon D et comparaison avec une référence du CEA en mode SOFC ; b) courbe courant - tension mesurée à 800°C sur l'échantillon D et comparaison avec une référence du CEA en mode SOEC

Les performances sont les meilleures obtenues à ce jour sur ce type de cellule : 1,1 W/cm² à 0,7 V à T = 800°C pour un débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻² en mode SOFC (Figure 154.a). En mode

SOEC (Figure 154.b), la densité de courant atteinte est de $-1,77 \text{ A/cm}^2$ à $1,3 \text{ V}$ pour un débit de $24 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$; ces résultats, nettement supérieurs aux précédents, font partie des meilleurs répertoriés dans la littérature [4]–[8]. De plus les valeurs de résistances sont encore une fois améliorées ($R_s = 0,14 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ et $R_p = 0,11 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 800°C) et se rapprochent encore davantage de celles de la cellule de référence du CEA (Figure 151).

Une étude de stabilité de la pile en mode SOEC a été menée pendant environ 200 heures à 800°C avec un débit de $24 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ et sous $-0,5 \text{ A/cm}^2$. La Figure 155 présente les résultats obtenus. L'évolution de la tension de la cellule a été séparée en deux : une première augmentation est observée entre 0 et 73 heures alors que la tension devient stable entre 73 à 200 heures de fonctionnement. Plus précisément :

- De 0 à 73 heures : La tension passe de $0,966$ à $0,975 \text{ V}$, soit $\Delta V = 9,00 \text{ mV}$ pour 73 heures. On obtient ainsi $\Delta V = 120 \text{ mV}$ pour 1000 heures. En calculant $\Delta V/V_{\text{initiale}}$, on trouve un taux de dégradation de $+12 \%$ au cours des 73 premières heures de vieillissement.
- De 73 à 200 heures : La tension passe de $0,975$ à $0,978 \text{ V}$, soit $\Delta V = 3,00 \text{ mV}$ pour 127 heures. On obtient ainsi $\Delta V = 23 \text{ mV}$ pour 1000 heures. En calculant $\Delta V/V_{\text{initiale}}$, on obtient un taux de dégradation de $+2 \%$ sur ce deuxième intervalle de temps.

Il serait bien entendu indispensable d'effectuer un test de vieillissement sur un temps bien plus long (au moins 1000 heures) pour confirmer ces résultats préliminaires.

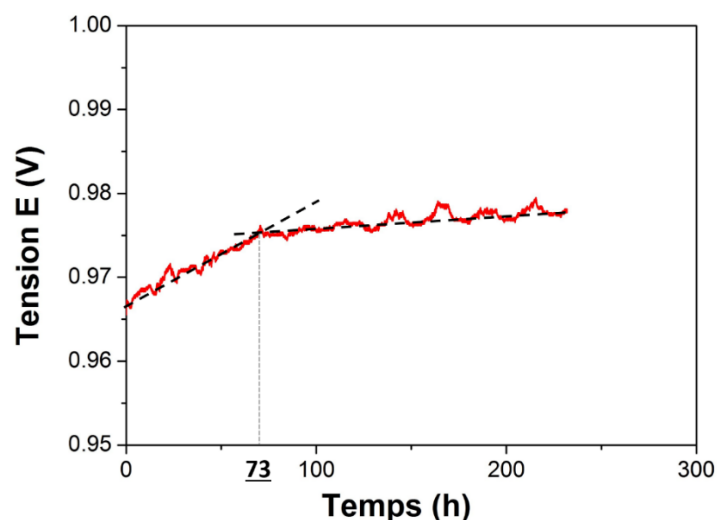


Figure 155 : Vieillissement de la cellule D à 800°C pour un débit de $24 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ et sous $-0,5 \text{ A/cm}^2$

Le Tableau 41 récapitule les caractéristiques et performances obtenues pour chaque cellule à 800°C et avec un débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻².

Tableau 41 : Performances obtenues sur les cellules A, B, C et D à 800°C pour un débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻²

Cellule	P à 0,7 V (W/cm ²)	i à 1,3 V (A/cm ²)
Cellule A	0,7	-0,7
Cellule B	0,81	-1,29
Cellule C	1	-1,48
Cellule D	1,1	-1,77

Le Tableau 42 et la Figure 156 rassemblent les valeurs de résistances obtenues pour chaque cellule. Il est à noter que les modifications apportées ont permis d'améliorer notablement les performances (diminutions de l'ASR et de R_s) et que la résistance de polarisation est équivalente pour chaque échantillon. Une légère différence entre les valeurs d'ASR(s) est visible : l'ASR (R_s + R_p) est toujours supérieure à l'ASR déterminée grâce aux courbes courant-tension. Cependant, les valeurs d'ASR(s) obtenues dans les deux cas sont en bonne adéquation.

Tableau 42 : résistances mesurées sur les cellules A, B, C, D et la référence du CEA, à 800°C et pour un débit de 24 NmL.min⁻¹.cm⁻²

Cellule	ASR courbe courant-tension (Ω·cm ²)	ASR (R _s + R _p) (Ω·cm ²)	R _s (Ω·cm ²)	R _p (Ω·cm ²)
Référence CEA	0,19	0,23	0,12	0,11
Cellule A	0,36	0,36	0,25	0,11
Cellule B	0,30	0,33	0,23	0,10
Cellule C	0,23	0,27	0,17	0,10
Cellule D	0,20	0,25	0,14	0,11

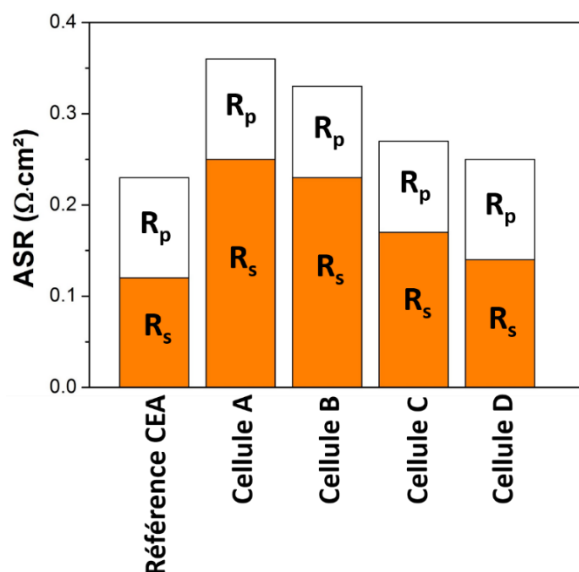


Figure 156 : Répartition des valeurs de R_p et R_s dans l'ASR pour chaque cellule en mode SOFC

Les meilleures performances électrochimiques, et ce à la fois en mode SOFC et en mode SOEC, sont donc obtenues pour une cellule de type D.

II- Mise en forme d'une cellule complète par coulage en bande / infiltration – Mesures électrochimiques préliminaires

Suite aux résultats très encourageants obtenus en mettant en jeu la cathode infiltrée de ce projet, la partie suivante concerne la fabrication d'une cellule complète par coulage en bande et infiltration. Même si l'objectif final est de réaliser des cellules de diamètre intermédiaire ($d = 5$ cm), des essais ont tout d'abord été réalisés sur des cellules de diamètre plus petit ($d = 2,5$ cm), pour vérifier la faisabilité du projet. Les résultats des mesures électrochimiques préliminaires réalisées sur ces cellules sont également présentés.

1) Mise en forme de la cellule complète

a) *Mise en forme du poreux / dense / poreux*

La Figure 157 représente la cellule complète qui a été mise en forme par coulage en bande à l'ICMCB, en indiquant les épaisseurs correspondantes à chaque couche.

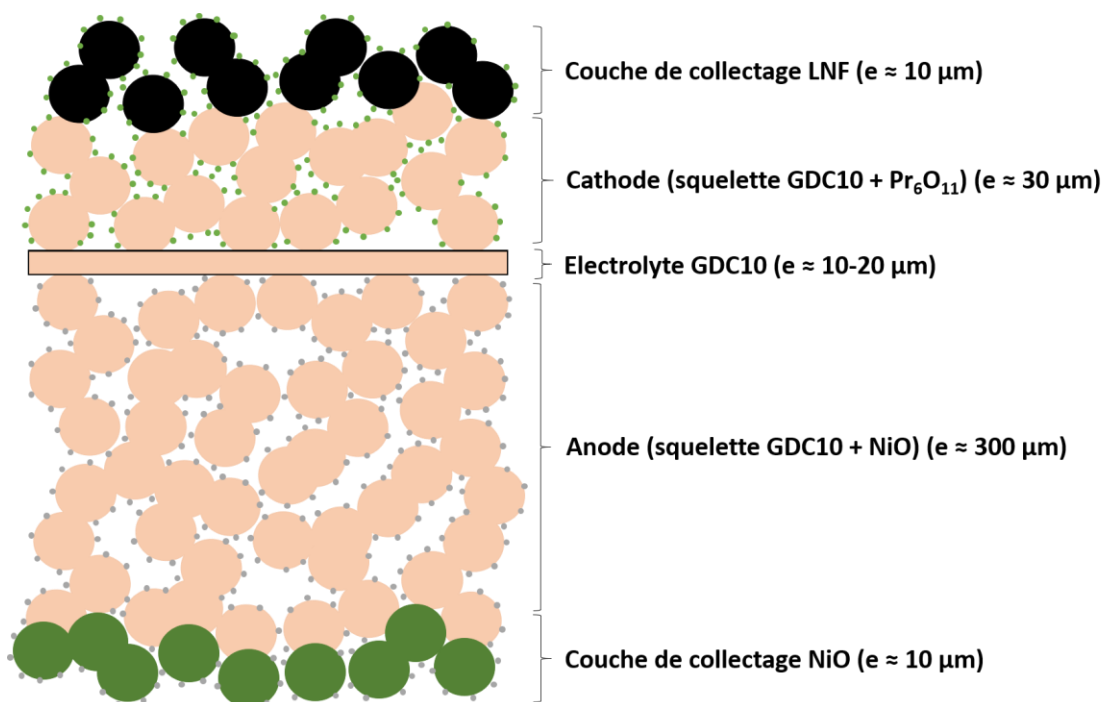


Figure 157 : Schéma de la cellule complète mise en forme par coulage en bande

Rappelons tout d'abord les conditions utilisées pour mettre en forme les poreux/dense/poreux par coulage en bande :

Nature du dispersant : **Dispersant D**

Nature du liant : **Liant PVB**

Pour les parties poreuses, porogène utilisé : **le graphite**

Pour les parties poreuses, taux de porogène ajouté : **90 % vol**

Cycle de déliantage : **800°C/6h sous O₂ humide**

Cycle de frittage : **1450°C/3h**

La Figure 158 représente une cellule complète de diamètre 25 mm mise en forme selon les conditions ci-dessus et avant infiltration.

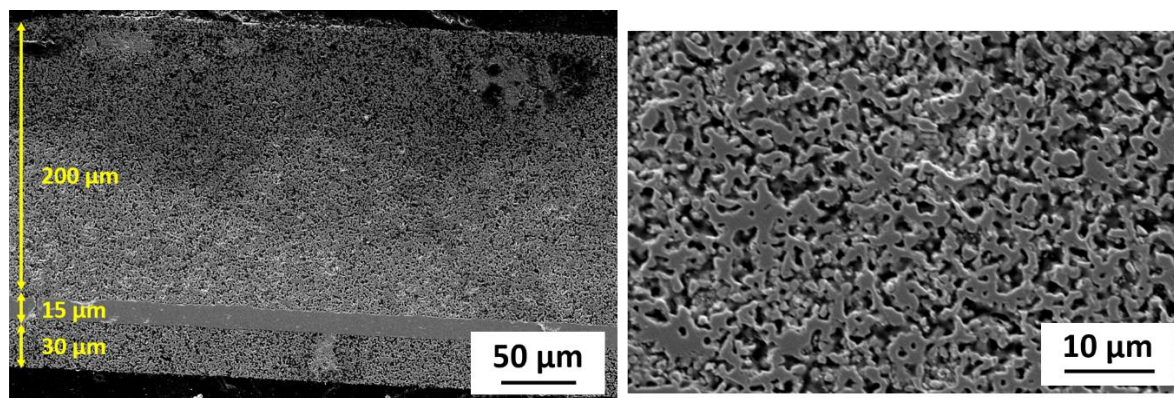


Figure 158 : Images MEB d'une cellule complète préparée par coulage en bande avant infiltration

L'épaisseur de l'anode est de 200 μm . L'épaisseur visée étant de 300 μm , il conviendra donc d'inclure avant thermocompression plusieurs bandes de coulage supplémentaires afin d'atteindre l'épaisseur souhaitée. Cette possibilité d'ajustement constitue un avantage important de la technique.

L'électrolyte est fin : 15 μm , l'épaisseur visée étant comprise entre 10 et 20 μm . La cathode possède également l'épaisseur souhaitée, soit 30 μm .

A l'aide d'ImageJ, nous avons pu déterminer la compacité de l'électrolyte : 97 %, ce qui est très satisfaisant, car en dépit de la faible épaisseur de l'électrolyte, il sera imperméable aux gaz. Les parties poreuses ont une porosité d'environ 30 - 40 %, comme recherchée.

Cette architecture complète a ensuite été infiltrée de part et d'autre comme suit : nitrate de praséodyme côté cathode et nitrate de nickel côté anode. Côté hydrogène, l'anode étant beaucoup plus épaisse que lors des développements précédents (300 μm au lieu de 30 μm), un premier test d'infiltration a été réalisé sur une anode d'épaisseur supérieure à 200 μm , afin de vérifier si l'infiltrat pouvait atteindre le cœur de la cellule (interface électrode/électrolyte).

b) Test d'infiltration de l'anode

Dans une étape préliminaire, nous avons préparé un poreux épais (ici de 200 μm d'épaisseur) avant de l'infiltrer. Cette expérience a été mise en œuvre à l'aide de nitrate de nickel. La Figure 159 représente une image MEB de la partie poreuse infiltrée (Figure 159.a) ainsi qu'une analyse EDS (Figure 159.b).

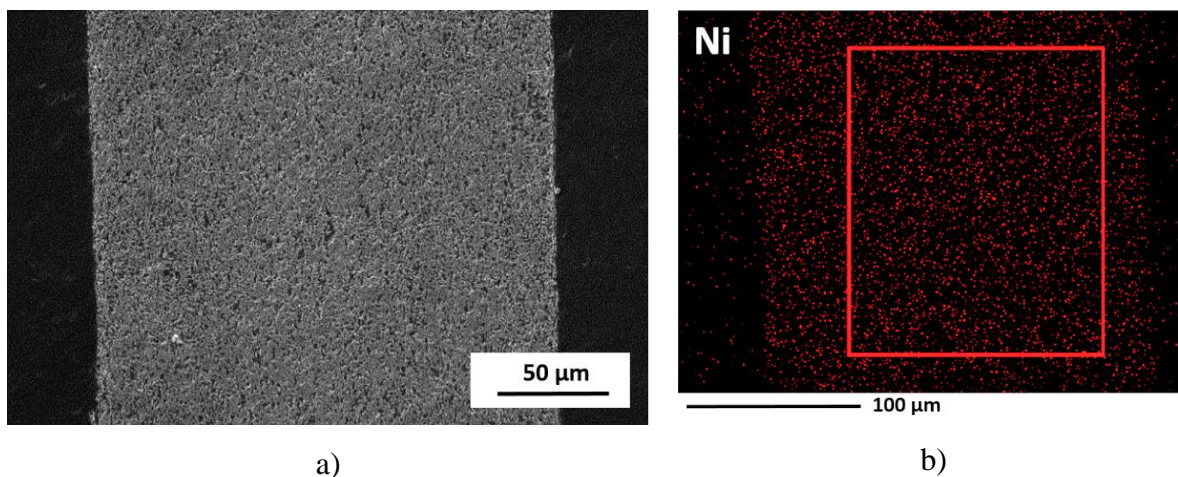


Figure 159 : a) Image MEB et analyse EDS d'un squelette poreux épais (200µm, anode)

Ces images confirment que le nickel a traversé toute l'épaisseur poreuse, et qu'ainsi il ne devrait pas y avoir de problème lors de l'infiltration de l'anode dans le cas des cellules complètes.

2) Caractéristiques électrochimiques des cellules complètes / problèmes rencontrés

Dans une dernière partie, les caractéristiques électrochimiques de ces cellules ont été mesurées.

a) Protocole de mesure à l'ICMCB

La Erreur ! Source du renvoi introuvable. ci-dessous représente le montage utilisé pour mesurer les caractéristiques électrochimiques des cellules complètes à l'ICMCB (mode SOFC).

Le collectage de courant est réalisée grâce à une grille d'or côté cathode et à l'aide d'une mousse de nickel côté anode. Afin d'assurer le bon contact entre les différents éléments, un poids est placé au sommet du montage. Un thermocouple est inséré au plus proche de la cellule. Enfin, des diffuseurs céramiques sont placés aux deux extrémités de la cellule pour assurer une bonne diffusion des gaz.

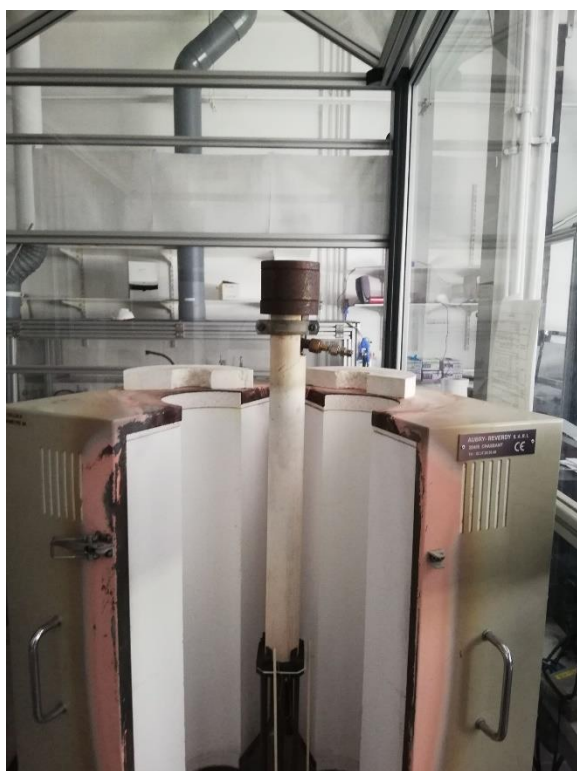
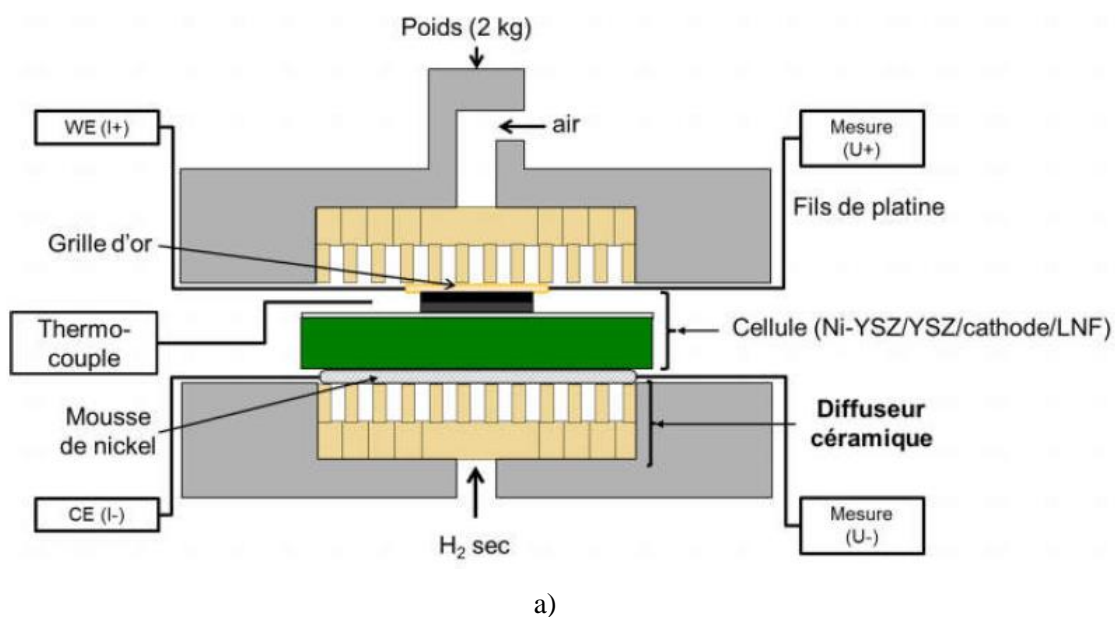


Figure 160 : (a) : Schéma du montage de mesure pour piles complètes [2], (b) et (c) : photos du montage

Pour réaliser les mesures, les débits de gaz initiaux ont été fixés à $120 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'azote côté anodique et $240 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'air côté cathodique. Ensuite, la cellule peut être montée en température, jusqu'à 800°C . Lorsque cette température est atteinte, l'azote est progressivement remplacé par de l'hydrogène humidifié à 3 % par palier de $10 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ jusqu'à atteindre $0 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'azote et $120 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'hydrogène humide. Généralement, le taux d'humidité relative choisi est de 3 %. Le point (ou température) de rosée

a donc été déterminé : une température de 24°C est nécessaire pour atteindre ce taux [4]. Il suffit ainsi de placer un bulleur en dehors du montage à température ambiante, et d'y faire buller l'hydrogène.

b) Mesures préliminaires des caractéristiques électrochimiques

Les mesures préliminaires ont été réalisées à 600°C et 650°C (Figure 161), car à plus haute température l'électrolyte risque de se réduire sous hydrogène humidifié comme déjà discuté, et à température plus faible les performances sont trop faibles.

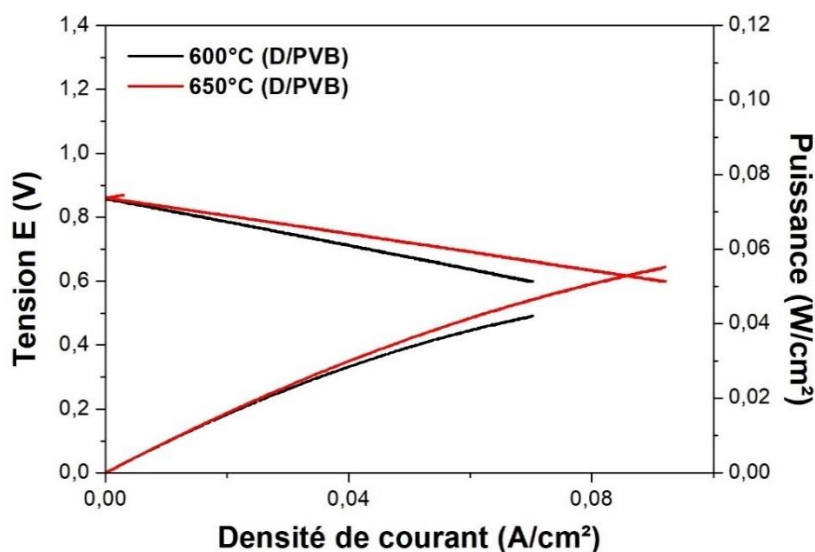


Figure 161 : Courbes courant - tension et densités de puissance enregistrées à 600°C et 650°C pour une cellule complète préparée par coulage en bande / infiltration

Les puissances sont faibles comparativement à celles correspondant à d'autres cellules de la littérature utilisant des matériaux à base de cérine comme électrolyte [9], [10]. L'OCV est bien inférieure à la valeur attendue (supérieure à 1 V), confirmant les problèmes techniques de notre montage, à moins que la cellule elle-même ne soit en cause (fissures). Le Tableau 43 ci-dessous rassemble les résultats ainsi obtenus.

Tableau 43 : OCV, puissance et ASR relevées à 600 et 650°C pour une cellule tout coulage en bande (D/PVB)

Température (°C)	OCV (V)	Puissance à 0,7 V (mW/cm ²)	ASR de la cellule (Ω·cm ²)
600	0,86	30	3,70
650	0,87	40	2,87

A titre de comparaison, les performances des cellules du CEA mesurées précédemment à l'ICM CB (donc avec le même montage) sont répertoriées dans le Tableau 44. Les cellules du CEA sont donc à ce jour 4 à 5 fois plus puissantes que celles élaborées à l'ICM CB pour des débits H₂ : air = 240:120.

Tableau 44 : OCV, puissance et ASR enregistrées à 600 et 650°C sur une cellule du CEA

Température (°C)	OCV (V)	Puissance à 0,7 V (mW/cm ²)	ASR de la cellule (Ω·cm ²)
600	1,066	121	2,02
650	1,047	199	1,19

La Figure 162 présente les images MEB ainsi qu'une analyse EDS de la cellule complète avec le couple dispersant/liant D/PVB.

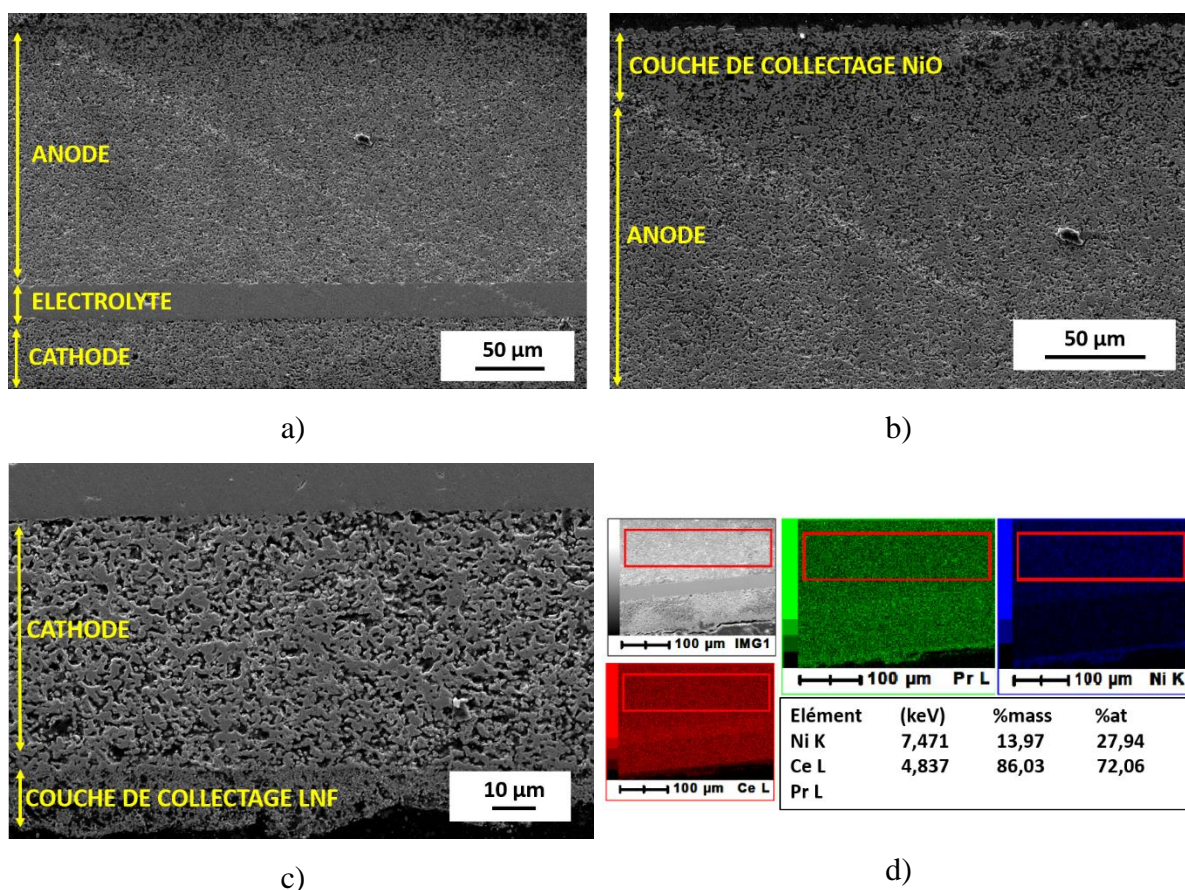


Figure 162 : Images MEB d'une cellule complète préparée par coulage en bande avec le couple dispersant/liant D/PVB : a) cellule complète, b) anode, c) cathode et d) analyse EDS

L'analyse EDS (Figure 162.d) nous permet de conclure que :

- Le nickel et le praséodyme n'ont pas diffusé dans l'électrolyte, ce qui confirme que, en dépit de sa faible épaisseur, ce dernier est complètement dense. Pour améliorer les performances, selon Ding *et al.* [8] l'étape suivante serait de diminuer l'épaisseur de l'électrolyte jusqu'à 5 μm environ.
- Du côté cathodique, le praséodyme reste en majorité « bloqué » dans la couche de collectage
- Du côté anodique, la concentration en nickel est probablement à augmenter.

c) Perspectives pour résoudre les problèmes rencontrés

A la suite des observations précédentes selon nous plusieurs problèmes peuvent être identifiés comme responsables des mesures médiocres enregistrées sur ces cellules.

- L'infiltration partielle de nitrate de nickel du côté de la cathode

En raison du nombre élevé de cycles d'infiltration nécessaires pour atteindre les 60 % massique de nickel dans l'anode (15 cycles), et donc des nombreuses manipulations, les risques que la cathode puisse être partiellement infiltrée par le nickel sont non nuls, ce qui n'est bien entendu pas souhaité. Pour remédier à ce problème, il pourrait être intéressant de déposer une barrière de protection sur la tranche de la cellule.

- Un problème d'infiltration côté cathode

Après analyse EDS de la cellule complète suivant l'infiltration et la mesure, il a été remarqué que la cathode était mal infiltrée. Le praséodyme pénètre dans le squelette poreux, mais la majorité reste bloquée dans la couche de collectage (*cf.* Chapitre 3 partie II.2). Une solution serait de diminuer la température de frittage de la couche de collectage pour laisser plus de chemins accessibles au praséodyme pour pénétrer les porosités du squelette. Il pourrait également être intéressant d'utiliser un mélange de poudres de GDC10 de différentes tailles de grains de particules pour mettre en forme le squelette poreux.

- Un problème de conductivité au niveau des joints de grains

Comme détaillé dans les chapitres précédents, du carbone résiduel reste au niveau des joints de grains après frittage, probablement issu des produits organiques ajoutés lors de la réalisation de la suspension. En dépit des améliorations apportées (comme le déliantage effectué sous oxygène humide), tout ce carbone n'a certainement pas pu être évacué. En effet, malgré les excellentes résistances de polarisation obtenues, les résistances séries sont encore trop élevées par rapport à celles attendues. En examinant les diagrammes d'impédance, cette différence provient surtout de la résistance aux joints de grains. Ce problème est crucial dans le cas des cellules complètes « tout coulage ».

Pour diminuer ce problème lié à la contamination des joints de grains par du carbone, une solution serait de changer la nature du porogène, en particulier le graphite choisi à l'heure actuelle contribuant fortement à la pollution résiduelle en carbone.

III- Conclusions

Après avoir présenté les caractéristiques électrochimiques enregistrées sur des cellules symétriques (chapitre 4), ce dernier chapitre expose les résultats obtenus sur cellules complètes.

Dans une première partie, l'électrode à oxygène issue de ce travail, préparée par sérigraphie/infiltration (squelette poreux GDC + LNF et infiltration de nitrate de praséodyme) a été déposée sur une demi-cellule du CEA (Ni-YSZ//8YSZ//couche barrière GDC). Les performances de ces cellules ont été mesurées au CEA en mode SOFC et en mode SOEC. La meilleure densité de puissance a été obtenue pour la cellule D qui a été infiltrée à un taux supérieur à 30 % massique et dont le dépôt de LNF a été amélioré pour obtenir une couche de collectage homogène : à 800°C, en mode SOFC, la puissance est de 1,1 W/cm² à 0,7 V et en mode SOEC, la densité de courant est de -1,77 A/cm² à 1,3 V. Sachant que les valeurs ciblées sont 1 W/cm² et -1,65 A/cm² en modes SOFC et SOEC respectivement, cette étude en collaboration avec le CEA a permis de réaliser une première cellule innovante et performante, en s'affranchissant des problèmes liés à la présence de strontium et de cobalt dans les électrodes à oxygène actuelles (La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-δ} par exemple). Ce résultat sera à confirmer.

Finalement, dans la dernière partie de ce chapitre et de cette thèse, la mise en forme de cellules complètes « tout coulage » a été présentée, en considérant les paramètres optimisés dans les

chapitres précédents. Les différences majeures comparées aux cellules symétriques préparées par coulage en bande concernent les épaisseurs : l'anode est plus épaisse (300 μm) et l'électrolyte doit être le plus fin possible ($< 20 \mu\text{m}$). Une telle architecture a finalement été obtenue, et les épaisseurs voulues atteintes. Les performances électrochimiques très préliminaires ont été mesurées à l'ICMCB, mais elles sont très faibles par rapport à celles souhaitées : à 650°C, la puissance est de seulement 40 mW/cm² à 0,7 V. Différents problèmes pourraient être responsables de ces valeurs médiocres :

- L'infiltration partielle de nickel côté cathode. Il est envisagé d'ajouter une couche barrière sur la tranche de la cellule pour mieux séparer les deux électrodes vis-à-vis de l'infiltration.
- Le praséodyme pénètre insuffisamment le squelette poreux et « sature » la couche de collectage. En modifiant encore l'architecture du squelette et de la couche de collectage (modification des températures de frittage par exemple), ce problème pourrait être évité.
- Malgré le déliantage de la cellule effectué sous oxygène humide, une résistance électrique additionnelle aux joints de grains demeure. Cette contribution est majorée des mesures sur cellules complètes. Pour remédier à ce problème, un changement de la nature du porogène est envisagé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Guesnet *et al.*, « Shaping of ceria-based SOFC cells: development of a combined tape-casting and infiltration route », *ESC Transactions*, vol. 91, n° 1, p. 291-299, 2019.
- [2] C. 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 », Université de Bordeaux, 2016.
- [3] J. Vulliet, « Contribution à l'étude d'une pile à combustible SOFC alimentée en gaz naturel : Mise en place d'un banc de test dédié et caractérisation d'une anode en chromite de lanthane », Institut national de polytechnique de Grenoble, 2004.
- [4] S. Bell, « A beginner's guide to humidity measurement », 2011.
- [5] X. Tong, S. Ovtar, K. Brodersen, P. V. Hendriksen, et M. Chen, « A $4 \times 4 \text{ cm}^2$ Nanoengineered Solid Oxide Electrolysis Cell for Efficient and Durable Hydrogen Production », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 11, n° 29, p. 25996-26004, 2019.
- [6] S. C. Singhal, M. Mogensen, P. Holtappels, J. Molenda, et K. Swierczek, *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures Past, Present and Future Perspectives for SOFC Technologies*, Springer. Irvine JTS et Connor P, 2013.
- [7] C. Graves, S. Dalgaard Ebbesen, S. Hojgaard Jensen, S. Bredmose Simonsen, et M. Bjerg Mogensen, « Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation », *Nature materials*, vol. 14, p. 239-244, 2015.
- [8] C. K. Lim, Q. Liu, J. Zhou, Q. Sun, et S. H. Chan, « High-temperature electrolysis of synthetic seawater using solid oxide electrolyzer cells », *Journal of Power Sources*, vol. 342, p. 79-87, 2017.
- [9] M. Trini, A. Hauch, S. De Angelis, X. Tong, P. V. Hendriksen, et M. Chen, « Comparison of microstructural evolution of fuel electrodes in solid oxide fuel cells and electrolysis cells », *Journal of Power Sources*, vol. 450, p. 227599, 2020.
- [10] Y. Song *et al.*, « A Cobalt-Free Multi-Phase Nanocomposite as Near-Ideal Cathode of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Developed by Smart Self-Assembly », *Advanced Materials*, vol. 32, p. 1906979, 2020.
- [11] S. Zha, W. Rauch, et M. Liu, « Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} anode for GDC electrolyte-based low-temperature SOFCs », *Solid State Ionics*, vol. 166, p. 241-250, 2004.
- [12] C. Ding *et al.*, « Effect of thickness of Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} electrolyte films on electrical performance of anode-supported solid oxide fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 195, p. 5487-5492, 2010.

Conclusion générale

Le but de cette thèse a été de développer des architectures innovantes de cellules céramiques dites SOC (Solid Oxide Cells) « tout cérique » pour un fonctionnement à température réduite (500-600°C). L'utilisation d'un matériau unique, ainsi que la réduction de la température de fonctionnement présentent le double avantage d'éviter les problèmes d'incompatibilité et de réactivité entre matériaux, en plus de diminuer le coût de fabrication de la cellule.

La stratégie qui a été adoptée tout au long de ce travail est l'optimisation de l'architecture et de la microstructure de la pile, le but final étant la limitation du nombre d'étapes de fabrication pour anticiper une éventuelle industrialisation. La méthode de mise en forme originale couplant le « tout coulage », pour obtenir un support poreux/dense/poreux, puis l'infiltration de catalyseurs dans les deux électrodes a été développée à cet effet.

Pour en arriver là, deux méthodes de mise en forme ont été développées successivement : le pressage/sérigraphie/infiltration (1) et le coulage en bande/infiltration (2). La mise en forme (1) côté oxygène a déjà fait l'objet d'une partie de thèse à l'ICMCB, mais elle a été conduite puis perfectionnée côté hydrogène (taux d'infiltration du catalyseur, couche de collectage). Plusieurs catalyseurs ont été infiltrés : NiO, CuO ou encore des cériques dopés innovantes comme CYO30 ($\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$). En employant le nickel et le cuivre comme catalyseurs, nous avons imaginé une nouvelle technique d'infiltration permettant de limiter le nombre de cycles d'infiltration nécessaires et d'atteindre une distribution plus resserrée en tailles de particules : l'infiltration supercritique.

La méthode de mise en forme (2) a été mise en œuvre pour la première fois au sein de l'ICMCB, et développée dans le cadre d'une très étroite collaboration avec l'IRCER. Les paramètres de coulage en bande ont été améliorés au niveau de :

- La préparation de la suspension : produits de coulage utilisés (nature des liant, dispersant, plastifiant...), billes/jarre employées, temps d'homogénéisation de la suspension,
- La préparation des sandwichs poreux/dense/poreux : cycle de thermocompression, cycles de déliantage et de frittage.

Les paramètres finalement retenus sont les suivants : dispersant D (de type ester phosphorique), 90% de graphite ajouté, un déliantage conduit à 800°C/6h sous O₂ humide, et un frittage à 1450°C/3h.

Dans un second temps, les caractéristiques électrochimiques de cellules symétriques (électrode / électrolyte / électrode) ont été mesurées :

- Pour l'électrolyte GDC10 seul (recouvert de platine) :

Lorsqu'il est élaboré par pressage, la valeur de conductivité totale (bulk + joints de grains) obtenue sous air correspond à celle de la bibliographie ($\sigma_T \approx 0,025$ S/cm à 600°C par exemple). Pour un électrolyte coulé, la conductivité est identique aux valeurs précédentes à haute température ; cependant, à plus basse température, la conductivité mesurée est plus faible en raison d'une résistance aux joints de grains plus élevée que dans le cas de l'échantillon pressé. Après analyse Nano Auger, il semblerait que cette résistance provienne de la présence de carbone résiduel. Ce point devra être considéré très attentivement dans la suite du travail, en modifiant le cycle de déliantage par exemple. Sous H₂/3%H₂O, et au-delà de 400°C, la conductivité totale est supérieure à celle sous air (qu'il s'agisse de pressage ou de coulage en bande). Ce phénomène est dû à une réduction partielle de Ce⁴⁺ en Ce³⁺. La cérine devient partiellement conductrice électronique, mais pas suffisamment pour provoquer un court-circuit de la cellule. Des mesures magnétiques ont montré qu'une poudre réduite à 600°C sous hydrogène humidifié pendant plusieurs heures contient seulement 3 % de Ce³⁺, quantité trop faible pour former un réseau percolant de Ce³⁺.

- Côté électrode à oxygène (cathode) :

En utilisant la méthode de mise en forme (1), et grâce à l'infiltration de nitrate de praséodyme, nous avons pu mettre en évidence que la nature du solvant employé (de mouillabilité variable) n'a pas d'impact sur les caractéristiques électrochimiques des cellules symétriques : R_p (solvant : eau) = 0,024 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et R_p (solvant : éthanol) = 0,025 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C. En utilisant la méthode de mise en forme (2), les paramètres de coulage détaillés plus haut ont été retenus. Grâce aux optimisations réalisées, la résistance de polarisation très faible de 0,035 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C est mesurée. Mais la résistance série du circuit équivalent correspondant est toujours élevée. Ceci pourrait être liée à la différence d'architecture des porosités : le porogène et la température de frittage sont des paramètres à ajuster entre un squelette poreux sérigraphié et un squelette poreux coulé. Cependant, en dépit de l'optimisation de l'atmosphère de déliantage (800°C/6h sous O₂ humide), du carbone résiduel pourrait toujours impacter les résistances obtenues. Il

pourrait être intéressant de passer à l'avenir en milieu aqueux pour couler la cérine. En milieu aqueux, les dépôts de carbone pourraient être facilités pendant le traitement thermique (formation d'hydrates en surface de l'oxyde), De plus il serait possible de jouer sur le pH par exemple, pouvant modifier la chimie de joints de grains de la cérine après frittage.

En parallèle de ce travail, l'oxyde Pr_6O_{11} a été étudié pour en déterminer les propriétés de transport intrinsèque, en particulier ionique. Ce matériau a donc été densifié sous O_2 pour ensuite réaliser des échanges isotopiques de l'oxygène à différentes températures. Après optimisation, le cycle de frittage qui a conduit à la meilleure compacité (95 %) est le suivant : frittage sous oxygène, un palier à 400°C pendant une heure, puis 1370°C pendant 16 h toujours sous oxygène, puis descente à 700°C avec un palier de 7 h (sous air), puis descente à température ambiante.

Cette étude a permis (grâce à un TOF-SIMS (Placamat)) d'obtenir des profils de diffusion de l'oxygène à 500, 600 et 700°C. Il a ainsi été possible de déterminer précisément les coefficients de diffusion D^* (coefficient de diffusion de l'oxygène) pour les trois températures en question. Ceux-ci confirment l'excellente conduction ionique de ce matériau. Au contraire, les résultats obtenus sur k^* (coefficient d'échange de surface) sont insuffisamment précis et les valeurs sont à confirmer en raison de problèmes d'état de surface des pastilles employées, point qui reste à améliorer.

- Côté électrode à hydrogène (anode) :

Pour les électrodes symétriques à hydrogène, différents catalyseurs ont été infiltrés dans le squelette poreux. Le premier est le nitrate de nickel. Avec la mise en forme (1) (pressage/sérigraphie/infiltration), les meilleures caractéristiques électrochimiques ont été obtenues pour un taux d'infiltration de 60 %massique, et une couche de collectage NiO poreuse à 45 % ($R_p \approx 0,009 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C). De plus, il a été observé qu'un léger dopage à l'argent pouvait encore améliorer les performances électrochimiques ($R_{p \text{ dopage Ag}} \approx 0,007 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C). Cependant, un grand nombre de cycles d'infiltration est nécessaire pour atteindre les 60 %massique souhaités. Une nouvelle méthode d'imprégnation a donc été imaginée : l'infiltration par voie supercritique (à l'aide de CO_2 supercritique). Cette méthode a permis d'améliorer une nouvelle fois les résistances tout en diminuant le nombre de cycles d'infiltration nécessaires. La taille des particules est resserrée, ce qui pourrait peut-être expliquer, au moins en partie, l'amélioration des caractéristiques électrochimiques. Grâce à la méthode de mise en forme (2) (coulage en bande/infiltration) et aux paramètres de coulage

optimisés précédemment, les résistances de polarisation sont un peu plus élevées que *via* la méthode (1) mais elles restent tout à fait acceptables ($R_p \approx 0,015 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C). Le deuxième catalyseur infiltré est le nitrate de cuivre. Une nouvelle fois, les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour une couche de collectage NiO poreuse à 45 % ($R_p \approx 0,019 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C). Dans ce cas-là, il a été observé que l'infiltration était hétérogène et les grains de cuivre agglomérés. Pour remédier à ce problème, l'infiltration supercritique a de nouveau été mise en œuvre. Les modifications induites sont les mêmes que dans le cas du nickel et, dans ce cas, les caractéristiques électrochimiques ont été nettement améliorées ($R_p \approx 0,007 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C), l'infiltration de cuivre étant devenue homogène. Les conclusions sont également identiques aux précédentes en ce qui concerne les résultats obtenus *via* la méthode de mise en forme (2) : une résistance de polarisation légèrement plus élevée que pour la méthode de mise en forme (1) ($R_p \approx 0,023 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C). Le dernier catalyseur qui a été employé dans le cadre de cette thèse est la cérine dopée à l'yttrium CYO30 ($\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$). En effet, ce matériau comportant une conductivité mixte, il pourrait remplacer le nickel ou le cuivre. Pour un taux d'infiltration de 20 %massique, les résistances de polarisation obtenues sont intéressantes ($R_p \approx 0,007 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C) mais, de nouveau, la résistance série reste à améliorer. Etant donné ses propriétés de conducteur mixte, nous envisageons d'utiliser CYO30 comme squelette poreux à la place de GDC10 avant d'infiltrer du nitrate de nickel ou de cuivre. Cette nouvelle architecture permettrait d'avoir un squelette conducteur mixte sous atmosphère réductrice, augmentant les zones de TPB.

Le dernier chapitre de cette thèse a été dédié à des mesures préliminaires conduites sur cellules complètes. Dans un premier temps, l'électrode à oxygène mise en forme par sérigraphie/infiltration a été testée en configuration « cellule complète ». A cet effet, elle a été déposée sur une demi-cellule du CEA (Ni-YSZ//8YSZ//couche barrière GDC), et les performances ont été mesurées au CEA dans les deux modes SOFC et SOEC. Les meilleures valeurs ont été obtenues pour une cellule infiltrée à plus de 30 %massique et dont le dépôt de LNF (couche de collectage) est homogène : à 800°C : en mode SOFC, la puissance est de $1,1 \text{ W/cm}^2$ à $0,7 \text{ V}$ et en mode SOEC, la densité de courant est de $-1,77 \text{ A/cm}^2$ à $1,3 \text{ V}$. Ces résultats mettent en évidence que notre électrode à oxygène peut contribuer à l'obtention d'une cellule performante, sur laquelle il conviendrait à ce stade de conduire des mesures de durabilité sur des temps longs.

Enfin, des cellules complètes tout coulage en bande ont été préparées à l'ICMCB en considérant les paramètres de coulage qui ont été optimisés dans les travaux précédents. Finalement,

l'architecture et les épaisseurs souhaitées ont été obtenues : électrolyte fin et dense (15 μm), ainsi qu'une anode épaisse (200 μm) infiltrée sur son ensemble avec succès. Cependant, les mesures électrochimiques réalisées à l'ICMCB restent préliminaires et montrent des valeurs médiocres à l'heure actuelle : à 650°C, la puissance est de 40 mW/cm² seulement à 0,7 V. Des études par spectroscopie d'impédance sont indispensables pour mieux comprendre l'origine des problèmes rencontrés. Par ailleurs, pour améliorer les caractéristiques électrochimiques, plusieurs solutions sont envisagées :

- Puisque du nickel a infiltré partiellement l'électrode à oxygène, il est envisagé d'ajouter une couche barrière sur la tranche de la cellule pour éviter ce désagrément.
- Le praséodyme a du mal à pénétrer le squelette poreux et « sature » la couche de collectage. En modifiant encore l'architecture du squelette ou de la couche de collectage (modification des températures de frittage par exemple), ce problème pourrait être évité.
- En dépit des effets positifs induits par le déliantage conduit sous atmosphère humide, une résistance additionnelle aux joints de grains demeure, contribution qui semble plus importante lors des mesures sur cellules complètes. Pour remédier à ce problème, d'autres porogènes pourraient être employés, pour lesquels le carbone s'éliminerait plus facilement.

Cette thèse a ainsi permis de réussir le développement d'une méthode de mise en forme innovante, associée à l'obtention de résultats intéressants au niveau des caractéristiques électrochimiques, même si certains paramètres restent à ce jour à améliorer et les mesures de vieillissement à conduire.

Annexes

Annexe 1 : Granulométrie de poudres

Cette technique a permis de déterminer le diamètre moyen des grains. En effet, cette méthode de mesure est basée sur la diffraction de la lumière (théorie de Mie). La distribution de l'intensité de lumineuse restituée autour de la particule dépend de plusieurs paramètres :

- De la taille de la particule, qui est supposée ici sphérique
- Des indices de réfraction (de la particule et du milieu où la lumière va se propager)
- De la longueur d'onde de la lumière incidente.

La poudre est dispersée dans un solvant (eau, éthanol ou autre suivant l'affinité de la poudre avec ce dernier). Pour la cérine, l'eau a été choisie comme solvant. La suspension est ensuite introduite dans l'appareil où l'application d'ultrasons pendant quelques minutes permet d'éviter l'agglomération de la poudre.

Annexe 2 : Surface spécifique de poudres

La détermination par adsorption de gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller, connue sous le nom de « méthode BET », est de loin la plus importante et la plus répandue. Précise et bien reproductible, elle consiste à déterminer la quantité de gaz (ici l'azote) nécessaire pour former une couche mono-moléculaire autour de l'échantillon solide. La section des molécules étant une caractéristique propre pour chaque gaz, il est alors possible de déterminer la surface totale du solide. Il faut avant cela avoir dégazé l'échantillon pour lui retirer ses pollutions de surface.

Annexe 3 : Dilatométrie

Cette technique permet de suivre les variations dimensionnelles d'un matériau ou compact d'une poudre préalablement pressée en fonction de la température et le temps. Ce suivi en température est très utile pour déterminer la température de frittage optimal d'une poudre en vue de densifier au mieux le matériau d'électrolyte, dans notre cas.

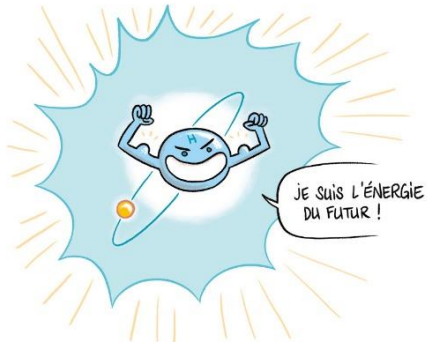
La dilatométrie consiste à employer un palmer mobile en contact constant avec l'échantillon (d'une longueur L de $5 \text{ mm} \pm 5 \%$, et d'une compacité en cru d'environ 50%), placé dans un four chauffant jusqu'à environ 1500°C et sous flux gazeux. Une mesure de la longueur L de la pastille est alors effectuée en continu afin d'obtenir la variation dimensionnelle : $\Delta L = L_T - L_0$, L_T = épaisseur à $T^\circ\text{C}$, L_0 = épaisseur initiale, au cours du frittage. La variation dimensionnelle de l'échantillon est mesurée à 10 micromètres près. Cette mesure est corrigée à toute température de l'évolution de longueur (mesurée sur une canne de référence) subie par la tige d'alumine servant de support au palmer. Les courbes $\Delta L/L$ en fonction de la température et du temps et leurs dérivées peuvent être tracées. La température de densification optimale correspond à la zone de la courbe de retrait où la pente de la courbe $\Delta L/L = f(T^\circ)$ est la plus raide, c'est-à-dire dans la zone où la vitesse de frittage est la plus importante.

[Annexe 4 : Valorisation de la thèse en BD, dans le cadre du projet Novaq](#)

A l'occasion du festival de l'innovation NOVAQ (29-31 octobre 2020, La Rochelle), des étudiants ayant bénéficiés d'un soutien régional seront mis à l'honneur sous la forme d'une valorisation de thèse par la bande dessinée, le thème étant cette année « L'innovation pour mieux vivre ». Ce festival explorera différentes thématiques environnementales telles que l'océan, l'énergie ou encore la santé. Durant 3 jours, étudiants, professionnels pour grand public pourront assister à des animations, tables rondes, conférences etc.

Une pile à hydrogène en céramique !

POUR LUTTER CONTRE LE RÉCHAUFFEMENT CLIMATIQUE, IL Y A DES SOLUTIONS : ON PEUT UTILISER L'HYDROGÈNE POUR PRODUIRE ET STOCKER DE L'ÉLECTRICITÉ !



Le principe est simple : quand on confronte de l'hydrogène à de l'oxygène dans une pile, cela produit de l'électricité en mariant les molécules, et sans polluer puisque ça ne génère qu'un peu d'eau !



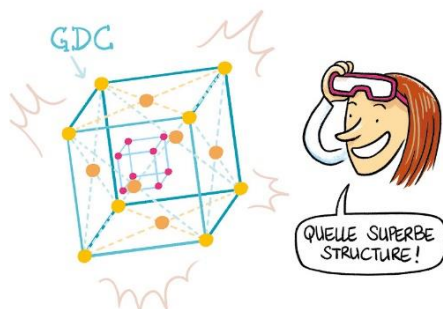
La réalisation concrète est moins facile car le but est d'avoir une pile capable d'obtenir des performances énergétiques élevées qui pourront concurrencer nos batteries actuelles. Les scientifiques expérimentent avec de nouveaux matériaux, il faut qu'ils soient efficaces, durables, moins chers, et si possible faciles à obtenir...



C'est là que Laura Guesnet intervient : elle met au point une pile faite en céramique !



Elle a travaillé une poudre faite en cérium et un tout petit peu de gadolinium, deux éléments chimiques qui sont abordables et répandus ! Elle l'appelle "GDC" !

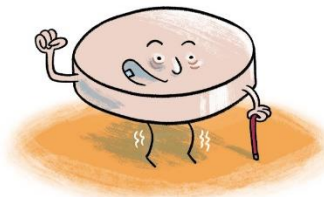


En plus, elle arrive à faire toute la pile dans le même matériau ! C'est très pratique : gain de coût, simplicité de fabrication, et meilleures performances !



SA PILE PEUT FONCTIONNER À DES TEMPÉRATURES "FAIBLES", VERS 500°C ! ÇA SEMBLE BEAUCOUP, MAIS C'EST PRESQUE 300 DEGRÉS DE MOINS QUE CERTAINES PILES À HYDROGÈNE ACTUELLES ! ÇA PERMET À LA PILE DE DURER BEAUCOUP PLUS LONGTEMPS, CAR LA CHALEUR FINIT TOUJOURS PAR DÉGRADER LES MATÉRIELUX.

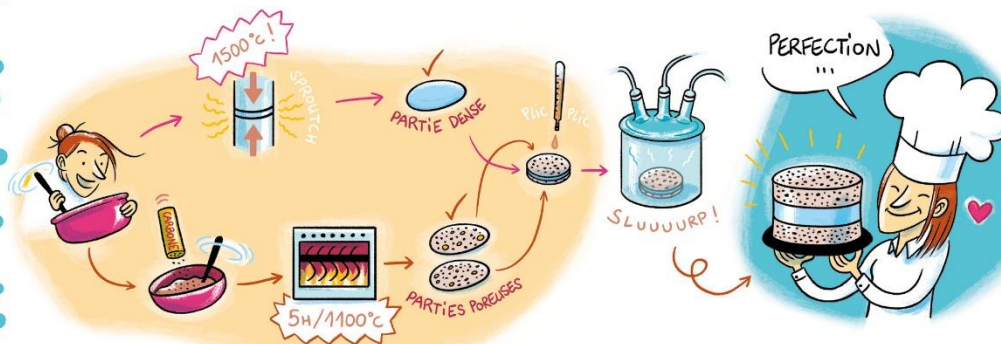
TOUJOURS À LA PAGE, MALGRÉ MON ÂGE !



TOUÛ ÇA NÉCESSITE UNE FABRICATION TRÈS PRÉCISE, ET LAURA GUESNET AMÉLIORE SES RECETTES CONSTAMMENT POUR RENDRE SES PILES LES PLUS EFFICACES POSSIBLE. SES RECETTES PEUVENT PRENDRE PLUSIEURS JOURS PAR PILE !



POUR FAIRE UNE PILE, IL FAUT CRÉER UN "GÂTEAU" EN CÉRAMEQUE GDC AVEC 2 COUCHES POREUSES ENTOURANT UNE COUCHE TRÈS DENSE. POUR CELA IL VOUS FAUT PRESSER DE LA POUDRE EN LA FAISANT CHAUFFER À 1500°C, POUR LA PARTIE DENSE ! POUR LA PARTIE POREUSE, IL FAUT MÉLANGER DU CARBONE À LA PÂTE PUIS CHAUFFER LE TOUT À 1100°C, LE CARBONE SE DÉSINTÉGRERA SOUS LA CHALEUR EN LAISSANT UNE STRUCTURE TELLEMENT POREUSE QU'ELLE NE TIENT QU'AVEC QUELQUES GRAINS DE GDC ! POUR TERMINER, ON AJOUTE GOUTTE À GOUTTE DES COMPOSANTS SUR LA PILE, MISE DANS UNE MÂCHINE SOUS VIDE POUR QU'ILS ALLENT AU CŒUR DE LA STRUCTURE POREUSE.



LE RÉSULTAT EST UN PETIT DISQUE EN CÉRAMEQUE, TRÈS FIN ET TRÈS FRÂGILE : IL NE FAUT PAS ÊTRE MÂLADROIT !

POUR LE MOMENT, SES PILES SONT ENCORE À L'ÉTAT EXPÉRIMENTAL ET LEUR TAILLE EST ENCORE TROP LIMITÉE. D'ICI 1 AN OU 2, QUAND SES RECETTES SERONT COMPLÈTEMENT AU POINT, SON LABO ENVISAGERA PEUT-ÊTRE UNE FABRICATION INDUSTRIELLE À GRANDE ÉCHELLE, QUI POURRA GÉNÉRER BEAUCOUP D'ÉNERGIE ET ALIMENTER EN ÉLECTRICITÉ DES QUARTIERS ENTIERS !



3 ANS DE TRAVAIL



Annexe 5 : Rédactions d'articles

A) Shaping of Ceria-based SOC Cells: Development of a Combined Tape-Casting and Infiltration Route

ECS Transactions, 91 (1) 291-299 (2019)
10.1149/09101.0291ecst ©The Electrochemical Society

Shaping of Ceria-Based SOC Cells: Development of a Combined Tape-Casting and Infiltration Route

L. Guesnet^{a,b}, P-M. Geffroy^b, A. Flura^a, C. Nicollet^a,
J-C. Grenier^a, J. Vulliet^c, T. Chartier^b and J-M. Bassat^a

^a CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 PESSAC Cedex, FRANCE

^b CNRS, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 LIMOGES Cedex, FRANCE

^c CEA, Centre d'études du Ripault, 37260 MONTS, FRANCE

The present study is focused on the development of simple and low cost preparation of GDC10 ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$) as electrolyte for Solid Oxide Cells operating at 600°C. The main goal is to shape a single cell with porous/dense/porous GDC10 layers, the porous layers being thereafter infiltrated by catalysts. Two shaping methods are used. In the first one the electrolyte powder is pressed, followed by the infiltration of a screen-printed porous backbone. Pr_6O_{11} and Ni were infiltrated as catalysts on the oxygen and hydrogen side, respectively. In both cases, the polarization values measured at 600°C on symmetrical cells are very low. To further facilitate the preparation of the cell, a porous/dense/porous support is elaborated in one step using *tape-casting*, then infiltrated with catalysts. The goal being to obtain a dense GDC10 electrolyte with two porous GDC10 backbones at the same temperature. Electrochemical measurements either on symmetrical or single cells are described.

Introduction

One of the critical challenges to the application and commercialization of SOC (Solid Oxide) Cells is their long-term stability (1). Several degradation processes have been reported from long time, which can depend on whether the SOFC or SOEC mode is considered. Among them, the main phenomena are *i*) the depletion and agglomeration of nickel which are visible in fuel electrodes *ii*) the diffusion of strontium from the air electrode towards the electrolyte (2). Moreover, in SOEC mode a demixing of the air electrode is often observed, as well as the formation of oxygen bubbles at the grain boundaries (3). The possible reversible use of SOC cells is also to be carefully considered (4).

An efficient way to limit the performance degradation is to operate the SOCs at reduced temperature ($500\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$). However, at such low temperatures the electrocatalytic activity of both air and fuel electrodes has to be increased, for instance by introducing highly active catalysts materials in an ionic conducting-based backbone by *infiltration* (5, 6), then preparing performing air and fuel composite electrodes. Infiltration is an effective approach to enhance the electrodes functionality because *i*) it produces nano-structured electrodes with enlarged surface areas, leading to efficient composite electrodes, *ii*) the technique usually requires lower temperatures than what is needed to sinter a screen-printed electrode, thus limiting the problems of cationic inter-diffusion between the cell components and *iii*) the ionic

conductor that serves as a backbone generally possesses higher ionic conductivity than most of the considered electrodes, especially on the air side (7). Another point to consider is the thermo-mechanical compatibility between the electrolyte and the electrodes. For this purpose, our work focused on the same material possibly used as both electrolyte and ionic backbone. The choice of substituted-gadolinium ceria (GDC) seemed highly recommended with respect to its high ionic conductivity at reduced temperature. Finally, with respect to the degradation issues each infiltrated catalysts are single cationic and strontium free.

In this frame, the goal of this study is to build a single cell of porous/dense/porous GDC10 layers, the porous layers being thereafter infiltrated by catalysts. Two different simple and low cost cells shaping processes were developed, there are described, as well as the corresponding electrochemical measurements.

Shaping Route n°1: Pressing Electrolyte Combined with Screen-Printing and Infiltration Electrodes

Cell Preparation

The ionic conducting oxide considered in our study was the gadolinium doped ceria GDC10 ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.8}$) for its high ionic conductivity ($\sigma_i = 0,0095 \text{ S.cm}^{-1}$ at $500 \text{ }^\circ\text{C}$) (8). A commercial powder provided by Solvay Company was uni-axially pressed into a green pellet of 25 mm diameter and 0,8 mm thickness. The pellets were sintered at $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ during 3 hours to reach a relative density higher than 95 %. In a second step, a porous backbone of GDC10 and a current collecting layer were screen-printed on the electrolyte (in each case an ink containing pore forming agent (carbon) was prepared). The collecting layers were an iron-based perovskite oxide for the cathode ($\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3.8}$), and nickel oxide for the anode. The backbones were of 16mm diameter and 20 μm thickness. The backbones and collecting layers were sintered at $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1h in air. In a third step, the catalysts were infiltrated in the backbones. On the oxygen side, the required catalyst was Pr_6O_{11} (9). For this purpose, a concentrated solution of praseodymium nitrate was infiltrated until loading of the infiltrated material reaches about 30 wt. % of the backbone. On the hydrogen side, the required catalyst was metallic nickel. The targeted weight ratio is increased to $\approx 60 \text{ wt. } \%$ (*i.e.* as in the classical cermet Ni/YSZ cermet (10)).

In a final step, the two types of symmetrical cells were annealed at $600 \text{ }^\circ\text{C}$, under air for the oxygen electrode and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ for the fuel electrode, to obtain the desired catalysts. As an example, figure 1 shows a composite GDC- Pr_6O_{11} cathode prepared by infiltration, where the Pr_6O_{11} infiltrated phase homogeneously covers the porous GDC backbone.

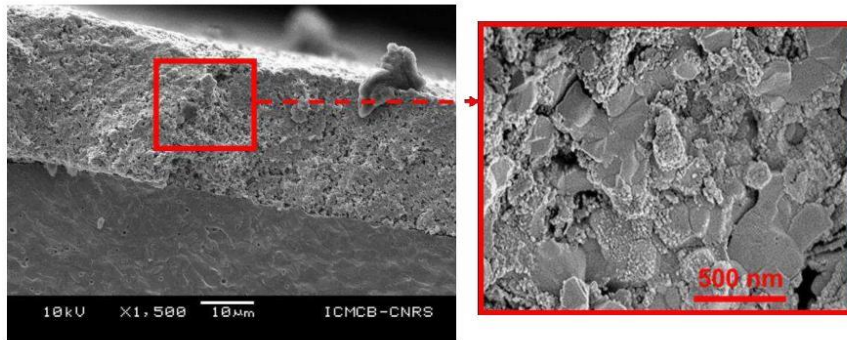


Figure 1. Cross section SEM image of a composite GDC-Pr₆O₁₁ cathode prepared by infiltration.

Electrochemical Measurements on Symmetrical Cells (Oxygen Electrode)

The resistances of symmetrical cells were measured by impedance spectroscopy. The cells were placed between two gold grids supported by channeled alumina ceramics; a weight was applied to improve the current collection. The impedance diagrams were recorded every 50 °C between 400 °C and 600 °C in the frequency range 1 MHz to 0.1 Hz. The series and polarization resistances (R_s and R_p , respectively) were calculated from the impedance diagrams fitted using an equivalent circuit made of a series resistance and a combination of Gerischer and R-CPE equivalent elements.

The polarization resistance R_p characterizes the electrode efficiency with respect to the involved reactions (oxygen and hydrogen sides). Different experimental parameters driving the infiltration can *in fine* modify the electrochemical performances of the cells. In this study, the solvent of the infiltration solution (water or ethanol) was changed. Figure 2a shows the evolution of R_p as a function of temperature for two cells: one infiltrated with a water based solution, the second with an ethanol based solution. In both cases, the R_p values are very low ($R_p = 0,025 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 600 °C), meaning that the electro-catalytic activity towards the oxygen reduction reaction is high, and that the solvent of the infiltration solution has a limited impact on the cell performance. A reference R_p value of $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at the operating temperature is generally considered, which is in this case achieved above 500 °C.

The series resistance R_s mainly characterizes the ionic conductivity of the electrolyte, according to relation [1]:

$$R_s = \frac{1}{\sigma_i} \cdot \frac{e}{s} \quad [1]$$

However, an additional contribution to R_s can appear when insulating phases are formed at the electrode/electrolyte interface (induced by chemical reactivity). Then, the experimental R_s data were compared to those measured on a reference cell, *i.e.* a GDC10 dense pellet covered with platinum. Indeed, in this case, the interface contribution is negligible and the intrinsic ionic conductivity of GDC10 characterizes the reference cell. Consequently, when plotting the evolution of $\Delta R_s = R_s(\text{cell}) - R_s(\text{ref})$ as a function of temperature (Figure 2b), one is able to conclude if the interfaces are a brake or not for the electrons path between the electrolyte and

the electrolyte. Figure 2b shows the ΔR_s as a function of temperature for the cells prepared with a water based and an ethanol based infiltration solution. As required above 500 °C there is no additional contribution to R_s , the interface GDC10/electrode being even improved when compared to GDC10/Pt for $T < 500$ °C. Finally, the studied cells have sufficient electronic conductivity.

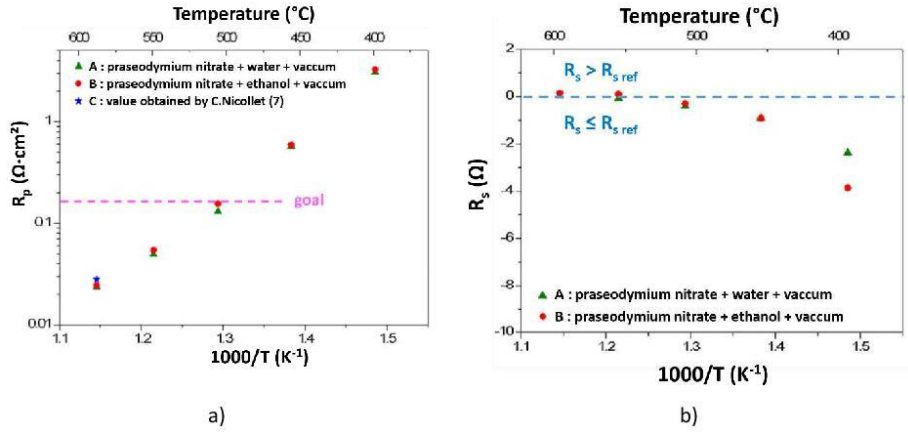


Figure 2. Arrhenius plots of polarization (a) and series (b) resistances measured on symmetrical cells infiltrated with praseodymium nitrate using two different solvents; in the latter case, the R_s value is compared to the one of the reference cell.

Preliminary Measurements on Single Cells

The GDC10- Pr_6O_{11} composite oxygen electrode was deposited on a CEA-made anode-supported half-cell (Ni-YSZ//8YSZ//GDC_{BL}, GDC_{BL} being a dense barrier layer protecting the YSZ electrolyte), in the same way as described above. Preliminary measurements in both SOFC and SOEC modes were performed at 800 °C and the results are plotted on figure 3.

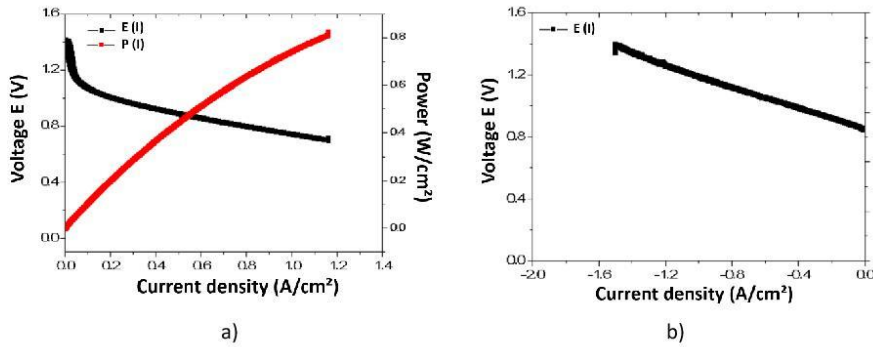


Figure 3. Current density-voltage and power density curves recorded at 800 °C in either SOFC mode (3a) and SOEC mode (3b) using GDC10 skeleton infiltrated by Pr_6O_{11} on a CEA-made anode-support half-cell. In both cases, the hydrogen flux was 24 NmL/min.cm² (pure H₂ in SOFC mode or a H₂O/H₂ = 90/10 % mixture in SOEC mode).

In SOFC mode, the maximum power density reaches $0,8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at $0,7\text{V}$. In SOEC mode, for the thermo-neutral point ($1,3 \text{ V}$) the current density is $-1,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. This cell is efficient either in SOFC and in SOEC modes. Even if lower compared to reference cells (from CEA for instance, with LSCF as oxygen electrode), such preliminary measurements using infiltrated praseodymium oxide on the oxygen side are promising, and in good agreement with others performed in the original study of infiltrated Pr_6O_{11} by our group (8). Further measurements will be done in the next future, especially at lower temperatures and also using the GDC-based supports currently developed (see “*Shaping route n°2*” part below).

Electrochemical Measurements on Symmetrical Cells (Hydrogen Electrode)

On the hydrogen side, the experimental parameter of interest was the porosity of the collecting layer, *i.e.* 30%, 45% and 65%. Figure 4a compares the polarization resistances of symmetrical cells with collecting layers of various porosities. Again, R_p values of the cells are very low ($R_p = 0,008 \Omega\cdot\text{cm}^2$ at $600 \text{ }^\circ\text{C}$) and the $R_p = 0.15 \Omega\cdot\text{cm}^2$ specification is met for $T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$. However, the polarization resistance increases when the porosity of the collecting layer decreases (especially for 30%). A reduced porosity can limit the molecular diffusion of hydrogen in the electrode, thus decreasing the electrochemical performance. The porosity also affects the values of the series resistance: when the porosity is high (65%), at low temperature the series resistance increases compared to the reference cell. On the contrary, $R_s < R_s(\text{ref})$ for the less porous electrodes (fig. 4b). In the two latter cases, the electronic conductivity of the collecting layer is sufficient and the electrode performance is good in symmetric configuration.

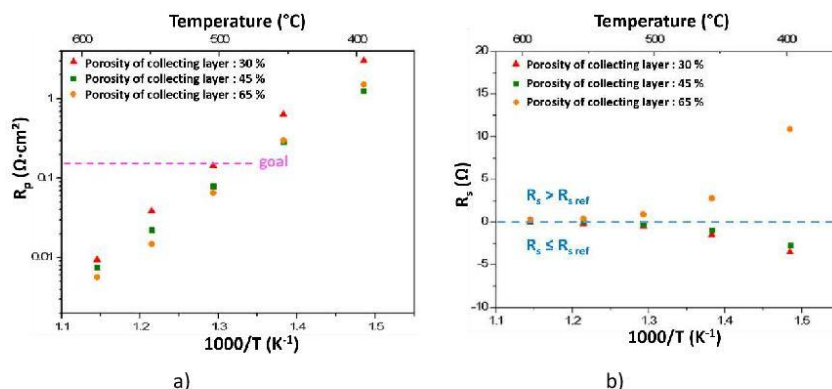


Figure 4. Arrhenius plots of polarization (a) and series (b) resistances measured on symmetrical cells comparing the effect of the collecting layer porosity, nickel nitrate being infiltrated; in the latter case, the R_s value is compared to the one of the reference cell.

Following this study performed on hydrogen electrodes, the porosity of the collecting layer for the next preparation steps was selected as a compromise between the optimization of the electronic conductivity (low porosity) and the efficiency of the electrode (high porosity), *i.e.* 45%.

Shaping Route n°2: Porous/Dense/Porous by Tape-Casting Combined with Infiltration

Thanks to the excellent electrochemical performances obtained on the symmetrical cells, both on the oxygen and hydrogen sides, the second step of this work was to develop an innovative preparation route, combining tape casting and infiltration.

Cell Preparation

The motivation to use tape casting is to elaborate a thin GDC10 porous/dense/porous support *in one-step*, with an adjustable porosity in the backbone part. The main experimental parameters are the composition of the suspension and the pore-formers amount in the backbone part. Correlatively, the sintering temperature has to be optimized to fully densify the electrolyte part while keeping a sufficient porosity in the backbone.

The suspension includes several organic additives to prepare homogeneous green tapes without cracks, which can be easily handled. MEK/Ethanol azeotropic mixture was used as solvent. A dispersant is mandatory to lead to a satisfactory dispersion of the ceramic powder in the solvent. A binder gives the mechanical cohesion to the thin green tape, while a plasticizer makes it flexible, after the solvent evaporation. A phosphate ester was used as dispersant, an acrylic resin as binder and DBP (dibutylphthalate) as plasticizer (10-12). Carbon particles of about 1,6 μm diameter are introduced as pore forming agent to adjust the porosity of the porous backbone. Approximately 80 vol. % of carbon pore former, with respect to GDC10 powder, were added in the corresponding suspension (*cf.* Table 1). After homogenization, the slurries were tape-casted with a green thickness of approximately 100 μm . After drying, the green tapes were cut into 25 mm diameter disks, then several disks were stacked and laminated at 100 $^{\circ}\text{C}$ under 54 MPa to obtain the required thickness of about 400 μm . The green stacks were then debinded at 800 $^{\circ}\text{C}$ to remove organic additives, and finally sintered at high temperature (around 1500 $^{\circ}\text{C}$).

Figure 5a shows a cross section of a tape-casted cell architecture prior to the infiltration step. The relative density of the electrolyte is about 98 % while the backbone's porosity is 38 %, which is in the same range than obtained by the screen-printing (route 1 - 45 %). The final step was the infiltration of the tape-casted support by praseodymium nitrate as previously described. Table 1 summarizes the different experiments.

TABLE I. Sintering temperature of the tape-casted samples: pore formers amount and the porosity of the backbone layer.

Sample	Sintering T ($^{\circ}\text{C}$)	Pore formers amount (vol %)	Backbone porosity (%)
Pressing/screen-printing	1150	- / 70	- / 45
Tape-casting 1	1600	80	31
Tape-casting 2	1500	80	38
Tape-casting 3	1450	85	> 40
Tape-casting 4	1450	85	> 40

As a general comment the electrolyte layer of the studied samples is dense (relative density > 95 %) whatever the sintering temperature until down to 1450 $^{\circ}\text{C}$, as required for the application. As expected, the backbone porosity increases upon decreasing the sintering temperature of the support. At $T_{\text{sintering}} = 1450$ $^{\circ}\text{C}$, with a pore former amount of 85 vol.% the

porosity of the backbone is higher than 40 %, *i.e.* close to the porosity of the previous screen-printed layer.

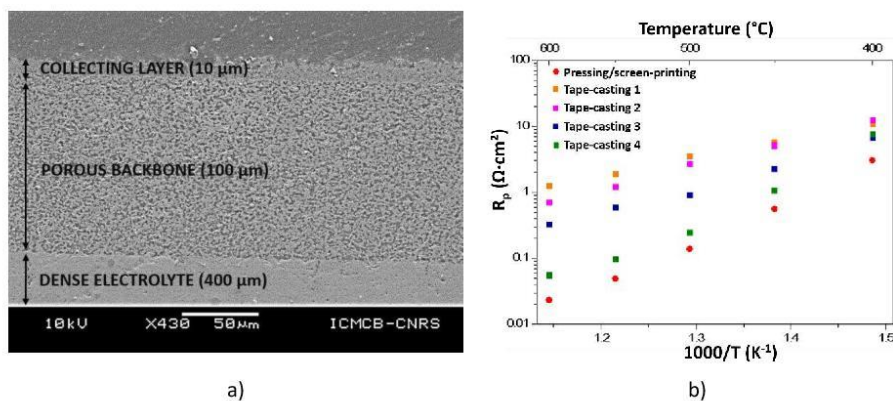


Figure 5. (a) Cross section SEM image of a porous/dense/porous cell support of GDC10 prepared by tape-casting (tape-casting 2, *cf.* table 1) ; (b) Arrhenius plots of the polarization resistances determined on pressed / screen printed and tape-casted cells after a symmetrical infiltration of praseodymium nitrate solution and sintering.

Electrochemical Performances

The electrochemical performances of the corresponding symmetrical tape-casted cells were measured after the praseodymium infiltration stage (as described in the first part). The Arrhenius plot of the corresponding R_p values are shown on figure 5b and compared to those determined on the pressed / screen-printed cell. The values of R_p obtained on the tape casted cells are significantly higher than those of the cell prepared by pressing/screen-printing. However, for the cell named “tape-casting 4”, the polarization resistance reaches $R_p = 0.05 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 600 °C, which is promising for this preparation route.

One has to note that, in addition to the adjustment of the pore formers amount and the sintering temperature, various parameters were changed (nature of dispersants and bonders, nature of jars and balls for the milling ...). Indeed, because the polarization resistances of the tape casted cells are a bit higher than the pressed/screen printed ones, it is assumed that an additional resistive contribution still remains due to possible pollutions arising either from the organic compounds or from the milling conditions. Moreover, the electrode thickness of the electrode prepared by tape-casting is higher compared to screen-printing. Because, the electronic conductivity of Pr_6O_{11} is limited, the ohmic drop may be more importante for such a thickness and consequently, may impact the polarization resistance R_p .

This work is currently in progress to remove the possible pollutions and to get the same R_p values than those measured for the reference pressed/screen-printed cell.

Conclusions / Perspectives

To operate Solid Oxide Cells (SOC) at reduced temperature (500-600 °C) and increase their long-term stability, the choice of substituted-gadolinium ceria (GDC) as electrolyte is recommended with regard to its high ionic conductivity in this temperature range. In this context, the first goal of our work was to build a single cell made of porous/dense/porous (P/D/P) GDC10 layers using the low-cost tape-casting route. Such architecture involving a single oxide is thermo-mechanically robust and is also able to be infiltrated by appropriate solutions on each porous side to prepare, in a second step, efficient oxygen and hydrogen electrodes at reduced temperatures.

In a first part of this work, in order to validate the concept, a first shaping route was considered, *i.e.* pressing of the dense GDC10 electrolyte, screen printing a porous GDC10 backbone on each side of the electrolyte, and infiltrating the catalysts solutions. Praseodymium and nickel nitrates were infiltrated with the aim to induce the crystallization of Pr_6O_{11} at the oxygen electrode metallic nickel at the hydrogen electrode, respectively. The resistances of symmetrical cells were measured by impedance spectroscopy. The polarization resistance R_p characterizes the electrode efficiency with respect to the involved reactions (oxygen and hydrogen sides). In both cases, the R_p values are very low ($R_p = 0,025 \Omega \cdot \text{cm}^2 / 0,008 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 600 °C for the oxygen and hydrogen electrodes, respectively), meaning that the electro-catalytic activity towards the oxygen /hydrogen reactions is sufficient. Moreover, the screen-printed GDC10-backbone infiltrated with Pr_6O_{11} - oxygen electrode was deposited on a CEA-made anode-support half-cell (Ni-YSZ//8YSZ//GDC_{BL}, GDC_{BL} being a dense barrier layer protecting the YSZ electrolyte), then annealed at 600 °C. Even if the performance is lower compared to reference cells, such preliminary measurements using infiltrated praseodymium oxide on the oxygen side are promising.

In the second part, the tape-casting shaping technique was extensively developed as explained above. Several parameters of the tape-casting suspensions were optimized to successfully obtain, *in a single sintering step*, a dense GDC10 electrolyte, embedded between two GDC10 backbones with an appropriate porosity to allow the infiltration of the catalyst. The electrochemical performances of the tape-casted cells (after the praseodymium infiltration) stage) were measured. The performances obtained on the tape-casted cells are still lower than those shaped by pressing/screen-printing. Possibly, some pollutions remained at the GDC grain boundaries, arising from the tape-casting procedure. The up-coming work will be focused on this last issue, but currently the main goal of this innovative work has been reached.

Acknowledgments

This research was partly supported by a French regional fellowship “*Région Nouvelle Aquitaine*” (for L.G.). LG, JCG and JMB are grateful for financial support obtained through the ANR project ECOREVE (ANR-18-CE05-0036-01). All the authors acknowledge the French grouping GDR HysPac for fruitful discussions. Finally, the authors are grateful to the Solvay company (France) for providing the chemical precursors and powders used in this work.

References

1. R. Knibbe, A. Hauch, J. Hjelm, S. D. Ebbesen and M. Mogensen, *Green*, **1**, 14 (2005).
2. Q. Fang, C. E. Frey, N. H. Menzler and L. Blum, *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2), F38 (2018).
3. Q. Fang, L. Blum and N. H. Menzler, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (8), F907 (2015).
4. C. Graves, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, S. B. Simonsen and M. B. Mogensen, *Nature*, **14** (2), 239 (2015).
5. R. Craciun, S. Park, R. Gorte, J. Vohs and C. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4019 (1999).
6. J. Vohs and R. Gorte, *Advanced Materials*, **21**, 943-956 (2009).
7. A. Samson, M. Sogaard, R. Knibbe and N. Bonanos, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B650 (2011).
8. B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **129**, 95 (2000).
9. C. Nicollet, A. Flura, V. Vibhu, A. Rougier, J. M. Bassat and J. C. Grenier, *Int. J. of Hydrogen Energy* **41**, 15538 (2016).
10. L. Pelegrini, J. Bastista Rodrigues Neto and D. Hotza, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **46**, 6 (2016).
11. J. Kiennemann, PhD thesis, University of Limoges (2004).
12. T. Chartier and P. Boch, *Matériaux et processus céramiques*, Hermes Science Publications, Paris (2001).
13. T. Chartier, Tape Casting, *The Encyclopedia of Advanced Materials*, eds D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemings and S. Mahajan, Pergamon Press, 2763, Cambridge (1994).

B) Shaping of ceria-based single solid oxide cells combining tape-casting, screen-printing and infiltration

Journal of the European Ceramic Society 40 (2020) 5662–5669



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc



Original Article

Shaping of ceria-based single solid oxide cells combining tape-casting, screen-printing and infiltration

L. Guesnet^{a,b}, J.M. Bassat^a, J.C. Grenier^a, T. Chartier^b, P.-M. Geffroy^{b,*}

^a CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600, PESSAC Cedex, France

^b CNRS, Institut de Recherche sur les Céramiques (IR CER), UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068, LIMOGES Cedex, France



ARTICLE INFO

Keywords:
Ceria
Tape casting
Infiltration method
Solid oxide cells

ABSTRACT

This study describes the development of a shaping process involving GDC10 ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$) as an electrolyte for Solid Oxide Cells operating at low temperature (500–600 °C). The goal is to build a single cell of porous/dense/porous GDC10 layers while adapting the porous layer thicknesses, which are infiltrated by catalysts to prepare efficient GDC-base composites. Two shaping processes were used to make the cell. The first process is die pressing of the electrolyte powder followed by the infiltration of a screen-printed porous backbone. The second shaping process consists of preparing a porous/dense/porous (30 $\mu\text{m}/\approx$ 400 $\mu\text{m}/$ 30 μm) cell in a single step by combining tape-casting and screen-printing processes followed by the infiltration of the previous catalyst.

1. Introduction

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is commonly used as the electrolyte of conventional Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) due to its high ionic conductivity and good stability in reducing and oxidizing atmospheres [1]. However, conventional SOFCs operate at high temperature (> 800 °C) [2], and the main critical challenges for the commercial development of SOCs (Solid Oxide Cells) (including SOFCs and Solid Oxide Electrolysis Cells, SOECs) is their long-term chemical stability [3] at these operating temperatures. Indeed, several degradation mechanisms have been reported after a long operating period, which can also depend on whether the SOFC or SOEC modes are considered [4–7]. For example, considering the usual oxygen electrode (*i.e.*, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) composition), a diffusion of strontium towards the electrolyte generally occurs at high temperature [8]. In addition, Co element is volatile during high-temperature sintering, and its cost is relatively high [9]. Moreover, in the SOEC mode, a demixing of the air electrode material and the formation of oxygen bubbles at the grain boundaries are often observed [5]. The possible reversible use of SOCs at reduced operating temperature must also be carefully considered [10].

An efficient route to prevent the cation diffusion is to coat the YSZ electrolyte with an ionic conducting barrier layer, typically gadolinium-doped ceria, *i.e.*, GDC10 and GDC20 for $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, respectively. However, to fully densify this thin GDC layer, temperatures as high as 1400 °C must be used [11,12]. The last

step of this process is the preparation of the oxygen electrode side by screen-printing a porous LSCF layer and a subsequent heat treatment at $T \sim 1150$ °C [13].

Finally, the manufacturing of SOCs requires treatments at high temperature, which is a detrimental point to maintain an efficient electrode microstructure with the large specific surface area and appropriate porosity. Moreover, as described above, operating the cell at high temperature increases its thermo-chemical degradation.

A method to limit such degradation effects is to operate the SOCs at reduced temperature, *i.e.*, $500 < T^{\circ}\text{C} < 600$. This temperature range also enables the use of conventional low-cost stainless-steel materials for the interconnects. For this purpose, GDC10(20) is an appropriate electrolyte due to its high ionic conductivity in this low temperature range [14,15]. However, at such low temperatures, the electro-activity performances of both air and fuel electrodes must be increased. Another important point to consider is the thermo-mechanical compatibility between electrolyte and electrodes.

The surface modification of porous electrodes through the infiltration route of catalysts is effective to address these two points. Thus, the active catalysts are generally infiltrated as a solution into a porous backbone of the ionic conductor (while the reverse process, *i.e.*, infiltration of an ionic conductor in a backbone with MIEC properties, is also possible) to prepare an efficient composite, as developed by several groups in recent years [16,17]. Indeed, the ionic conductor used as a backbone generally has higher ionic conductivity than electrode materials, especially on the air electrode side [17]. Thus, the efficiency of

* Corresponding author at : IR CER, CNRS UMR 7315, 12 Rue Atlantis, 87068, Limoges, France.
E-mail address: pierre-marie.geffroy@unilim.fr (P.-M. Geffroy).

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.026>

Received 15 May 2020; Received in revised form 10 July 2020; Accepted 11 July 2020

Available online 13 July 2020

0955-2219/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

such nano-structured electrodes is improved due to enlarged surface areas, but thermo-mechanical issues may occur [18]. This fabrication process usually requires lower temperatures than the value needed to sinter a screen-printed electrode, which limits the problems of cationic inter-diffusion among various cell elements.

According to recent publications, efficient composite electrodes can be prepared by impregnating electro-catalysts in a thin and porous GDC backbone. Prior to infiltration, the backbone is screen-printed on a dense electrolyte, which is usually YSZ [19,20] or GDC [21], and subsequently sintered at high temperature.

Regarding the above issues, this work focuses on the use of the same material for both electrolyte and backbone, i.e., GDC. The main goal is to make a single cell of porous/dense/porous GDC layers, which are subsequently infiltrated by catalysts. In the first step, symmetrical cells are considered, and the porous parts are infiltrated to prepare Pr₆O₁₁/GDC composite oxygen electrodes. Note that GDC10 was used in this study instead of GDC20 only because of the availability of the powder with appropriate characteristics; however, the GDC20 composition is also convenient. In the second step, an innovative process combining tape-casting/screen-printing and infiltration using GDC as a unique electrolyte is developed. The main advantages of this process combining tape casting and screen - printing are the shaping of cells in one-step, the accurate thickness control and the interface quality between electrolyte and electrodes. This shaping process allows preparing an asymmetric architecture including a thin dense electrolyte and a thick porous support, likely corresponding to the best compromise between good mechanical properties and high electrochemical performances of the cells. In addition, only one high temperature sintering is required, which allows reducing costs in terms of electrical energy.

The Pr₆O₁₁/GDC composites were selected based on our own experience on the corresponding electrodes deposited on YSZ electrolytes, which yield excellent electrochemical performances at low temperature, i.e., 600 °C. Indeed, the simple oxide Pr₆O₁₁ is an excellent electro-catalyst for the oxygen reduction reaction despite its quite poor electronic conductivity [22]. For instance, at 600 °C the oxygen diffusion coefficient value is as high as $3.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, and that of the surface exchange coefficient is $5.4 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, which are in agreement with excellent electro-catalytic properties. The development of different fabrication steps and their optimization are detailed. Two different and low-cost cell shaping processes are necessary before reaching the goal. These processes are described with the corresponding electrochemical characterization. In the second step, the preparation of the GDC-based porous layer support (thickness approximately 200 μm)/dense (thickness approximately 10–20 μm)/porous (thickness approximately 20–30 μm) will be described, which paves the way to prepare a single cell.

To the best of our knowledge, this process, which is dedicated to the shaping of Solid Oxide Cells, is completely innovative.

2. Experimental

2.1. Preparation of GDC-based solid oxide symmetrical cells

Two manufacturing routes are successively described in the following sections. The first one is die pressing associated with screen-printing (2.1.1). Die pressing was used to prepare a *reference sample*. The second route is tape-casting with the aim to obtain an optimized thin electrolyte in terms of ionic conductivity (2.1.2). The parameters of the tape casting process were optimized to obtain the best electrochemical performances of this electrolyte, close to those obtained for the die pressed pellet.

Fig. 1 shows the two shaping processes in this work: 1) Pressing/Screen-printing/Infiltration and 2) Tape-casting/Infiltration.

2.1.1. Cell shaping by die pressing associated to screen-printing

The selected solid electrolyte was gadolinium-doped ceria GDC10

(Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.8}) due to its high ionic conductivity ($\sigma_i = 0.0095 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 500 °C) [14]. A commercial powder (provided by Solvay) was uniaxially pressed to obtain a green pellet with 25-mm diameter and 0.8-mm thickness before sintering. The pellets were sintered at 1500 °C in 3 h to reach a relative density of approximately 95 % (Archimedes' method). Subsequently, a porous skeleton GDC10 and an La-Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{3.8} (LNF) collecting layer [23] were successively screen-printed on the dense pellet. The diameters of the backbone and collecting layer were 16 mm. The backbone was 30 μm thick, and the collecting layer was 10 μm thick. In each case, the prepared inks contained a pore-forming agent ("Carbon Super P", TIMCAL, France, mean particle size = 1.6 μm). To dry each layer, a heat gun (T ~ 200 °C) was used.

Then, the backbone and current collecting layer were co-sintered at 1150 °C for 1 h in air (Fig. 2).

In the third step, the catalyst was injected into the backbone.

In the final step, the symmetrical cells were heat-treated at 600 °C under air flow to obtain the required catalyst.

2.1.2. Cell shaping by tape casting (GDC10-based porous/dense/porous)

The tape casting process enables us to manufacture a thin GDC10 porous/dense/porous support *in a single step* with a given porosity of the backbone, which can be controlled by the amount of pore-forming agent in the slurry and the sintering conditions. Indeed, the sintering temperature must be optimized to simultaneously maintain a high porosity ratio, sufficient mechanical cohesion of the porous backbone and a relative density of the electrolyte above 95 %.

Elaboration of green ceria tapes

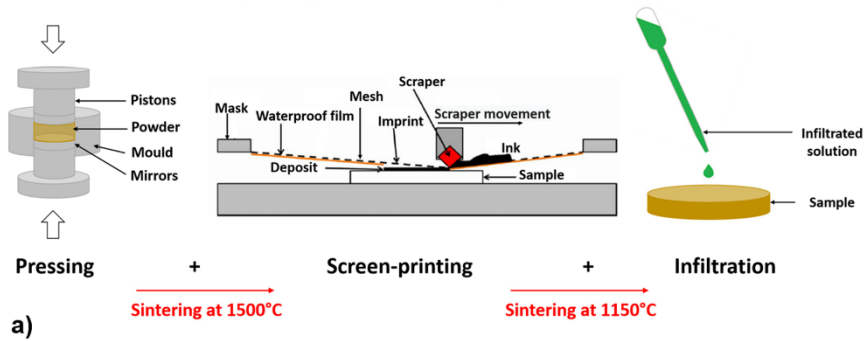
The suspension for the tape casting process was of the GDC10 powder, a solvent, and organic additives (dispersing agent, plasticizer and binder) to obtain homogeneous green tapes without cracks, which can be easily handled. The ceria powder was milled by planetary milling for 5 h in the azeotropic mixture (60 % vol. MEK/40 % vol. ethanol) with the addition of the dispersant agent (phosphate ester) and zirconia or alumina balls. The addition of the dispersant agent led to a good dispersion of the GDC10 particles in the solvent. Then, a binder (polyvinyl butyral, PVB B90, Brenntag or polymethacrylate D51/07, Degussa) and a plasticizer (dibutyl phthalate, DBP) were added to the slurry, with a subsequent low-speed ball-milling of 12 h. The addition of a binder and a plasticizer yielded cohesive and flexible green tapes after drying [24–26]. The viscosity of the suspension containing 17 vol% ceria powder was close to $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$, which was adapted to the casting of thin sheets (i.e., 50 μm in thickness for the porous layers). In order to elaborate porous electrode layers, carbon particles of approximately 1.6-μm diameter were introduced as the pore-forming agent. Approximately 80 vol. % of carbon pore former with respect to GDC10 powder was added in the suspension. The obtained green tapes, containing or not pore forming agent, with a thickness of approximately 100 μm for the dense layer were punched into 25-mm-diameter disks.

Elaboration of porous/dense/porous stacks of disks

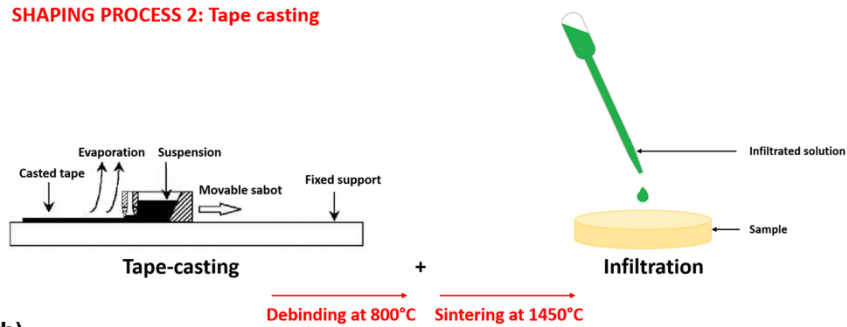
Then, according to the desired sequence (porous/dense/porous) and thickness, stacks of disks with and without the pore-forming agent were laminated at 110 °C under 54 MPa to obtain the required total thickness of approximately 400 μm. The debinding of green stacks were performed at 800 °C during 2 h in air to remove organic additives and finally sintered at high temperature (approximately 1500 °C).

2.1.3. Infiltration of porous electrodes

On the oxygen side, the selected catalyst was Pr₆O₁₁ [22]. Therefore, a concentrated solution of praseodymium nitrate was infiltrated (under vacuum) in the porous GDC layer until the mass ratio of infiltrated material to backbone material was approximately 30 wt. % of

SHAPING PROCESS 1: Die pressing with screen-printing

a)

SHAPING PROCESS 2: Tape casting

b)

Fig. 1. Schemes of the shaping processes: a) Shaping process 1 (pressing/screen-printing/infiltration and b) Shaping process 2 (tape-casting/infiltration).

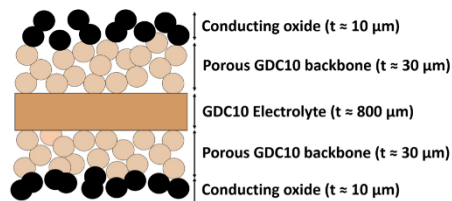


Fig. 2. Scheme of a symmetrical cell (oxygen side) before infiltration.

the porous layer.

2.2. Chemical and physico-chemical analyses of GDC10 electrolytes

Several physico-chemical analyses were performed on the samples prepared by tape casting and on the organic additives for the suspension to help understanding the origin of possible differences in electrochemical performances compared to a pressed electrolyte.

2.2.1. ICP analyses

The ICP analysis (ICP/OEC, Varian ICP/OEC 720 ES) enables us to determine the qualitative and quantitative amounts of elements in the solution. The suspension in the tape-casting process includes many organic additives (*i.e.*, dispersant, binder, plasticizer), all of which can introduce pollution, which can be detrimental to the electrochemical

performances as later discussed in the paper.

Based on preliminary experiments performed using an X (Castaing) micro-probe (line scanning) on tape-casted GDC10 layers, the following elements were analysed: Na, Al, Si, K and P. Al and Si should come from the milling step, while Na, K and P can be introduced via the organic additives of the tape-casting suspensions.

The chemical analysis of binders was performed on ashes obtained after the pyrolysis of binders at 400 °C for 1 h to improve the detection limit of possible impurities in the binders.

2.2.2. Auger analyses

Auger analysis (nanoprobe Auger Phi 710, Feder) provides high-resolution images of a sample area and helps us determine the local elemental chemical composition (the surface area of analysis is approximately 0.05–0.15 μm²). Moreover, it is possible to obtain the depth profile of each element concentration.

2.3. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements on symmetrical cells

Electrochemical impedance spectroscopy was used to characterize the GDC10 electrolytes and symmetrical cells electrode/GDC10/electrode. For the measurements, the electrolytes were simply painted with platinum paste, while the symmetrical cells (including the current-collecting layer) were placed between two gold grids supported by channelled alumina ceramics. In both cases, a weight was applied to improve the current collection. The impedance diagrams were recorded

every 50 °C between 200 °C and 800 °C in the frequency range from 1 MHz to 0.1 Hz. The series and polarization resistances (R_s and R_p , respectively) were calculated from the impedance diagrams, which were fitted using an equivalent circuit made of a series resistance and R-CPE equivalent elements. A detailed description of the fitting process was given in a previous work, e.g., [27].

The series resistance R_s primarily characterizes the total electrical conductivity of the electrolyte (which includes the bulk and grain boundary contributions) according to relation (1):

$$\sigma_T = \frac{1}{R_s} \cdot \frac{t}{S} \quad (1)$$

where t and S are the thickness and surface of the pellet, respectively.

3. Results and discussion

This section concerns the development of a GDC10-based porous/dense/porous cell, which was made in one step (tape casting) followed by the infiltration of Pr_6O_{11} catalyst in the porous layers of this architecture (namely, “symmetrical SOC”). Finally, this cell is characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to show the following:

- the sintered dense electrolyte made by tape casting has an ionic conductivity close to the standard value of the literature for GDC10 (this one being close to the *reference cell* one shaped by die pressing in this work, see below).
- the electrochemical measurements on the infiltrated (Pr_6O_{11}) symmetrical SOC show similar polarization resistance values to those that we previously measured ($R_p \approx 30 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ at 600 °C [22]).

For this purpose, our strategy involves two successive steps: 1) optimization of the shaping of the dense part of the architecture by tape-casting and characterization of its ionic conductivity by EIS using Pt electrodes and 2) manufacture of the porous/dense/porous architecture in one step by optimized tape casting, infiltration of the Pr_6O_{11} catalyst and EIS characterization of the symmetrical SOC using a current-collecting layer (LNF).

Fig. 3 is an example of a tape-casted cell architecture prior to the infiltration step. The relative density of the electrolyte is approximately 98 %, while the skeleton porosity is 38 %, which is only slightly lower than that of the screen-printed electrode (45 %).

The final step was the infiltration of the porous layers by praseodymium nitrate, as described later.

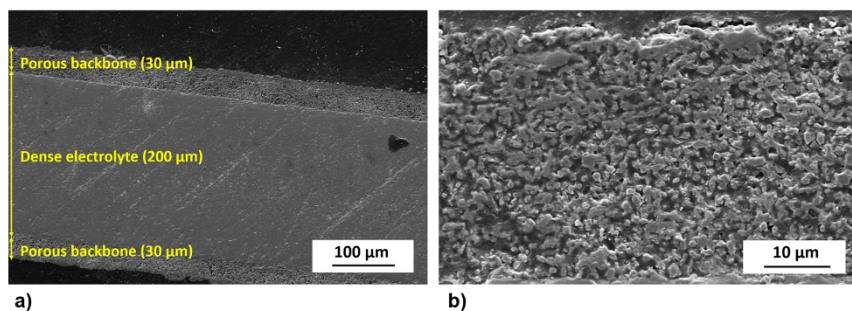


Fig. 3. a) Porous/dense/porous sample manufactured by tape-casting/lamination/sintering before infiltration and b) zoom-in view of the porous backbone layer (38 % porosity).

3.1. Ionic conductivity of the GDC10 electrolyte shaped by different processes

The shaping process affects the electrolyte conductivity. Indeed, the pressed electrolyte has higher conductivity than the casted sample (e.g., at 800 °C $\sigma_{T \text{ pressing}} = 8.10^{-2} \text{ S/cm}$, close to reference values reported in the literature, while $\sigma_{T \text{ casting}} \sim 2.5.10^{-2} \text{ S/cm}$ in average (depending on the milling conditions, see below). To understand the origin of this difference, the following parameters regarding tape-casting were studied in three successive sections, with the aim to i) find appropriate ball milling tools (jar and balls) avoiding additional pollutions, ii) use different tape-casting organic constituents, and, iii) adjust the debinding conditions.

3.1.1. Effect of the milling media on the chemical pollution of ceria electrolyte obtained by the tape-casting process

Several preliminary experiments were performed in order to prepare dense electrolytes using powders milled during 5 h using two materials for jars and balls (alumina or zirconia), as well as involving different milling times. The using of agate was avoided as material milling, because the SiO_2 impurities at the grain boundaries of ceria electrolyte leads to increase the electrical resistivity [14].

The nature of the balls has a large influence on the ionic conductivity of the GDC10 electrolyte: $1.4 \times 10^{-2} < \sigma_T \text{ (S/cm)} < 5.4 \times 10^{-2}$ which, obviously, can be likely due to some pollution during the milling step. For instance, Fig. 4 shows a comparison of the ToF-SIMS analysis results obtained on the GDC10 electrolyte made by die pressing (without milling) and by tape casting, which involved a milling step using alumina balls and jar. The alumina pollution in ceria electrolyte due to ball milling formed alumina clusters in the sample, which significantly decreased the total ionic conductivity. The same conclusion was drawn by Nicholas et al. regarding 3 mol% Al-doped GDC10 [28]. Alumina then clearly appears as detrimental. Conversely, the possible zirconia pollution associated to the use of milling zirconia balls and jar could not be evidenced by ToF-SIMS, probably because of the solubility of zirconia in ceria (Zr-doped ceria being O^{2-} conductor).

Finally, the conductivity measurements (not shown here) performed on the dense electrolyte prepared after milling steps did not clearly evidence that the couple zirconia jar / zirconia balls will be for sure the best compromise as expected. However, for the following experiments we decided to use them to prepare the suspensions, the optimised milling time being 5 h.

3.1.2. Effect of the binder and dispersing agents in the tape-casting suspension on the electrical properties of the GDC10 electrolyte

Table 1 shows the chemical analysis of possible pollutants (Al, Si, Na, K, P) from the organic additives and GDC10 powder in the tape-casting suspension. The organic additives contain notably low

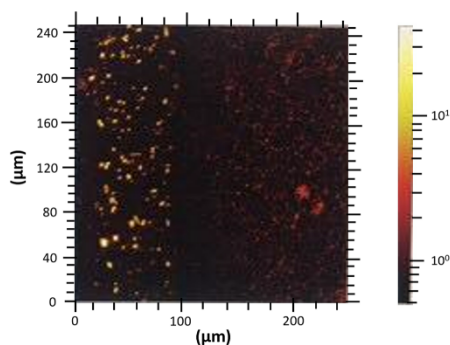


Fig. 4. ToF-SIMS analysis of Al in the GDC10 electrolyte obtained by die pressing (on the right) and tape casting with milling by alumina balls (on the left).

concentrations of polluting elements, except for dispersing agents. In particular, dispersing agent C contains larger contents of K (8% wt.), Na (0.08% wt.) and P (6% wt.) than the other two dispersants.

The impedance diagrams were recorded on GDC10 electrolyte samples, for which the relative density was higher than 94%. An example is shown in Fig. 5. The use of phosphate ester (C) as the dispersant and PVB as the binder leads to the highest total ionic conductivity of GDC10 obtained by tape casting (Fig. 6, Table 2). Indeed, the conductivity is similar to that of a pressed pellet as well as that of bibliographic references [14,29]. Thus, Na, K and P elements (contained in the dispersant) have a low impact on the electrical properties of the GDC10 electrolyte after sintering, at least for $T > 500$ °C. However, in the lowest temperature range (~ 200 °C), the total conductivity of the electrolyte obtained by tape casting remains lower than that obtained by pressing.

In Fig. 5, on each curve, the left half-circle corresponds to the bulk resistance ($f > 10^4$ Hz, $C \sim 10^{-10}$ F), and the right half-circle corresponds to the grain-boundaries resistance ($f < 10^4$ Hz, $10^{-7} < C$ (F) $< 10^{-8}$ F). A difference is observed regarding the grain boundary contribution (Table 2): the resistance is maximal for “Tape-casting B/degalan” and minimal for “Tape-casting C/PVB”.

Finally, the chemical contamination from the organic components in the tape-casting process may affect the electrical properties of the sintered electrolyte and must be carefully considered. In addition, according to the works by Venkataramana et al. [29] and Khan et al. [30,31], ceria-carbonate nano-composites exhibit a multi-ion conduction; then, carbonates can positively contribute to the total ionic conductivity, since carbonates introduce pathways for fast ionic conduction. Carbonates could be present in the as-prepared tape-casted electrolytes. Consequently, at this stage of the study, we must obtain additional data about a possible contribution of carbon on the electrical

properties of GDC10.

3.1.3. Modifications of the electrical properties of the GDC10 electrolyte induced by the carbon contamination during tape casting

Because organic compounds may generate carbon residues during the debinding process, we analysed the samples using Auger Electron Spectroscopy (AES). Chemical analyses were performed in the grains and at the grain boundaries of the dense electrolytes, which were obtained by tape-casting and die pressing.

In the case of samples obtained by die pressing, as expected, no carbon pollution was evidenced in the grains and grain boundaries.

Figs. 7a and 7b show fractures of a GDC10 sample obtained by tape casting. This sample is fully dense with some closed pores at the grain boundaries. After etching over a few nanometres to remove the gold metallization, chemical analyses were performed in zone 1, which corresponded to a GDC grain, and zone 2, which corresponded to a grain boundary, as reported in Figs. 7c and 7d. During the etching of the grain, the Ce, Gd and O amounts quickly increase over 5–10 nm and subsequently remain steady, which correspond to the chemical composition of GDC10 grains. Finally, no chemical pollution is detected in the GDC10 grains (Fig. 7c).

However, even after etching, a large amount of carbon is present at the grain boundary (zone 2) (Fig. 7d). This carbon contamination at the grain boundaries likely forms a diffusion barrier to oxygen ions, which induces a decrease in ionic conductivity of the GDC10 material. This carbon contamination at the grain boundaries clearly comes from the burning of organic additives (binder, plasticizer, and dispersing agent) during the debinding step, since it is not observed in the die-pressed samples. Because of the low recorded level of oxygen, we conclude to the absence of carbonates.

Finally, the carbon contamination in ceria electrolyte segregates at the grain boundary, which increases the grain boundary resistance and decreases the ionic conductivity of ceria electrolyte, particularly at low temperatures (< 400 °C, Fig. 6). Then, the use of organic additives inherent to the tape-casting process clearly results in a detrimental carbon contamination of the GDC10 electrolyte.

In the remainder of the study, the following constituents of the slurry were selected: phosphate ester C as the dispersing agent and PVB as the binder; milling was performed using zirconia balls and jar. Indeed, using these constituents leads to the highest conductivity σ_T and lowest grain boundary contribution (Table 2).

3.2. Characterization of tape-casted/impregnated symmetrical SOCs by EIS

In order to remove the residual carbon pollution located at grain boundaries, we aimed to modify the debinding cycle including the surrounding atmosphere. The corresponding modifications of the ionic conductivity of ceria electrolyte are studied in this section.

Three debinding processes were successively tested on symmetrical oxygen side cells made by tape casting:

- (1) debinding under air flow at 800 °C during 2 h (Tape casting 1)

Table 1

Chemical analysis of different constituents of the tape-casting suspensions obtained by ICP (Inductively Coupled Plasma). The chemical analysis of binders has been performed on ashes obtained after pyrolysis at 400 °C for 1 h in air.

Function	Chemical nature and references	Al (% weight)	Si (% weight)	Na (% weight)	K (% weight)	P (% weight)
Powder	Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2.5}	0.14	0.39	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	Phosphate ester (A)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02	0.3
Dispersing agent	Phosphate ester (B)	< 0.01	< 0.01	0.03	0.01	3
	Phosphate ester (C)	< 0.01	< 0.01	0.08	8	6
	Dibutyl phthalate	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	< 0.01
Plasticizer	Polyethylene glycol 200	< 0.01	< 0.01	0.01	0.04	< 0.01
Binder	Polyvinyl Butyral (A; PVB Butyral B90)	0.004	0.004	< 0.01	0.02	< 0.001
	Methyl Methacrylate (B; Degalan LP51/07)	< 0.001	0.004	< 0.001	< 0.001	< 0.001
	Methyl Methacrylate (C)	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001

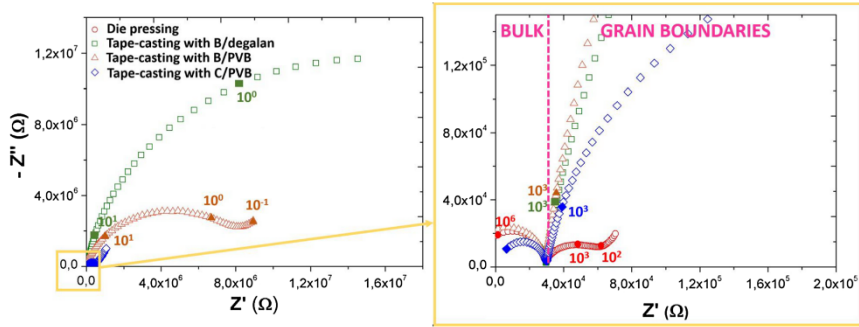


Fig. 5. Impedance diagrams recorded at 200 °C on symmetrical half-cells, where the electrolyte is prepared by die pressing or tape casting using suspensions with different constituents.

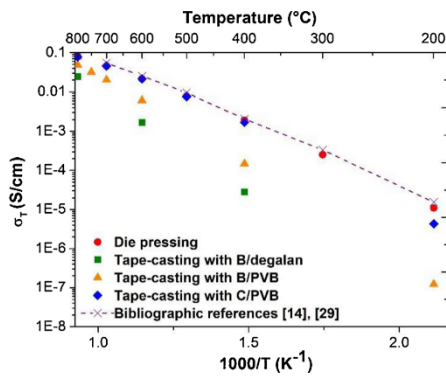


Fig. 6. Arrhenius plots of the total conductivity of the GDC10 electrolyte obtained by tape casting using various binders and dispersing agents and milled with zirconia balls. Data from literature ([14,29]) are added for comparison.

Table 2

Effect of the dispersing agents and binders for tape casting with zirconia ball milling on 1) the total conductivity of the GDC10 electrolyte at 800 °C and 2) the grain boundaries resistance at 200 °C.

Sample	Relative density (%)	σ_T at 800 °C (S/cm)	R_{GB} at 200 °C (Ω)
Pressing	97	8.3×10^{-2}	4.0×10^4
Tape-casting (B/degalan)	94	2.5×10^{-2}	2.5×10^7
Tape-casting (B/PVB)	95	4.8×10^{-2}	9.0×10^6
Tape-casting (C/PVB)	94	7.8×10^{-2}	4.7×10^6

- (2) debinding under dry O_2 flow at 800 °C during 6 h (Tape casting 2)

- (3) debinding under wet O_2 flow at 800 °C during 6 h (Tape casting 3). For this purpose, oxygen gas was simply introduced by a bubbler system containing water at the entrance of the furnace, which corresponds to a partial pressure of water near $2.5 \cdot 10^{-2}$ atm (one/two litres of gas per hour).

We aimed to compare debinding under air and oxygen flows with the expectation to increase the carbon departure in the CO_2 form in the second case. Moreover, in the last case (3), the addition of steam water in the oxygen flow promotes the carbon removal due to the water gas shift reaction, according to ref. [32].

The objective was to obtain a symmetrical cell made by tape casting

after the impregnated steps, which has similar electrochemical performances to a die-pressed/screen-printed one. Thus, at the same temperature, the electrolyte must be dense, and the backbones must be sufficiently porous to enable efficient infiltration, which is a challenging task. The temperature was optimized through impedance measurements with SEM observations; finally, the most suitable temperature was 1450 °C. The electrolyte density appears slightly lower than 95 % at least according to the observations, which can partly decrease the conductivity of the electrolyte. In Fig. 8, images of sections recorded on a symmetrical infiltrated support either prepared by die-pressing/screen-printing (Fig. 8.a) or by tape-casting (Fig. 8.b) are shown. In the first case, Pr_6O_{11} homogeneously covers the porous GDC skeleton, while in the second case it is more localized in the grain boundaries. Moreover, the GDC grain size of the casted sample is larger than that of the screen-printed one.

Fig. 9 shows the thermal variation of the polarization resistance for cells made by tape casting according to the three debinding treatments. The best performances were obtained by debinding under dry and subsequently wet O_2 (Tape casting 3). This debinding treatment is then favourable to remove carbon in the ceria electrolyte. It is assumed here that the carbon contamination at grain boundaries of ceria electrolyte leads to a decrease of the ionic conductivity as well as an increase of the electrode polarisation resistance.

Despite an improvement of the electrochemical performances of the casted sample thanks to an improved debinding process, there are still a bit lower than those of the die-pressed / screen-printed sample (Fig. 9). This observation could be explained by the difference regarding the infiltration results as detailed above.

4. Conclusion

Symmetrical cells with GDC10 electrolyte and a specific design (porous/dense/porous) have been produced by tape casting. This shaping process allows elaborating the cells in one-step with an accurate thickness control and an improved interface quality between the electrolyte and the electrodes. The porous electrodes are subsequently infiltrated by a precursor of the catalyst followed by a thermal treatment at low temperature. The process parameters must be carefully adjusted; in particular, the choice of milling media and organic additives is important to avoid contaminating the material, and the operating conditions of debinding are important to remove all carbon residues. These parameters directly affect the final ionic conductivity of the GDC10 electrolyte and the polarization resistance of the symmetrical cell infiltrated with Pr_6O_{11} . The debinding performed under oxygen and/or water steam improves the removal of carbon residues at the grain boundaries.

The next step has been to optimize the sintering temperature of the

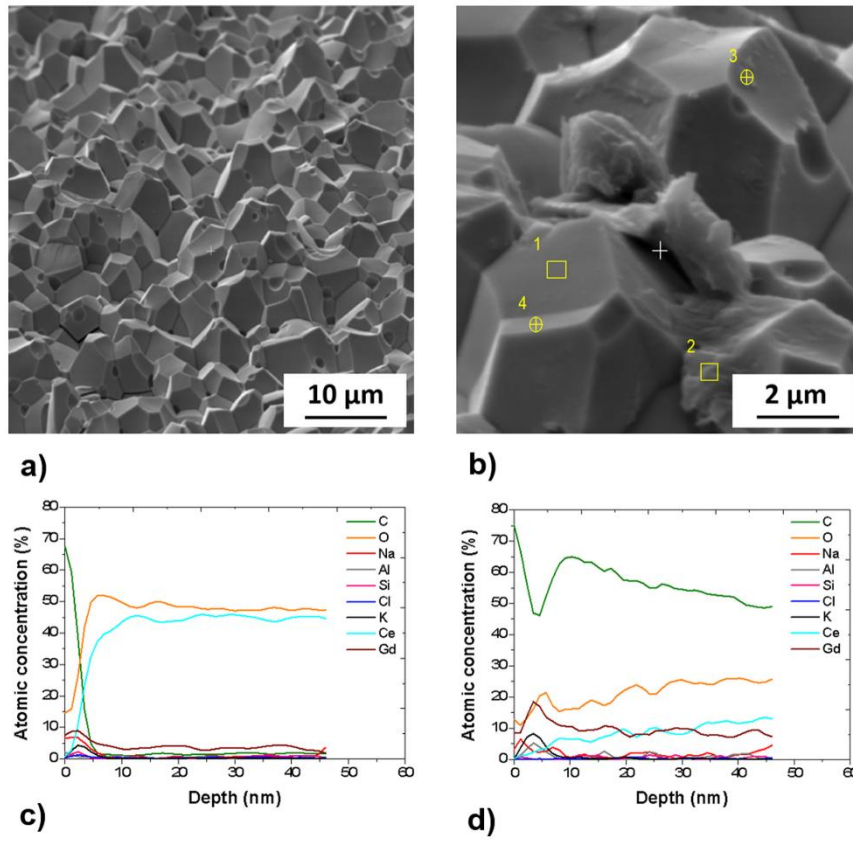


Fig. 7. Chemical analysis performed by Auger Electron Spectroscopy (AES) in the grain and at the grain boundaries of GDC10 electrolyte obtained by tape casting: a) SEM images, c) analyses on the GDC grain for zone 1 (Fig. 8b) and d) at the grain boundaries for zone 2 (Fig. 8b).

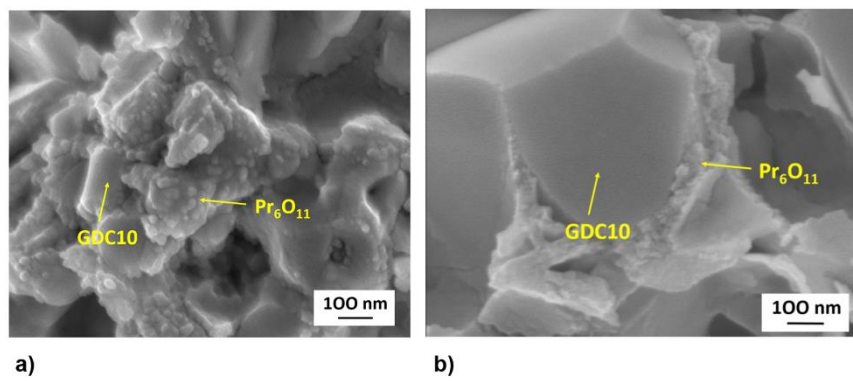


Fig. 8. Images of sections showing Pr_6O_{11} infiltration in a) die-pressed / screen-printed sample, b) tape-casted sample.

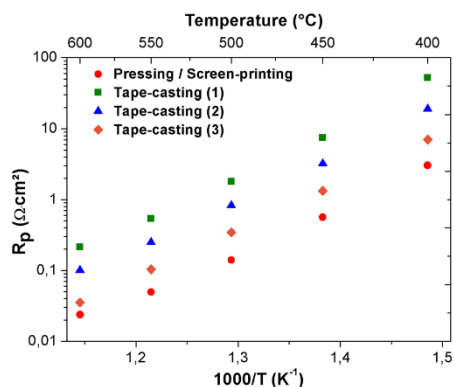


Fig. 9. Arrhenius plots of R_p for impregnated symmetrical oxygen side cells made by tape casting according to various debinding processes in comparison with the pressed/screen-printed cells.

tape-casted porous/dense/porous GDC10 architecture through impedance measurements and SEM observations; an almost fully dense electrolyte and sufficiently porous backbones for efficient infiltration has been obtained. The polarization resistances of such optimized and impregnated symmetrical (oxygen side) cells are close to those of the corresponding ones elaborated by die-pressing/screen-printing.

Finally, we have shown that a one-step process that obviously reduces manufacturing costs, provides solutions for improving the electrochemical properties of SOCs. A future work will be the preparation of a complete cell by tape casting, including a thin electrolyte membrane ($\approx 10 - 20 \mu\text{m}$) layered on a thick hydrogen-side porous support ($\approx 200 \mu\text{m}$).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This research was partly supported by a French regional fellowship “*Région Nouvelle Aquitaine*” (for L.G.). L.G., J.C.G. and J.M.B. are grateful for the financial support obtained through the ANR project ECOREVE (ANR-18-CE05-0036-01). All authors acknowledge the French group GDR HysPac for fruitful discussions. Finally, the authors are grateful to the Solvay company (France) for providing the chemical precursors and powders employed in this work.

References

- J.B. Goodenough, Oxide-ion electrolytes, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (1) (2003) 91–128.
- B.C.H. Steele, Heinzl, « Materials for fuel-cell technologies », *Nature* (2001) 345–352.
- R. Knibbe, A. Hauch, J. Hjelm, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, « Durability of Solid Oxide Cells », *Green* (2011) 141–199.
- J. Schefold, A. Brisse, F. Tietz, « nine thousand hours of operation of a solid oxide cell in steam electrolysis mode », *J. Electrochem. Soc.* (2012) A137–A144.
- Q. Fang, L. Blum, N.H. Menzler, « performance and degradation of solid oxide electrolysis cells in stack », *J. Electrochem. Soc.* (2015) F907–F912.
- J.-H. Lee, et al., « degradation mechanism of oxygen electrode under fuel-cell and electrolysis mode operations », *ECS Trans.* 91 (1) (2019) 681–685.
- Q. Fang, L. Blum, D. Stolten, « electrochemical performance and degradation analysis of an SOFC short stack for operation of more than 100,000 hours », *ECS Trans.* 91 (1) (2019) 687–696.
- Q. Fang, C.E. Frey, N.H. Menzler, L. Blum, « electrochemical performance and preliminary post-mortem analysis of a solid oxide cell stack with 20,000 h of operation », *J. Electrochem. Soc.* (2018) F38–F45.
- Y. Tian, H. Zheng, L. Zhang, B. Chi, J. Pu, J. Li, « Direct Electrolysis of CO₂ in Symmetrical Solid Oxide Electrolysis Cell Based on La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} Electrode », *Journal of the Electrochemical Society* (2018) F17–F23.
- Y.F. Tian, et al., « Preparation and Performance of Sr-Co Free Perovskite-Type Oxide La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} as an Oxygen Electrode for Reversible Solid Oxide Electrochemical Cell », *ECS Trans.* 91 (1) (2019) 2351–2358.
- J. Railsback, S.H. Choi, S.A. Barnett, « Effectiveness of dense Gd-doped ceria barrier layers for (La,Sr)(Co,Fe)O₃ cathodes on Yttria-stabilized zirconia electrolytes », *Solid State Ion.* 335 (2019) 74–81.
- R. Kiebach, et al., « Stability of La 0.6 Sr 0.4 Co 0.2 Fe 0.8 O 3 /Ce 0.9 Gd 0.1 O 2 cathodes during sintering and solid oxide fuel cell operation », *J. Power Sources* 283 (2015) 151–161.
- T. Matsui, S. Li, Y. Inoue, N. Yoshida, H. Muroyama, K. Eguchi, « Degradation Analysis of Solid Oxide Fuel Cells with (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} cathode/Gd₂O₃-CeO₂ Interlayer/Y₂O₃-ZrO₂ Electrolyte System: The Influences of Microstructural Change and Solid Solution Formation », *ECS Trans.* 91 (2019) 1247–1256.
- B.C.H. Steele, « Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C », *Solid State Ion.* (2000) 95–100.
- A. Atkinson, et al., « Advanced anodes for high-temperature fuel cells », *Nat. Mater.* 3 (2004) 17–27.
- J.M. Vohs, R.J. Gorte, « high-performance SOFC cathodes prepared by infiltration », *Adv. Mater.* (2009) 943–956.
- A. Samson, M. Sogaard, R. Knibbe, N. Bonanos, « High Performance Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells Prepared by Infiltration of La 0.6 Sr 0.4 CoO 3 into Gd-Doped Ceria », *J. Electrochem. Soc.* (2011) B650–B659.
- P.V. Hendriksen, M. Khoshkalam, K. Tong, D. Tripkovic, M.A. Faghihi-Sani, M. Chen, « Improving oxygen electrodes by infiltration and surface decoration », *Electrochem. Soc. Interface* (2019) 1413–1424.
- D. Ding, X. Li, S.Y. Lai, K. Gerdes, M. Liu, « Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration », *Energy Environ. Sci.* 7 (2) (2014) 552.
- S.P. Jiang, « A review of wet impregnation—an alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells », *Mater. Sci. Eng. A* 418 (1-2) (2006) 199–210.
- M. Shah, S. Barnett, « Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} into Gd-Doped Ceria », *Solid State Ion.* 179 (35-36) (2008) 2059–2064.
- C. Nicolle, A. Flura, V. Vibhu, A. Rougier, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, « An innovative efficient oxygen electrode for SOFC: Pr₆O₁₁ infiltrated into Gd-doped ceria backbone », *Int. J. Hydrogen Energy* (2016) 15538–15544.
- K. Vidal, A. Moran-Ruiz, J.M. Porras-Vasquez, P.R. Slater, M.I. Arriortua, « Characterization of LaNi 0.6 Fe 0.4 O 3 perovskite synthesized by glycine-nitrate combustion method », *Solid State Ion.* (2014) 24–29.
- J. Kiennemann, « Comportement Dans l'eau d'alumines Issues Du Procédé Bayer : Application Au Coulage En Bande En Milieu Aqueux », Université de Limoges, 2004.
- T. Chartier, P. Boch, « Matériaux et processus céramiques », Hermès Science Publications (2001).
- T. Chartier, « tape casting », *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Pergamon Press, 1973, p. 2763.
- A. Flura, et al., « Application of the Adler-Lane-Steele model to porous La₂NiO₄ + δ SOFC cathode: influence of interfaces with gadolinia doped ceria », *J. Electrochem. Soc.* 163 (6) (2016) F523–F532.
- J.D. Nicholas, L.C. De Jonghe, « Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide », *Solid State Ion.* (2007) 1187–1194.
- B. Dalslet, P. Blennow, P. Vang Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye, M. Mogensen, « Assessment of doped ceria as electrolyte », *Journal of Solid State Electrochemical* (2006) 547–561.
- K. Venkataramana, C. Madhuri, C.V. Reddy, « Enhanced ionic conductivity of co-doped ceria-carbonate nano composite electrolyte material for LT-SOFCs », *DAE Solid State Physics Symposium* (2017) 0500241–0500243.
- I. Khan, M.I. Asghar, P.D. Lund, S. Basu, « High conductive (LiNaK)2CO3-Ce_{0.85}Sm_{0.15}O₂ electrolyte compositions for IT-SOFC applications », *Int. J. Hydrogen Energy* (2017) 20904–20909.
- I. Khan, P.K. Tiwari, S. Basu, « Development of melt infiltrated gadolinium doped ceria-carbonate composite electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells », *Electrochim. Acta* (2019) 1–10.

C) Infiltration of nickel and copper catalysts in a GDC backbone assisted by supercritical CO₂ for efficient SOFC anodes

Publication soumise à International Journal of Hydrogen Energy, octobre 2020

Infiltration of nickel and copper catalysts in a GDC backbone assisted by supercritical CO₂ for efficient SOFC anodes

**L. Guesnet^{1,2}, G. Aubert¹, S. Hubert¹, P.M. Geffroy²,
C. Aymonier¹ and J.M. Bassat^{1,*}**

¹ CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 PESSAC Cedex, France

² CNRS, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 LIMOGES Cedex, France

*Corresponding author. Tel: +33(5)40002753; fax: +33(5)40002761; e-mail address: jean-marc.bassat@icmcb.cnrs.fr

Abstract

This study describes an innovative method developed for the shaping of composites Solid Oxide Fuel Cells anodes including either nickel or copper as metal. There are prepared by catalyst (nickel or copper nitrates) infiltration in a porous GDC (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}) skeleton. The infiltration by classical way is compared to the original infiltration by *supercritical way*. Therefore, this article present the difference between these two kinds of infiltration and will explain how the infiltration using supercritical CO₂ can finally lead to improve the electrochemical performances of the corresponding cells.

Keywords: SOFC, hydrogen electrodes, infiltration, supercritical fluids, nickel, copper

1. Introduction

During the recent years, Solid Oxide Cells (SOC) operating at high or intermediate temperatures have attracted more and more attention [1]. Indeed, their efficiency is high for the chemical energy conversion (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell mode) as well as for the gas production (for instance, hydrogen and oxygen) when using available electricity in SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) mode [2, 3]. The development of reversible devices is currently under investigation. Such devices do not produce greenhouse gases, which is of particular interest in the current environmental context and, more precisely

in order to use renewable energy. For instance, when coupled to solar panels, SOEC can produce « green » hydrogen [4, 5].

For the SOC commercialization, the main challenge concerns the reduction of the operating temperature, which is currently too high (800-1000°C). A direct consequence of the high operating temperature is a decrease of the lifetime of the cell and correspondingly the cost is still too high. Then one of the main goal is to operate the cell at lower temperatures, typically 500-600°C [6, 7]. Among others, the degradation of the cell at high temperature generally arises from an electrode microstructure alteration (grain coarsening, segregation, as well as a chemical reactivity between the electrolyte and the electrodes [8–12]), especially on the hydrogen side.

Even if alternative oxides are also developed, the material generally used as fuel electrode is a Ni-YSZ (yttria stabilized zirconia) cermet, the electronic conductivity being ensured thanks to the nickel network, while the ionic conductivity of the electrode occurs among the percolating YSZ grains. This composite is chosen because of its stability under hydrogen at high temperature and its high catalytic activity [13–15].

Conventional (thick) Ni/YSZ cermets are mostly shaped by tape-casting. Commercial NiO and YSZ powders are ball-milled until obtaining a homogeneous mixture. In a second step, organic additives (solvent, binder, dispersed agent, plasticizer) are added to the powder in order to get a slurry. This one is casted to obtain a self-supported green tape after solvent removal [2, 16, 17]. The issues usually encountered are both segregation and evaporation of nickel [13, 14]. In particular, the nickel grain agglomeration is increased under electrical polarization and a significant increase of the mean Ni particle diameter is evidenced [3]. It is well known that at high temperature (800-1000°C), the nickel has a high surface mobility, causing sintering and grain growth [20]. Unfortunately, the Ni coarsening is responsible of an electrode performance loss (18 to 41 % of the total performance degradation is due to the nickel coarsening) [21]. When the nickel agglomerates, the percolation of these metallic particles decreases; this is the same for the TPB (Triple Phase Boundaries) density [22]. The second observed phenomenon is the nickel evaporation in its hydroxide form Ni(OH)₂ (volatile particles) by diffusion through the cermet porosity [18].

Therefore, changing the initial microstructure as well as decreasing the operating temperature are two ways limiting the degradation phenomena of the electrode [20, 21, 23]. At the microstructure level, the cell performance can be improved by enhancing the TPB site number, *i.e.* when increasing the electrode surface [24]. Therefore, the catalyst impregnation into a porous ionic conducting skeleton is an adequate preparation method for the electrode shaping, because it permits to sinter the electrode at low temperature, and to increase the reaction area thanks to the nanoparticle size of the final deposited oxides. With this method, only the porous backbone (same nature than the electrolyte) is sintered at high

temperature, and the catalyst is annealed at low temperature, which allow limiting the reactivity phenomena [20 – 24].

Recently, the infiltration of nickel (or other elements) into a porous YSZ or GDC backbones was performed, and the electrochemical performance improved [18, 25 – 28]. Indeed, when infiltrating an electronic conductor into a porous ionic conductor, the hydrogen oxidation reaction is delocalized over the whole surface of the electrode, thus increasing the TPB site number [27, 29 – 33]. There is a real interest to think about innovative infiltration methods as the infiltration one assisted by supercritical carbon dioxide.

Indeed, supercritical fluids exhibit interesting properties as gas-like viscosity, liquid-like density and diffusion coefficients higher than the ones of liquids. Supercritical fluids (SCFs) permit to produce a large variety of functional materials [39], which could be used in different domains of application: battery, polymers, sensors, optics, fuel cells etc. Among the supercritical fluids-based methods to prepare materials, the supercritical fluid chemical deposition (SFCD) can be used to incorporate metallic nanoparticles into porous supports; SFCD has been used for instance to synthesize electrocatalysts in the case of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) at low temperature [40]. This impregnation technique permits controlled rates of infiltration and nanoparticle size. Likewise, the supercritical fluid utilization is environmentally-friendly (without degradation and contamination) and it is also a fast and efficient technique to infiltrate porous support [41]. Nevertheless, nothing was still developed regarding the impregnation of supports for SOC applications.

In this context, this article reports an efficient anode shaping method based on the infiltration of a catalyst precursor (nickel or copper nitrates) into a porous GDC10 ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$) skeleton assisted by supercritical carbon dioxide. The infiltration assisted by supercritical carbon dioxide is compared to the conventional infiltration. The results regarding both the microstructure and the electrochemical performance are detailed and discussed.

2. Experimental

2.1. Shaping of electrolyte/backbone/collecting layer

The electrolyte was prepared using gadolinium doped ceria GDC10 ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$), here chosen thanks to its high ionic conductivity at reduced temperature ($\sigma_i = 0.02 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 600°C). A commercial GDC10 powder with an average diameter of $0.25 \mu\text{m}$ was provided by Solvay company. The powder was first uniaxially pressed at 200 bar to prepare a green pellet as support, with 25 mm and 9 mm in diameter and thickness, respectively. It was sintered at 1500°C during 3 h in air to obtain a dense pellet (with a relative density larger than 95 %). The pellet dimensions after sintering were 19 mm and 8 mm in diameter and

thickness, respectively. Afterwards, a symmetrical GDC10 porous skeleton and a symmetrical collecting layer of nickel oxide were deposited on the electrolyte by screen-printing [31]. The diameter of these two layers is decreased from 19 mm (pellet dimension) down to 16 mm to avoid any short-circuit. The GDC10 backbone and the collecting layer thicknesses were 30 μm and 10 μm , respectively. Then, the obtained scaffold was annealed at 1150°C during 1 h under air. This architecture is represented on the Figure below (Figure 1). After sintering, the backbone porosity is around 45 % permitting the catalyst infiltration [42].

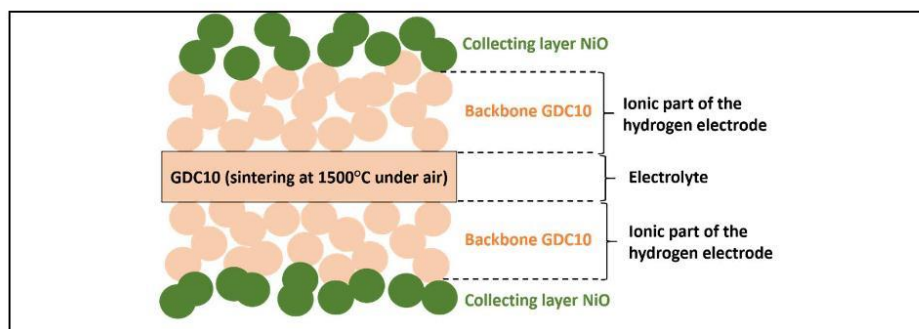


Figure 1. Scheme of a symmetrical hydrogen electrode before catalyst infiltration

2.2. Catalyst precursor infiltration

2.2.1) Conventional infiltration method

In a second step, the catalyst precursor was infiltrated in one step at the same time in the backbone and the collecting layer [36 – 38]. Two catalyst precursors were chosen: nickel and copper nitrates. A concentrated solution of nickel (copper) nitrate was infiltrated several times until the mass ratio of the infiltrated material over the backbone one reaches about 60 wt. % before reduction under hydrogen (to replicate the metal amount in Ni-GDC or Cu-GDC cermet). For this purpose, a drop of the solution was deposited on the sample, then let a couple of minutes under primary vacuum to facilitate the infiltration of the solution till the heart of the backbone. The cell was wiped with paper to remove the excess. Therefore, a large part of the deposited mass is unfortunately lost using this process (4 wt. % is infiltrated during one infiltration cycle instead of approximately 15 wt. %, which is the maximum that could be infiltrated from the deposited droplet). Hence, the utilization of supercritical carbon dioxide could be a solution to avoid this matter lost. The infiltrated samples were finally annealed at 450°C during 20 min to remove nitrates. NiO and CuO were obtained as expected and checked by XRD.

In a last step, the symmetrical hydrogen cells were annealed at 600 °C, under H₂/3%H₂O gas flow to obtain the desired metal catalysts: metallic nickel or copper.

2.2.2) Infiltration assisted by supercritical CO₂

In parallel, a second and innovative infiltration way was developed in this publication: the infiltration assisted by supercritical carbon dioxide (scCO₂). Here, scCO₂ is used as a diffusion solvent of a solution into the porous skeleton. ScCO₂ was chosen because it is non-polluting, abundant, inexpensive, non-flammable and its critical coordinates can be easily reached (T_c = 31 °C and P_c = 7.38 MPa) [46]. Thanks to its low viscosity and high diffusivity, scCO₂ can easily enter inside porous structures [33]. The solubility of a solute in a supercritical fluid is adjustable by modifying the fluid density through pressure for example: by depressurizing CO₂, the CO₂ density will decrease and consequently, the catalyst precursor will precipitate into the pores.

The sample was, first, infiltrated according to the classical infiltration route previously described, before being positioned in the high pressure reactor. The CO₂ was filled in a preheater (p ≈ 6 MPa at 25°C), then heated up to 200°C to reach the supercritical conditions (the reached pressure is 140 bar). The reactor was positioned in a hot water bath (50°C) to keep a supercritical temperature. The valve after the preheater is opened in order to fill the reactor with preheated CO₂ (the valve after the reactor is closed). Then, the valve after the reactor is opened, allowing the backpressure regulator (BPR) to regulate the CO₂ pressure at 100 bar. Thanks to that, the CO₂ is in continuous flux during 30 minutes to dry the solvent.

Then, the samples were annealed at 450°C during 20 min to remove the nitrates. The nitrate solution was infiltrated by supercritical way several times to obtain the same oxide quantity than in the case of classical infiltration (60 wt. %). Finally, the symmetrical hydrogen cells were annealed at 600 °C, under H₂/3%H₂O gas flow to obtain the desired metal catalysts.

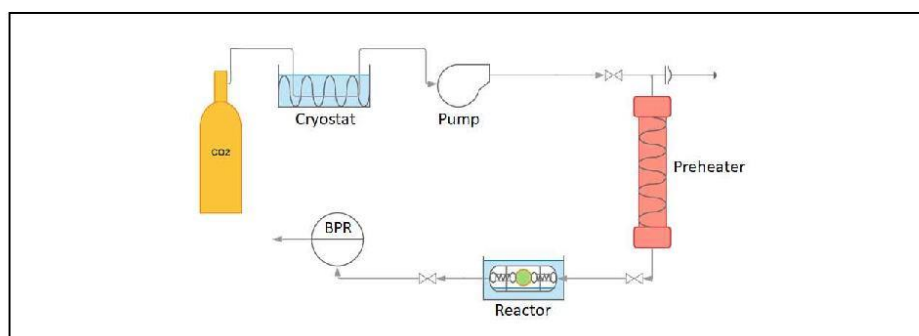


Figure 2. Schematic diagram of the full device used to infiltrate the SOFC electrodes assisted by scCO_2 treatment

2.3. Physicochemical and electrochemical characterizations

Two main characterization techniques of the infiltrated symmetrical cells were involved in this work:

- SEM images of each sample were recorded using a SEM-FEG HR (JEOL 6700F). High resolution images were obtained, while EDX leads to record mapping of sample area to evaluate the infiltration homogeneity. The samples were fractured and the images were recorded along the cross section. Before the analysis, the samples were coated with palladium/gold plasma to avoid any charge issue.
- The electrical resistances of the symmetrical cells were determined by impedance spectroscopy with the help of a Solartron Modulab. The symmetrical cells were placed between two gold grids supported by alumina ceramics; a weight was applied to improve the current collection. The impedance diagrams were recorded under $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$ each 50°C between 400°C and 600°C in the frequency range $0.1\text{ Hz} - 1\text{ MHz}$. The data were drawn using the Zview software. The two series and polarization resistances R_s and R_p were determined as detailed below.

The series resistance R_s mainly characterizes the ionic conductivity of the electrolyte, according to the relation (1):

$$R_s = \frac{1}{\sigma_i} \cdot \frac{e}{S} \quad (1)$$

The experimental R_s , determined thanks to impedance diagrams, was compared to that determined on a reference cell ($R_{s\text{ref}}$), *i.e.* a dense GDC10 pellet coated with platinum. The goal is to obtain a R_s value equal or even below $R_{s\text{ref}}$, in order to prepare a sample with a sufficient electronic conductivity level. Consequently, the ΔR_s ($R_s - R_{s\text{ref}}$) was plotted versus temperature. Moreover, the R_p resistance characterizes the electrode efficiency with respect to the involved reactions on the hydrogen side.

The series and polarization resistances (R_s and R_p , respectively) were calculated from the impedance diagrams fitted using an equivalent circuit (Zview2) made of a series resistance and R-CPE equivalent elements. Figure 3 shows an example of impedance diagram obtained at 600°C . The polarization resistance R_p was calculated from the difference between the low and the high frequencies diagram intercept with the Z' -axis of the Nyquist representation, and the R_s (series resistance) values were obtained by taking the high frequency intercept on Z' -axis (Figure 3).

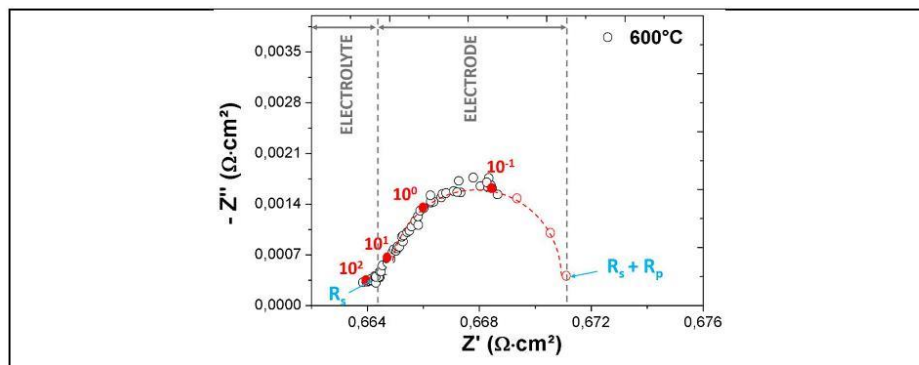


Figure 3. Example of an impedance diagram recorded at 600°C on a symmetrical half-cell (representation of the imaginary part of the impedance as a function of its real part)

3. Results and discussions

We aimed to improve the infiltration process, *i.e.* to decrease the infiltration cycles number by using supercritical CO_2 .

So, in this part, the following experiments were performed :

- Classical and supercritical infiltration of nickel,
- Classical and supercritical infiltration of copper.

Table 1 sums up the results obtained after the infiltration steps regarding the material characteristics *via* XRD and SEM/EDX measurements.

Table 1. Main characteristics of the used catalysts

Oxide	Number of infiltration cycles	Infiltration	Structure	Grains size (nm)
Classical Ni (ICNi1)	15	Homogeneous	Cubic	20 - 170
Supercritical Ni (ISCNi1)	7	Homogeneous	Cubic	40 - 110
Classical Cu (ICCu1)	15	Heterogeneous	Cubic	15 - 50
Supercritical Cu (ISCCu1)	6	Homogeneous	Cubic	≤ 10

3.1. Material characterizations

For the classical infiltration, regarding nickel (ICNi1) and copper (ICCu1), 15 cycles were needed to reach the required 60wt. % of infiltrated metal, therefore corresponding to long experiment times.

For the nickel infiltration assisted by supercritical carbon dioxide, the solution concentration and the solvent nature were the adjusted parameters. By changing the ratio ethanol:water, the solvent wettability as well as its solubility in CO₂ are modified.

Consequently, three samples were prepared:

- (1) the first sample was washed with supercritical CO₂ before infiltration (to remove carbon or other possible contamination), then classically infiltrated with nickel nitrate concentrated at 3 mol.L⁻¹ under primary vacuum. The used solvent was ethanol:water 1:1 (ISCNi1);
- (2) the second sample was infiltrated with the help of supercritical CO₂, using nickel nitrate concentrated at 3 mol.L⁻¹ and ethanol:water 1:3 as solvent (with a vacuum prestep) (ISCNi2);
- (3) the third sample was infiltrated with the help of supercritical CO₂, using nickel nitrate concentrated at 3 mol.L⁻¹ and ethanol:water 1:3 as solvent (without a vacuum prestep) (ISCNi3).

In each case, 7 infiltration cycles are necessary to reach the required rate instead of 15 with the conventional infiltration method.

Finally, copper nitrate, with a concentration of 2 mol.L⁻¹ and pure water as solvent, was infiltrated in a GDC backbone by the supercritical way (ISCCu1). Thanks to this method, only 6 cycles were needed to reach an infiltration rate of 60 %wt. of CuO instead of 15 with the conventional infiltration method.

3.1.1. Impregnated material nature and cell parameters

XRD analyses were performed on four different samples (ICNi1, ISCNi1, ICCu1 and ISCCu1); the results are summed-up in Table 2 (structure and cell parameters).

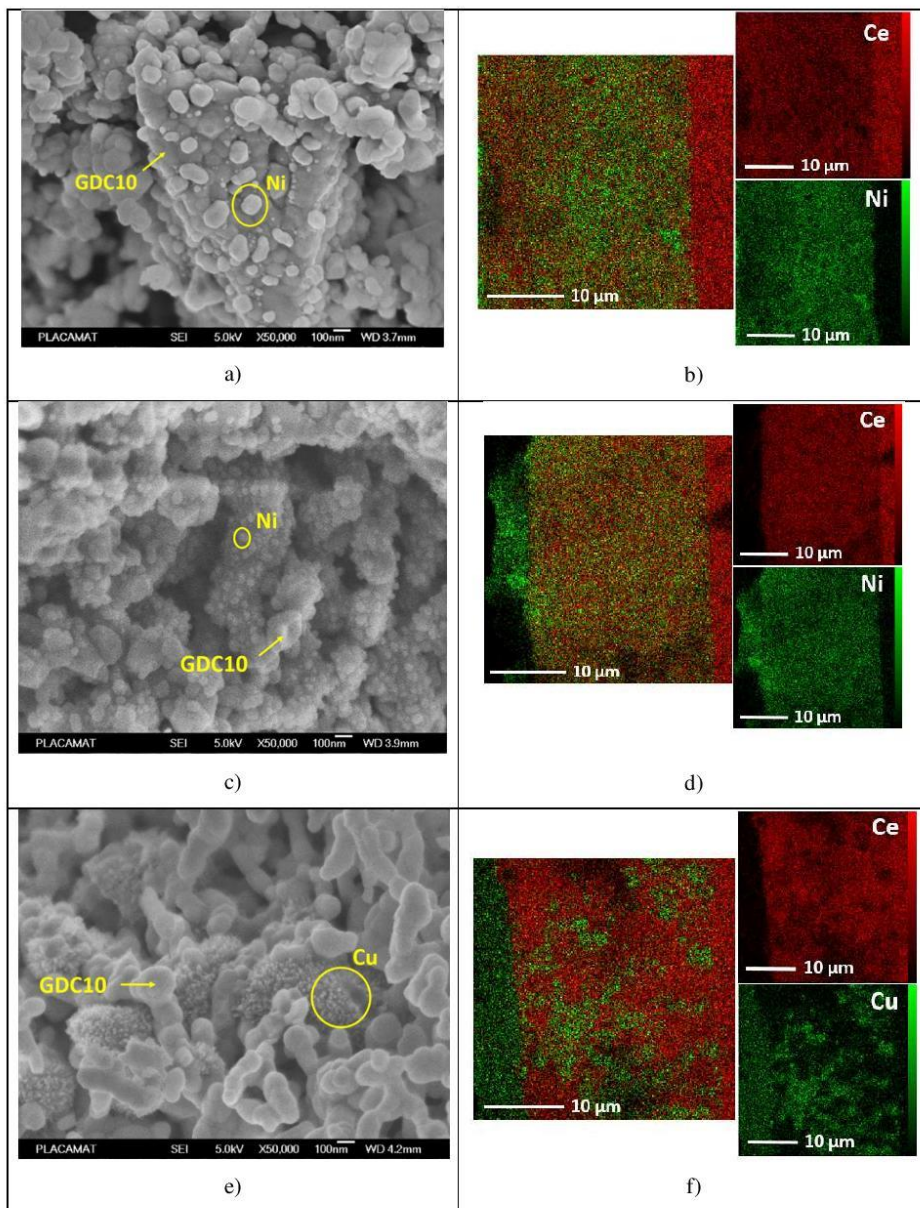
Table 2. Cell parameters (cubic structure) determined on the different infiltrated samples

Sample	a (Å)
Classical nickel infiltration (ICNi1)	3,5191
Supercritical nickel infiltration (ISCNi1)	3,5230
Classical copper infiltration (ICCu1)	3,6150
Supercritical copper infiltration (ISCCu1)	3,5970

No major difference was observed in terms of lattice parameters if comparing the samples infiltrated by classical and supercritical routes (either for nickel and copper). Therefore, the supercritical method has not a major impact on the material structure.

3.1.2. Infiltrated material characteristics

The SEM images and EDX analyses recorded according to the different infiltrations processes are gathered on Figure 4.



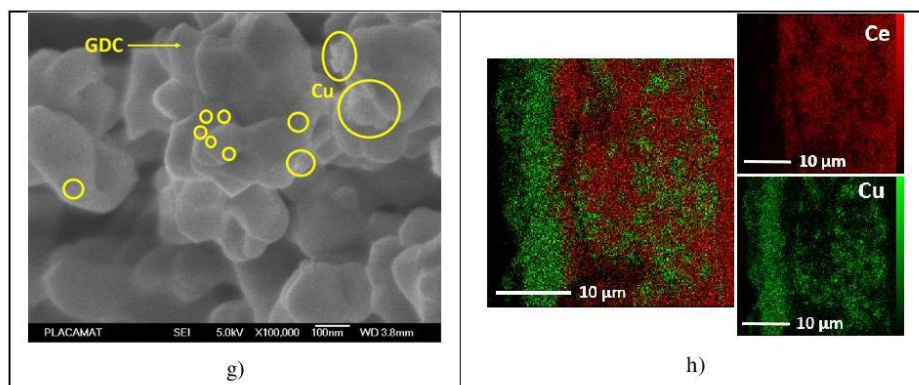


Figure 4. Cross section SEM images and EDS analyses, respectively, recorded on i) GDC-Ni composite anodes prepared by: conventional infiltration (ICNi1) (a and b); infiltration performed in supercritical conditions (ISCNi1) (c and d); ii) GDC-Cu composite anodes prepared by : conventional infiltration (ICCu1) (e and f) ; infiltration performed in supercritical conditions (ISCCu1) (g and h)

Thanks to SEM observations and EDX analyses (Figures 4.a and 4.b), the nickel infiltration into a porous GDC skeleton performed by classical way is homogeneous with a nickel grain size between 20 and 170 nm. Due to this homogeneous infiltration, this kind of cells could be efficient in symmetrical configuration. Figures 4.c and 4.d gathered the SEM images and the corresponding EDX analysis recorded on the sample infiltrated with nickel nitrate using the supercritical process. The nickel particle size distribution is narrower when compared to the conventional infiltration (between 40 and 110 nm instead of 20 and 170 nm for the classical infiltration) as shown on Figure 5. On another hand, the homogeneity of the particle infiltration already observed using classical infiltration is kept. For the copper infiltration, with the classical way, the SEM image recorded on this electrode (Figure 4.e) evidences an agglomeration of copper nanoparticles which sizes are between 15 and 50 nm, then smaller compared to the nickel ones (Figure 5). Thanks to the EDX analysis (Figure 4.f), we could evidence that the infiltration is heterogeneous. Finally, for the supercritical infiltration of the copper, (Figures 4.g and 4.h), an improved homogeneity compared to the conventional infiltration is evidenced and the grain size is decreased (less than 10 nm for the supercritical infiltration). In this case, it is hard to determine the (very low) particles size and their amount, then the size distribution was not included in Figure 5.

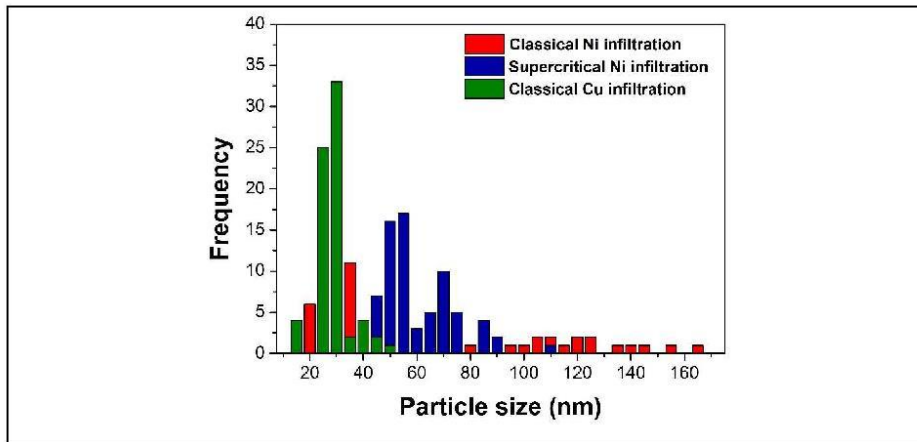
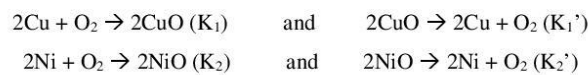


Figure 5. Histograms of the particles size distribution for each infiltration

To conclude on this part, the supercritical infiltration allows to reduce significantly the number of infiltration cycles and is especially efficient for the infiltration of copper which is not really possible with the conventional method.

3.1.3. Discussion

To understand the observed experimental phenomena, *i.e.* the difference of homogeneity and particle sizes when comparing the classical infiltration of nickel and copper with the supercritical one, a discussion involving the Ellingham diagram and TGA data is here proposed based on the oxidation/reduction characteristics of Cu and Ni:



Thanks to the Ellingham diagram (Figure 6.a), $\Delta_r G^\circ(T)$ of these two reactions at a given temperature (600°C was here chosen) can be determined, with the help of equation (2):

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \cdot \ln K^\circ(T) \quad (2)$$

$$\Delta_r G_1^\circ(600^\circ\text{C}) = -100 \text{ kJ/mol O}_2 \rightarrow K_1 = 9,7 \times 10^5 \rightarrow K_1' = 1/K_1 = 1,0 \times 10^{-6}$$

$$\Delta_r G_2^\circ(600^\circ\text{C}) = -325 \text{ kJ/mol O}_2 \rightarrow K_2 = 2,8 \times 10^{19} \rightarrow K_2' = 1/K_2 = 3,6 \times 10^{-20}$$

These data evidenced that, at $T = 600^{\circ}\text{C}$, the reduction of CuO (equilibrium constant K'_1) leading to the formation of Cu is largely easier compared to the corresponding case of NiO/Ni (equilibrium constant K'_2). The larger size of the nickel particles can be explained by the longer time for a nickel particle to grow, at the same temperature, compared to copper (which is much more easily reduced and then more continuously formed). These hypotheses are validated thanks to TGA analysis. Indeed, CuO and NiO oxides were reduced under H_2 at 600°C to see which oxide reduces in first. Figure 6.b represents the mass loss as a function of the time, and the CuO is reduced in first.

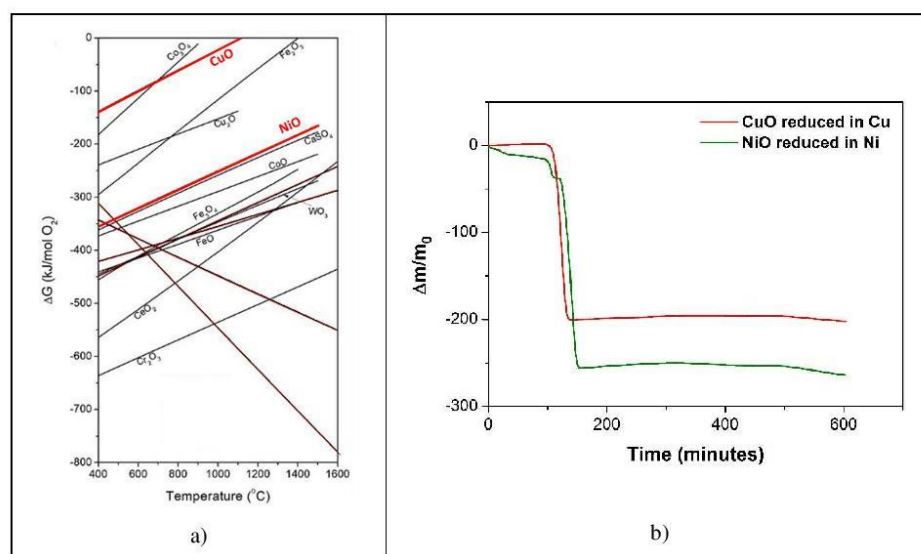


Figure 6. (a) Ellingham diagram and (b) TGA analysis of CuO and NiO under H_2 at 600°C

3.2. Electrochemical performances

The evolution ΔR_s ($\Delta R_s = R_{s, \text{cell}} - R_{s, \text{ref}}$) was plotted versus temperature (Figure 7.a).

The obtained values in each case are reported in Table 3. For all infiltrations, the objective was reached, and at low temperatures, $R_{s, \text{cell}}$ is lower than $R_{s, \text{ref}}$ (Figure 7.a). We can conclude that the interfaces between the different layers does not prevent the transfer of electrons (between collecting layer and the catalyst) and ions (between the backbone and the electrolyte).

Table 3. ΔR_s values recorded on the nickel and copper infiltrated samples, at 500 and 600 °C

Samples	ΔR_s at 500 °C (Ω)	ΔR_s at 600 °C (Ω)
Classical infiltration of Ni (ICNi1)	-0.17	0.13
Supercritical infiltration of Ni (1) (ISCNi1)	0.06	0.05
Supercritical infiltration of Ni (2) (ISCNi2)	0.23	0.07
Supercritical infiltration of Ni (3) (ISCNi3)	0.33	0.08
Classical infiltration of Cu (ICCu1)	-0.27	-0.07
Supercritical infiltration of Cu (ISCCu1)	-0.12	-0.03

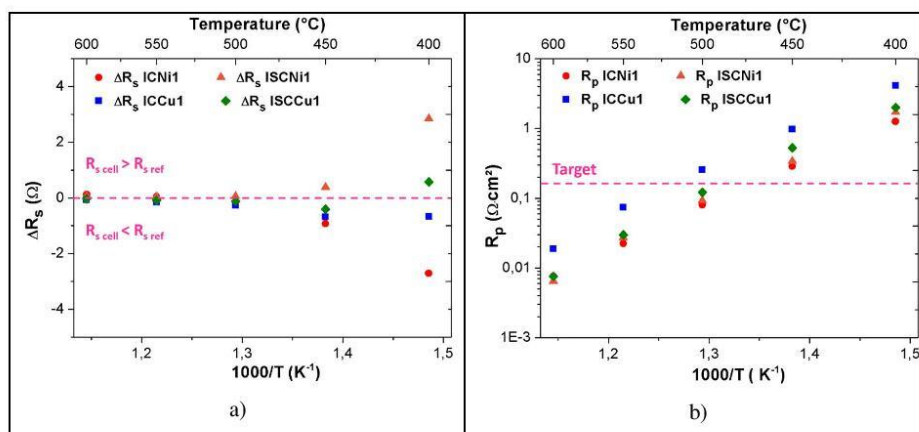


Figure 7. Arrhenius plots of series (a) and polarization (b) resistances measured on symmetrical cells (nickel or copper nitrate infiltration in a porous GDC10 backbone)

For the polarization resistance, the objective is to have a R_p value equal or less than $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at the operation temperature, as argued, for instance, by Steele et al. [48].

For the classical nickel infiltration, the R_p values measured are very low: $R_p = 0.008 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 600 °C, then a $R_p = 0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ was obtained for $T > 500$ °C.

The electrochemical performances of the three samples prepared by the supercritical method for nickel are measured (only ISCNi1 was plotted on Figure 7.b as an example), while the R_p values determined at $T = 500$ and 600 °C are gathered in Table 4 for each samples. No R_p difference is observed between classical and supercritical infiltrations. But this new shaping method permit to obtain a tighter particles size distribution; this could perhaps allow reducing the quantity of nickel to keep this performance.

Table 4. R_p values of the nickel infiltrated samples, at 500 and 600°C

Samples	R_p at 500°C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p at 600°C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Classical infiltration of Ni (ICNi1)	0.08	0.008
Supercritical infiltration of Ni (1) (ISCNi1)	0.09	0.006
Supercritical infiltration of Ni (2) (ISCNi2)	0.14	0.006
Supercritical infiltration of Ni (3) (ISCNi3)	0.12	0.007

For the copper infiltration by classical way, the R_p values determined on symmetrical infiltrated cells are, again, very low ($R_p = 0.02 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 600 °C) as plotted on Figure 7.b. However, the copper infiltrated cell is a bit less efficient, regarding the electrochemical performances, compared to the nickel one: indeed, the $R_p = 0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ specification is met for $T > 530$ °C, then a temperature 30°C higher compared to the previous one.

For the supercritical infiltration, as shown on Figure 6.b and Table 5, the electrochemical performances of the corresponding cell are improved compared to the cell prepared using conventional infiltration. Indeed, the R_p resistance decreased from $0.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ down to $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 500°C (Table 5), which corresponds to a significant improvement of performances.

Table 5. R_p values of the copper infiltrated samples, at 500 and 600°C

Samples	R_p at 500°C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p at 600°C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Classical infiltration of Cu (ICCu1)	0.26	0.019
Supercritical infiltration of Cu (ISCCu1)	0.12	0.008

Thanks to supercritical infiltration of copper, the electrochemical performances are improved. Likewise, it is more interesting to use copper instead of nickel, the latter being highly toxic to humans. Moreover, nickel is much more expensive than copper.

3.3. Correlations between the microstructure of the electrodes and their electrochemical performances

It is possible to establish a link between the microstructure of the electrodes and their electrochemical performance:

- Between nickel and copper infiltration using classical routes:

The copper particles are agglomerated, there is therefore less exchange surface thus affecting the electrochemical performances of the cell. Moreover, the particle sizes of nickel are bigger than that of copper, due to reduction kinetics: CuO is reduced faster than NiO, so the copper particles are smaller.

- Between nickel infiltration using classical and supercritical routes:

In each case, the infiltration is homogeneous. However, the supercritical conditions leads to get particles less dispersed in size than classical infiltration. This phenomenon generates a slight improvement of the electrochemical performance and could allow reducing the quantity of infiltrated nickel.

- Between copper infiltration using classical and supercritical routes:

In this case, the classical infiltration is heterogeneous because of the agglomeration of copper particles. For the supercritical infiltration, the infiltration is much more homogeneous than previously. Thanks to this innovative method, the particles are no longer agglomerated, drastically improving the electrochemical performances (the surface exchange is increased).

Conclusion

At the present time of the SOC development, it is necessary to address the the aging anode problems (nickel agglomeration and volatilization). A decrease of temperature is a first way to overcome this issue and, in this frame the shaping of electrodes has to be modified to keep the best performance at lower temperatures.

The infiltration of a catalyst in an ionic backbone, for instance, in a gadolinium doped ceria GDC10, was already used to prepare efficient SOC oxygen electrodes [49]. In this work we aim to develop the concept to prepare hydrogen electrodes. Two different catalyst precursors were infiltrated in a GDC10 backbone: nickel and copper nitrates, with the goal to obtain, after reduction under hydrogen flow, metallic nickel and copper highly dispersed in the ionic conducting backbone. For this purpose we used a « classical » infiltration (of a solution) into a porous support, thanks to the wettability of the solvent, mainly, but here an original way was developed, the infiltration assisted by supercritical carbon dioxide. Using classical infiltration, the number of infiltration cycles is high (15 cycles instead of 3 in the case of infiltration on the oxygen side) for both copper and nickel. Likewise, for the classical infiltration of the copper, the infiltration is heterogeneous, that alters the electrochemical performance. So, CO₂ was selected as supercritical fluid to assist the infiltration process because it is non-polluting, abundant and its critical coordinates can be easily reached.

Thanks to this innovative infiltration method applied to SOC, the number of infiltration cycles was significantly decreased, and the nanoparticle size distribution became narrower in each case (nickel and copper), resulting in improved electrochemical performance. In particular for the copper, where the infiltration is heterogeneous with the conventional infiltration, the infiltration assisted by scCO₂ permits to make the infiltration much more homogeneous, and improve drastically the electrochemical

performance with a R_p of $0,12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 500°C instead of $0,26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ with the conventional infiltration for copper.

Finally, this new shaping method was validated, and the next step is now to integrate this original and innovative shaping in complete cells to measure them in SOFC and EHT modes.

References

- [1] T. Matsui, R. Kishida, H. Muroyama, et K. Eguchi, « Comparative Study on Performance Stability of Ni–Oxide Cermet Anodes under Humidified Atmospheres in Solid Oxide Fuel Cells », *Journal of the Electrochemical Society*, p. F456-F460, 2012.
- [2] C. Fu, S. H. Chan, Q. Liu, X. Ge, et G. Pasciak, « Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell », *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 301-307, 2010.
- [3] F. Monaco *et al.*, « Degradation of Ni-YSZ Electrodes in Solid Oxide Cells: Impact of Polarization and Initial Microstructure on the Ni Evolution », *Journal of the Electrochemical Society*, p. F1229-F1242, 2019.
- [4] S. P. Jiang et S. H. Chan, « A review of anode materials development in solid oxide fuel cells », *Journal of Materials Science*, p. 4405-4439, 2004.
- [5] X.-F. Ye, S. R. Wang, Q. Hu, J. Y. Chen, T. L. Wen, et Z. Y. Wen, « Improvement of Cu–CeO₂ anodes for SOFCs running on ethanol fuels », *Solid State Ionics*, p. 276-281, 2009.
- [6] X. Ding, W. Zhu, G. Hua, J. Li, et Z. Chu, « Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite La_{0,6}Ni_{0,4}FeO₃ cathode for solid oxide fuel cells », *Electrochimica Acta*, p. 204-212, 2015.
- [7] V. Vibhu *et al.*, « Structural characterization of Pr-rich phases in La_{2-x}Pr_xNiO_{4+δ} series using Synchrotron and Neutron Powder Diffraction », *The Royal Society of Chemistry*, p. 266-277, 2019.
- [8] J.-H. Lee *et al.*, « Degradation Mechanism of Oxygen Electrode Under Fuel-Cell and Electrolysis Mode Operations », *ECS Trans.*, vol. 91, n° 1, p. 681-685, 2019.
- [9] N. H. Menzler, D. Sebold, et S. Zischke, « SOC Degradation: Long-Term and Small-Scale Effects », *ECS Transactions*, vol. 91, n° 1, p. 719-729, 2019.
- [10] M. B. Mogensen *et al.*, « Comprehensive Hypotheses for Degradation Mechanisms in Ni-Stabilized Zirconia Electrodes », *ECS Transactions*, vol. 91, n° 1, p. 613-620, 2019.
- [11] F. Monaco *et al.*, « Impact of Microstructure and Polarization on the Degradation of Ni-YSZ Electrode: An Experimental and Modeling Approach », *ECS Transactions*, vol. 91, n° 1, p. 653-664, 2019.
- [12] M. Z. Zhan, R. H. Song, S. B. Lee, et T. H. Lim, « Lifetime Prediction of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell on the Basis of Individual Components Degradation », *ECS Transactions*, vol. 91, n° 1, p. 621-627, 2019.
- [13] X.-F. Ye, B. Huang, S. R. Wang, Z. R. Wang, L. Xiong, et T. L. Wen, « Preparation and performance of a Cu–CeO₂–ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel », *Journal of Power Sources*, p. 203-209, 2007.
- [14] M. Boaro, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, « Synthesis of highly porous yttria-stabilized zirconia by tape-casting methods », *Journal of the American Ceramic Society*, p. 395-400, 2003.
- [15] S. Roudeau, « Nouveaux matériaux d’anodes pour piles à combustible SOFC fonctionnant à 700°C », Université de Bordeaux, 2008.
- [16] D. Simwonis, H. Thulen, F. Dias, A. Naoumidis, et D. Stover, « Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix process », *Journal of Materials Processing Technology*, p. 107-111, 1999.
- [17] R. J. Gorte et J. M. Vohs, « Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons », *Journal of Catalysis*, p. 477-486, 2003.

- [18] M. Hubert, J. Laurencin, P. Cloetens, B. Morel, D. Montinaro, et F. Lefebvre-Joud, « Impact of Nickel agglomeration on Solid Oxide Cell operated in fuel cell and electrolysis modes », *Journal of Power Sources*, p. 240-251, 2018.
- [19] E. Lay-Grindler *et al.*, « Degradation study by 3D reconstruction of a nioceytria stabilized zirconia cathode after high temperature steam electrolysis operation », *Journal of Power Sources*, p. 927-936, 2014.
- [20] L. Pelegrini, J. Batista Rodrigues Neto, et D. Hotza, « Process and materials improvements on Ni/Cu-YSZ composites towards nanostructured SOFC anode : a review », *Review on advanced materials science*, p. 6-21, 2016.
- [21] A. Faes, A. Hessler-Wyser, D. Presvytes, C. G. Vayenas, et J. Van herle, « Nickel–Zirconia Anode Degradation and Triple Phase Boundary Quantification from Microstructural Analysis », *Fuel cells*, p. 841-851, 2009.
- [22] M. Hubert, « Durability of Solid Oxide Cells: an experimental and modelling investigation based on synchrotron X-ray nano-tomography characterization », Université de Grenoble, 2017.
- [23] A. N. Busawon, D. Sarantaridis, et A. Atkinson, « Ni Infiltration as a Possible Solution to the Redox Problem of SOFC Anodes », *The Electrochemical Society*, p. B186-B189, 2008.
- [24] J. Garcia-Fayos, R. Ruhl, L. Navarrete, H. J. M. Bouwmeester, et J. M. Serra, « Enhancing oxygen permeation through $\text{Fe}_2\text{NiO}_4\text{-Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ composite membranes using porous layers activated with Pr_6O_{11} nanoparticles », *Journal of Materials Chemistry A*, 2017.
- [25] A. Samson, M. Sogaard, R. Knibbe, et N. Bonanos, « 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*, p. B650-B659, 2011.
- [26] C. Nicollet *et al.*, « Preparation and characterization of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ infiltrated into Gd-doped ceria as SOFC cathode », *Journal of Solid State Electrochemical*, p. 2071-2078, 2016.
- [27] Y. Huang, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, « SOFC Cathodes Prepared by Infiltration with Various LSM Precursors », *Electrochemical and Solid-States Letters*, p. A237-A240, 2006.
- [28] R. Chiba, H. Aono, et K. Kato, « An SOFC Cathode Infiltrated with Pr_6O_{11} », *The Electrochemical Society*, p. 1831-1840, 2013.
- [29] E. Dogdibegovic, R. Wang, G. Y. Lau, et M. C. Tucker, « High performance metal-supported solid oxide fuel cells with infiltrated electrodes », *Journal of Power Sources*, p. 91-98, 2019.
- [30] I. Jang, C. Kim, S. Kim, et H. Yoon, « Effect of Gd infiltration on NiO-CeO₂ anode substrates for intermediate- temperature solid oxide fuel cells », *Ceramics International*, p. 9552-9558, 2017.
- [31] X. Yue, A. Arenillas, et J. T. S. Irvine, « Application of infiltrated LSCM–GDC oxide anode in direct carbon/coal fuel cells », *Royal Society of Chemistry*, p. 269-289, 2016.
- [32] V. Sariboga et M. A. Faruk Oksuzomer, « Cu-CeO₂ anodes for solid oxide fuel cells: Determination of infiltration characteristics », *Journal of Alloys and Compounds*, p. 323-331, 2016.
- [33] N. Oishi, A. Atkinson, N. P. Brandon, J. A. Kilner, et B. C. H. Steele, « Fabrication of an Anode-Supported Gadolinium-Doped Ceria Solid Oxide Fuel Cell and Its Operation at 550°C », *Journal of the American Ceramic Society*, p. 1394-1396, 2005.
- [34] M. Kishimoto, Y. Kawakami, Y. Otani, H. Iwai, et H. Yoshida, « Improved controllability of wet infiltration technique for fabrication of solid oxide fuel cell anodes », *Scripta Materialia*, p. 5-8, 2017.
- [35] S. N. Basu, Y. Lu, P. J. Gasper, S. Gopalan, et U. B. Pal, « Enhancing Anodic Catalytic Activity at High Fuel Utilization by Infiltration of Ni Nanoparticles », *The Electrochemical Society*, p. 1397-1405, 2017.
- [36] M. Lomberg, E. Ruiz-Trejo, G. Offer, et N. P. Brandon, « Characterization of Ni-Infiltrated GDC Electrodes for Solid Oxide Cell Applications », *Journal of the Electrochemical Society*, p. F899-F905, 2014.
- [37] G. Kim *et al.*, « Investigation of the Structural and Catalytic Requirements for High-Performance SOFC Anodes Formed by Infiltration of LSCM », *The Electrochemical Society*, p. B48-B52, 2009.
- [38] S. Jung, C. Lu, H. He, K. Ahn, R. J. Gorte, et J. M. Vohs, « Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC anodes », *Journal of Power Sources*, p. 42-50, 2006.

- [39] C. Aymonier, G. Philippot, A. Erriguible, et S. Marre, « Playing with chemistry in supercritical solvents and the associated technologies for advanced materials by design », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 134, p. 184-196, 2018.
- [40] S. B. Barim, E. Uzunlar, S. E. Bozbag, et C. Erkey, « Review—Supercritical Deposition: A Powerful Technique for Synthesis of Functional Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage », *Journal of the Electrochemical Society*, 2020.
- [41] M. Türk et C. Erkey, « Synthesis of supported nanoparticles in supercritical fluids by supercritical fluid reactive deposition: Current state, further perspectives and needs », *The Journal of Supercritical Fluids*, p. 176-183, 2018.
- [42] L. Guesnet *et al.*, « Shaping of ceria-based SOFC cells: development of a combined tape-casting and infiltration route », *ESC Transactions*, vol. 91, n° 1, p. 291-299, 2019.
- [43] K. Tamm, R. Kungas, R. J. Gorte, et E. Lust, « Solid oxide fuel cell anodes prepared by infiltration of strontium doped lanthanum vanadate into doped ceria electrolyte », *Electrochimica Acta*, p. 398-405, 2013.
- [44] S. Lee, G. Kim, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, « SOFC Anodes Based on Infiltration of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ », *The Electrochemical Society*, p. B1179-B1183, 2008.
- [45] B. Mirfakhraei, S. Paulson, V. Thangadurai, et V. Birss, « Enhanced hydrogen oxidation activity and H_2S tolerance of Ni-infiltrated ceria solid oxide fuel cell anodes », *Journal of Power Sources*, p. 95-101, 2013.
- [46] C. Quilfen, « Supercritical fluids synthesis, characterization and test of HDS catalysts : Assessment of criticality of metals contained in HDS catalysts », Université de Bordeaux, 2016.
- [47] A. Baiker, « Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis », *Chemical Reviews*, p. 453-473, 1999.
- [48] B. C. H. Steele et A. Heinzl, « Materials for fuel-cell technologies », *Nature*, p. 345-352, 2001.
- [49] C. Nicollet, A. Flura, V. Vibhu, A. Rougier, J.-M. Bassat, et J.-C. Grenier, « An innovative efficient oxygen electrode for SOFC: Pr_6O_{11} infiltrated into Gd-doped ceria backbone », *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 15538-15544, 2016.

D) Densification study of Pr₆O₁₁ as a limiting step for the determination of its mixed ionic and electronic transport properties

*Publication en cours de finalisation pour soumission à:
Journal of the European Ceramic Society*

Densification study of Pr₆O₁₁ as a limiting step for the determination of its mixed ionic and electronic transport properties

**L. Guesnet^{1,2}, J.M. Heintz¹, A. Flura¹, E. Chadourne¹,
J.C. Grenier¹, T. Chartier², P.M. Geffroy² and J.M. Bassat^{1,*}**

¹*CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 PESSAC Cedex, France*

²*CNRS, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 LIMOGES Cedex, France*

*Corresponding author. Tel: +33(5)40002753; fax: +33(5)40002761; e-mail address: jean-marc.bassat@icmcb.cnrs.fr

Abstract

This study describes the successful sintering of Pr₆O₁₁, which is recently developed as a promising oxygen electrode for Solid Oxide Cells. Using dense pellets is mandatory prior to an accurate measurement of the ionic and electronic transport properties. In a first part, dilatometry measurements were performed using different atmospheres (argon, air, oxygen). Then the sintering behavior was studied accordingly, associated to the adjustment of several parameters (thermal cycling, surrounding atmosphere, heating/cooling rates and dwells durations). Dense pellets with large sizes were prepared. In a second part, preliminary ionic transport properties have been determined thanks to Isotopic Exchange Depth Profiling (IEDP) measurements.

Key words: SOFC cathode, sintering, Pr₆O₁₁, ionic conductivity

Titre : Développement de nouvelles architectures de piles à combustible SOFC tout cériane pour un fonctionnement à température réduite

Résumé : En employant de nouvelles architectures de cellules à oxyde solide (SOC - Solid Oxide Cells), il est possible d'en réduire la température de fonctionnement. L'objectif de cette thèse a donc été d'élaborer des misés en forme innovantes afin de diminuer le nombre d'étapes nécessaires à la fabrication de la cellule, permettant aussi d'en diminuer le coût : l'élaboration d'un support poreux/dense/poreux tout coulage en bande puis infiltration de catalyseurs pour l'obtention des électrodes est le procédé retenu. Le support poreux/dense/poreux a été exclusivement préparé à base de GDC10 ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$) pour éviter les problèmes de réactivité entre les différentes couches. Au cours de cette thèse, deux méthodes de mises en forme ont été utilisées successivement: pressage/sérigraphie/infiltration (1) puis coulage en bande/infiltration (2). Dans chacun des cas, les paramètres de mises en forme ont été optimisés dans le but d'obtenir les meilleures performances électrochimiques. La méthode de mise à forme (1) a déjà fait l'objet d'une partie de thèse à l'ICMCB côté oxygène, mais elle a été perfectionnée côté hydrogène : couche de collectage, nature du catalyseur (NiO, CuO, cériane dopée yttrium), taux d'infiltration. Pour diminuer le nombre de cycles nécessaires et améliorer la qualité de l'imprégnation, une nouvelle technique a été employée : l'infiltration par voie supercritique.

Dans le cas de la mise en forme (2), les paramètres propres à l'élaboration de la suspension (nature des additifs, nature des billes/jarre employées) et à celle des supports poreux/dense/poreux (cycles de déliantage/frittage) ont permis d'obtenir des résistances de polarisation très proches de celles obtenues grâce à la mise en forme (1), en dépit de résistances séries encore élevées sans doute en lien avec de pollutions résiduelles carbonées. Les paramètres finalement retenus sont : un dispersant de type ester phosphorique, 90% de graphite ajouté pour réaliser les squelettes poreux, un déliantage conduit à 800°C/6h sous O_2 humide, et un frittage de l'ensemble à 1450°C/3h.

Mots clés : SOFC-SOEC, SOC, cériane dopée, électrodes (oxygène/hydrogène), méthodes de mise en forme (coulage en bande / sérigraphie / infiltration)

Title : Development of new shaping designs for SOFC working at low temperature, based on ceria materials

Abstract : When involving new solid oxide cells (SOCs) architectures, it's possible to reduce their operating temperature. The objective of this thesis was therefore to develop innovative shaping processes in order to reduce the cell manufacturing steps number, also allowing to reduce their cost : the preparation of a porous/dense/porous support by tape-casting, then the infiltration of catalysts to obtain the electrodes was the chosen process. The porous/dense/porous support was only prepared with GDC10 ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$) to avoid chemical reactivity issues between the various layers. During this thesis, two shaping methods were successively used: pressing/screen-printing/infiltration (1) then tape-casting/infiltration (2). In each case, the shaping parameters have been optimized in order to obtain the best electrochemical performances. The shaping method (1) was already part of a thesis topic at ICMCB regarding the oxygen side of the SOC, but it has been here improved regarding the hydrogen side: the collecting layer, the catalyst nature (NiO, CuO, yttrium doped ceria), infiltration rate. To reduce the number of required cycles and improve the impregnation quality, a new technique was used: the infiltration in supercritical medium.

In the case of shaping (2), the specific parameters of the i) suspension preparation (additives nature, nature of the used balls/jar) and of the ii) porous/dense/ porous supports (debinding/sintering cycles) have made it possible to obtain polarization resistances very close to those obtained by shaping (1), despite slightly higher series resistances, probably in link to some remaining carbon pollution. The parameters finally retained are: a phosphoric ester type dispersant, 90% of graphite added to shape the porous skeletons, a debinding performed at 800°C/6h under wet O_2 , and a whole sintering at 1450°C/3h.

Keywords : SOFC-SOEC, doped ceria materials, electrodes (oxygen/hydrogen), shaping methods (tape-casting / screen-printing / infiltration)

**Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)
UMR5026, 87, Avenue du Docteur Schweitzer 33608 PESSAC cedex (France)**