



HAL
open science

Propriétés de conduction mixte $O_2^- / H^+ / e^-$ dans quelques phases dérivées de la perovskite: application aux cathodes de piles à combustible H^+ -SOFC

Alexis Grimaud

► **To cite this version:**

Alexis Grimaud. Propriétés de conduction mixte $O_2^- / H^+ / e^-$ dans quelques phases dérivées de la perovskite: application aux cathodes de piles à combustible H^+ -SOFC. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT: 2011BOR14419 . tel-00695911

HAL Id: tel-00695911

<https://theses.hal.science/tel-00695911>

Submitted on 10 May 2012

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Alexis GRIMAUD

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Propriétés de conduction mixte $O^{2-} / H^+ / e^-$ dans quelques phases dérivées
de la perovskite : application aux cathodes de piles à combustible H^+ -SOFC**

Directeurs de recherche : M. Jean-Marc BASSAT et M. Fabrice MAUVY

Soutenue le : 13 Décembre 2011

Après avis de :

| | | |
|-----------------------------|--|------------|
| M. BONANOS, Nikolaos | Directeur de Recherche – Risøe, Roskilde | Rapporteur |
| M. JOUBERT, Olivier | Professeur – Université de Nantes | Rapporteur |

Devant la commission d'examen formée de :

| | | |
|--------------------------------|---|------------|
| M. DELMAS, Claude | Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux | Président |
| M. BONANOS, Nikolaos | Directeur de Recherche – Risøe, Roskilde | Rapporteur |
| M. JOUBERT, Olivier | Professeur – Université de Nantes | Rapporteur |
| M. BASSAT, Jean-Marc | Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux | Examineur |
| M. GEORGES, Samuel | Maître de Conférences – Université de Grenoble | Examineur |
| M. GRENIER, Jean-Claude | Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux | Examineur |
| M. MARRONY, Mathieu | Chef de projet pile à combustible, EIfER, Karlsruhe | Examineur |
| M. MAUVY, Fabrice | Professeur – Université de Bordeaux | Examineur |

Membre invité :

| | |
|-------------------------|--------------------------|
| M. ANTOINE, Loic | Ingénieur, ADEME, Angers |
|-------------------------|--------------------------|

Remerciements

Avant tout, je souhaite remercier l'ADEME et EIfER pour leur investissement dans le sujet des piles à combustibles et tout particulièrement Loïc ANTOINE et Mathieu MARRONY pour leur soutien tout au long de ces trois années.

Je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger de l'intérêt scientifique de ce travail : Nikolaos Bonanos chercheur au laboratoire Risø de l'Université Technique du Danemark, Olivier Joubert Professeur à l'Institut des Matériaux de Nantes ainsi que Samuel Georges maître de conférences au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces de Grenoble.

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur Claude DELMAS. Je souhaite lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire mais aussi pour ses conseils avisés et son soutien.

La conduite d'une thèse, au-delà de la formation scientifique et intellectuelle, est une formidable expérience personnelle et humaine qui n'aurait pas pu avoir lieu sans la présence d'une équipe de travail. Je tiens donc à signifier toute ma reconnaissance à Fabrice Mauvy, professeur à l'Université de Bordeaux, et Jean Marc Bassat, directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir encadré et accompagné pendant ces trois années passées à leur côté mais aussi pour avoir su me faire confiance dans la conduite de ma thèse. Je tiens ensuite à remercier chaleureusement Jean Claude Grenier qui, malgré ses nombreuses responsabilités, a toujours été disponible pour suivre ce travail et m'apporter de nombreux conseils.

Leur bonne humeur et leur gentillesse m'a permis de traverser ses trois années sereinement. Qu'ils soient tous les trois assurés de ma profonde gratitude.

Un groupe de travail se nourrissant de la compétence d'autrui, je tiens également à remercier les autres membres du groupe : Mickael Pollet pour les nombreuses discussions et diverses aides sans lesquelles je n'aurai pas pu mener à bien une partie de mes recherches, Alain Wattiaux pour m'avoir initié à la spectroscopie Mössbauer, Antoine Villesuzanne pour m'avoir aidé à décrypter les résultats de simulation numérique, Michel Pouchard pour les discussions sur la nature de la liaison chimique, Olivier Toulemonde pour sa connaissance de

Remerciements

perovskites, Aline Rougier pour son expertise des dépôts de couches minces ainsi que Bernard Chevalier, Jean Louis Bobet, Etienne Gaudin, Stéphane Gorsse et Joël Villot pour leur bonne humeur, spécialement lors des traditionnels café de groupe.

Je tiens ensuite à associer à ce travail Sebastien Fourcade, Ingénieur d'étude, et Laetitia Etienne, assistante ingénieur, qui ont su rendre par leur compétence technique et leur disponibilité de tous les instants la vie au laboratoire plus facile.

Mes remerciements s'adressent également aux personnes qui par leur compétence ont su m'aider : Patrick Simon et Aurélien Canizares du laboratoire CEMHTI à Orléans pour leur initiation à la spectroscopie Raman, Etienne Durand pour les analyses thermogravimétriques, Mathias Velazquez et Philippe Veber pour les essais de croissance cristalline, Eric Lebraud et Stanislas Pechev pour les mesures de diffraction X, Rodolphe Decourt pour les mesures électriques, Alain Largetaut pour le pressage isostatique, Dominique Denux pour les différentes mesures thermiques, Olivier Nguyen pour les mesures de susceptibilité, Stéphane Toulon pour la documentation, Carole Malburet pour la gestion des missions et Bernard Lestienne pour l'aide informatique.

Je tiens enfin à remercier tous les membres actuels ou passés du groupe 1 pour ces trois années de vie commune.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 5 |
| Chapitre 1 : Etat de l'art | |
| 1. Principe d'une pile à combustible | 9 |
| 2. Les différents types de piles à combustible..... | 12 |
| 3. La pile à combustible H^+ -SOFC (PCFC) | 14 |
| 3.1. Principe de la pile H^+ -SOFC | 14 |
| 3.2. Mécanisme de conduction protonique..... | 17 |
| 3.3. Insertion de protons dans un oxyde..... | 19 |
| 4. Matériaux de cœur de pile à combustible H^+ -SOFC..... | 20 |
| 4.1. Matériaux d'électrolyte | 21 |
| 4.1.a. Conducteurs protoniques de structure perovskite..... | 21 |
| 4.1.b. Conducteurs protoniques de structure dérivée de la perovskite..... | 22 |
| 4.1.c. Autres matériaux conducteurs protoniques | 22 |
| 4.2. Matériaux d'anode..... | 25 |
| 4.2.a. Métaux et alliages comme matériaux d'anode | 25 |
| 4.2.b. Anode composite céramique / métal | 26 |
| 4.2.c. Anodes conductrices mixtes protonique / électronique..... | 27 |
| 4.3. Matériaux de cathode | 28 |
| 4.3.a. Réaction de réduction de l'oxygène | 29 |
| 4.3.b. Structure cristalline des matériaux étudiés..... | 32 |
| 4.3.c. Mécanismes de réduction de l'oxygène à la cathode de pile H^+ -SOFC..... | 36 |
| 5. Tests en piles complètes | 37 |
| 6. Déroulement de l'étude | 41 |
| Références | 43 |
| Chapitre 2 : Etude de l'électrolyte $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ | |
| 1. Introduction | 51 |
| 2. Caractérisations structurales et microstructurales de la poudre de $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ | 51 |
| 3. Mesures de la conductivité électrique de $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ | 52 |
| 3.1. Mesure de la conductivité totale..... | 52 |
| 3.2. Concentration en oxygène, protons et trous d'électron en fonction de $p(H_2O)$ | 55 |
| 3.2. Calcul des différentes contributions à la conductivité totale..... | 58 |
| 3.4. Nombre de transport de l'oxygène, du proton et des trous d'électrons..... | 61 |
| 3.5. Mesures de la conductivité sous faible $p(O_2)$ | 63 |
| 4. Etude de l'insertion de protons par spectroscopie Raman | 66 |
| 4.1. Mécanisme de diffusion du proton dans les oxydes..... | 66 |
| 4.2. Etude par spectroscopie Raman in-situ du composé BCY10 en fonction de la température et sous $p(H_2O)$ | 67 |
| 4.3. Interprétation des résultats | 74 |
| 5. Conclusion..... | 77 |
| Références | 78 |

| | |
|---|-----|
| Chapitre 3 : Synthèse et caractérisations physico-chimiques des matériaux de cathode | |
| 1. Introduction | 81 |
| 2. Etude structurale des quatre composés dits « classiques » | 81 |
| 2.1. Préparation par la voie citrate-nitrate | 81 |
| 2.2. Etude de la composition en oxygène | 82 |
| 2.3. Mesure de la conductivité électrique totale | 84 |
| 3. Etude de la famille $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ | 85 |
| 3.1. Etude structurale | 86 |
| 3.2. Etude des propriétés physico-chimiques | 90 |
| 3.3. Etudes des propriétés de conductivité électrique | 92 |
| 3.4. Conclusion sur la famille $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ | 93 |
| 4. Etude de cobaltites de la famille des doubles perovskites | 94 |
| 4.1. Etude de la famille $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ non substituée | 94 |
| 4.1.a. Etude structurale | 94 |
| 4.1.b. Etude de la composition en oxygène | 96 |
| 4.1.c. Mesure des propriétés de transport électronique | 97 |
| 4.2. Etude du système $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ | 99 |
| 4.2.a. Détermination structurale | 99 |
| 4.2.b. Etude de la composition en oxygène | 101 |
| 4.2.c. Etude par spectroscopie Mössbauer | 103 |
| 4.2.d. Etude des propriétés de transport électronique | 105 |
| 5. Conclusion | 108 |
| Références | 109 |
| Chapitre 4 : Propriétés de transport O^{2-} | |
| 1. Introduction | 113 |
| 2. Mesures de la conductivité ionique σ_i | 114 |
| 3. Mesure des coefficients de diffusion de l'oxygène et d'échange de surface | 115 |
| 3.1. Mesure par méthode IEDP couplée SIMS | 115 |
| 3.1.a. Protocole d'échange isotopique de l'oxygène | 115 |
| 3.1.b. Analyses par SIMS | 115 |
| 3.2. Mesure par relaxation de conductivité électrique | 118 |
| 3.2.a. Principe de la méthode de relaxation | 118 |
| 3.2.b. Etude des composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | 122 |
| 3.2.c. Etude des composés $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ | 129 |
| 4. Propriétés de transport ionique | 132 |
| 4.1. Discussion sur le nombre d'oxygènes mobiles par groupement formulaire | 133 |
| 4.2. Coefficients d'expansion thermique des différents matériaux | 135 |
| 4.3. Comparaison avec les données de travaux antérieurs | 135 |
| 5. Conclusion | 138 |
| Références | 139 |
| Chapitre 5 : Propriétés d'hydratation - caractérisations électrochimiques des cathodes | |
| 1. Introduction | 143 |
| 2. Propriétés d'hydratation des composés $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ | 143 |
| 2.1. Etudes par analyses thermogravimétriques | 144 |
| 2.1.a. Analyses thermogravimétriques sous atmosphère humide | 144 |
| 2.1.b. Caractérisations par ATG après traitement sous atmosphère humide <i>ex-situ</i> | 146 |
| 2.2. Etude par diffraction des rayons X du phénomène d'insertion d'eau | 148 |

| | |
|---|-----|
| 2.2.a. Diffractions des rayons X réalisés après hydratation des composés | 148 |
| 2.2.b. Diffractions des rayons X en fonction de la température sous différentes pressions partielles d'eau | 150 |
| 2.3. Conclusion..... | 151 |
| 3. Caractérisations électrochimiques des matériaux de cathode | 152 |
| 3.1. Préparation des échantillons..... | 152 |
| 3.2. Analyse des diagrammes d'impédance | 152 |
| 3.3. Caractérisations électrochimiques..... | 154 |
| 3.3.a. Mesures électrochimiques à $I_{dc} = 0$ | 154 |
| 3.3.b. Mesures électrochimiques à $I_{dc} \neq 0$ | 155 |
| 3.3.c. Conclusion sur les caractérisations électrochimiques à $I_{dc} = 0$ et $I_{dc} \neq 0$ | 157 |
| 3.4. Définition des étapes limitantes de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode de pile H^+ -SOFC | 158 |
| 3.5. Mesures électrochimiques sous $p(H_2O)$ à $600^\circ C$ | 160 |
| 3.6. Etudes électrochimiques des phases de Ruddlesden-Popper | 171 |
| 3.6.a. Etude de $Pr_2NiO_{4+\delta}$ sous différentes $p(O_2)$ | 171 |
| 3.6.b. Etude des composés $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ sous différentes $p(H_2O)$ | 174 |
| 3.6.c. Conclusion sur les phases de Ruddlesden-Popper..... | 180 |
| 3.7. Etudes électrochimiques des doubles perovskites..... | 182 |
| 3.7.a. Etude de $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ sous différentes $p(O_2)$ | 182 |
| 3.7.b. Etude électrochimique des composés $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ | 184 |
| 3.7.c. Conclusion sur les cobaltites de structure double perovskite..... | 190 |
| 4. Conclusion..... | 191 |
| Références | 194 |
| | |
| Chapitre 6 : Application pile à combustible H^+-SOFC | |
| 1. Introduction | 197 |
| 2. Mesures en piles complètes..... | 197 |
| 2.1. Caractéristiques i-E et i-P des mono-cellules..... | 198 |
| 2.2. Comparaison avec des données issues de travaux antérieurs | 199 |
| 2.3. Etude des mono-cellules par spectroscopie d'impédance complexe | 200 |
| 2.4. Etude du vieillissement des mono-cellules en mode intensostatique | 202 |
| 2.5. Caractérisations microstructurales <i>post-mortem</i> | 203 |
| 3. Etude de la réactivité chimique du couple $Pr_2NiO_{4+\delta} / BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ | 206 |
| 4. Caractérisations électrochimiques sous courant et étude microstructurale..... | 211 |
| 4.1. Etude du vieillissement sous courant des électrodes architecturées | 211 |
| 4.2. Caractérisations microstructurales <i>post-mortem</i> | 214 |
| 4.3. Conclusion sur l'étude de l'interface $Pr_2NiO_{4+\delta} / BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ | 216 |
| 5. Conclusion..... | 216 |
| Références | 217 |
| | |
| Conclusion générale et perspectives | 219 |
| | |
| Annexe 1 : Obtention d'une $p(H_2O)$ contrôlée | 225 |
| Annexe 2 : Etude électrochimique de cathodes architecturées | 229 |

Introduction générale

Dans un contexte de prise de conscience des limites de notre société basée sur l'utilisation de combustibles fossiles, l'intérêt des recherches sur le développement de nouvelles énergies n'est plus à démontrer. Parmi celles-ci, l'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique intéressant s'il peut être produit de façon propre mais aussi s'il peut être restitué grâce à un convertisseur électrochimique, la pile à combustible, dont le rendement est élevé. Seulement dans ce cas-ci, le couple hydrogène / pile à combustible peut être envisagé comme une solution viable.

Une des piles possédant le plus fort rendement, par cogénération d'électricité et de chaleur, est la pile SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Cependant, son utilisation est limitée par le coût des matériaux qui doivent pouvoir fonctionner à une température élevée ($T \sim 800^\circ\text{C}$) ainsi que par leur dégradation rapide. Les recherches actuelles s'orientent donc vers l'abaissement de la température de fonctionnement de la pile SOFC à des températures proches de 600°C . Dans ce contexte, la pile à combustible H^+ -SOFC (Protonic Conducting Solid Oxide Fuel Cell) basée sur l'utilisation d'un électrolyte conducteur protonique est une alternative intéressante. Cependant, comme dans le cas de la pile O^{2-} -SOFC, la surtension cathodique liée à la réduction de l'oxygène reste pour l'instant une des limites technologiques majeures. De nouveaux matériaux présentant des propriétés électrocatalytiques adaptées sont donc requis. Néanmoins, avant la recherche de nouveaux matériaux, il est important de mieux comprendre le mécanisme de réduction de l'oxygène et l'essentiel du travail de cette thèse est dédié à cette compréhension par la mise en œuvre de matériaux appropriés.

La dissolution de proton dans un oxyde a été observée pour la première fois dans les années 1950 dans un cristal de ZnO mais il a fallu attendre les travaux d'Iwahara *et al.* dans les années 80 sur des perovskites conductrices protoniques pour envisager une possible application en tant qu'électrolyte de pile à combustible. Un grand nombre de travaux ont depuis porté sur la recherche de nouveaux conducteurs protoniques à température intermédiaire mais les perovskites simples $\text{ABO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Sr}$ ou Ba et $\text{B} = \text{Ce}$ ou Zr) substituées restent à ce jour les matériaux présentant les valeurs de conductivité les plus élevées. Dans le cadre de ce travail ainsi que celui du projet ANR HPAC2008 « CONDOR », nous avons choisi l'électrolyte présentant la conductivité la plus élevée ainsi que la mise en forme la plus aisée : $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY10). Cependant, ces oxydes déficitaires en oxygène présentent,

en plus de leurs propriétés de conduction protonique, une conductivité ionique O^{2-} potentiellement élevée. Ces perovskites à base de cérium sont aussi caractérisées par une conductivité électronique, de type p à forte pression partielle d'oxygène (pO_2) et de type n à faible pression partielle d'oxygène, qui peut être non négligeable. Avant toute caractérisation électrochimique des matériaux d'électrode, il est donc important de connaître l'évolution des propriétés de transport de BCY10 selon l'atmosphère environnante et la température. Des mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance complexe ainsi que le calcul des nombres de transport du proton, de l'oxygène et électronique seront présentés au chapitre 2 en fonction des pressions partielles d'eau et d'oxygène. En complément, une étude structurale par spectroscopie Raman en température et sous diverses $p(H_2O)$ a aussi été menée sur BCY10 afin de mieux comprendre le phénomène d'insertion du proton dans le réseau d'octaèdres de la perovskite BCY10.

Pour que la réaction de réduction de l'oxygène $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ soit la plus aisée possible, le matériau de cathode doit satisfaire à au moins deux critères : posséder une conductivité électronique suffisante et être conducteur protonique. L'insertion de protons sous air humidifié se faisant via l'adsorption dissociative d'eau dans un site d'oxygène libre, il semble important que les oxydes envisagés possèdent une non-stœchiométrie en oxygène afin de pouvoir potentiellement être conducteur protonique. Peu de travaux existant actuellement sur les cathodes de piles H^+ -SOFC, nous nous sommes en partie basés sur les résultats obtenus en pile O^{2-} -SOFC pour sélectionner quatre matériaux de cathode possédant de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Deux de ces oxydes ont une structure perovskite simple, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, et deux autres une structure dérivée de la perovskite : $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ de structure double perovskite et la phase de Ruddlesden-Popper $Pr_2NiO_{4+\delta}$. Le chapitre 3 sera dédié à la synthèse et la caractérisation de la conductivité électronique ainsi que de la composition en oxygène de ces quatre oxydes.

Afin de calculer les conductivités ioniques O^{2-} de ces quatre oxydes, la connaissance des coefficients de diffusion de l'oxygène dans ces matériaux est nécessaire. Pour les composés de structure double perovskite, bien qu'il est certain que leur niveau de conductivité de l'oxygène soit élevé, les valeurs des coefficients de diffusion ne sont pas connues de façon certaine. Nous nous sommes donc intéressés au chapitre 4 à la mesure des coefficients de

diffusion de l'oxygène dans les phases $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ et Gd) et $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.5, 1$ et 1.5) par relaxation de conductivité électrique. Les valeurs obtenues seront comparées à celles reportées dans des travaux antérieurs sur les composés de structure double perovskite ainsi qu'aux valeurs de diffusion de l'oxygène des composés sélectionnés précédemment ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$). Enfin, les valeurs de conductivités ioniques O^{2-} de ces oxydes seront calculées et comparées à celles des électrolytes conducteurs O^{2-} de référence.

Le chapitre 5 sera dédié à la caractérisation des propriétés électrochimiques et à la compréhension du mécanisme de formation de l'eau à la cathode lors du fonctionnement de la pile H^+ -SOFC. A cet effet, les propriétés d'insertion d'eau ainsi que la stabilité chimique de ces quatre composés seront étudiées par analyse thermogravimétriques (ATG) sous diverses pressions partielles d'eau et par diffraction des rayons X (DRX). Dans le but d'obtenir des informations qualitatives sur la conductivité protonique dans ces matériaux d'électrode, les étapes limitant la réaction de réduction de l'oxygène seront ensuite identifiées par des mesures de spectroscopie d'impédance complexe sous diverses atmosphères. L'accent sera enfin porté sur l'analyse de l'importance des propriétés physico-chimiques telles que la conductivité électronique ou la non-stœchiométrie en oxygène sur le mécanisme de réduction de l'oxygène à la cathode. Pour cela, les composés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ et 0.5) et $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$ et 1.5) dont les caractérisations physico-chimiques auront été présentées au chapitre 3 seront étudiés.

Enfin, les mesures électrochimiques réalisées sur quelques mono-cellules élaborées en collaboration avec différents partenaires dans le cadre du projet ANR HPAC 2009 « CONDOR » (dont la cathode a été déposée à l'ICMCB) seront présentées au chapitre 6. Différentes interfaces ont ensuite été envisagées entre BCY10 et le matériau de cathode afin d'améliorer la durée de fonctionnement des cellules suite à l'observation de phénomènes de délamination qui se produisent au cours du vieillissement.

Chapitre 1

Etat de l'art

1. Principe d'une pile à combustible

Le principe de la pile à combustible (PAC) a été découvert en 1839 par William Robert Grove [1]. Dès cette époque, l'auteur démontre que la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène permet de produire de l'électricité et de l'eau par une réaction inverse de celle de l'électrolyse. La première cellule était ainsi formée d'électrodes de platine poreuses plongées dans une solution électrolytique d'acide sulfurique. Cependant, la concurrence avec d'autres types de générateurs d'électricité présentant de plus grandes puissances ainsi que la difficulté de réaliser des électrodes efficaces et peu onéreuses n'ont pas permis le développement de cette technologie pendant plus d'un siècle. En 1953, Francis Thomas Bacon relance les études sur la pile à combustible et réalise un prototype de 1 kW qui servira de modèle à la pile hydrogène-oxygène utilisée dans les missions spatiales Apollo [2]. Depuis une quinzaine d'années environ, dans un contexte général de recherche de nouvelles sources d'énergie propres, cette technologie et les recherches associées connaissent un nouvel engouement.

La pile à combustible permet la conversion en électricité et en chaleur de l'énergie libre de la réaction suivante :



$$\Delta G^0 = -237kJ/mol \text{ (à } 25^\circ\text{C)}$$

Cette réaction globale est une combinaison de deux $\frac{1}{2}$ réactions électrochimiques faisant intervenir un gaz réducteur (H_2) et un gaz oxydant (O_2). Chaque cellule élémentaire est constituée d'un électrolyte conducteur ionique séparant deux électrodes où siègent les $\frac{1}{2}$ réactions électrochimiques suivantes :

- réduction de l'oxygène à la cathode ($O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}$)
- oxydation de l'hydrogène à l'anode ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$)

En pratique, une pile à combustible est constituée de plusieurs de ces mono-cellules séparées par un interconnecteur formant un ensemble appelé « stack ». La puissance d'une pile dépend donc directement du nombre de cellules élémentaires constituant cet empilement (associées en série ou en parallèle).

Le rendement thermodynamique d'une PAC, appelé aussi facteur de conversion, est défini par le rapport entre l'énergie qui peut être récupérée sous forme de travail électrique et la quantité totale d'énergie théoriquement disponible :

$$r_{PAC} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (2)$$

Ainsi le rendement du système n'est pas limité par le principe de Carnot, contrairement aux machines thermiques, puisque la génération d'électricité se fait sans combustion thermique. Cependant, une partie de l'enthalpie libre est perdue sous forme de chaleur. En travaillant à haute température, il est possible de récupérer une partie de cette chaleur pour une application de type cogénération (électricité et chaleur). Aujourd'hui, des rendements proches de 50% électrique (80 à 90% en cogénération) sont visés [3].

La force électromotrice (f.e.m.) de la cellule est donnée par la relation de Nernst [4]:

$$E_{i=0} = \frac{1}{4F} [\mu_{O_2}(a) - \mu_{O_2}(c)] = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}(c)}{p_{O_2}(a)} \quad (3)$$

où $\mu_{O_2}(a)$ et $\mu_{O_2}(c)$ sont les potentiels chimiques de l'oxygène à l'anode et la cathode, respectivement, et $p_{O_2}(a)$ et $p_{O_2}(c)$ les pressions partielles d'oxygène à l'anode et la cathode, respectivement.

La force électromotrice est donc directement liée au rapport des pressions partielles d'oxygène entre les compartiments cathodique et anodique, on peut alors parler de pile de concentration. En circuit ouvert, cette différence de pression partielle est à l'origine du potentiel. Lors du fonctionnement en circuit fermé, une circulation d'électrons a lieu de l'anode vers la cathode *via* le circuit extérieur et le transport à travers l'électrolyte est effectué par des ions. L'alimentation continue en gaz de chaque compartiment permet de maintenir le rapport des pressions partielles dans les compartiments anodique et cathodique et donc le courant électrique. Lors de ce fonctionnement, la tension aux bornes de la pile dépend de la densité de courant et est donnée par la relation :

$$E = E_{i=0} - ASR \cdot i + \eta_c(i) - \eta_a(i) \quad (4)$$

avec $E_{i=0}$ le potentiel à courant nul, appelé OCV (Open Circuit Voltage), ASR la résistance interne de la pile avec $ASR = R_e + R_c + R_a$ en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (somme des résistances de l'électrolyte, de la cathode et de l'anode), i la densité de courant et η_a et η_c les surtensions cathodique et anodique, respectivement. Afin d'atteindre l'objectif de $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 0.7 V , l'ASR de la cellule

ne doit pas excéder $0.50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ avec respectivement $R_e \leq 0.10 - 0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_c \leq 0.15 - 0.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $R_a \leq 0.10 - 0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$, à la température de fonctionnement.

Le suivi du potentiel en fonction de la densité de courant permet de distinguer plusieurs régimes de fonctionnement. Un exemple type de courbe tension-intensité est présenté à la Figure 1.

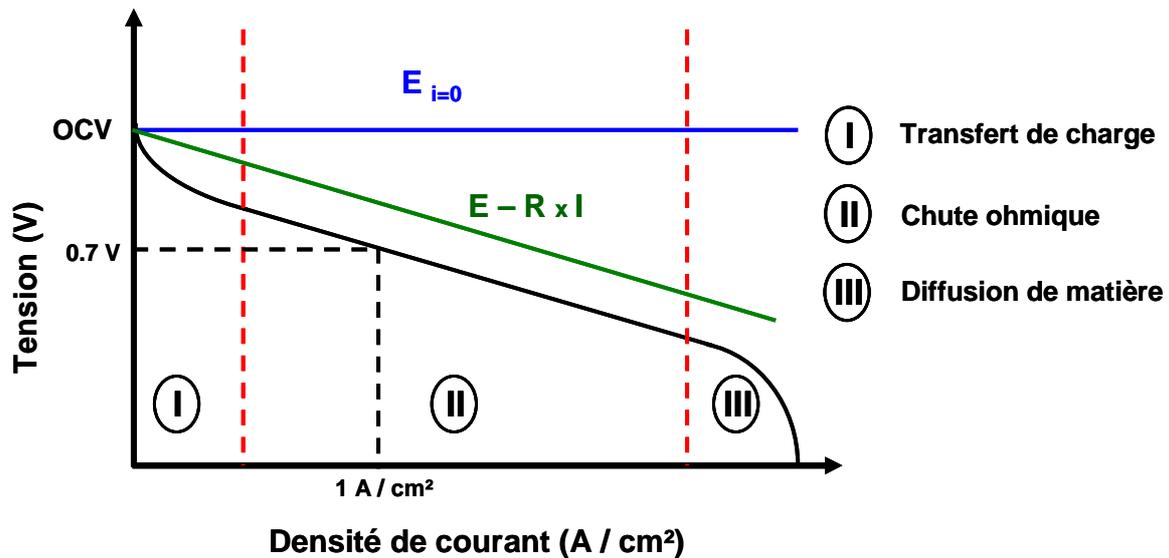


Fig. 1. Caractéristique $E = f(i)$ d'une pile à combustible avec l'objectif visé de 1 A/cm^2 à 0.7 V .

Lorsque la pile débite du courant, une diminution du potentiel par rapport à la valeur $E_{i=0}$ est observée. Il est possible de distinguer trois domaines en fonction de la valeur de la densité de courant :

- aux faibles densités de courant, la cinétique des réactions est gouvernée par le transfert de charge aux électrodes qui génère des surtensions d'activation
- aux densités de courant intermédiaires, un régime linéaire est souvent observé. Il est contrôlé par la chute ohmique au sein des différents constituants de la cellule et principalement de l'électrolyte
- les plus fortes densités de courant sont limitées par le transport de matière.

La tension maximale aux bornes de la cellule est donnée par la valeur de l'enthalpie libre de formation de l'eau (1), qui est de -198 kJ/mol de H_2 à 623°C [5]. On peut alors

calculer la tension en circuit ouvert $E_{i=0} = \frac{-\Delta G}{n.F} = \frac{198.10^3}{2 \times 96500} = 1.02 \text{ V}$ à 623°C .

2. Les différents types de piles à combustible

Sur le même principe fondamental, il existe plusieurs types de piles à combustible. On peut les classer selon trois critères principaux: la nature chimique de l'électrolyte, la nature des ions échangés lors des processus électrochimiques et la température de fonctionnement. Le Tableau 1 résume les principaux types de pile à combustible. Actuellement, deux d'entre elles font l'objet de la majeure partie des recherches. Il s'agit des piles basses températures de type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) et des piles hautes températures de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Les températures de fonctionnement les plus élevées (700-900°C) permettent d'augmenter la conductivité ionique des matériaux d'électrolyte mais aussi de diminuer les phénomènes de surtensions aux électrodes qui sont pénalisants. Cependant, le vieillissement des matériaux est fortement accéléré à ces températures, diminuant considérablement la durée de fonctionnement des piles SOFC. De plus, des matériaux d'interconnecteurs de types céramiques relativement coûteux sont nécessaires à de telles températures.

Les basses températures (50-80°C) permettent un fonctionnement de la pile PEMFC sans système de chauffe. Cependant, le combustible doit être extrêmement pur (teneur en CO < 10 ppm) afin d'éviter l'empoisonnement des électrodes (alliages très onéreux à base de platine) par formation de couche de passivation de carbone. En effet, celles-ci diminuent sensiblement les performances des électrodes et en particulier leur conductivité électronique qui doit rester supérieure à 100 S.cm^{-1} . Un autre problème lié à ces basses températures est la gestion difficile de l'eau formée durant le fonctionnement, il s'agit en effet de ne pas « assécher » ni « noyer » la membrane. Enfin, ces systèmes ne permettent pas la cogénération ce qui entraîne des rendements globaux relativement faibles même si la densité de puissance est élevée.

| Type de pile | T (°C) travail | Electrolyte (Ions mobiles) | Combustible | Applications | Avantages | Désavantages |
|--|-------------------|---|----------------------------------|---|---|--|
| Alkaline Fuel Cell AFC | ~ 80°C | KOH (HO ⁻) | H ₂ | Spatial, Transport, Stationnaire | Rendement combustible élevé | Nécessite H ₂ pur Sensible à CO ₂ |
| Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell PEMFC | ~ 50 – 80°C | Nafion (H ⁺) | H ₂ pur | Portable, Transport, Stationnaire | Densité de puissance élevée | Coût des matériaux (Pt) Sensible aux impuretés du combustible (CO) |
| Direct Methanol / Ethanol Fuel Cell DMFC / DEFC | ~ 40 – 60°C | Nafion (H ⁺) | Methanol / Ethanol | Portable | Reformage combustible inutile | Combustible traversant de l'anode vers la cathode sans production d'électricité |
| Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) | ~ 200 – 220°C | H ₃ PO ₄ (H ⁺) | H ₂ | Stationnaire | Large choix de combustible | Coût des matériaux (Pt) Conductivité de l'électrolyte faible |
| Protonic Ceramic Fuel Cell PCFC (ou H ⁺ -SOFC) | ~ 400 – 600°C | Oxydes Solides (H ⁺) | H ₂ | Stationnaire | Avantages des basses et hautes températures à la fois | Coût des matériaux (électrolyte à base de ZrO ₂) |
| Molten Carbonate Fuel Cell MCFC | ~ 600– 700°C | Sels fondus (CO ₃ ²⁻) | H ₂ | Stationnaire | Rendement élevé par cogénération | Gros systèmes stationnaires uniquement |
| Solid Oxide Fuel Cell SOFC | ~ 600 – 1000°C | Oxydes Solides (O ²⁻) | H ₂ , CH ₄ | Stationnaire | Rendement plus élevé par cogénération | Réactivité chimique et coût des matériaux (interconnecteurs) |

Tableau 1. Caractéristiques des différents types de pile à combustible : température de travail, nature de l'électrolyte et du combustible ainsi qu'avantages et désavantages de la technologie [6-8].

Deux voies d'amélioration principales sont actuellement suivies pour les deux types de piles (PEMFC et SOFC). Pour les piles SOFC, les efforts sont concentrés sur l'abaissement de la température de fonctionnement en deçà de 700°C. Ces systèmes sont alors appelés IT-SOFC (Intermediate Temperature – Solid Oxide Fuel Cell). Ceci nécessite à la fois de trouver de nouveaux matériaux présentant de bonnes performances à ces températures mais aussi d'améliorer la mise en forme des matériaux. Au contraire, pour les piles PEMFC, de nouvelles membranes permettant de fonctionner à des températures voisines de 180°C sont actuellement à l'étude. Elles permettraient un gain de performances par l'apport de cogénération et une meilleure tolérance au CO. Cependant, les polymères utilisés comme électrolyte ont une tenue limitée en température.

3. La pile à combustible H⁺-SOFC (PCFC)

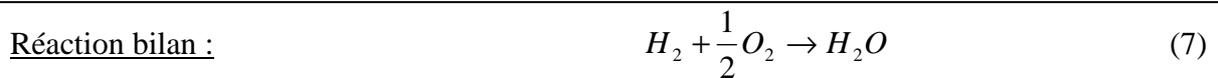
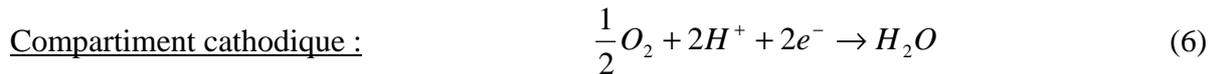
3.1. Principe de la pile H⁺-SOFC

Un consensus est apparu lors des dernières années pour le développement de systèmes capables de fonctionner à des températures intermédiaires : 400-600°C. En effet, ils permettraient de conserver des rendements élevés par cogénération tout en augmentant la durée de vie du système par réduction de la réactivité des matériaux. Des matériaux d'interconnecteurs moins coûteux peuvent aussi être envisagés dans cette gamme de température. Enfin, grâce à la cogénération, des applications de type stationnaire sont possibles et la pureté du combustible devient un problème moins crucial.

La pile à combustible à conduction protonique H⁺-SOFC répond à cette demande. Cette technologie est basée sur l'utilisation d'une membrane solide de type céramique conductrice protonique (H⁺). La mise en œuvre de ce type de cellule est proche de celle des piles de type SOFC mais le fonctionnement se rapproche de celui d'une PEMFC.

Ce travail s'inscrit donc dans ce contexte : une technologie jeune pour laquelle la majeure partie des travaux porte sur la recherche d'électrolytes conducteurs protoniques et peu sur l'étude des matériaux de cathode qui cependant demeurent un verrou, la surtension mesurée à cette électrode restant à l'heure actuelle, comme dans le cas des piles O²⁻-SOFC, trop élevée [9].

La pile à combustible à oxydes solides à conduction protonique H^+ -SOFC est constituée d'un conducteur ionique H^+ de type céramique séparant un compartiment anodique et cathodique. L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène alors qu'à la cathode a lieu la réaction de réduction de l'oxygène avec formation d'eau. Ces deux demi-réactions peuvent s'écrire :



Le principe de fonctionnement est décrit à la Figure 2.

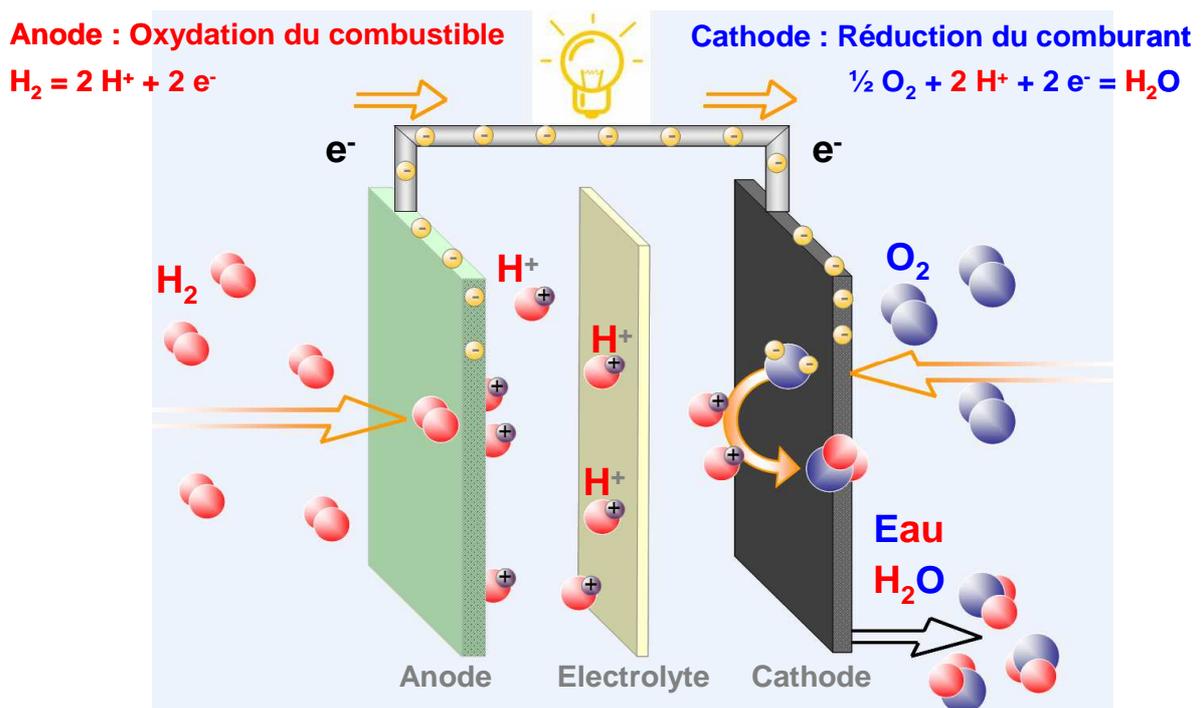


Fig. 2. Principe de fonctionnement de la pile à combustible à oxyde solide à conduction protonique H^+ -SOFC.

A partir de ce schéma de fonctionnement de la pile H^+ -SOFC, un cahier des charges pour chaque élément peut être établi :

Anode :

- Stabilité sous atmosphère H_2 humidifiée
- Conductivité mixte électronique ($>$ plusieurs centaines de $S.cm^{-1}$) et protonique
- Résistance de polarisation $R_p < 0.15 \Omega.cm^2$
- Activité catalytique élevée vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène

Electrolyte :

- Stabilité chimique sous faible $p(O_2)$ (coté anodique) et forte $p(O_2)$ (coté cathodique) ainsi que sous atmosphère humidifiée ainsi que sous atmosphère contenant du CO_2
- Conductivité protonique la plus élevée possible ($> 10^{-2} S.cm^{-1}$) et électronique la plus faible
- Résistance série $R_s < 0.15 \Omega.cm^2$

Cathode :

- Stabilité chimique sous air humidifié ainsi que sous atmosphère contenant du CO_2
- Conductivité électronique élevée ($>$ plusieurs dizaines de $S.cm^{-1}$) et protonique
- Résistance de polarisation $R_p < 0.20 \Omega.cm^2$
- Activité catalytique élevée vis-à-vis de la réduction de l'oxygène

Enfin, tous ces matériaux doivent avoir des coefficients d'expansion thermique proches les uns des autres afin de ne pas engendrer de trop fortes contraintes mécaniques lors de la mise en forme de l'empilement anode / électrolyte / cathode.

Au vu du cahier des charges énoncé pour chaque matériau du cœur de pile, il apparaît indispensable de disposer de matériaux conducteurs protoniques non seulement pour l'électrolyte mais aussi pour les électrodes. La suite de ce chapitre sera donc consacrée à la description du mécanisme de conduction protonique à haute température dans les oxydes puis au phénomène d'hydratation de ces composés.

3.2. Mécanisme de conduction protonique

Comme montré précédemment, la pile à combustible H^+ -SOFC est basée sur l'utilisation d'un électrolyte conducteur protonique. La dissolution de protons dans un oxyde a été observée pour la première fois par Thomas *et al.* dans un cristal de ZnO [10] lors de sa réduction ainsi que par Stotz *et al.* quelques années plus tard, dans Cu_2O , CoO et NiO [11]. A la suite de ces études pionnières, divers travaux ont été réalisés sur des oxydes conducteurs protoniques tels que $\alpha-Al_2O_3$ [12], Y_2O_3 [4], ThO_2 [13] ou encore $KTaO_3$ [14]. Cependant, il a fallu attendre les études menées dans les années 1980 par Iwahara *et al.* sur des perovskites conductrices protoniques ($SrCeO_3$ substitué) pour envisager de possibles applications (piles à combustible, électrolyseurs, capteurs à hydrogène ou encore pompes à hydrogène) à ce type de conducteurs protoniques [15-21]. La mesure de conductivités élevées dans ces perovskites à haute température l'a ainsi conduit à proposer le terme de céramique protonique (solid-state protonics).

L'hydrogène est inséré avec un degré d'oxydation +1 au sein de ces oxydes sous forme de proton. Il pourrait être décrit comme un proton interstitiel (H_i^\bullet) mais, siégeant toujours dans le nuage électronique d'un oxygène, il est plus généralement décrit comme un défaut protonique : OH_o^\bullet [14,22-25]. Le mécanisme de transport de l'hydrogène a longtemps fait débat. En effet, plusieurs modes de conduction sont envisageables. Durant les années 1980, la possibilité d'un mécanisme pour lequel le proton est « véhiculé » par l'oxygène sous forme de groupement hydroxyle mobile a tout d'abord été envisagée. En effet, les énergies d'activation mises en jeu lors de ce transport sont légèrement inférieures à celles relatives au transport de l'oxygène dans le même matériau. La taille d'un groupement hydroxyle légèrement inférieure à celle d'un oxygène laissait supposer que l'espèce diffusante pouvait être le groupement hydroxyle [26]. Ce type de mécanisme n'est finalement présent que dans le cas de solutions aqueuses ou de liquides ioniques. Il a fallu attendre des mesures réalisées par Iwahara *et al.* en imposant la migration du proton sous courant, expériences couplées à des analyses de composition des gaz, pour montrer que le transport de l'hydrogène faisait finalement intervenir un proton « libre » [27]. Cette conclusion a ensuite été définitivement confirmée par Norby *et al.* sur la base du signe de la force électromotrice d'une pile de concentration en hydrogène, pour montrer que l'espèce hydrogène est chargée positivement [4]. De plus, l'effet de l'utilisation de l'isotope deutérium sur les mesures de conductivité a

aussi été une indication forte du transport de l'hydrogène sous une forme de type proton « libre » [28,29].

Ce mécanisme de transport du proton, appelé mécanisme de Grotthus, peut être décrit en deux étapes. La première étape consiste en la réorientation du proton autour de l'oxygène. Cette étape rapide a été observée expérimentalement [30-32] et est aussi une conclusion de modélisation effectuée par dynamique moléculaire [33,34]. Elle est caractérisée par une énergie d'activation faible ($E_A < 0.1$ eV) qui facilite la deuxième étape, le saut du proton vers l'oxygène voisin, considérée comme étant l'étape limitante [29,33,35-37]. La Figure 3 représente ces deux étapes du mécanisme de diffusion de Grotthus.

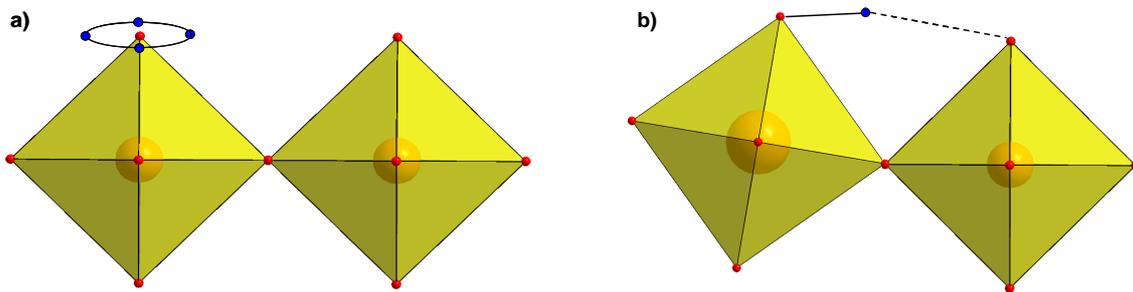


Fig. 3. Représentation schématique des deux étapes du mécanisme de diffusion du proton de type Grotthus : a) réorientation et b) saut du proton vers l'oxygène voisin.

Le réseau d'oxygène joue un rôle primordial dans la dynamique de saut du proton. Des énergies d'activation de la migration du proton de l'ordre de 0.5-0.6 eV ont été mesurées pour certains matériaux de structure perovskite alors que des énergies de l'ordre de 2 eV peuvent être observées pour des oxydes à empilement compact. Ceci peut sembler surprenant dans la mesure où les perovskites comportent des distances O-O longues et contiennent de gros cations (comme BaCeO_3 par exemple) en comparaison avec des matériaux tels que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (empilement compact présentant de faibles distances O-O). En fait, la liaison OH ne peut se rompre que lorsque la distance OH-O devient momentanément faible. Ceci implique une dynamique du sous-réseau d'oxygène relativement élevée pour les perovskites et faible dans le cas des empilements compacts. Cette dynamique est représentée à la Fig. 3.b. par la distorsion du réseau d'octaèdre lors de la création de liaisons ponctuelles OH-O. Le proton reste durant un laps de temps relativement long autour d'un oxygène, formant ponctuellement des liaisons OH-O. Seules quelques unes de ces liaisons donneront lieu à un saut du proton vers l'oxygène voisin.

Il a clairement été montré qu'une perte de symétrie par rapport à une structure cubique était défavorable pour la conduction protonique [38]. Dans le cas d'un cérate de strontium SrCeO_3 de symétrie orthorhombique, le site cristallographique de l'oxygène, unique dans le cas d'une symétrie cubique, dégénère en deux sites d'énergies distinctes [38]. Cette différence d'énergie entraîne une augmentation de l'énergie d'activation du transfert du proton qui peut s'expliquer par la création d'une surface d'énergie inégale pour le passage du proton ainsi qu'une déviation de sa réorientation autour de l'oxygène.

Enfin, l'influence du dopant sur la formation de la liaison hydroxyle est un autre effet à prendre en compte. Il a ainsi été montré par des expériences de neutrons spin-echo sur le composé $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ hydraté que le proton passe un temps prolongé dans l'environnement de l'yttrium [39]. Cet effet de piège du proton a aussi été étudié à l'aide de calculs *ab initio* [40,41], par des mesures de neutron quasi élastique [31,32] ou encore par spectroscopie d'absorption des rayons X [42].

3.3. Insertion de protons dans un oxyde

L'hydrogène est dissous dans le réseau oxyde via la présence de vapeur d'eau, formant des espèces hydroxyles OH_o^\bullet . Ces espèces sont à l'origine de la diffusion du proton décrite dans le paragraphe précédent. On peut décrire la réaction d'insertion de l'hydrogène et de formation des défauts protoniques par la relation :



La création de ces défauts protoniques via un phénomène d'adsorption dissociative de l'eau en surface de l'oxyde nécessite la présence de sites libres d'oxygène. L'enthalpie libre de la réaction de dissociation de l'eau dans ce type de systèmes (zirconate ou cérate de baryum) est négative à basse température et positive à haute température [43-45]. Ainsi, il est possible d'observer expérimentalement une augmentation de la quantité d'eau insérée dans ces oxydes lorsque la température diminue et, à haute température, la réaction inverse à lieu. Dans le cas des oxydes de structure perovskite, l'insertion d'eau dans la structure peut s'écrire sous la forme :



Deux stratégies peuvent permettre d'obtenir des matériaux sous-stœchiométriques en oxygène. On peut, de manière intrinsèque, induire une sous-stœchiométrie cationique qui sera alors compensée par une sous-stœchiométrie en oxygène. On peut aussi, de manière

extrinsèque, choisir de substituer l'un des cations par un cation présentant un degré d'oxydation plus faible. Cette baisse de valence sera elle aussi compensée par une sous-stœchiométrie en oxygène.

Ainsi, tous les oxydes sous-stœchiométriques en oxygène sont de potentiels conducteurs protoniques en présence de vapeur d'eau. Cependant, comme la plupart des oxydes non-stœchiométriques, ces composés présenteront aussi des propriétés de conduction de l'oxygène. La conduction protonique sera prédominante dans les gammes des basses températures, voire intermédiaires, alors que la conduction ionique O^{2-} sera majoritaire pour les plus hautes températures.

4. Matériaux de cœur de pile à combustible H^+ -SOFC

Nous nous proposons, dans ce paragraphe, de faire un inventaire non exhaustif qui décrira les familles de matériaux les plus étudiés des trois éléments constitutifs du cœur de cellule : l'électrolyte, l'anode et la cathode. La Figure 4 ci-dessous présente les résultats d'une recherche par mots clés proton* conduct* oxide* (en utilisant scopus comme moteur de recherche). Ils démontrent la vigueur des recherches concernant les matériaux conducteurs protoniques au cours de ces dernières années.

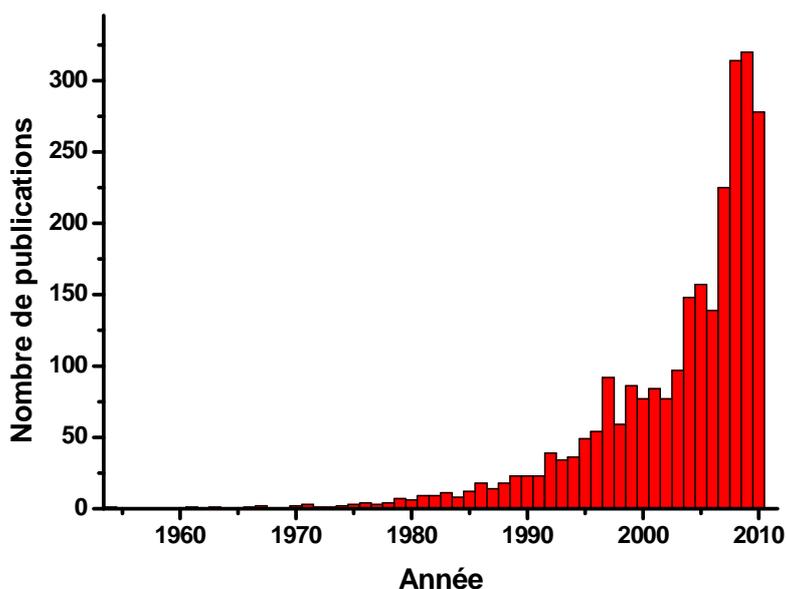


Fig. 4. Résultats d'une recherche effectuée sur Scopus à l'aide des mots proton* conduct* oxide*.

4.1. Matériaux d'électrolyte

De nombreux matériaux ont été envisagés comme électrolytes conducteurs protoniques, cependant, ce paragraphe se limitera aux principaux triés par famille structurale. Il sera discuté de leur conductivité totale (H^+ , O^{2-} et électronique), leur stabilité ainsi que de leur nombre de transport protonique.

4.1.a. Conducteurs protoniques de structure perovskite

Les perovskites non substituées telles que $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $CaZrO_3$ ou encore $SrZrO_3$ ne présentent qu'une faible conductivité totale. Ce n'est que grâce à la création de lacunes d'oxygène via une substitution du cation tétravalent (Ce^{4+} ou Zr^{4+}) par un cation trivalent que la conductivité de ces perovskites devient significative. Les perovskites substituées de type $AM_{1-x}M'_xO_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr$; $M = Ce, Zr$ et $M' = Y, Yd, Gd, In, Sc$ etc...) représentent la majeure partie des matériaux étudiés comme conducteurs protoniques. L'évolution typique de la conductivité sous air humidifié en fonction de la température pour trois perovskites classiques ($BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ et $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$) est donnée à la Figure 5.

Bien que très étudiées, les perovskites de type cérate de baryum ont une mauvaise stabilité sous des atmosphères contenant du dioxyde de carbone, ce qui conduit à la formation quasi instantanée de carbonate de baryum [46,47]. Leurs conductivités sont proches de $10^{-2} S.cm^{-1}$ à $600^\circ C$ [44,48,49]. Les zirconates de baryum, de symétrie cubique, ont une conductivité de cœur plus élevée que celles des cérates ($\sim 10^{-1} S.cm^{-1}$ à $600^\circ C$) mais leur mise en forme reste difficile et nécessite des températures de frittage très élevées ($T > 1600^\circ C$) [50-53]. De plus, la conductivité des joints de grains est très faible, en partie à cause de la ségrégation de phases secondaires de type Y_2O_3 lors du frittage. La vaporisation de l'oxyde de baryum lors de la mise en forme à haute température ($T > 1600^\circ C$), et en particulier la sous-stœchiométrie cationique qui en résulte, en est à l'origine. La conductivité totale (cœur et joints de grain) des zirconates est donc au final plus faible que celle des cérates [54,55]. Une des voies d'amélioration consiste à trouver au sein de la solution solide $BaZrO_3 - BaCeO_3$ le meilleur compromis conductivité / stabilité chimique [47,56,57].

4.1.b. Conducteurs protoniques de structure dérivée de la perovskite

➤ Matériaux de type $A_3(BC_2)O_9$

Un écart à la stœchiométrie en cation dans une structure perovskite complexe de type $A_3^{2+}B_{1+x}^{2+}C_{2-x}^{5+}O_{9-\delta}$ peut aussi permettre l'obtention de matériau présentant des lacunes d'oxygènes. A l'heure actuelle, le meilleur composé de ce type est $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73}$ (BCN18). Néanmoins, sa conductivité reste faible ($\sim 10^{-3}$ S.cm⁻¹ à 600°C, cf. Fig. 5) pour une possible utilisation en tant qu'électrolyte [58,59].

➤ Brownmillerite de type $Ba_2In_2O_5$

Les composés de structure brownmillerite se caractérisent, à température ambiante, par une mise en ordre des lacunes d'oxygène dans des plans alternés de perovskites, le cation trivalent dans le site B adoptant à la fois une coordination tétraédrique ou octaédrique. Cet ordre piège les lacunes d'oxygènes bloquant partiellement la conduction ionique de type O^{2-} , le nombre de transport protonique de ce type de composé étant alors élevé. Au-delà de 900°C (température de transition structurale), une augmentation brutale de conductivité peut être observée correspondant à une augmentation de la conductivité O^{2-} à cette température [60]. Des conductivités de l'ordre de 10^{-3} S.cm⁻¹ à 600°C ont été obtenues pour des composés de type $Ba_2(In_{1-x}Ti_x)_2O_{5+\delta}$ [61]. Celles-ci sont parmi les plus importantes pour des matériaux présentant une partie des cations en coordinence tétraédrique.

4.1.c. Autres matériaux conducteurs protoniques

➤ Ortho-niobates et ortho-tantalates (structure type scheelite)

Ces composés de formule $RE_{1-x}A_xMO_4$ (avec RE = Y, La, Nd, Gd, Er ou Tb; A = Ba ou Sr et M = Ta ou Nb) ont été découverts récemment par Norby *et al.* [62]. Leur structure est constituée de tétraèdres d'oxygène isolés, ce qui est un cas unique pour les matériaux conducteurs protoniques, généralement de coordination cationique octaédrique. De très faibles taux de dopage (~ 0.1 %) permettent d'obtenir les meilleures valeurs de conductivités. La conduction de ce type de matériaux est quasi exclusivement protonique jusqu'à des températures proches de 700°C [63-65]. Bien que leur conductivité soit trop faible ($\sim 10^{-4}$ S.cm⁻¹ à 600°C, cf. Fig. 5), ces composés sont de bons candidats en tant que matériaux conducteurs protoniques en raison de leur stabilité chimique.

➤ Matériaux de type phosphates

Des matériaux de type LaPO_4 sont étudiés depuis les années 1990 en tant que conducteurs protoniques [66,67]. Leur particularité réside dans un système de dissolution et de diffusion du proton différent des autres composés ; il fait intervenir un déficit en groupements phosphates comblé par l'insertion de quatre entités OH^- [68]. Leur conductivité reste très limitée ($\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C pour LaPO_4 dopé Sr), mais uniquement protonique pour des températures allant jusqu'à 800°C .

➤ Oxyborates de terre rares

Ces composés de type $\text{Ln}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$ et dont la formule a d'abord été décrite comme étant $(\text{LnO})_3\text{BO}_3$, ont une structure de type fluorine déficitaire en oxygène (une lacune par formule unitaire) présentant une distorsion due à la spécificité des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$ [69]. Le meilleur de ces composés, $\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$, possède une conductivité limitée ($\sigma = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C) et un nombre de transport protonique inférieur à 0.5 pour $T \geq 600^\circ\text{C}$ [70], ce qui malgré sa bonne stabilité chimique le rend difficilement utilisable comme matériau d'électrolyte.

On peut remarquer à la Fig. 5 que les matériaux d'électrolyte pour pile H^+ -SOFC ne possèdent pas, à l'heure actuelle, des conductivités suffisantes pour égaler les meilleurs matériaux d'électrolyte pour pile O^{2-} -SOFC (YSZ ou CGO) à des températures proches de 600°C . En revanche, à des températures plus faibles ($T < 500^\circ\text{C}$) et en raison de l'énergie d'activation de la diffusion du proton inférieure à celle de l'oxygène, les conducteurs protoniques peuvent actuellement rivaliser avec les conducteurs O^{2-} .

Aucun matériau d'électrolyte conducteur protonique ne remplissant le cahier des charges défini, de nombreuses recherches sont encore nécessaires pour mettre en évidence de nouveaux matériaux performants.

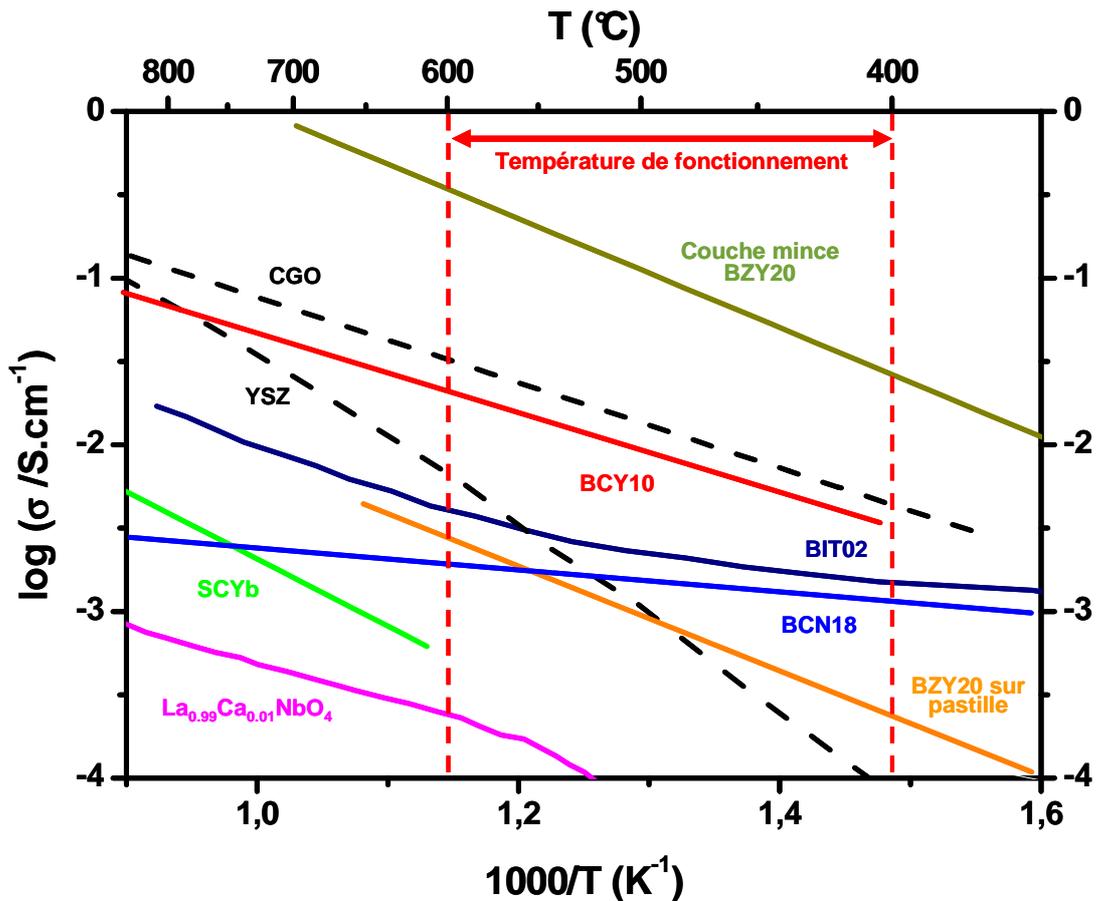


Fig 5. Evolution en fonction de la température des conductivités totales mesurées sous air humidifié pour les principaux matériaux d'électrolyte de pile H^+ -SOFC : $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY20) couche mince sur MgO et $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ sur pastille [54], $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCY10) [48], $Ba(In_{0.8}Ti_{0.2})_2O_{5+\delta}$ (BIT02) [61], $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ (SCYb) [15], $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-\delta}$ (BCN18) [58], $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$ [62] comparées à la conductivité de matériaux de référence de pile SOFC (ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08} (YSZ) [71] et (CeO_2)_{0.9}(Gd_2O_3)_{0.1} (CGO) [72].

4.2. Matériaux d'anode

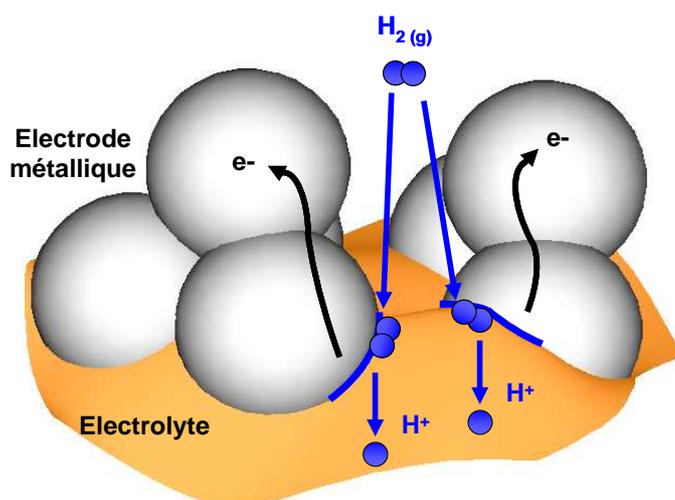
Comme vu précédemment (section 3.1), les matériaux envisagés en tant qu'anode pour pile à combustible à conduction protonique doivent présenter certaines propriétés telles qu'une conductivité électronique élevée ($\sim 100 \text{ S.cm}^{-1}$) ainsi qu'une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène. Bien qu'il n'existe que très peu d'études électrochimiques sur les matériaux d'anode pour pile H^+ -SOFC, on peut distinguer trois grandes familles de matériaux : les métaux (ou alliages), les composites céramiques / métal ainsi que les oxydes conducteurs mixtes protonique / électronique.

4.2.a. Métaux et alliages comme matériaux d'anode

Les métaux ont depuis longtemps été envisagés comme matériaux d'anode pour pile à combustible de par leur très bonne conductivité électronique ainsi que leur excellente activité catalytique. Ainsi, les métaux nobles tels que le palladium ou le platine ont été testés [15,17,73-76], mais en raison de leur coût élevé, il est rapidement devenu nécessaire de trouver d'autres alternatives. Les métaux de transition tels que le nickel, le cuivre ou le cobalt ont alors été étudiés [73]. Un des problèmes liés à l'utilisation de ce type de matériaux est la coalescence des grains lors de la mise en œuvre de l'électrode en température, ce qui induit une baisse sensible de la surface spécifique du catalyseur et une perte de performances de l'électrode.

L'utilisation d'alliages, comme dans le cas des piles à combustible à carbonates fondus MCFC, a aussi été considérée. Il s'agit d'alliages à base de nickel tels que Ni-Al ou encore Ni-Cr [77]. D'autres alliages tels que Pd-Ag ont aussi été étudiés, cependant les densités de puissances obtenues restent relativement faibles ($20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 0.5 V à 640°C) [78].

Ces anodes formées de métaux ou d'alliages sont de bons conducteurs électroniques doués de bonnes activités électrocatalytiques mais dénués de conduction protonique. La Figure 6 illustre schématiquement le mécanisme de la réaction ayant lieu à une anode formée de matériaux purement conducteurs électroniques.



1 Etape

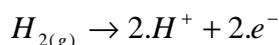
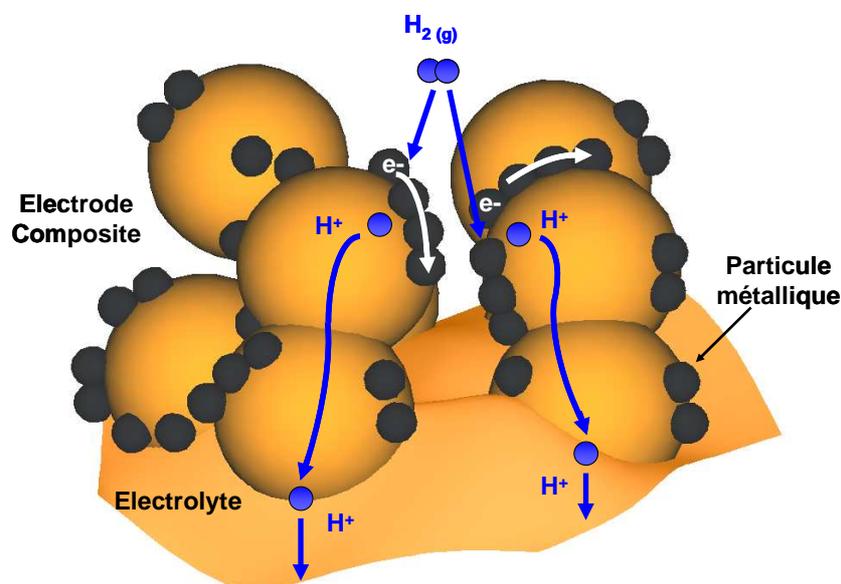


Fig. 6. Représentation schématique du mécanisme d'oxydation de l'hydrogène à l'anode dans le cas d'un matériau conducteur électronique.

Il apparaît que la réaction n'a lieu qu'aux points de triple contact (TPB : Triple Phase Boundary) entre l'électrolyte (conducteur H^+), l'anode métallique (conductrice e^-) et le gaz H_2 . Ceci a pour conséquence de restreindre fortement la surface active de l'électrode et nécessite une microstructure d'électrode poreuse parfaitement contrôlée afin de permettre la diffusion du gaz jusqu'aux points triples.

4.2.b. Anode composite céramique / métal

L'utilisation d'un composite céramique conductrice protonique / métal conducteur électronique (autrement appelé cermet) permet d'augmenter la surface active de l'anode. En effet, dans ce cas précis, la réaction d'oxydation de l'hydrogène a lieu sur toute la surface de contact entre le cermet et le gaz. Les ions H^+ diffusent ensuite au sein du réseau de grains de céramique jusqu'à l'électrolyte et les électrons sont collectés grâce aux particules de métaux qui percolent jusqu'au collecteur de courant en surface de l'électrode. Le mécanisme de réaction est représenté à la Figure 7. Cette solution est la plus souvent retenue car elle permet d'assurer une bonne compatibilité chimique ainsi que des valeurs de coefficients de dilatation thermique relativement proches [79-81].



1 Etape

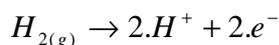


Fig. 7. Représentation schématique du mécanisme d'oxydation de l'hydrogène à l'anode dans le cas d'un matériau composite céramique / métal.

4.2.c. Anodes conductrices mixtes protonique / électronique

Les matériaux conducteurs mixtes protoniques / électroniques peuvent représenter une nouvelle voie de recherche pour les matériaux d'anode de pile H^+ -SOFC. Comme décrit à la Figure 8, l'utilisation de tels composés permettrait d'étendre la zone de réaction sur toute la surface de contact entre le matériau d'anode et le gaz, c'est-à-dire sur toute la surface de l'électrode dans le cas d'une microstructure contrôlée présentant une porosité suffisante. Cependant, très peu de travaux ont été réalisés sur ce sujet. Même si de nombreux électrolytes conducteurs protoniques présentent aussi une conductivité électronique, celle-ci reste néanmoins trop faible en vue d'une utilisation en tant qu'électrode. Il est à noter que dans le cas des piles de type SOFC (conduction O^{2-}), de la même manière, et malgré un nombre important de travaux, très peu de matériaux d'anode conducteurs mixtes ionique (O^{2-}) / électronique ont pu être mis en avant, à cause d'une conductivité électronique souvent faible.

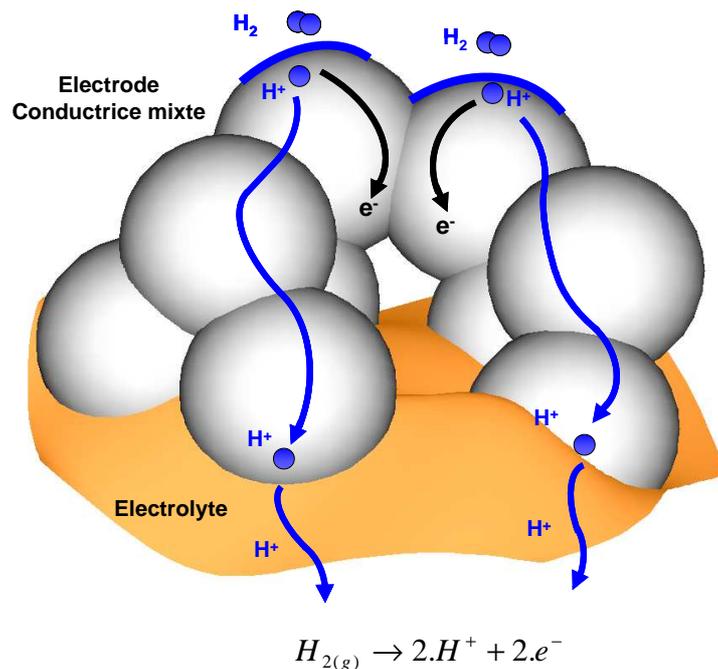


Fig. 8. Représentation schématique du mécanisme d'oxydation de l'hydrogène à l'anode dans le cas d'un matériau conducteur mixte protonique / électronique.

4.3. Matériaux de cathode

Améliorer le fonctionnement de la cathode est l'un des problèmes majeurs à résoudre. En effet, pour diminuer les fortes surtensions à cette électrode qui représentent la principale perte électrique de la pile H^+ -SOFC (comme dans le cas d'une pile O^{2-} -SOFC [82]), il s'agit de contrôler la microstructure de la cathode pour améliorer performances et durabilité de ce type de pile [83]. En regardant la réaction bilan de la réduction de l'oxygène à la cathode (réaction 6), on comprend qu'employer une électrode de microstructure poreuse est important pour deux raisons : permettre l'acheminement de l'oxygène sur toute la surface mais aussi permettre l'évacuation de la vapeur d'eau formée lors de la réaction, celle-ci pouvant provoquer de fortes délaminations de la couche d'électrode. Les métaux n'étant pas conducteurs protoniques, ils sont peu intéressants en tant qu'électrode à oxygène et ne seront pas abordés par la suite. Très peu d'études ont été réalisées de façon spécifique sur les matériaux de cathode de pile H^+ -SOFC, beaucoup d'entre-elles mentionnant des mesures en piles complètes dont il est difficile d'extrapoler les performances intrinsèques de la cathode. Nous pouvons cependant décrire les mécanismes possibles de réduction de l'oxygène selon le type de conduction de l'oxyde utilisé comme électrode.

4.3.a. Réaction de réduction de l'oxygène

➤ Conducteur mixte O^{2-} / e^-

Il a été démontré dans le cas des piles O^{2-} -SOFC que l'utilisation de matériaux de cathode ayant une conductivité mixte O^{2-} / e^- permettait d'obtenir de meilleures performances en étendant la zone réactionnelle à toute la surface de contact entre l'électrode et le gaz [84,85]. L'utilisation de ce type de conducteurs mixtes dans le cas d'une pile H^+ -SOFC pose cependant problème, comme illustré à la Figure 9.

En effet, la réaction cathodique se fait en deux étapes : premièrement la réduction de l'oxygène à la surface des grains d'électrode suivie de la diffusion de O^{2-} au sein de l'électrode, deuxièmement la formation de l'eau à l'interface interne entre l'électrode et l'électrolyte. Des problèmes d'évacuation de la vapeur d'eau formée peuvent alors avoir lieu, susceptible de causer une délamination progressive de la couche. Enfin, les deux étapes de

cette réaction laissent supposer que les performances obtenues avec ce type d'électrode devraient être plus faibles comparées avec une réaction en une étape.

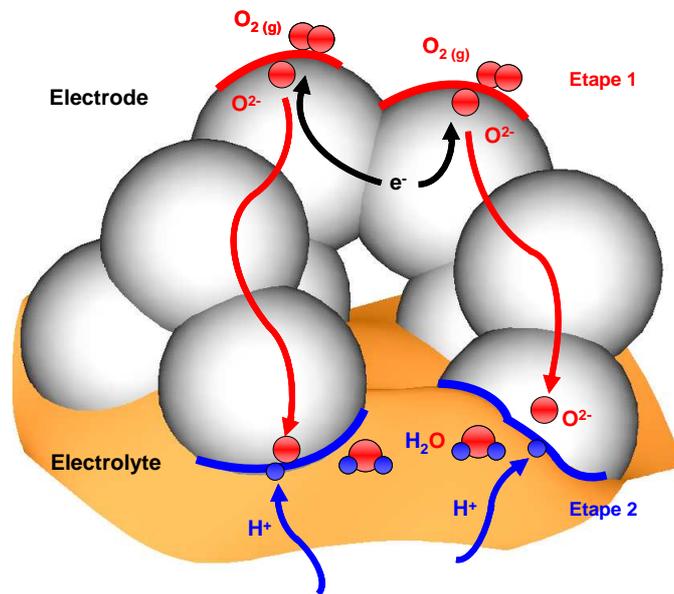


Fig. 9. Représentation schématique du mécanisme de réduction de l'oxygène à la cathode dans le cas d'un matériau conducteur mixte O^{2-} / électronique.

➤ Composite céramique / conducteur mixte (O^{2-} / e^{-})

Une des solutions envisagées, en prenant exemple sur les cermets, est l'utilisation d'une cathode composite céramique conductrice protonique / conducteur mixte O^{2-} / e^{-} . Dans ce cas, comme décrit à la Figure 10, la réaction de formation d'eau a lieu sur toute la surface de contact entre les grains de céramique conductrice protonique et de matériau conducteur mixte.

Un grand nombre d'études a été réalisé sur ce type d'électrode, notamment concernant le ratio céramique / conducteur mixte [86-88] ou encore la température de frittage [89] afin d'en optimiser les performances. Cependant, la réaction a toujours lieu en deux étapes ce qui est défavorable.

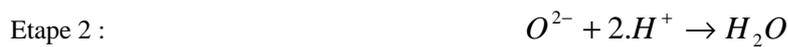
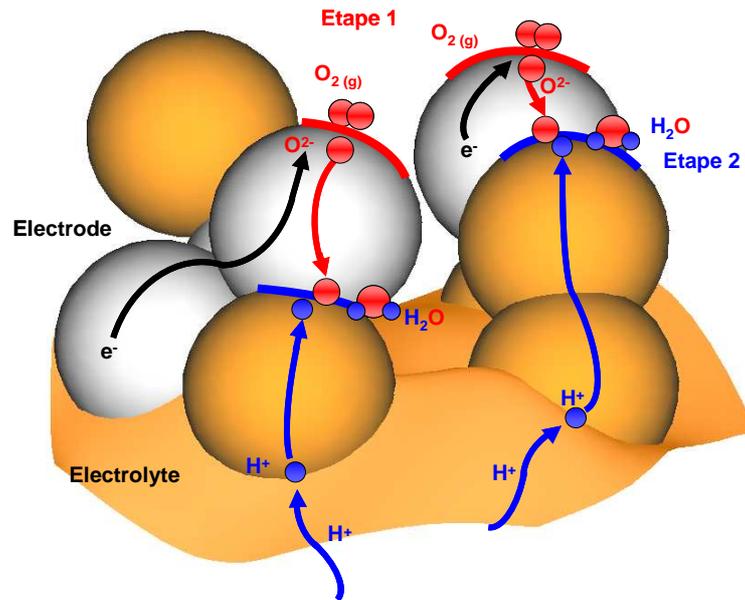


Fig. 10. Représentation schématique du mécanisme de réduction de l'oxygène à la cathode dans le cas d'un composite céramique / conducteur mixte (O^{2-} / e^{-}).

➤ Conducteur mixte H^{+} / e^{-}

La réaction correspondante à l'utilisation de tels conducteurs mixtes est représentée à la Figure 11. Le proton est transféré de l'électrolyte vers l'électrode ce qui permet la délocalisation de la formation d'eau loin de l'interface interne électrolyte / électrode et ainsi de minimiser les risques de délamination des couches liés à l'évacuation de la vapeur d'eau. De plus, on peut espérer un gain important de performances, la réaction ayant lieu en une seule étape. Actuellement, la majeure partie des études sur les cathodes de pile H^{+} -SOFC est consacrée à ce type de matériaux conducteurs mixtes H^{+} / e^{-} ; aucun n'ayant été découvert à ce jour.

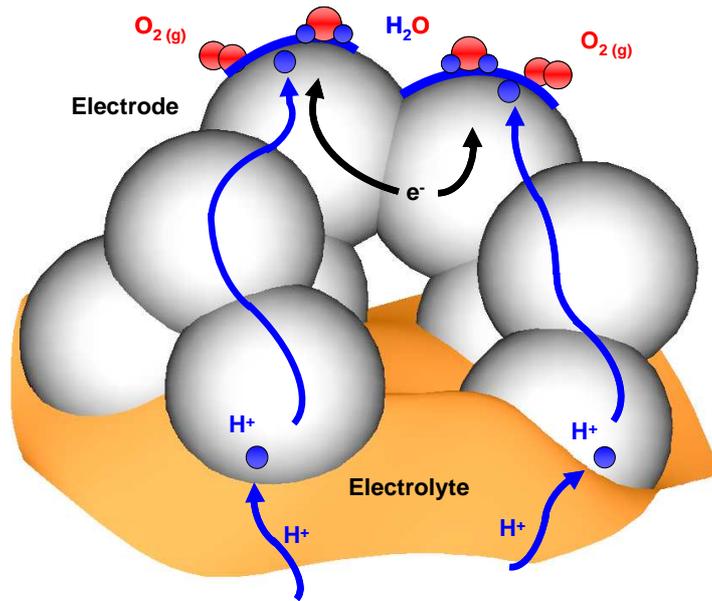


Fig. 11. Représentation schématique du mécanisme de réduction de l'oxygène à l'anode dans le cas d'un matériau conducteur mixte H^+ / électronique.

➤ Conducteurs mixtes $H^+ / O^{2-} / e^-$

Comme décrit au paragraphe 3.3, l'insertion d'eau peut potentiellement intervenir dans tout composé présentant des sites d'oxygène vacants. Ainsi, les matériaux conducteurs mixtes O^{2-} / e^- peuvent aussi s'avérer être des conducteurs mixtes $H^+ / O^{2-} / e^-$ après hydratation. Dans ce cas, le mécanisme de réduction de l'oxygène est plus complexe et a lieu en plusieurs étapes, comme dans le cas d'un conducteur mixte O^{2-} / e^- , mais on peut espérer que la formation d'eau ait lieu au sein de la couche d'électrode et non à l'interface électrode / électrolyte. Ce type de conducteurs mixtes complexes sera étudié en détails au chapitre 5 de cette thèse.

4.3.b. Structure cristalline des matériaux étudiés

Les trois principales familles étudiées en tant que matériaux de cathode pour pile H^+ -SOFC ont des structures qui dérivent toutes de la perovskite. Il s'agit de la perovskite simple, de la double perovskite ainsi que des phases de type Ruddlesden-Popper. Les structures correspondantes sont reproduites à la Figure 12.

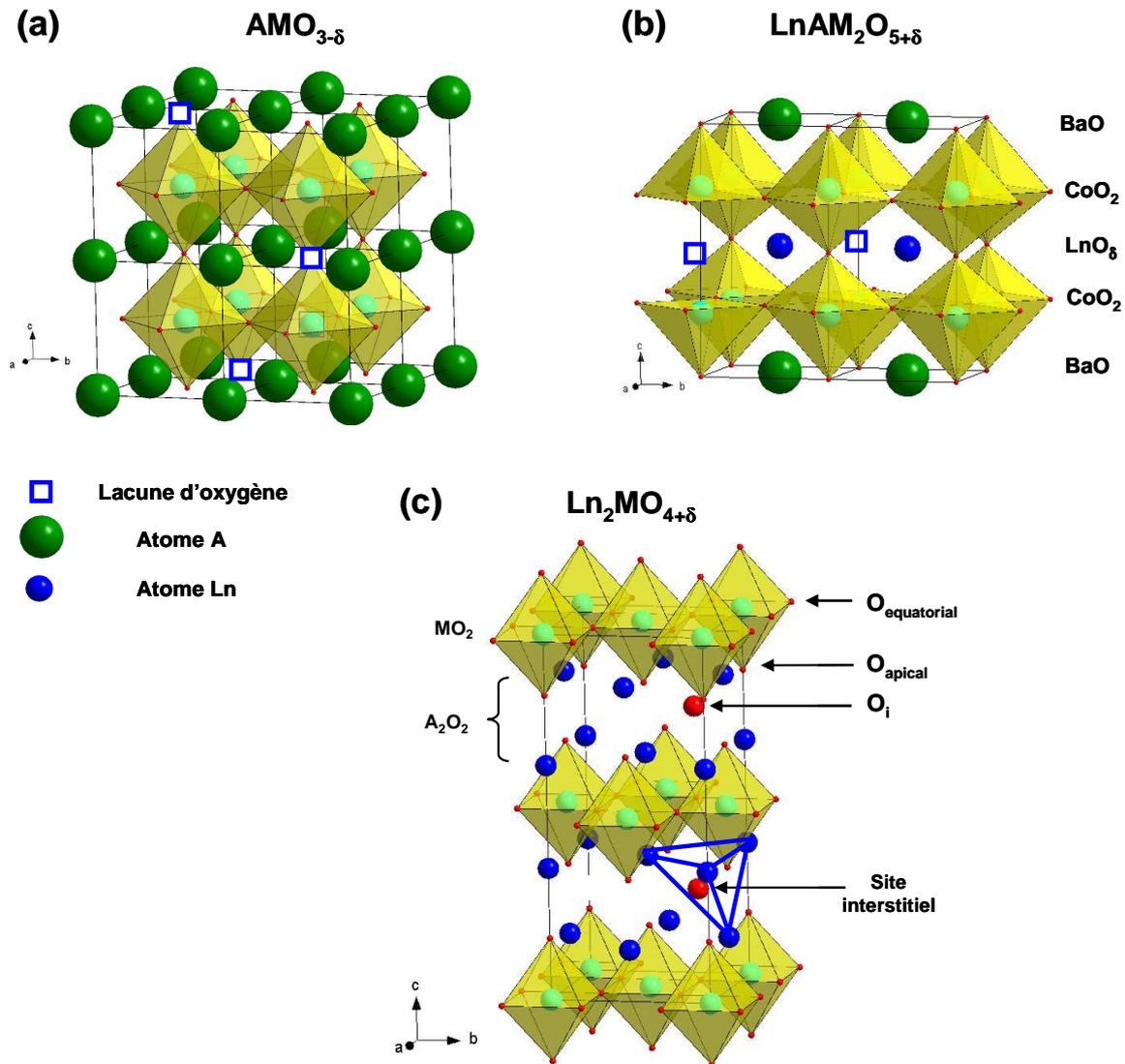


Fig. 12. Structure cristalline a) de la perovskite, b) de la double perovskite et c) des phases de Ruddlesden-Popper de type K_2NiF_4 .

➤ Composés de structure perovskite

La perovskite de composition AMO_3 est constituée d'un réseau d'octaèdres MO_6 liés entre eux par les sommets ; le cation A occupe un site de symétrie cuboctaédrique (12) (Fig. 12.a). Leur intérêt réside dans leur facilité d'accommoder une sous-stœchiométrie en oxygène grâce à des substitutions sur les cations A et M de par la possibilité de valence mixte du métal de transition M. Pour des taux de lacunes importants, un ordre peut apparaître. Dans le cas des Brownmillerites ($A_2M_2O_5$, $AMO_{2.5}$), ce taux atteint 0.5 oxygène par unité formulaire et pour les composés tels que $YBa_2Cu_3O_6$ ($Y_{1/3}Ba_{2/3}CuO_2$), un oxygène est manquant par unité formulaire [90-92]. Dans le cas d'un taux de lacunes limité ($\delta < 0.15$), l'ordonnement des lacunes à longue distance n'est plus présent et celles-ci sont réparties plus ou moins statistiquement. La présence de lacunes d'oxygène induit une conductivité ionique, la migration de l'oxygène se faisant via ces lacunes (mécanisme interstitiel direct). De plus, la valence mixte du métal de transition induit une conductivité électronique qui fait de ces perovskites de potentiels matériaux à conductivité mixte utilisables comme cathodes de pile à combustible.

Le matériau le plus étudié, notamment pour les piles O^{2-} -SOFC [93-96], est $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$. Cependant, il s'est révélé être un mauvais conducteur ionique (coefficient de diffusion O^{2-} $D^* \sim 10^{-16}$ cm^2/s à $800^\circ C$) mais avec des propriétés électrocatalytiques satisfaisantes (coefficient d'échange de surface $k \sim 10^{-9}$ cm/s à $800^\circ C$) [97]. Son utilisation en tant que cathode pour pile H^+ -SOFC a été envisagée mais ses performances restent modestes [77,98].

Parmi les perovskites, les cobaltites de type $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) ont des conductivités électroniques parmi les plus élevées (~ 1000 $S.cm^{-1}$ à $600^\circ C$) [99,100] mais leurs propriétés de diffusion de l'oxygène sont médiocres. Cependant, en substituant une partie du cobalt par le fer les propriétés de diffusion de l'oxygène sont sensiblement améliorées alors que la valeur de la conductivité électronique reste suffisante pour une application comme électrode [101,102]. Parmi ces phases, le meilleur compromis est obtenu pour la composition $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSFC) ($\sigma_e \sim 200$ $S.cm^{-1}$, $D^* \sim 10^{-8}$ cm^2/s et $k \sim 10^{-6}$ $cm.s$ à $700^\circ C$) [103-105].

Pourtant, ce matériau n'est que très peu envisagé dans le cas des piles H^+ -SOFC [86,106]. En effet, comme décrit dans la section 4.3, la conduction protonique résulte de l'insertion d'eau dans les lacunes d'oxygène de la structure de la perovskite, or ce composé présente une sous-stœchiométrie en oxygène très faible [107].

Récemment, une phase de composition $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) a montré des performances intéressantes en tant que matériau de cathode pour pile O^{2-} -SOFC [108] ; sa conductivité électronique est élevée ($\sim 30 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C) [109], ses propriétés de diffusion de l'oxygène intéressantes ($D^* \sim 5.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $k \sim 10^{-5} \text{ cm.s}$ à 600°C) [110] et elle possède une sous-stœchiométrie en oxygène élevée ($\delta \sim 0.3$ à température ambiante) [107,111,112]. Cependant, ce composé est fortement sensible à la présence de CO_2 dans l'atmosphère. On observe ainsi la formation de carbonates de strontium et baryum en surface des grains, ce qui dégrade les propriétés de diffusion de l'oxygène [113,114]. Ce phénomène entraîne de fortes chutes de performances lors du fonctionnement de la pile [113,115]. En raison de son taux de lacunes élevé, ce composé a été étudié comme cathode de pile H^+ -SOFC. On peut en effet imaginer qu'en plus de ses propriétés de conduction mixte O^{2-} / e^- , il puisse insérer des protons et ainsi être potentiellement un bon conducteur protonique. Les performances intéressantes obtenues en pile H^+ -SOFC ne ferment pas la porte à cette hypothèse [80,116,117].

D'autres matériaux de structure perovskite ont été étudiés comme matériaux de cathode pour pile H^+ -SOFC. On peut notamment citer des travaux réalisés sur des cobaltites de type $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ [87,88] ou $SrCo_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ [118], des ferrites $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ [119-121] ou manganites $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ [122].

➤ Composés de structure double perovskite

Une famille de structure dérivée de la perovskite a récemment montré de bonnes caractéristiques en tant que cathode pour pile O^{2-} -SOFC : la famille des doubles perovskites $AA'M_2O_{5+\delta}$ (A = terre rare, A' = alcalin et M = métal de transition). Ces phases se distinguent par un ordre alterné des plans de terre rare et d'alcalin le long de l'axe (0 0 1), conduisant à un doublement du paramètre c par rapport à une perovskite de symétrie cubique ($a_p \times a_p \times 2a_p$) [123] (Fig. 12.b). En présence de cet ordre cationique, les lacunes d'oxygène sont

majoritairement situées dans le plan de la terre rare (LnO_8) et, pour une valeur de stoechiométrie $\delta \sim 0.5$, il semble qu'elles s'ordonnent le long de l'axe a toujours dans le plan de la terre rare, ce qui entraîne un doublement du paramètre b ($a_p \times 2a_p \times 2a_p$) [124,125]. Cependant, plusieurs paramètres restreignent le nombre de phases mises en évidence avec cette structure. Tout d'abord, seuls deux métaux de transition ont à ce jour permis l'obtention de ces composés : le cobalt et le manganèse. Par ailleurs, l'ordre des plans cationiques étant induit par une grande différence entre les rayons ioniques de la terre rare et de l'alcalin, ceci restreint l'alcalin au seul baryum et élimine les terres rares trop volumineuses (La et Ce).

Les manganites de baryum ont été très peu étudiées en tant que cathode pour pile O^{2-} -SOFC [126] et la majeure partie des études électrochimiques concernent les cobaltites. Les premiers indices d'une possible conductivité mixte O^{2-} / e^- pour ces phases ont été apportés par Taskin *et al.* [126-128]. Même si ces propriétés de conduction ne font maintenant plus aucun doute, les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène pour ce type de matériaux font débat. En effet, plusieurs ordres de grandeur de différence existent entre les valeurs données par Taskin *et al.* pour $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et celles mesurées par Tarancon *et al.* par IEDP-SIMS [126,129] ou encore par Kim *et al.* pour le composé $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [130]. Les meilleures performances d'électrode ont été obtenues pour le composé $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [131,132] ; celles-ci semblent être légèrement améliorées par des substitutions (Co-Fe, Co-Ni ou encore Ba-Sr) [131,133-135]. La conductivité électronique de la phase à base de praséodyme est la plus élevée de la famille $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($> 1000 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C) [123,132]. Enfin, la forte concentration en lacunes d'oxygène [125,127], dont une loi empirique semble la relier inversement à la différence de taille entre la terre rare et l'alcalin ($r(\text{A}^{2+}) - r(\text{Ln}^{3+})$) [134], ont incité l'utilisation de ces matériaux comme cathode pour pile H^+ -SOFC. Cependant, aucune étude comparative n'a à ce jour permis de déterminer le meilleur composé de cette famille en tant qu'électrode à oxygène.

➤ Composés de la famille Ruddlesden-Popper de type K_2NiF_4

Les phases de Ruddlesden-Popper peuvent s'écrire selon la formule générale $\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$ et leur structure est décrite comme une alternance de n couches d'octaèdres AMO_3 situées entre deux couches AO. Le terme $n = 1$ de cette série correspond à la structure type K_2NiF_4 qui est représentée à la Figure 12.c. Il a été démontré, en particulier pour les composés $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ou encore $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$, que ces phases peuvent accommoder

des taux d'oxygène additionnel notables qui sont à la base de la forte mobilité de l'oxygène dans ces structures, supérieure à celle mesurée pour les perovskites sous-stœchiométriques [136]. De nombreux travaux ont porté sur l'étude du mécanisme de diffusion de l'oxygène dans ces composés. Il implique la migration d'un oxygène additionnel d'un site interstitiel vers un autre via un oxygène apical, ce transfert étant facilité par la distorsion de l'octaèdre MO_6 [137,138]. L'influence exacte du taux de sur-stœchiométrie en oxygène sur la diffusion est encore peu connue mais il apparaît clairement que l'oxygène migre de façon très privilégiée dans le plan ab par rapport à l'axe c [139,140].

Parmi ces phases, les nickelates et en particulier $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$ sont les plus intéressants pour une application comme cathode de SOFC de par leurs bonnes propriétés de conduction de l'oxygène [141] et leur conductivité électronique élevée ($\sigma_{Pr_2NiO_{4+\delta}} \sim 100 \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_{Nd_2NiO_{4+\delta}} \sim 40 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C). De plus, ces caractéristiques s'accompagnent d'une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Ainsi, des résistances de polarisation (R_p) inférieures à $0.5 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ à 600°C ont été obtenues sur des électrolytes conducteurs ioniques O^{2-} ($Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-\delta}$ en particulier) [84,142,143]. Le nickelate de néodyme peut être une alternative intéressante de par sa stabilité thermique et chimique sans doute plus importante que celles de $Pr_2NiO_{4+\delta}$ [144]. Seuls les travaux réalisés durant la thèse de Julian Dailly à l'ICMCB ont envisagé ces nickelates comme cathode pour pile H^+ -SOFC. De façon analogue aux piles O^{2-} -SOFC, le composé $Pr_2NiO_{4+\delta}$ semble donner les meilleures performances tandis que celles de $Nd_2NiO_{4+\delta}$ sont un peu moindres [107,145].

4.3.c. Mécanismes de réduction de l'oxygène à la cathode de pile H^+ -SOFC

A ce jour, il reste difficile de caractériser la conduction protonique dans ce type de matériaux conducteurs mixtes (O^{2-} / e^-). Cependant, des mesures électrochimiques sous diverses pressions partielles (pO_2 et pH_2O) permettent de mettre en évidence les étapes limitantes du mécanisme de réduction de l'oxygène, ceci constituant une information importante sur les espèces diffusant au sein des matériaux de cathode.

Les premiers travaux de ce type ont porté sur des métaux nobles de type conducteurs électroniques. Par exemple, Uchida *et al.* ont montré pour une électrode de platine qu'une des étapes limitantes de la réaction est la diffusion de l'oxygène adsorbé en surface de l'électrode [17], ce qui s'explique par les propriétés de diffusion de l'oxygène quasi nulle des métaux.

Plus récemment, Yamaura *et al.* ont comparé ces résultats avec ceux obtenus pour une électrode de composition $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ conductrice mixte ($\text{O}^{2-} / \text{e}^-$). Les étapes limitantes de la réaction à l'électrode sont différentes : l'effet de la pression partielle d'oxygène est négligeable alors que la pression partielle d'eau a un effet négatif sur les performances d'électrode [121]. Une autre étude sur le composé conducteur mixte $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) a montré à nouveau que l'étape limitante était la diffusion d'oxygène adsorbé en surface de l'électrode [146]. Par addition de particules d'argent, les auteurs ont aussi montré l'effet complexe de l'eau sur la réaction d'électrode. Ainsi, dans le cas d'une électrode composite BSCF / Ag (3%), l'eau a un impact négatif, certainement à cause de la réduction de la disponibilité des sites réactionnels (*i.e.* la surface de contact entre BSCF et les particules d'argent), en raison de l'adsorption d'eau. Pour BSCF seul, une atmosphère contenant de l'eau semble avoir un effet bénéfique mais uniquement à haute température ($T > 750^\circ\text{C}$). Enfin, d'autres électrodes composites ont été étudiées telles $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: dans ce cas, les étapes limitantes sont le transfert du proton depuis l'électrolyte vers l'électrode ainsi que la diffusion de $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ en surface de l'électrode [147,148].

Au vu des études réalisées, les différences observées entre les diverses cathodes ne sont à priori pas expliquées et la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode d'une pile H^+ -SOFC n'est pas entièrement comprise. Le chapitre 5 sera donc dédié à la compréhension du mécanisme de réaction par des mesures électrochimiques sous différentes pressions partielles de vapeur d'eau et d'oxygène.

5. Tests en piles complètes

De nombreux travaux ont été dédiés ces dernières années aux tests en pile complète H^+ -SOFC. On peut les classer selon le type d'électrolyte utilisé :

➤ Cérate de baryum $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$

Le nombre de travaux utilisant un cérate de baryum comme électrolyte, dont quelques uns sont reportés au Tableau 2, est relativement faible [80,86,88,89,122,149,150]. Ceci s'explique principalement par la mauvaise stabilité de ces matériaux, comparée à celles des zirconates, sous des atmosphères contenant du CO_2 (formation de BaCO_3 assez aisée) [80].

Cependant, les performances obtenues pour ce type de piles restent encourageantes et des densités de puissance supérieures à 200 mW.cm^{-2} à 600°C ont été mesurées [80,88].

| Ref. | Anode | Electrolyte (épaisseur) | Cathode | OCV à 600°C | P_{max} à 600°C |
|-------|-------------|--|--|------------------------------------|---|
| [80] | NiO – BCY20 | $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1.07 V | 280 mW.cm^{-2} |
| [88] | NiO-BCS20 | $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (70 μm) | $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1.06 V | 222 mW.cm^{-2} |
| [89] | NiO-BCI30 | $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ | 0.905 V (700°C) | 160 mW.cm^{-2} (700°C) |
| [150] | NiO-BCS20 | $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (10 μm) | $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ | 1.05 V | 107 mW.cm^{-2} |
| [149] | NiO-BCY10 | $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (100 μm) | $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ | 1.145 V | 96 mW.cm^{-2} |
| [122] | NiO-BCSY200 | $\text{BaCe}_{0.7}\text{Sn}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ | 1.06 V | 75 mW.cm^{-2} |
| [86] | Pt | $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (?) | $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 0.980 V (700°C) | 50 mW.cm^{-2} (700°C) |

Tableau 2. Tableau regroupant les différentes études en piles complètes réalisées ces dernières années en utilisant un électrolyte de type cérate de baryum.

➤ Zirconate de baryum $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$

Les travaux portant sur les zirconates de baryum sont encore moins nombreux (cf. Tableau 3) [51,80,151,152]. Ceci s'explique par la difficulté de mise en forme de ce type d'électrolytes, rendant leur utilisation délicate pour des mesures en piles complètes. Ce problème de densification conduit à un électrolyte trop perméable, ce qui se traduit généralement par des valeurs d'OCV bien plus faibles que la valeur théorique donnée par le potentiel de Nernst ($\sim 1.1 \text{ V}$ à 600°C). De plus, les performances de ce type de piles restent modestes comparées à celles des cérates de baryum.

| Ref. | Anode | Electrolyte (épaisseur) | Cathode | OCV à 600°C | P_{max} à 600°C |
|-------|-------------|--|---|-----------------------------------|---|
| [51] | NiO-BZY20 | $\text{BaZr}_{0.7}\text{Pr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | BZPY02 – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 0.93 V | 81 mW.cm^{-2} |
| [151] | NiO-BZY20 | $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ | 1.014 V | 70 mW.cm^{-2} |
| [80] | NiO – BZY20 | $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1.01 V | 22 mW.cm^{-2} |
| [152] | NiO-BZY20 | $\text{BaZr}_{0.7}\text{Pr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (1000 μm) | $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 0.85 V (700°C) | 1.6 mW.cm^{-2} (700°C) |

Tableau 3. Tableau regroupant les différentes études en piles complètes réalisées ces dernières années en utilisant un électrolyte de type zirconate de baryum.

➤ Solide solution $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$

Une autre voie importante de développement des piles H^+ -SOFC est l'utilisation d'électrolytes issus de la solution solide $\text{BaCeO}_3 - \text{BaZrO}_3$ qui allient les propriétés de conduction et de facilité de mise en forme de BaCeO_3 et la stabilité chimique de BaZrO_3 . Les différentes études réalisées en piles complètes utilisant ce type d'électrolyte représentent ainsi la grande majorité des travaux actuels (*cf.* Tableau 4 pour quelques exemples représentatifs) [80,153-160]. On remarque que les valeurs d'OCV obtenues avec ce type de cellules sont très proches de la valeur théorique, ce qui reflète la bonne conduction ionique et la bonne densification de l'électrolyte. De plus, indépendamment du matériau de cathode utilisé, les performances obtenues sont bien supérieures à celles reportées pour les zirconates ou cérates de baryum. Des densités de puissances supérieures à 400 mW.cm^{-2} ont ainsi pu être mesurées [157,158].

| Ref. | Anode | Electrolyte (épaisseur) | Cathode | OCV à 600°C | P_{max} à 600°C |
|-------|-------------|--|--|-------------|--------------------------|
| [157] | NiO – BZCY7 | $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} -$ $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1.08 V | 490 mW.cm^{-2} |
| [158] | NiO – BZCY4 | $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (65 μm) | $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} -$ $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1.05 V | 445 mW.cm^{-2} |
| [156] | NiO – BZCY4 | $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (40 μm) | $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 1.05 V | 300 mW.cm^{-2} |
| [155] | NiO – BZCY4 | $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1.037 V | 267 mW.cm^{-2} |
| [154] | NiO – BZCY7 | $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ | 1.03 V | 216 mW.cm^{-2} |
| [160] | NiO – BZCY7 | $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1.07 V | 190 mW.cm^{-2} |
| [159] | NiO – BZCY7 | $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (10 μm) | $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | 1.02 V | 183 mW.cm^{-2} |
| [80] | NiO – BZCY4 | $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1.05 V | 160 mW.cm^{-2} |
| [153] | NiO – BZCY7 | $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (20 μm) | $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | 1.037 V | 120 mW.cm^{-2} |

Tableau 4. Tableau (non exhaustif) regroupant les différentes études en piles complètes réalisées ces dernières années en utilisant un électrolyte provenant de la solution solide $\text{BaCeO}_3 - \text{BaZrO}_3$.

➤ Autres conducteurs protoniques

Les études utilisant des conducteurs protoniques ne faisant pas partie de la famille des cérates ou zirconates de baryum restent très limitées (*cf.* Tableau 5) [116,119,120,161,162]. On peut remarquer que les densités de puissance obtenues avec ces électrolytes restent très largement inférieures à celles décrites précédemment. Un point dur concerne les faibles valeurs de conductivité de ces électrolytes qui sont rédhibitoires pour leur éventuelle utilisation en pile complète (*cf.* Fig 5). La recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte conducteurs protoniques présentant à la fois des valeurs de conductivités élevées mais aussi une facilité de mise en œuvre couplée à une bonne stabilité chimique est donc nécessaire pour espérer obtenir des performances significatives.

| Ref. | Anode | Electrolyte (épaisseur) | Cathode | OCV à 600°C | P _{max} à 600°C |
|-------|---|---|--|-------------------|-----------------------------------|
| [162] | NiO- La _{0,5} Ce _{0,5} O _{1,75} | La _{0,99} Ca _{0,01} NbO ₄ (10 μm) | (La _{0,8} Sr _{0,2}) _{0,9} MnO _{3-δ} - LDC | 0.98 V (800°C) | 65 mW.cm ⁻² (800°C) |
| [161] | NiO-SCY10 | SrCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-δ} (10 μm) | Ag | 0.75 V | 50 mW.cm ⁻² |
| [119] | NiO-BCN18 | Ba ₃ Ca _{1,18} Nb _{1,82} O _{9-δ} (15 μm) | La _{0,7} Sr _{0,3} FeO _{3-δ} | 1.011 V | 39 mW.cm ⁻² |
| [116] | NiO-BIT02 | Ba ₂ (In _{0,8} Ti _{0,2}) ₂ O _{5,2-δ} (35 μm) | Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | 0.95 V (500°C) | 22 mW.cm ⁻² (500°C) |
| [120] | Pt | SrCe _{0,95} Yb _{0,05} O _{3-δ} (2300 μm) | La _{0,7} Sr _{0,3} FeO _{3-δ} | 1.25 V (500°C) | 2 mW.cm ⁻² (500°C) |

Tableau 5. Tableau regroupant les différentes études en piles complètes réalisées ces dernières années en utilisant un électrolyte hors cérate ou zirconate de baryum.

6. Déroulement de l'étude

L'analyse de ces travaux bibliographiques nous a conduit à choisir le matériau d'électrolyte ayant la plus grande conductivité totale ainsi que la mise en forme la plus aisée $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY10). Le second chapitre sera consacré à l'étude des propriétés de transport de ce matériau sous différentes atmosphères (différentes pressions partielles d'oxygène et d'eau). En complément, une étude par spectroscopie Raman *in-situ* (en fonction de la température et sous différentes pressions partielles d'eau) a été réalisée afin de mieux comprendre le phénomène d'insertion de protons dans ce composé ainsi que son influence sur le réseau d'oxygène. C'est aussi ce matériau qui a été choisi dans le cadre du projet ANR CONDOR afin de réaliser des tests en cellules complètes.

Sur la base des travaux réalisés sur des piles O^{2-} -SOFC, nous avons retenu quatre composés de cathode dits « classiques » afin de les étudier en pile H^+ -SOFC : $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ de structure perovskite, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ de structure double perovskite et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ de structure Ruddlesden-Popper. Ensuite, de façon à mieux comprendre les propriétés électrocatalytiques de ces composés, il est apparu intéressant de pouvoir disposer de matériau de même structure dont la stœchiométrie en oxygène est modifiée par substitution cationique. A cet effet, les familles de matériaux $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ seront étudiés.

Les caractérisations physico-chimiques de tous ces matériaux de cathode, telles que la détermination des paramètres cristallins, de la stœchiométrie en oxygène ou encore de la conductivité électronique seront abordées dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude des propriétés de diffusion de l'oxygène des composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$. En effet, bien que les propriétés recherchées pour un matériau de cathode de pile H^+ -SOFC soient des propriétés de conduction mixte H^+ / e^- , il est apparu nécessaire de caractériser aussi les propriétés de conduction O^{2-} de ces matériaux qui sont peu ou mal connues dans la littérature afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

Les propriétés électrochimiques ainsi que d'hydratation des différents matériaux de cathode seront ensuite étudiées dans le cinquième chapitre. Des mesures électrochimiques à courant nul ont été réalisées afin de mesurer les valeurs de résistances de polarisation R_p des différentes électrodes. Nous avons ensuite déterminé les étapes limitantes de la réaction de

réduction de l'oxygène des matériaux considérés à l'aide de mesures réalisées en fonction de $p(\text{O}_2)$ et $p(\text{H}_2\text{O})$ et corrélé ces résultats avec les propriétés d'hydratation mesurées par analyse thermogravimétrique.

Enfin, le dernier chapitre est consacré aux mesures électrochimiques de cellules complètes réalisées en collaboration avec les partenaires du projet ANR CONDOR.

Références

- [1] W. R. Grove. *Philosophical Magazine and Journal Science S3* **15** (1839), p. 96.
- [2] F. Bacon. *Nature* **186** (1960), pp. 589–592.
- [3] M. Williams, J. Strakey, and S. Singhal. *J Power Sources* **131** (2004), pp. 79–85.
- [4] T. Norby and P. Kofstad. *Solid State Ionics* **20** (1986), pp. 169–184.
- [5] M. Prigent. *Les piles à combustibles*. ISBN, 1997 2.7108.0792.0.
- [6] M. Boudellal. *La pile à combustible*. ISBN 978.2.10.050112.0, 2007.
- [7] I. EG&G Technical Services (ed.). *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*. 2004.
- [8] G. Vasudeva. *Res Policy* **38** (2009), pp. 1248–1259.
- [9] J. Fleig. *Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance* (2003).
- [10] D. Thomas and J. Lander. *The Journal of Chemical Physics* **25** (1956), pp. 1136–1142.
- [11] S. Stotz and C. Wagner. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **70** (1966), pp. 781–788.
- [12] M. El-Aiat and F. Kröger. *Journal of Applied Physics* **53** (1982), pp. 3658–3667.
- [13] D. A. Shores and R. A. Rapp. *Journal of Electrochemical Society* **119** (1972), pp. 300–305.
- [14] W.-K. Lee, A. Nowick, and L. Boatner. *Solid State Ionics* **18-19** (1986), pp. 989–993.
- [15] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda. *Solid State Ionics* **3-4** (1981), pp. 359–363.
- [16] H. Uchida, N. Maeda, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **11** (1983), pp. 117–124.
- [17] H. Uchida, S. Tanaka, and H. Iwahara. *J Appl Electrochem* **15** (1985), pp. 93–97.
- [18] H. Uchida, H. Yoshikawa, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **34** (1989), pp. 103–110.
- [19] H. Uchida, H. Yoshikawa, T. Esaka, S. Ohtsu, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **36** (1989), pp. 89–95.
- [20] H. Uchida, H. Yoshikawa, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **35** (1989), pp. 229–234.
- [21] H. Iwahara. *Solid State Ionics* **86-88** (1996), pp. 9–15.
- [22] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, Y. Xiong, T. Kato, H. Yokokawa, and T. Kawada. *Appl Surf Sci* **203-204** (2003), pp. 634–638.
- [23] R. A. De Souza, J. A. Kilner, and B. C. H. Steele. *Solid State Ionics* **77** (1995), pp. 180–184.
- [24] D. Sutija, T. Norby, and P. Björnbom. *Solid State Ionics* **77** (1995), pp. 167–174.

- [25] W. Münch, K. D. Kreuer, G. Seifert, and J. Maier. *Solid State Ionics* **136-137** (2000), pp. 183–189.
- [26] T. Norby, M. Wideroe, R. Glöckner, and Y. Larring. *Dalton Trans.* (2004), pp. 3012–3018.
- [27] H. Iwahara, H. Uchida, and N. Maeda. *J Power Sources* **7** (1982), pp. 293–301.
- [28] T. Scherban, Y. Baikov, and E. Shalkova. *Solid State Ionics* **66** (1993), pp. 159–164.
- [29] T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **58** (1992), pp. 85–88.
- [30] M. Pionke, T. Mono, W. Schweika, T. Springer, and H. Schober. *Solid State Ionics* **97** (1997), pp. 497–504.
- [31] R. Hempelmann, M. Soetratmo, O. Hartmann, and R. Wäppling. *Solid State Ionics* **107** (1998), pp. 269–280.
- [32] T. Matzke, U. Stimming, C. Karmonik, M. Soetratmo, R. Hempelmann, and F. Güthoff. *Solid State Ionics* **86-88** (1996), pp. 621–628.
- [33] W. Münch, G. Seifert, K. D. Kreuer, and J. Maier. *Solid State Ionics* **86-88** (1996), pp. 647–652.
- [34] F. Shimojo, K. Hoshino, and H. Okazaki. *J Phys Condens Matter* **10** (1998), pp. 285–294.
- [35] K. D. Kreuer, A. Fuchs, and J. Maier. *Solid State Ionics* **77** (1995), pp. 157–162.
- [36] K. D. Kreuer. *Solid State Ionics* **94** (1997), pp. 55–62.
- [37] N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Hosoya, N. Niimura, and S. Shin. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **54** (1996), pp. 15795–15799.
- [38] W. Münch, K.-D. Kreuer, G. Seifert, and J. Maier. *Solid State Ionics* **136-137** (2000), pp. 183–189.
- [39] M. Karlsson, D. Engberg, M. Björketun, A. Matic, G. Wahnström, P. Sundell, P. Berastegui, I. Ahmede, P. Falus, B. Farago, L. Börjesson, and S. Eriksson. *Chem. Mater.* **22** (2010), pp. 740–742.
- [40] M. Cherry, M. Islam, J. Gale, and C. Catlow. *Solid State Ionics* **77** (1995), pp. 207–209.
- [41] M. Islam, P. Slater, J. Tolchard, and T. Dinges. *Dalton Trans.* (2004), pp. –.
- [42] A. Longo, F. Giannici, A. Balerna, C. Ingrao, F. Deganello, and A. Martorana. *Chem. Mater.* **18** (2006), pp. 5782–5788.
- [43] M. Islam. *J. Mater. Chem.* **10** (2000), pp. 1027–1038.

-
- [44] K. Kreuer, W. Munch, M. Ise, T. He, A. Fuchs, U. Traub, and J. Maier. *Ber Bunsenges Phys Chem Chem Phys* **101** (1997), pp. 1344–1350.
- [45] K. Kreuer. *Proton-Conducting Oxides* (2003).
- [46] N. Zakowsky, S. Williamson, and J. Irvine. *Solid State Ionics* **176** (2005), pp. 3019–3026.
- [47] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **138** (2000), pp. 91–98.
- [48] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, T. Kawada, and J. Mizusaki. *Solid State Ionics* **181** (2010), pp. 1336–1343.
- [49] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, and T. Kawada. *Solid State Ionics* **180** (2009), pp. 127–131.
- [50] P. Babilo and S. Haile. *J Am Ceram Soc* **88** (2005), pp. 2362–2368.
- [51] E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi, and E. Traversa. *Adv. Funct. Mater.* **21** (2011), pp. 158–166.
- [52] J.-S. Park, J.-H. Lee, H.-W. Lee, and B.-K. Kim. *Solid State Ionics* **In Press, Corrected Proof**, pp. –.
- [53] X. Xu, S. Tao, and J. Irvine. *J. Solid State Chem.* **183** (2010), pp. 93–98.
- [54] D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D’Epifanio, E. Di Bartolomeo, A. Tebano, S. Sanna, S. Licoccia, G. Balestrino, and E. Traversa. *Nat. Mater.* **9** (2010), pp. 846–852.
- [55] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, and S. Haile. *Chem. Mater.* **21** (2009), pp. 2755–2762.
- [56] Z. Zhong. *Solid State Ionics* **178** (2007), pp. 213–220.
- [57] E. Fabbri, A. D’Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, and E. Traversa. *Solid State Ionics* **179** (2008), pp. 558–564.
- [58] H. G. Bohn, T. Schober, T. Mono, and W. Schilling. *Solid State Ionics* **117** (1999), pp. 219–228.
- [59] S. Valkenberg, H. Bohn, and W. Schilling. *Solid State Ionics* **97** (1997), pp. 511–515.
- [60] J. Goodenough, J. Ruiz-Diaz, and Y. Zhen. *Solid State Ionics* **44** (1990), pp. 21–31.
- [61] E. Quarez, S. Noirault, M. T. Caldes, and O. Joubert. *Journal of Power Sources* **195** (2010), pp. 1136–1141.
- [62] R. Haugrud and T. Norby. *Nat. Mater.* **5** (2006), pp. 193–196.
- [63] R. Haugrud, B. Ballesteros, M. Lira-Cantu, and T. Norby. *J Electrochem Soc* **153** (2006), pp. –.
- [64] R. Haugrud and T. Norby. *Solid State Ionics* **177** (2006), pp. 1129–1135.

- [65] R. Haugrud and T. Norby. *J Am Ceram Soc* **90** (2007), pp. 1116–1121.
- [66] T. Norby and N. Christiansen. *Solid State Ionics* **77** (1995), pp. 240–243.
- [67] K. Amezawa, S. Kjelstrup, T. Norby, and Y. Ito. *J Electrochem Soc* **145** (1998), pp. 3313–3319.
- [68] T. Norby. *Solid State Ionics* **125** (1999), pp. 1–11.
- [69] S. Noirault, S. Célérier, O. Joubert, M. Caldes, and Y. Piffard. *Inorg. Chem.* **46** (2007), pp. 9961–9967.
- [70] S. Noirault, S. Célérier, O. Joubert, M. Caldes, and Y. Piffard. *Adv Mater* **19** (2007), pp. 867–870.
- [71] O. H. Kwon and G. M. Choi. *Solid State Ionics* **177** (2006), pp. 3057–3062.
- [72] D. Pérez-Coll, E. Sánchez-López, and G. C. Mather. *Solid State Ionics* **181** (2010), pp. 1033–1042.
- [73] H. Iwahara, H. Uchida, and S. Tanaka. *J Appl Electrochem* **16** (1986), pp. 663–668.
- [74] H. Iwahara, H. Uchida, and S. Tanaka. *Solid State Ionics* **9-10** (1983), pp. 1021–1025.
- [75] N. Bonanos, B. Ellis, and M. N. Mahmood. *Solid State Ionics* **44**, pp. 305–311.
- [76] S. Yamaguchi, T. Shishido, H. Yugami, S. Yamamoto, and S. Hara. *Solid State Ionics* **162-163** (2003), pp. 291–296.
- [77] S. Tao, Q. Wu, D. Peng, and G. Meng. *J Appl Electrochem* **30** (2000), pp. 153–157.
- [78] S. Yamaguchi, S. Yamamoto, T. Shishido, M. Omori, and A. Okubo. *Journal of Power Sources* **129** (2004), pp. 4–6.
- [79] A. Magraso, R. Haugrud, and T. Norby. *J Am Ceram Soc* **93** (2010), pp. 2650–2655.
- [80] Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, and Z. Shao. *Journal of Power Sources* **193** (2009), pp. 400–407.
- [81] K. Xie, R. Yan, D. Dong, S. Wang, X. Chen, T. Jiang, B. Lin, M. Wei, X. Liu, and G. Meng. *J Power Sources* **179** (2008), pp. 576–583.
- [82] J. Fleig. *Annual Review of Materials Research* **33** (2003), pp. 361–382.
- [83] E. Fabbri, D. Pergolesi, and E. Traversa. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11** (2010), pp. –.
- [84] F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, and P. Stevens. *J Electrochem Soc* **153** (2006), pp. A1547–A1553.
- [85] A. Tarancon, M. Burriel, J. Santiso, S. Skinner, and J. Kilner. *J. Mater. Chem.* **20** (2010), pp. 3799–3813.
- [86] E. Fabbri, S. Licocchia, E. Traversa, and E. Wachsman. *Fuel Cells* **9** (2009), pp. 128–138.
- [87] T. Wu, R. Peng, and C. Xia. *Solid State Ionics* **179** (2008), pp. 1505–1508.

- [88] T. Wu, Y. Zhao, R. Peng, and C. Xia. *Electrochimica Acta* **54** (2009), pp. 4888–4892.
- [89] L. Bi, Z. Tao, W. Sun, S. Zhang, R. Peng, and W. Liu. *Journal of Power Sources* **191** (2009), pp. 428–432.
- [90] S. Inoue, M. Kawai, N. Ichikawa, H. Kageyama, W. Paulus, and Y. Shimakawa. *Nat. Chem.* **2** (2010), pp. 213–217.
- [91] G. Roth, B. Renker, G. Heger, M. Hervieu, B. Domengès, and B. Raveau. *Z. Physik B - Condensed Matter* **69** (1987), pp. 53–59.
- [92] C. Torardi, E. McCarron, P. Bierstedt, A. Sleight, and D. Cox. *Solid State Commun* **64** (1987), pp. 497–500.
- [93] J. Mizusaki, T. Saito, and H. Tagawa. *J Electrochem Soc* **143** (1996), pp. 3065–3073.
- [94] C. Appel. *Ionics* **1** (1995), pp. 406–413.
- [95] J. Van Herle, A. McEvoy, and K. Ravindranathan Thampi. *Electrochim Acta* **41** (1996), pp. 1447–1454.
- [96] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, and O. Yamamoto. *J Electrochem Soc* **134** (1987), pp. 2656–2661.
- [97] R. A. De Souza and J. A. Kilner. *Solid State Ionics* **106** (1998), pp. 175–187.
- [98] G. Fehring, S. Janes, M. Wildersohn, and R. Clasen. *Journal of the European Ceramic Society* **24** (2004), pp. 705–715.
- [99] S. R. Sehlin, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin. *Solid State Ionics* **78** (1995), pp. 235–243.
- [100] A. Petrov, O. Kononchuk, A. Andreev, V. Cherepanov, and P. Kofstad. *Solid State Ionics* **80** (1995), pp. 189–199.
- [101] S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, and B. C. H. Steele. *Solid State Ionics* **53-56**, pp. 597–605.
- [102] A. Petric, P. Huang, and F. Tietz. *Solid State Ionics* **135** (2000), pp. 719–725.
- [103] B. C. H. Steele and J.-M. Bae. *Solid State Ionics* **106** (1998), pp. 255–261.
- [104] J. A. Lane, S. J. Benson, D. Waller, and J. A. Kilner. *Solid State Ionics* **121** (1999), pp. 201–208.
- [105] A. Esquirol, J. Kilner, and N. Brandon. *Solid State Ionics* **175** (2004), pp. 63–67.
- [106] L. Bi, S. Zhang, L. Zhang, Z. Tao, H. Wang, and W. Liu. Indium as an ideal functional dopant for a proton-conducting solid oxide fuel cell.
- [107] J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J. Grenier, and M. Marrony. *Electrochimica Acta* **55** (2010), pp. 5847–5853.
- [108] Z. Shao and S. Haile. *Nature* **431** (2004), pp. 170–173.

- [109] B. Wei, Z. Lü, S. Li, Y. Liu, K. Liu, and W. Su. *Electrochem Solid State Letters* **8** (2005), pp. –.
- [110] L. Wang, R. Merkle, J. Maier, T. Acartürk, and U. Starke. *Appl Phys Lett* **94** (2009), pp. –.
- [111] E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte, and P. Holtappels. *Solid State Ionics* **179** (2008), pp. 1032–1035.
- [112] W. Zhou, R. Ran, and Z. Shao. *Journal of Power Sources* **192** (2009), pp. 231–246.
- [113] A. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng, and P. Tsiakaras. *Appl. Catal. B Environ.* **76** (2007), pp. 320–327.
- [114] E. Bucher, A. Egger, G. Caraman, and W. Sitte. *J Electrochem Soc* **155** (2008), pp. –.
- [115] A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, and P. Tsiakaras. *Appl. Catal. B Environ.* **66** (2006), pp. 64–71.
- [116] E. Quarez, S. Noirault, A. L. G. L. Salle, P. Stevens, and O. Joubert. *Journal of Power Sources* **199** (2010), pp. 4923–4927.
- [117] P. Ranran, W. Yan, Y. Lizhai, and M. Zongqiang. *Solid State Ionics* **177** (2006), pp. 389–393.
- [118] M. Fontaine, Y. Larring, J. Smith, H. Raeder, S. Andersen, M.-A. Einarsrud, K. Wiik, and R. Bredesen. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009), pp. 931–935.
- [119] L. Bi, S. Zhang, S. Fang, L. Zhang, H. Gao, G. Meng, and W. Liu. *J Am Ceram Soc* **91** (2008), pp. 3806–3809.
- [120] M. Asamoto, H. Yamaura, and H. Yahiro. *Journal of Power Sources* **196** (2011), pp. 1136–1140.
- [121] H. Yamaura, T. Ikuta, H. Yahiro, and G. Okada. *Solid State Ionics* **176** (2005), pp. 269–274.
- [122] K. Xie, R. Yan, and X. Liu. *Journal of Alloys and Compounds* **479** (2009), pp. L36–L39.
- [123] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau. *Journal of Solid State Chemistry* **142** (1999), pp. 247–260.
- [124] J.-H. Kim and A. Manthiram. *Solid State Ionics* **180** (2009), pp. 1478–1483.
- [125] C. Frontera, A. Caneiro, A. Carrillo, J. Oro-Solé, and J. Garcia-Munoz. *Chem. Mater.* **17** (2005), pp. 5439–5445.
- [126] A. Taskin, A. Lavrov, and Y. Ando. *Appl Phys Lett* **86** (2005), pp. 1–3.
- [127] A. Taskin, A. Lavrov, and Y. Ando. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **71** (2005), pp. 1–28.

- [128] A. Taskin, A. Lavrov, and Y. Ando. *Prog Solid State Chem* **35** (2007), pp. 481–490.
- [129] A. Tarancon, S. Skinner, R. Chater, F. Hernandez-Ramirez, and J. Kilner. *J. Mater. Chem.* **17** (2007), pp. 3175–3181.
- [130] G. Kim, S. Wang, A. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. Mims. *J. Mater. Chem.* **17** (2007), pp. 2500–2505.
- [131] J. H. Kim, M. Cassidy, J. T. S. Irvine, and J. Bae. *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009), pp. B682–B689.
- [132] Q. Zhou, F. Wang, Y. Shen, and T. He. *J Power Sources* **195** (2010), pp. 2174–2181.
- [133] J.-H. Kim and A. Manthiram. *Electrochimica Acta* **In Press, Accepted Manuscript**, pp. –.
- [134] J.-H. Kim, F. Prado, and A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008), pp. B1023–B1028.
- [135] Y. Kim, J.-H. Kim, and A. Manthiram. *J Power Sources* **195** (2010), pp. 6411–6419.
- [136] E. J. Opila, H. L. Tuller, B. J. Wuensch, and J. Maier. *J Am Ceram Soc* **76** (1993), pp. 2363–2369.
- [137] A. Chroneos, D. Parfitt, J. Kilner, and R. Grimes. *J. Mater. Chem.* **20** (2010), pp. 266–270.
- [138] M. Yashima, M. Enoki, T. Wakita, R. Ali, Y. Matsushita, F. Izumi, and T. Ishihara. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008), pp. 2762–2763.
- [139] J. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, and M. Pouchard. *Solid State Ionics* **167** (2004), pp. 341–347.
- [140] M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, J. Kilner, R. Chater, and S. Skinner. *J. Mater. Chem.* **18** (2008), pp. 416–422.
- [141] E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, and P. Stevens. *Solid State Ionics* **176** (2005), pp. 2717–2725.
- [142] F. Mauvy, C. Lalanne, J. Bassat, J. Grenier, H. Zhao, P. Dordor, and P. Stevens. *Journal of the European Ceramic Society* **25** (2005), pp. 2669–2672.
- [143] C. Ferchaud, J.-C. Grenier, Y. Zhang-Steenwinkel, M. Van Tuel, F. Van Berkel, and J.-M. Bassat. *J Power Sources* **196** (2011), pp. 1872–1879.
- [144] A. Egger, W. Sitte, F. Klauser, and E. Bertel. *J Electrochem Soc* **157** (2010), pp. –.
- [145] J. Dailly. *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC*. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1 (2008).
- [146] Y. Lin, R. Ran, and Z. Shao. *Int J Hydrogen Energy* **35** (2010), pp. 8281–8288.

- [147] R. Peng, T. Wu, W. Liu, X. Liu, and G. Meng. *J. Mater. Chem.* **20** (2010), pp. 6218–6225.
- [148] F. He, T. Wu, R. Peng, and C. Xia. *Journal of Power Sources* **194** (2009), pp. 263–268.
- [149] G. Taillades, J. Dailly, M. Taillades-Jacquín, F. Mauvy, A. Essouhmi, M. Marrony, C. Lalanne, S. Fourcade, D. Jones, J.-C. Grenier, and J. Rozière. *Fuel Cells* **10** (2010), pp. 166–173.
- [150] Q. Nian, L. Zhao, B. He, B. Lin, R. Peng, G. Meng, and X. Liu. *J Alloys Compd* **492** (2010), pp. 291–294.
- [151] W. Sun, L. Yan, Z. Shi, Z. Zhu, and W. Liu. *J Power Sources* **195** (2010), pp. 4727–4730.
- [152] A. D'Epifanio, E. Fabbri, E. Di Bartolomeo, S. Licocchia, and E. Traversa. *Fuel Cells* **8** (2008), pp. 69–76.
- [153] H. Ding, B. Lin, Y. Jiang, S. Wang, D. Fang, Y. Dong, S. Tao, R. Peng, X. Liu, and G. Meng. *J Power Sources* **185** (2008), pp. 937–940.
- [154] H. Ding and X. Xue. *International Journal of Hydrogen Energy* **In Press, Corrected Proof**, pp. –.
- [155] B. Lin, H. Ding, Y. Dong, S. Wang, X. Zhang, D. Fang, and G. Meng. *Journal of Power Sources* **186** (2009), pp. 58–61.
- [156] Y. Lin, R. Ran, D. Chen, and Z. Shao. *J Power Sources* **195** (2010), pp. 4700–4703.
- [157] L. Yang, C. Zuo, and M. Liu. *J Power Sources* **195** (2010), pp. 1845–1848.
- [158] L. Yang, C. Zuo, S. Wang, Z. Cheng, and M. Liu. *Adv Mater* **20** (2008), pp. 3280–3283.
- [159] L. Zhao, B. He, B. Lin, H. Ding, S. Wang, Y. Ling, R. Peng, G. Meng, and X. Liu. *Journal of Power Sources* **194** (2009), pp. 835–837.
- [160] L. Zhao, B. He, Y. ling, Z. Xun, R. Peng, G. Meng, and X. Liu. *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010), pp. 3769–3774.
- [161] X. Ding, J. Gu, D. Gao, G. Chen, and Y. Zhang. *J Power Sources* **195** (2010), pp. 4252–4254.
- [162] B. Lin, S. Wang, X. Liu, and G. Meng. Stable proton-conducting Ca-doped LaNbO₄ thin electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells by in situ screen printing.

Chapitre 2

Etude de l'électrolyte $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

1. Introduction

Pour l'étude électrochimique des matériaux de cathode, mais également pour la mise en forme de mono-cellules destinées aux mesures en piles complètes, un électrolyte solide à conduction protonique a été choisi. A la suite du travail bibliographique, il est apparu que le composé présentant le meilleur compromis conductivité / facilité de mise en œuvre était le cérate de baryum $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, appelé dans la suite de ce travail BCY10 [1,2]. Cet électrolyte céramique a donc été utilisé dans le cadre de ce travail ainsi que dans le cadre du projet ANR HPAC 2009 « CONDOR ».

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à son comportement électrochimique en fonction de la température et aux différentes contributions électriques composant la conductivité totale (conduction ionique par ions O^{2-} et H^+ , ainsi qu'électronique). L'évolution des nombres de transport en fonction de la pression partielle d'eau sous diverses pressions partielles d'oxygène a aussi été examinée.

En parallèle, une étude par spectroscopie Raman *in-situ* en fonction de la température et sous diverses pressions partielles d'eau a été menée afin de comprendre l'effet de l'insertion de protons sur la structure cristalline de cet oxyde.

2. Caractérisations structurales et microstructurales de la poudre de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Dans le cadre du projet ANR CONDOR, la poudre de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY10) a été synthétisée par la société Marion Technologie[®]. Le structure du composé a une symétrie orthorhombique (groupe d'espace Pmnc) ; ses paramètres de maille sont $a = 8.787(2) \text{ \AA}$, $b = 6.230(1) \text{ \AA}$ et $c = 6.236(1) \text{ \AA}$. La distribution des tailles de particules de la poudre a été mesurée par granulométrie laser et la taille moyenne en volume $D_v(0.5)$ est de $0.28 \mu\text{m}$.

Des pastilles denses de compacité supérieure à 95% sont nécessaires afin de réaliser les études électrochimiques mais aussi les études par spectroscopie Raman. A cet effet, des pastilles de diamètre 20 mm ont été mises en forme par pressage uniaxial ($1 \text{ t} / \text{cm}^2$ pendant 1 minute) suivi d'un pressage isostatique sous 3000 bars pendant 5 minutes. Ces pastilles ont ensuite été frittées à 1400°C pendant 10 heures (chauffage $3^\circ\text{C} / \text{min}$ et

refroidissement $5^\circ\text{C} / \text{min}$). Des micrographies réalisées par microscopie électronique à balayage caractéristiques des échantillons obtenus sont reportées à la Figure 1.

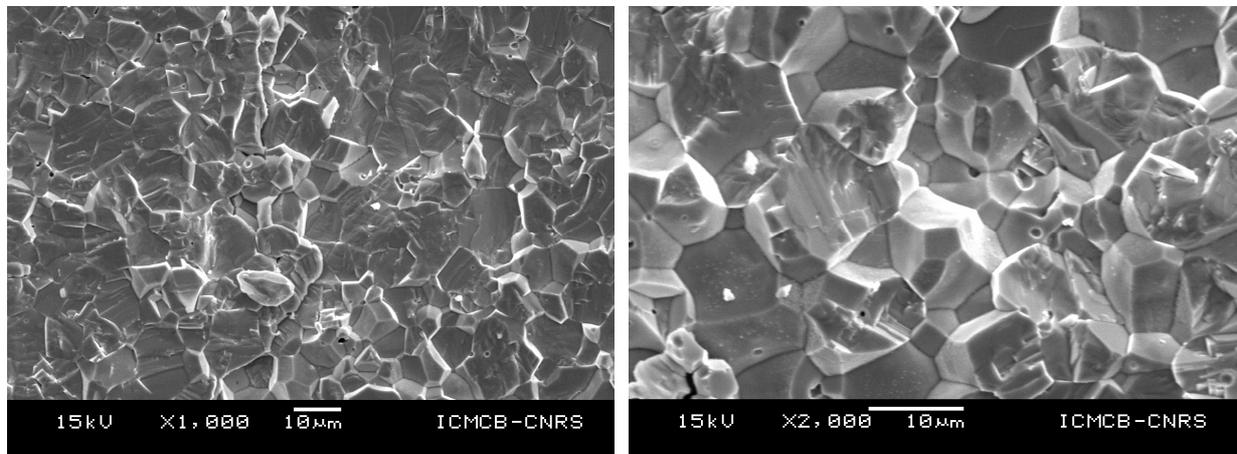


Fig. 1. Micrographies réalisées par microscopie électronique à balayage sur des pastilles de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ de compacité supérieure à 95%.

3. Mesures de la conductivité électrique de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

3.1. Mesure de la conductivité totale

Pour caractériser la conductivité totale de BCY10, une couche de platine poreuse permettant un bon collectage du courant a été déposée par peinture de part et d'autre d'une pastille dense puis frittée à 1000°C pendant 1 heure. La conductivité a été mesurée par spectroscopie d'impédance complexe de 400°C à 800°C sous air contenant différentes pressions partielles d'eau $p(\text{H}_2\text{O})$ obtenues en faisant buller le gaz dans un bain d'eau maintenu à température donnée (*cf.* Annexe 1). Les diagrammes d'impédance enregistrés à 400 et 800°C sous air contenant 0.03 à 0.30 bar d'eau sont comparés à la Figure 2. Dans le domaine de fréquence 10^6 à 10^2 Hz, plusieurs contributions peuvent être distinguées. Certaines d'entre elles peuvent être attribuées à l'électrolyte (domaine haute fréquence), tandis que les phénomènes de plus basses fréquences reflètent des processus d'interface électrolyte / électrode ou d'électrode [3]. Seuls les phénomènes d'électrolyte (10^6 à 10^2 Hz) seront discutés dans ce chapitre. A l'aide de données de la littérature concernant les capacités et fréquences de relaxation caractéristiques des contributions intra et inter-granulaire, il a été possible d'identifier deux contributions spécifiques de BCY10 [3,4]. La première contribution, mise en évidence pour des fréquences supérieures à 10^5 Hz, correspond à la

conductivité de cœur du matériau (R_{Bulk}) tandis que la seconde, située aux fréquences comprises entre 10^5 et 10^2 Hz, correspond à la conductivité des joints de grains (R_{GB}). Les diagrammes d'impédance ont donc été analysés à l'aide d'un circuit équivalent composé de deux Résistance / Constant Phase Element (CPE) en parallèle associés en série. On peut noter que ces deux contributions sont clairement visibles à basse température (Fig. 2.a), c'est-à-dire dans le domaine où la conductivité est faible et donc les résistances élevées, alors qu'à haute température (Fig. 2.b), il devient impossible de les distinguer. Notons que la conductivité de joints de grains est la plus impactée par la variation de $p(\text{H}_2\text{O})$ (Fig. 2.a).

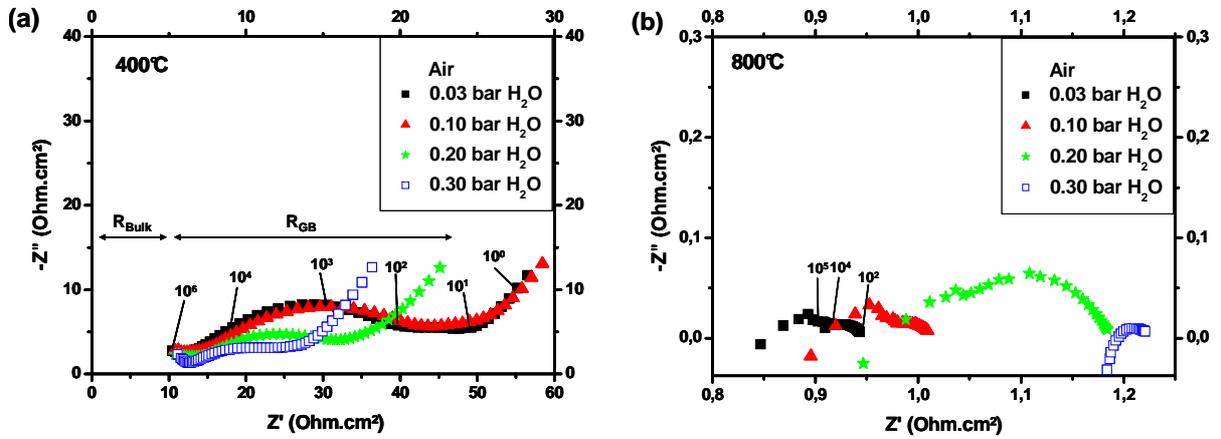


Fig. 2. Diagrammes d'impédance mesurés à a) 400°C et b) 800°C sous air contenant 0.03 à 0.3 bar d'eau.

A partir des résistances obtenues, la conductivité totale de BCY10 σ_{BCY10} a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma_{\text{BCY10}} = \frac{1}{R_{\text{Bulk}} + R_{\text{Gb}}} \cdot \frac{L}{S} \quad (1)$$

avec R_{Bulk} et R_{GB} les résistances de cœur et des joints de grains, respectivement, L l'épaisseur et S la surface de la pastille. La dépendance en température de la conductivité totale de BCY10 est présentée à la Figure 3 sous air ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ bar) contenant 0.03 à 0.30 bar d'eau, ainsi que sous argon ($p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ bar) contenant 0.03 bar d'eau. Nos mesures ont été comparées à celles réalisées par Oishi *et al.* sous oxygène contenant de faibles pressions partielles d'eau ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.18 \cdot 10^{-6}$ et 0.023 bar) [5,6].

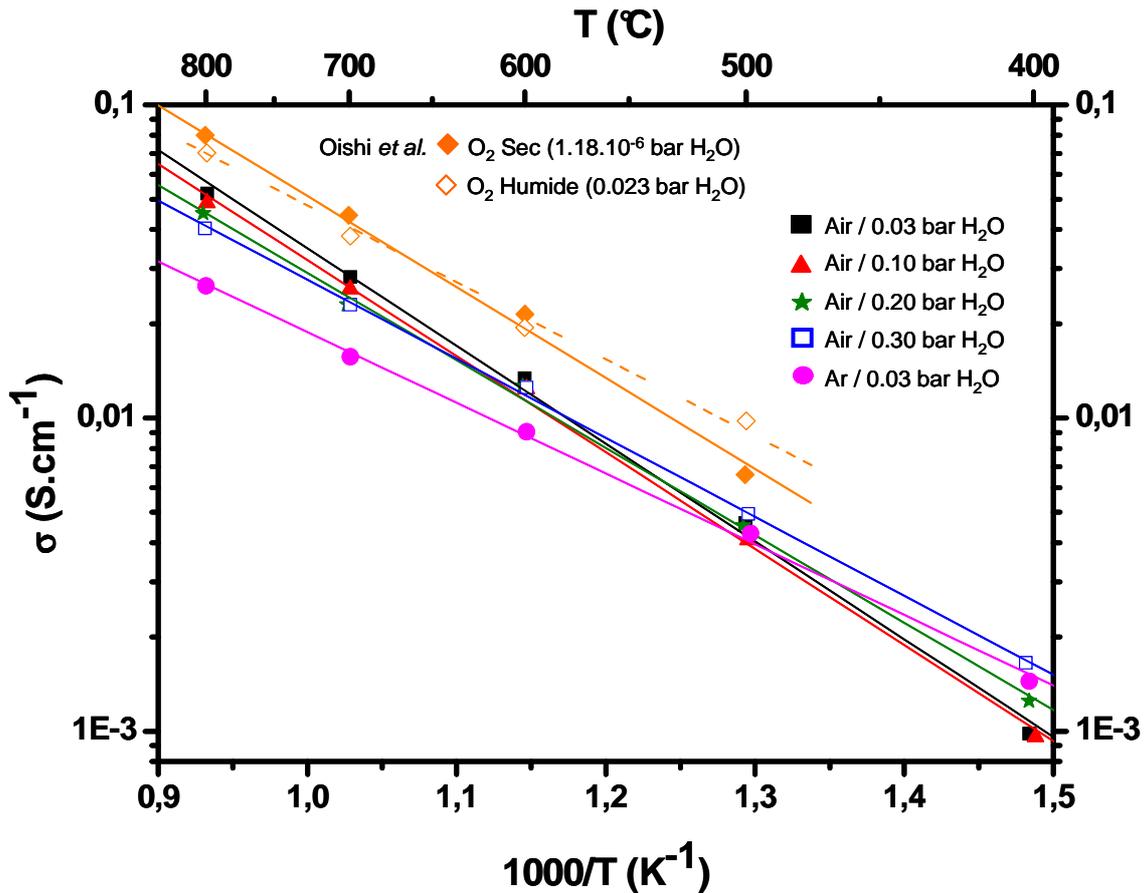


Fig. 3. Conductivité totale de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sous air contenant 0.03 à 0.30 bar d'eau ainsi que sous argon contenant 0.03 bar d'eau. Les données d'Oishi *et al.* sous O₂ sec et humide sont reportées à titre de comparaison [5,6].

L'évolution de la conductivité mesurée sous air humidifié traduit deux comportements différents selon la valeur de $p(\text{H}_2\text{O})$. Pour des températures inférieures à 600°C, la conductivité augmente sous les fortes pressions partielles d'eau alors qu'elle diminue pour les températures supérieures à 600°C. Les conductivités mesurées par Oishi *et al.* sous oxygène montrent le même comportement et, de façon identique, 600°C apparaît comme la température de « transition ». De plus, les conductivités mesurées sous oxygène sont plus élevées que celles sous air, elles mêmes plus élevées que celles mesurées sous argon. Cette observation traduit la présence d'une conductivité électronique de type p. Cependant, pour les températures inférieures à 500°C, la conductivité mesurée sous argon est légèrement plus élevée que celle sous air.

Le Tableau 1 compare les valeurs d'énergies d'activation obtenues sous air à celles obtenues par Oishi *et al.* sous oxygène pour différentes pressions partielles d'eau.

| | p(O ₂) (bar) | p(H ₂ O) (bar) | E _A mesurée (eV) | E _A calculée (eV) |
|---------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Oishi <i>et al.</i> | 1 | 1.8 10 ⁻⁶ | 0.67 | - |
| Oishi <i>et al.</i> | 1 | 0.023 | 0.57 | - |
| Ce travail | 0.21 | 0.03 | 0.62 | 0.66 |
| Ce travail | 0.21 | 0.10 | 0.61 | 0.63 |
| Ce travail | 0.21 | 0.20 | 0.56 | 0.60 |
| Ce travail | 0.21 | 0.30 | 0.50 | 0.59 |

Tableau 1. Energies d'activation obtenues dans ces travaux sous air fortement humidifié comparées à celles obtenues par Oishi *et al.* sous oxygène faiblement humidifié [5].

D'un point de vue général, on observe qu'en augmentant la pression partielle d'eau, l'énergie d'activation de la conductivité diminue. Bien que cette variation ne soit pas très importante, cette conclusion est en accord avec des études antérieures réalisées sur des matériaux de type cérates [5,7-10]. En comparaison, l'influence de la pression partielle d'eau est bien plus importante dans le cas de zirconates [11-13].

Dans le but d'interpréter ces résultats, une analyse de la nature des défauts et de la variation des nombres de transport des différentes espèces a été menée.

3.2. Concentration en oxygène, protons et trous d'électron en fonction de p(H₂O)

A la suite des études de Kreuer *et al.* et Oishi *et al.* concernant les propriétés de transport de BCY10 dans la gamme de pression partielle d'eau 0 - 0.03 bar [6,14,15], nous nous sommes proposés d'utiliser les constantes d'équilibre déterminées par ces auteurs pour étendre cette étude vers de plus fortes pressions partielles d'eau (0.03 - 0.30 bar, domaine non étudié jusqu'alors et qui correspond très certainement aux conditions réelles de fonctionnement à la cathode de pile H⁺-SOFC). En utilisant la notation Kröger-Vink, l'insertion d'eau dans une perovskite déficitaire en oxygène menant à la formation de défauts protoniques peut s'écrire [16,17]:



et la formation de trous d'électron provenant de l'insertion d'oxygène :



Les constantes d'équilibres correspondantes associées à ces réactions de dissociation de l'eau (K_{OH}) et de formation de trou d'électrons (K_h) sont définies par :

$$K_{OH} = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{[V_o^{\bullet\bullet}][O_o^x]p(H_2O) / p^\circ(H_2O)} \quad (4)$$

$$K_h = \frac{[O_o^x][h^\bullet]^2}{[V_o^{\bullet\bullet}]p(O_2)^{1/2} / p^\circ(O_2)^{1/2}} \quad (5)$$

où $p^\circ(O_2)$ et $p^\circ(H_2O)$ sont les pressions standards d'oxygène et d'eau, respectivement, fixées à 1 bar dans cette étude. La neutralité des charges globale peut être décrite par la relation :

$$2[V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet] - [Y_{Ce}'] + [h^\bullet] - [e'] = 0 \quad (6)$$

En se limitant au cas des pressions partielles généralement présentes à l'électrode à air, soit $p(O_2) > 10^{-5}$ bar, la formation d'électrons libres via la perte d'oxygène du réseau de BCY10 peut être négligée. De plus, en considérant que la concentration des trous d'électron est faible devant la concentration des défauts protoniques et des lacunes d'oxygène (2 à 3 ordres de grandeur inférieure), l'équation de neutralité des charges (6) se simplifie :

$$2[V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet] - [Y_{Ce}'] = 0 \quad (7)$$

Par ailleurs, le nombre de sites d'oxygène par maille unitaire étant de 3, on peut écrire :

$$[V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet] + [O_o^x] = 3 \quad (8)$$

En considérant que $[Y_{Ce}'] = 0.10$, correspondant à la composition nominale de BCY10, $[OH_o^\bullet]$ et $[V_o^{\bullet\bullet}]$ peuvent être exprimés en utilisant les équations (4), (7) et (8) et $[h^\bullet]$ en combinant les équations (5), (7) et (8) :

$$[OH_o^\bullet] = \frac{-3 + \sqrt{9 + [Y_{Ce}'](6 - [Y_{Ce}']) \cdot \frac{4 - p(H_2O) \cdot K_{OH}}{p(H_2O) \cdot K_{OH}}}}{\frac{4 - p(H_2O) \cdot K_{OH}}{p(H_2O) \cdot K_{OH}}} \quad (9)$$

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{[Y_{Ce}'] - [OH_o^\bullet]}{2} \quad (10)$$

$$[h^\bullet] = K_h^{1/2} \left(\frac{[Y_{Ce}'] - [OH_o^\bullet]}{6 - [Y_{Ce}'] - [OH_o^\bullet]} \right)^{1/2} p(O_2)^{1/4} \quad (11)$$

Les constantes d'équilibres K_{OH} et K_h calculées antérieurement à l'aide de données thermogravimétriques [6,14,15] sont reportées Tableau 2. En utilisant ces valeurs de constantes d'équilibre, la variation de la concentration des trois types de défauts, exprimée en mole par mole de BCY10, a été calculée sur le domaine de pressions partielles d'eau 0.03 à 0.30 bar, et à diverses températures (500 à 800°C). Les résultats sont représentés à la Figure 4.

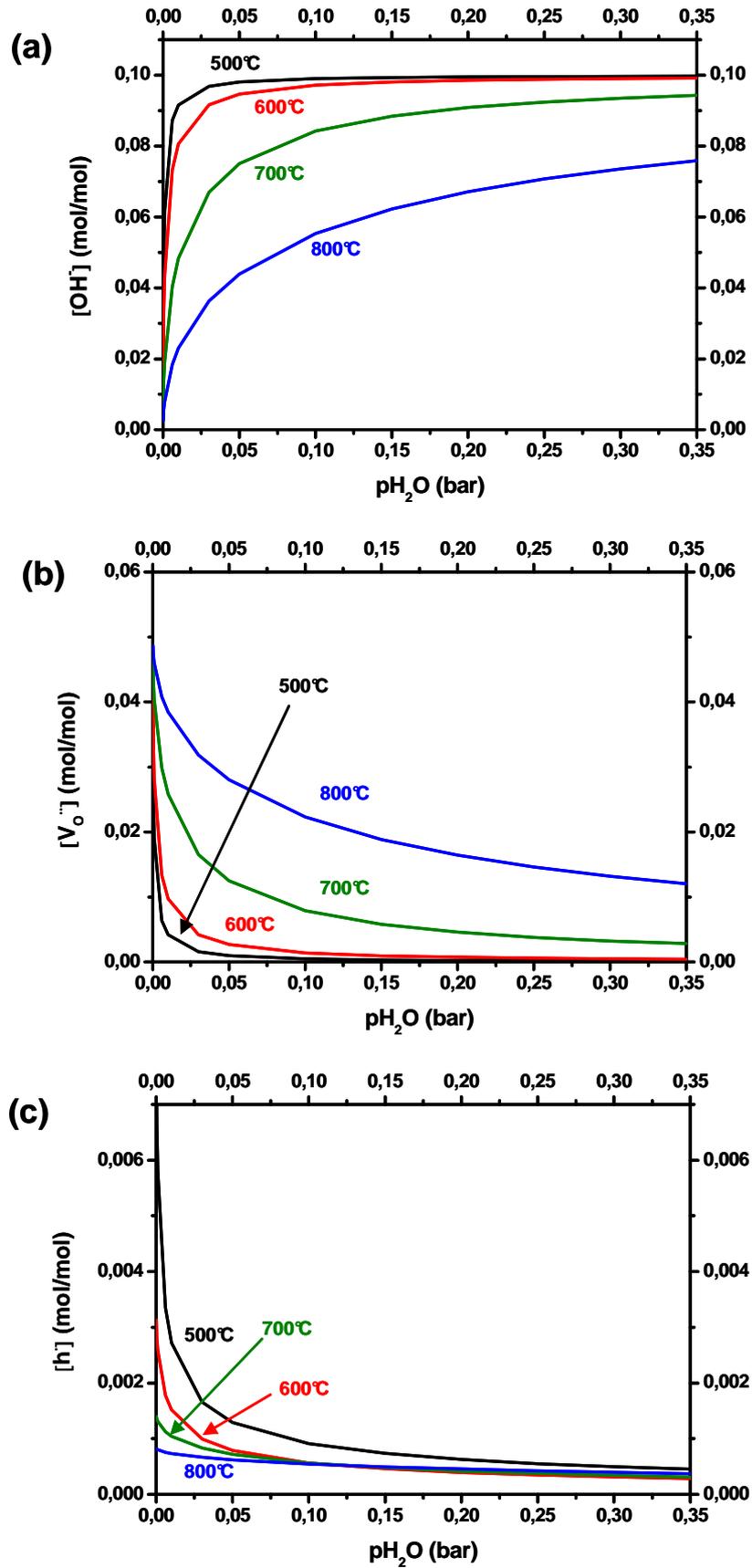


Fig. 4. Evolution des concentrations a) de défauts protoniques, b) de lacunes d'oxygène et c) de trous d'électron selon la pression partielle d'eau à 500, 600, 700 et 800°C.

| Température (°C) | K _h | K _{OH} |
|------------------|----------------------|-----------------|
| 500 | 1.1 10 ⁻² | 68.5 |
| 600 | 1.5 10 ⁻³ | 23 |
| 700 | 2.7 10 ⁻⁴ | 3.1 |
| 800 | 9 10 ⁻⁵ | 0.47 |

Tableau 2. Constantes d'équilibre chimique de dissolution de l'oxygène et de l'eau dans BCY10 entre 500 et 800°C calculées par Oishi *et al.* [5,6].

A l'aide de la Fig. 4, on peut remarquer que la concentration en défauts protoniques $[OH_o^\bullet]$ augmente avec la pression partielle d'eau (qui remplit les lacunes d'oxygène) ; celle des lacunes décroît corrélativement en fonction de $p(H_2O)$ (Fig. 4.a et b). Aux températures inférieures à 600°C, les lacunes d'oxygène sont complètement remplies pour des valeurs de $p(H_2O) \geq 0.10$ bar, alors qu'aux températures supérieures le remplissage est partiel, et ce, même pour de très fortes valeurs de $p(H_2O)$ (Fig. 4.b). Il est intéressant de noter qu'à 700°C, température à partir de laquelle la conductivité protonique est généralement considérée comme négligeable, les défauts protoniques constituent l'espèce majoritaire pour des pressions partielles d'eau supérieures à 0.03 bar. La concentration en trous d'électrons reste bien inférieure (1 à 2 ordres de grandeur) à celles des défauts protoniques et des lacunes d'oxygène (Fig. 4.c), confirmant notre hypothèse initiale. De manière prévisible, en augmentant $p(H_2O)$ les lacunes d'oxygène sont comblées en formant des OH_o^\bullet et $p(O_2)$ diminue légèrement, ces deux phénomènes contribuant à abaisser la concentration en trous d'électrons d'après les relations (3) et (11).

3.3. Calcul des différentes contributions à la conductivité totale

La conductivité totale de BCY10 peut être exprimée comme la somme des conductivités ioniques ($\sigma_{O^{2-}}$ et σ_{H^+}) et de la conductivité électronique de type p (σ_h). Comme détaillé précédemment, en se plaçant dans une gamme de $p(O_2)$ suffisamment élevée ($pO_2 > 10^{-5}$ bar dans notre cas), la conductivité électronique de type n peut être négligée et :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_{H^+} + \sigma_h \quad (12)$$

où $\sigma_{O^{2-}}$, σ_{H^+} et σ_h s'expriment :

$$\sigma_{O^{2-}} = 2.e.\mu_{O^{2-}}.N_A.[V_O^{\bullet\bullet}]/V_M \quad (13)$$

$$\sigma_{H^+} = e.\mu_{H^+}.N_A.[OH_O^\bullet]/V_M \quad (14)$$

$$\sigma_h = e.\mu_h.N_A.[h^\bullet]/V_M \quad (15)$$

où e est la charge élémentaire, $\mu_{O^{2-}}$, μ_{H^+} et μ_h les mobilités des lacunes d'oxygène, des défauts protoniques et des trous d'électron, respectivement, N_A le nombre d'Avogadro, et V_M le volume molaire de BCY10.

En utilisant la relation de Nernst-Einstein, la mobilité des défauts ioniques peut être reliée à leur coefficient de diffusion :

$$\mu_{O^{2-}} = \frac{2.e.D_{O^{2-}}}{k.T} \quad (16)$$

$$\mu_{H^+} = \frac{e.D_{H^+}}{k.T} \quad (17)$$

Le coefficient de diffusion de l'oxygène $D_{O^{2-}}$ a été calculé par Oishi *et al.* et Kreuer *et al.* grâce aux mesures de conductivité effectuées dans le domaine de conduction ionique ($10^{-20} < p(O_2) < 10^{-5}$ bar), sous atmosphère sèche [6,14]. Dans ces conditions, les conductivités σ_{H^+} et σ_h peuvent être négligées. En mesurant la conductivité totale sous air sec d'une part et connaissant la conductivité des ions O^{2-} grâce aux mesures précédentes d'autre part, ces auteurs ont déterminé la conductivité des trous d'électrons. Enfin, sous atmosphère humide la conductivité des défauts protoniques peut être déterminée en utilisant l'équation (12). Les valeurs de mobilité et de coefficients de diffusion des différentes espèces mesurées par Oishi *et al.* sont reportées au Tableau 3.

| T (°C) | D_{H^+} (cm ² /s) | D_{H^+} (cm ² /s) ce travail | $D_{O^{2-}}$ (cm ² /s) | μ_h (cm ² /V/s) |
|--------|--------------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------|
| 500 | $3 \cdot 10^{-6}$ | $1.77 \cdot 10^{-6}$ | $8.6 \cdot 10^{-7}$ | $2.2 \cdot 10^{-4}$ |
| 600 | $7 \cdot 10^{-6}$ | $6.2 \cdot 10^{-6}$ | $2.25 \cdot 10^{-6}$ | $1.5 \cdot 10^{-3}$ |
| 700 | $1.1 \cdot 10^{-5}$ | - | $6.6 \cdot 10^{-6}$ | $7.4 \cdot 10^{-3}$ |
| 800 | $2.2 \cdot 10^{-5}$ | - | $5 \cdot 10^{-5}$ | $2.2 \cdot 10^{-2}$ |

Tableau 3. Coefficients de diffusion du proton et de l'oxygène et mobilité des trous d'électrons calculés par Oishi *et al.* Sont aussi reportées les valeurs de coefficient de diffusion du proton calculées à partir de ces travaux.

A partir de la variation des concentrations de défauts reportée à la Fig. 4, en utilisant les valeurs de coefficient de diffusion et de mobilité des espèces déterminées par Oishi *et al.*, les différentes conductivités ont été recalculées sur une large gamme de $p(\text{H}_2\text{O})$. Les évolutions des conductivités en fonction de la pression partielle d'eau sont tracées à la Figure 5 à 500, 600, 700 et 800°C.

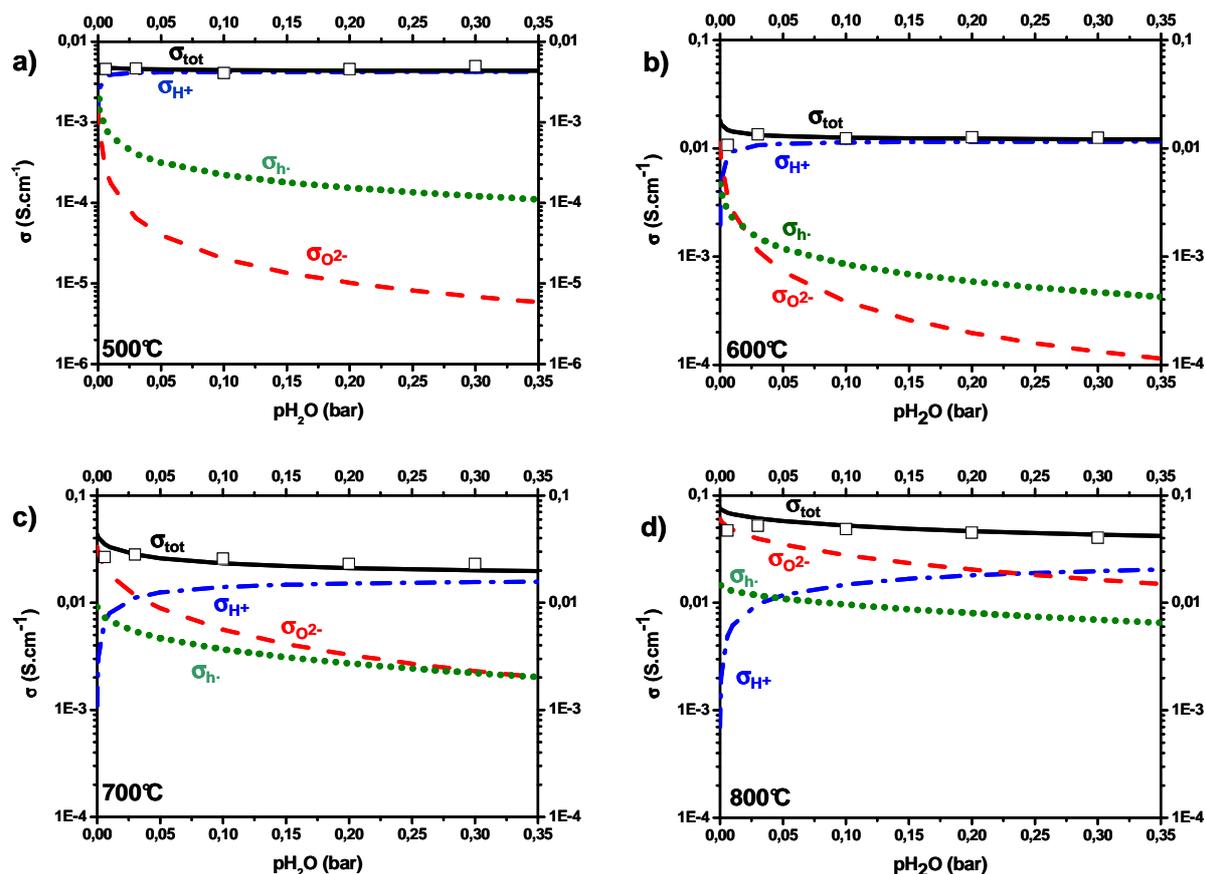


Fig. 5. Evolution de la conduction protonique (bleu), ionique O^{2-} (rouge), électronique de type p (vert) et de la conductivité totale (noir) à a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C et d) 800°C en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$.

Ces évolutions calculées sont comparées aux valeurs expérimentales (\square) de la Fig. 3.

Pour étendre ces calculs aux plus fortes pressions partielles d'eau, il a été nécessaire de faire l'hypothèse que la mobilité des espèces considérées ne dépend pas de leur concentration.

La différence entre les valeurs de conductivités calculées et celles mesurées est faible. Cependant, à basse température $T \leq 600^\circ\text{C}$, domaine où les conductivités O^{2-} et électronique sont négligeables, une légère déviation est observée. En supposant que le coefficient de diffusion du proton est le facteur le plus influant dans cette gamme de température, sa valeur à 500 et 600°C a été réévaluée afin de mieux décrire les valeurs expérimentales (*cf.* Tableau 3).

A 700 et 800°C, l'accord entre les valeurs expérimentales et le calcul est correct sans aucun ajustement des paramètres. Enfin, pour toutes les températures une déviation est observée aux faibles p(H₂O) ; une hypothèse serait que la conductivité de type p devient non négligeable (relation (8)). Le manque de fiabilité des données expérimentales à faibles p(H₂O) peut aussi en être la cause.

3.4. Nombre de transport de l'oxygène, du proton et des trous d'électrons

A partir des valeurs de conductivité calculées précédemment, les nombres de transport du proton, de O²⁻ et des trous d'électron peuvent être calculés à l'aide des relations suivantes :

$$t_{H^+} = \frac{\sigma_{H^+}}{\sigma_{tot}} \quad (18)$$

$$t_{O^{2-}} = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{tot}} \quad (19)$$

$$t_h = \frac{\sigma_h}{\sigma_{tot}} \quad (20)$$

Les variations correspondantes en fonction de p(H₂O) sont reportées à la Figure 6. Comme décrits aux Figs. 4 et 5, l'insertion d'eau augmente avec p(H₂O). Par conséquent, la concentration en lacunes d'oxygène et celle en trous d'électron diminuent. Ainsi, le nombre de transport protonique t_{H^+} croit avec p(H₂O) alors que les nombres de transport $t_{O^{2-}}$ et t_h diminuent. Lorsque la conductivité protonique est majoritaire ($T \leq 600^\circ\text{C}$), l'augmentation de la pression partielle d'eau augmente la conductivité totale de BCY10. Lorsque la conductivité des ions O²⁻ est majoritaire ($T \geq 700^\circ\text{C}$), la conductivité totale diminue en augmentant p(H₂O). Ceci explique les évolutions de la conductivité totale de BCY10 observées à la Fig. 3.

Enfin, la diminution du nombre de transport électronique en fonction de la température à p(H₂O) = 0.03 bar confirme les mesures réalisées sous argon humidifié. En effet, à T = 500°C, le nombre de transport électronique devient très faible et on peut s'attendre à ce qu'il soit négligeable à T = 400°C.

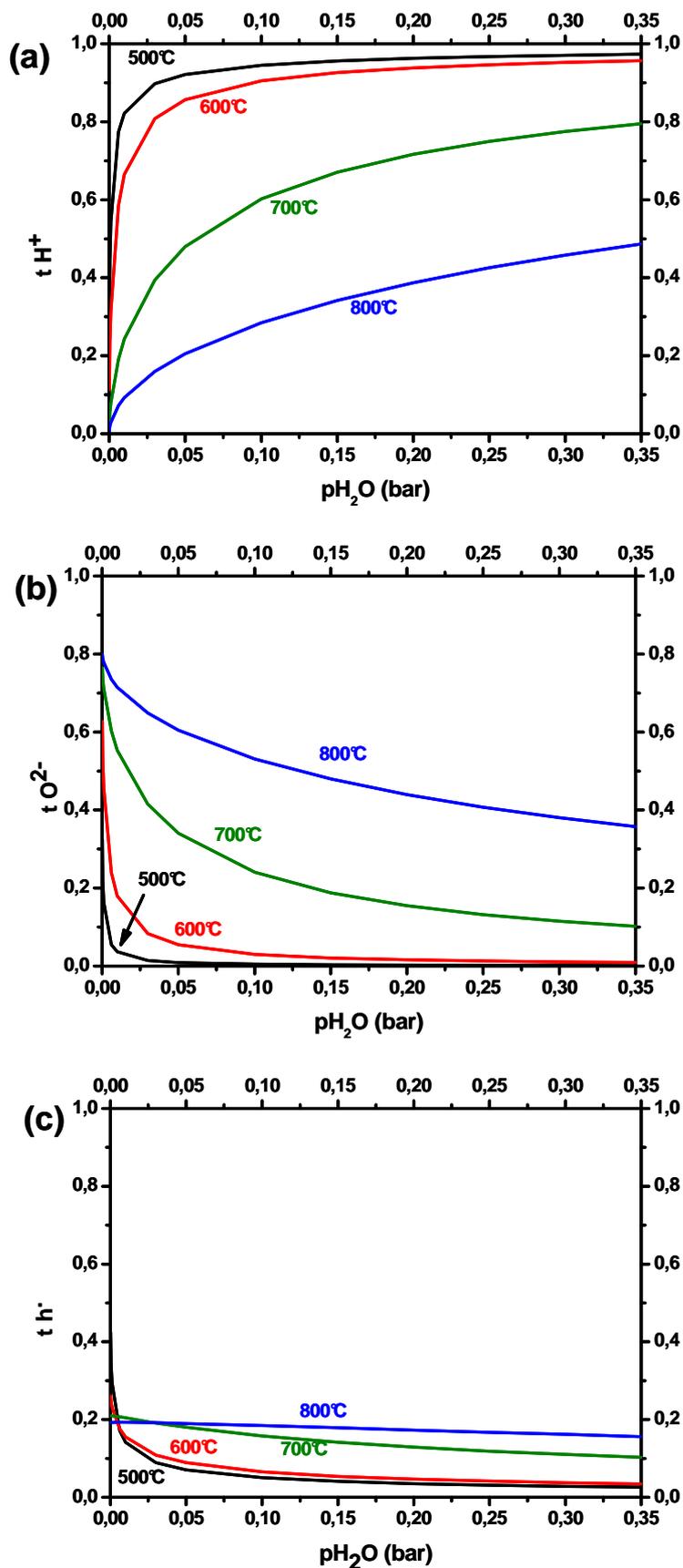


Fig. 6. Evolution du nombre de transport a) protonique, b) ionique O^{2-} et c) électronique de type p en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ à différentes températures.

En conclusion de cette partie, en utilisant des pressions partielles d'eau modérées (comme reporté dans la plupart des études), le domaine de conduction protonique de BCY10 se limite aux températures inférieures à 600°C. Nous avons montré que l'utilisation de pressions partielles plus importantes (jusqu'à 0.35 bar) augmente la conductivité protonique et permet d'étendre ce domaine jusqu'à des températures comprises entre 650 et 700°C et donc d'utiliser BCY10 dans d'autres conditions. De plus, en augmentant $p(\text{H}_2\text{O})$ le nombre de transport électronique t_h diminue ce qui constitue un avantage pour une application en tant qu'électrolyte de pile à combustible H⁺-SOFC.

3.5. Mesures de la conductivité sous faible $p(\text{O}_2)$

Les mêmes mesures ont été réalisées sous argon ($p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ bar), conditions proches des faibles $p(\text{O}_2)$ atteintes à la cathode lors du fonctionnement de la pile H⁺-SOFC, contenant de 0.006 à 0.30 bar d'eau. Comme précédemment, la conductivité de BCY10 a été calculée en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ pour $p(\text{O}_2)$ égale à $5 \cdot 10^{-5}$ bar. La Figure 7 présente l'évolution des conductivités de BCY10 mesurées et calculées à 500, 600, 700 et 800°C.

Une déviation relativement importante est observée entre les conductivités mesurées et calculées. Ainsi, à 500°C les conductivités calculées sont inférieures à celles mesurées tandis que pour $T \geq 600^\circ\text{C}$ la situation est inverse. Une hypothèse serait la mauvaise tenue mécanique de la pastille sous des atmosphères fortement humidifiées et sous faible $p(\text{O}_2)$. En effet, après cette expérience la pastille était très endommagée alors que la pastille ayant servi aux expériences sous air humidifié présentait une tenue parfaite après test. Ce problème de tenue des cérates de baryum sous atmosphère humidifiée a déjà été évoqué dans des travaux antérieurs [18,19]. Cependant, la conclusion principale, à savoir l'augmentation de la conductivité sous forte $p(\text{H}_2\text{O})$ à $T < 600^\circ\text{C}$ et sa diminution pour $T \geq 600^\circ\text{C}$ reste valable pour les faibles pressions partielles d'oxygène.

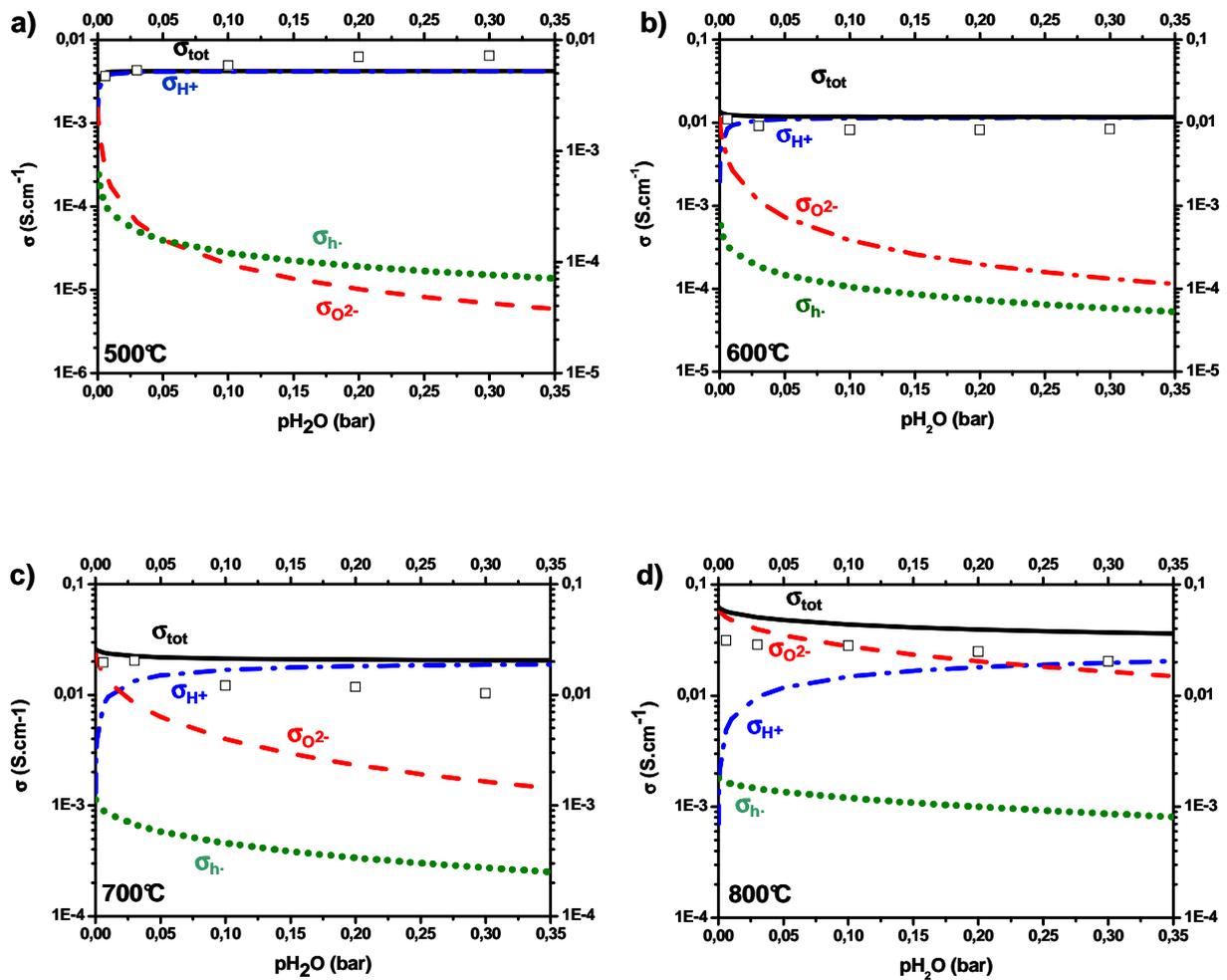


Fig. 7. Evolution de la conduction protonique (bleu), ionique O^{2-} (rouge), électronique de type p (vert) et de la conductivité totale (noir) à a) 500°C , b) 600°C , c) 700°C et d) 800°C calculées sous argon en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$. Ces évolutions calculées sont comparées aux mesures réalisées (\square).

La Figure 8 représente l'évolution des nombres de transport calculés sous $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$ bar.

Le même type d'évolution que celle précédemment observée sous air est visible : une augmentation du nombre de transport protonique sous forte $p(\text{H}_2\text{O})$ qui s'accompagne d'une diminution du nombre de transport O^{2-} . Le nombre de transport électronique est quasi nul quelle que soit la température, confirmant la présence d'un plateau dit « ionique », *i.e.* une gamme de $p(\text{O}_2)$ sur laquelle BCY10 peut être considéré comme conducteur purement ionique (H^+ et O^{2-}), et dont la limite supérieure est située à une pression partielle d'oxygène proche de 10^{-5} bar.

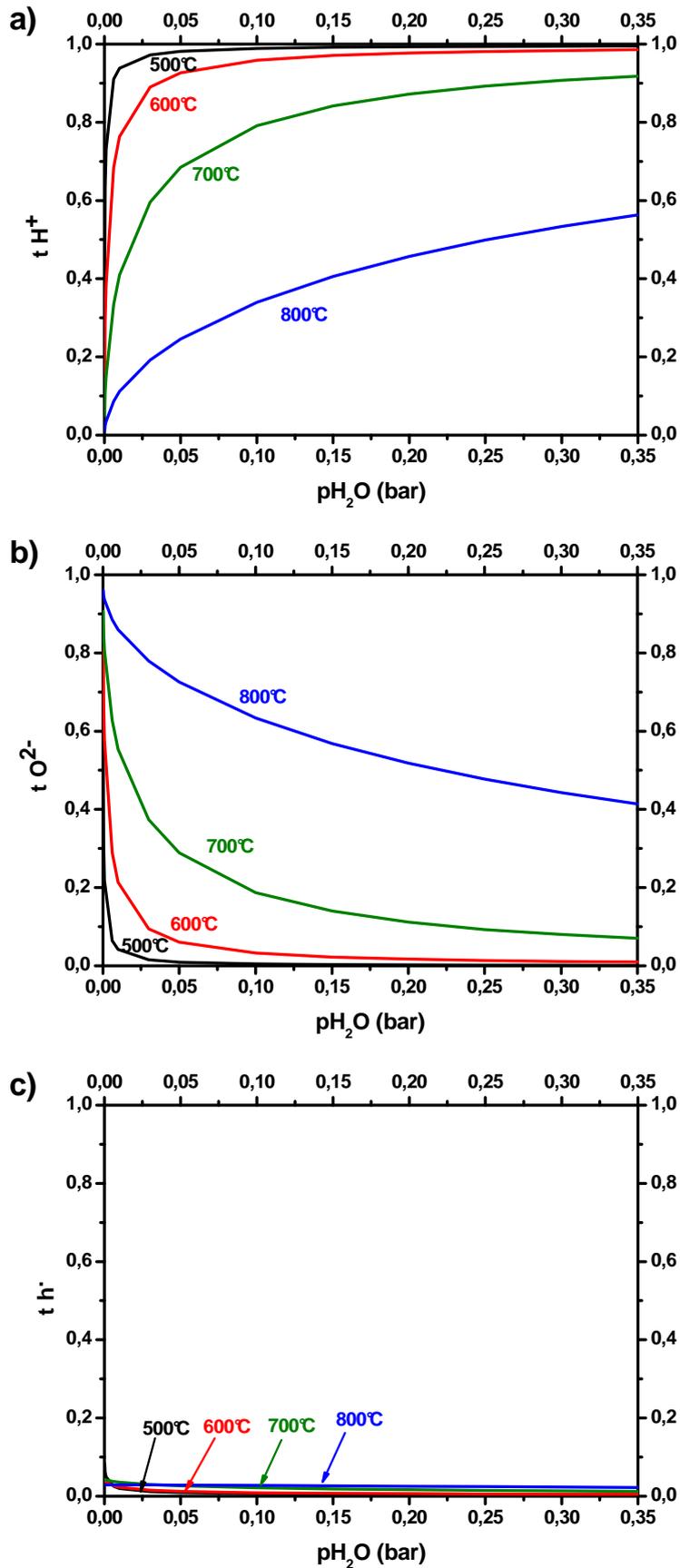


Fig. 8. Evolution du nombre de transport a) protonique, b) ionique O^{2-} et c) électronique de type p en fonction de $p(H_2O)$ à différentes températures sous argon ($p_{O_2} = 5 \times 10^{-5}$ bar).

En conclusion, dans le cas d'une application en pile complète où l'électrolyte est soumis à la fois à des atmosphères réductrice (compartiment anodique) et oxydante (compartiment cathodique), il apparaît délicat d'envisager l'utilisation de fortes pressions partielles d'eau principalement en raison de l'endommagement de BCY10 sous faible $p(\text{O}_2)$ et forte $p(\text{H}_2\text{O})$.

4. Etude de l'insertion de protons par spectroscopie Raman

4.1. Mécanisme de diffusion du proton dans les oxydes

Le mécanisme de diffusion du proton dans un oxyde communément admis est le mécanisme dit de Grotthus [20]. Il fait intervenir deux étapes : une première étape de réorientation de la liaison O-H autour de l'oxygène puis une seconde, considérée comme limitante, de saut du proton vers le site accepteur le plus proche (c'est-à-dire un autre atome d'oxygène). La Figure 9 résume ces deux étapes. Ce saut de proton peut être soit inter-octaèdre soit intra-octaèdre, il concerne préférentiellement l'atome d'oxygène le plus proche et dont l'angle $\text{OH}\cdots\text{O}$ est le plus linéaire ($\sim 180^\circ$). Ces deux types de sauts sont représentés à la Fig. 9.c. Ainsi la mobilité du proton dans les oxydes est fortement dépendante de la force de la liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène adjacent.

La caractérisation de cette force de liaison hydrogène a été largement étudiée grâce à l'utilisation de la spectroscopie infrarouge (IR) [21,22]. En effet, l'étude de la fréquence de vibration OH renseigne sur la force de la liaison. Dans le cas d'une liaison OH « libre », le nombre d'onde associé à la vibration OH est de 3600 cm^{-1} . Plus la liaison OH est forte et plus le nombre d'onde diminue [21]. Expérimentalement, des vibrations OH avec des nombres d'onde aussi faibles que 2500 cm^{-1} ont été observées [15].

Très peu d'études par spectroscopie Raman se sont intéressées à ces modes de vibration. Comme les modes de vibration Raman ont des règles de sélection différentes de celles des modes IR, coupler ces deux spectroscopies vibrationnelles peut apporter de plus amples informations sur l'insertion de protons. De plus, la dissolution de l'eau peut conduire à des modifications de la structure des matériaux étudiés, en particulier à des réarrangements des octaèdres composant les oxydes de structure perovskite, qui peuvent être observés par spectroscopie Raman aux bas nombres d'onde.

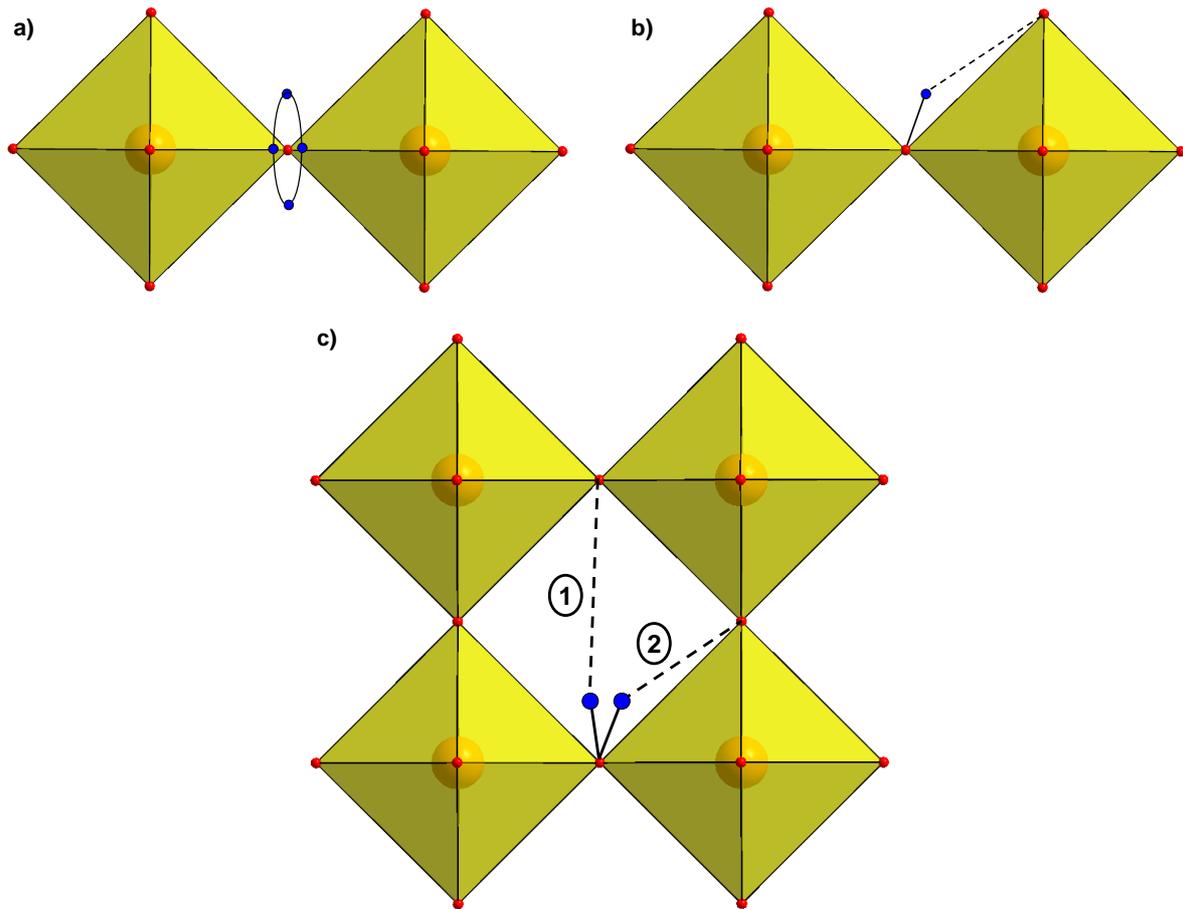


Fig. 9. Représentation schématique des deux étapes du mécanisme de diffusion du proton de type Grotthius : a) réorientation et b) saut du proton vers l'oxygène voisin. c) deux types de sauts envisagés, inter (1) et intra-octaèdre (2).

4.2. Etude par spectroscopie Raman *in-situ* du composé BCY10 en fonction de la température et sous $p(\text{H}_2\text{O})$

L'influence de l'insertion de protons dans la structure de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ a été étudiée par spectroscopie Raman en fonction de la température sous air sec ($p\text{H}_2\text{O} = 0.006$ bar) et sous air humidifié ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$ bar). Les expériences ont été réalisées au laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) d'Orléans en collaboration avec Patrick Simon et Aurélien Canizarès à l'aide d'une cellule développée par l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) pour une étude couplée de diffraction des rayons X et de μ -Raman [23,24]. Cette cellule est décrite à la Figure 10. Elle est constituée d'une chambre étanche en aluminium dans laquelle l'échantillon est placé sur un support en nickel pouvant être chauffé. Un système d'amenée des gaz permet de contrôler

l'atmosphère d'étude. Une fenêtre en silice refroidie à l'eau, placée au dessus de l'échantillon, permet d'effectuer des mesures par spectroscopie Raman.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre JY T64000 en configuration spectromètre unique (1800 gr/mm grating) et Edge filter. Un laser d' Ar^+ de longueur d'onde 457 nm a été utilisé comme source d'excitation. Les mesures ont été faites en mode rétrodiffusé à l'aide d'un microscope Olympus BX40 et d'un objectif x50. L'atmosphère humidifiée a été obtenue en faisant buller de l'air dans un réservoir d'eau à 25°C et les mesures ont été faites de la température ambiante jusqu'à 700°C. Les données expérimentales ont été traitées à l'aide du logiciel Focus développé au sein du laboratoire CEMHTI [25]. Les modes de vibration ont été analysés à l'aide d'une fonction Lorentzienne prenant en compte le facteur de population de Bose-Einstein [26].

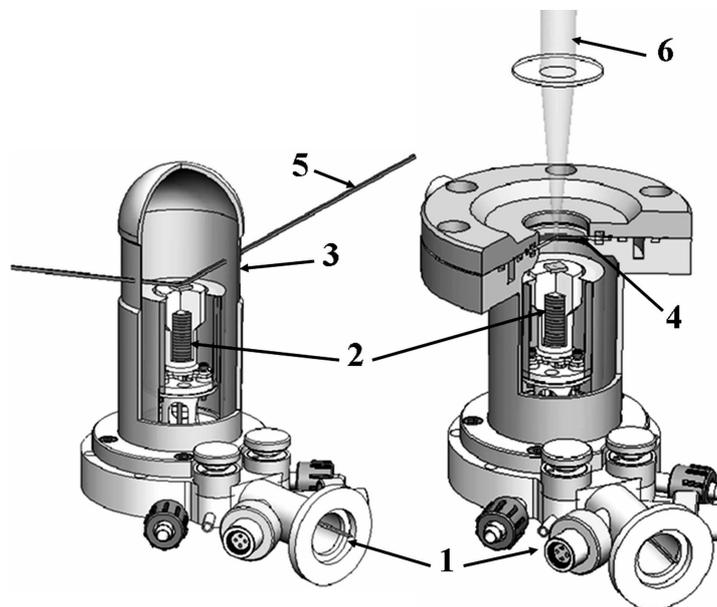


Fig. 10. Cellule utilisée pour l'étude *in-situ* par spectroscopie Raman en fonction de la température composée de : 1) un système de refroidissement, acheminement des gaz et de la connectique, 2) une résistance chauffante et un porte échantillon en nickel, 3) une chambre en aluminium, 4) une fenêtre en silice, permettant le passage 5) des rayons RX ou 6) d'un rayon laser.

Une pastille de BCY10 de compacité supérieure à 95% dont les faces ont été polies a été utilisée pour cette étude. Un premier traitement thermique (700°C / une nuit) sous air sec a été réalisé afin d'éliminer les protons présents dans le matériau. L'étude de leur insertion a été effectuée à l'aide de mesures réalisées lors du chauffage sous air sec puis du refroidissement suivant sous air humide. Le cycle thermique ainsi utilisé est représenté à la Figure 11.

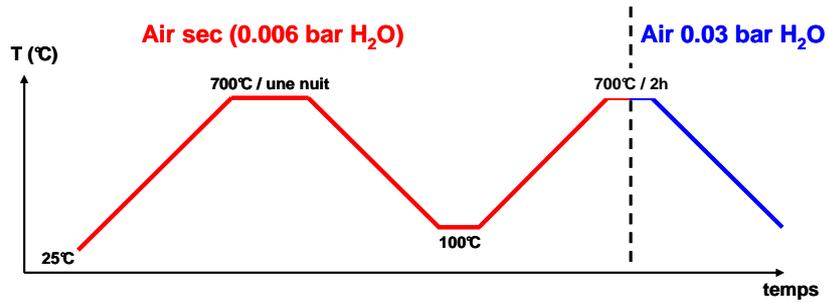


Fig. 11. Cycle thermique utilisé pour l'étude par spectroscopie Raman de l'insertion du proton dans $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Les spectres Raman enregistrés de 160 à 820 cm^{-1} , nombres d'onde caractéristiques des vibrations du réseau, aux diverses températures après une heure de stabilisation sont donnés à la Figure 12.

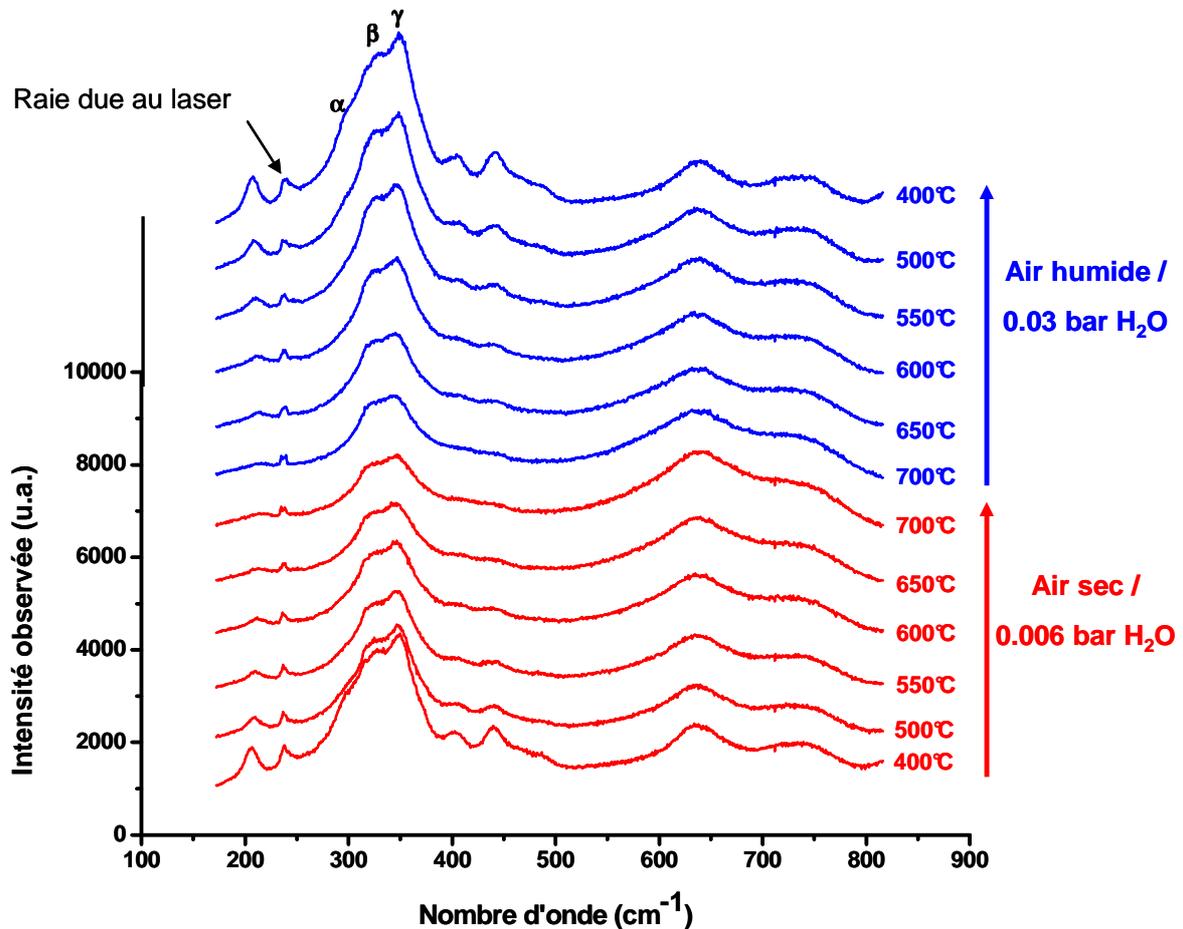


Fig. 12. Spectres Raman de BCY10 enregistrés de 160 à 820 cm^{-1} à températures croissante sous air sec (0.006 bar H_2O), puis décroissante sous air humide contenant 0.03 bar d'eau.

Aucune modification majeure des spectres n'est visible entre les mesures enregistrées sous air sec ou humidifié. On peut cependant remarquer l'extinction de certains modes de vibration tels que celui noté α lors de la montée en température, caractérisant la transition structurale $\text{Imcm} \rightarrow \text{R-3c}$ qui a lieu entre 400 et 500°C et qui semble non sensible à la présence d'eau [27-29].

Une comparaison des spectres enregistrés sous air sec et humide à 400°C et 600°C est donnée à la Figure 13.

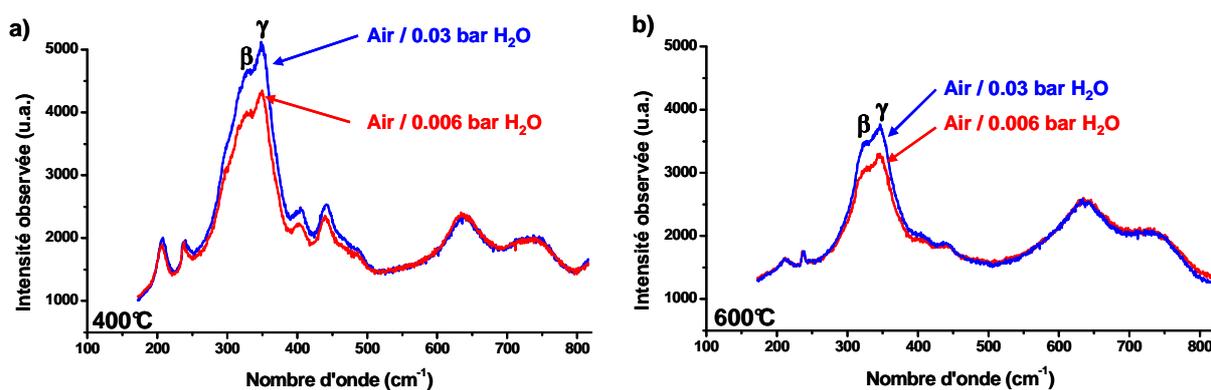


Fig. 13. Spectres Raman enregistrés a) à 400°C et b) à 600°C sous air sec (rouge) et humide (bleu).

Aucune modification des nombres d'onde associés aux modes de vibration du réseau n'est visible entre les deux atmosphères, confirmant les conclusions de Nakamoto *et al.* [30]. Cependant, on observe une nette augmentation des intensités de certains modes sous atmosphère humide, les modes les plus modifiés étant ceux notés β et γ . La Figure 14 montre l'évolution en fonction de la température des différences de nombres d'onde et d'intensité de ces deux modes entre les mesures sous air sec et sous air humide.

Cette augmentation d'intensité pour des spectres de vibration d'échantillons hydratés a déjà été reportée précédemment pour d'autres composés étudiés par spectroscopie IR [31-34] : elle confirme l'insertion d'eau dans ce matériau qui est d'autant plus importante que la température décroît (*cf.* Fig. 5.a). Elle pourrait être relative à un changement dans le couplage des modes de vibration de la matrice lors de l'insertion d'eau. Ces modes de vibrations ont été attribués par Chemarin *et al.* pour BaCeO_3 de même symétrie (R-3c) comme étant : les modes de vibrations d'élongation de la liaison Ba-O et de déformation de O-Ce-O pour le mode noté β et d'élongation de O-Ce-O pour la bande notée γ [35].

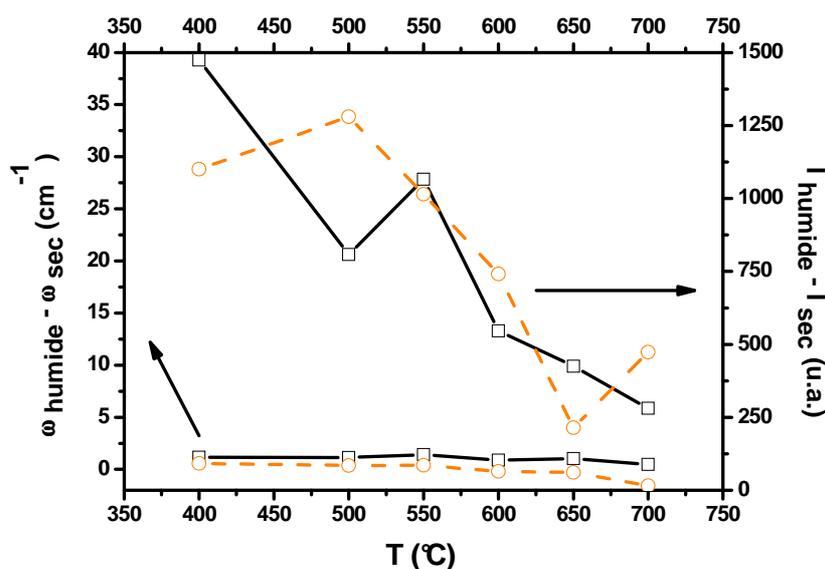


Fig. 14. Evolution en fonction de la température de la différence de nombre d'onde et d'intensité entre l'air sec et humide pour les modes de vibration β (○) et γ (□).

En suivant le même protocole de traitement thermique, les modes de vibrations OH ont été étudiés dans une gamme de nombre d'onde plus élevée (2000 à 4000 cm^{-1}). La Figure 15 compare les spectres enregistrés à différentes températures sous air sec et humide. Trois massifs de vibrations principaux sont visibles : 2600-2900 (a-e), 3100-3350 (f-g) et 3500-3900 cm^{-1} . Les pics associés au dernier massif ne semblent pas dépendre de l'insertion de protons dans le matériau. En effet, ils ne sont que très peu affectés par l'atmosphère mais beaucoup plus par la température, leur intensité étant plus importante à température ambiante. Ce massif peut être attribué à la luminescence du cérium, phénomène qui s'atténue avec la température.

Les intensités des deux premiers massifs augmentent lors de la descente en température sous air humide. Ils sont, sans aucun doute, liés à l'insertion d'eau dans le matériau qui a lieu à des températures inférieures à 700°C (relation 2). On observe un décalage important des nombres de vibration de ces massifs par rapport aux vibrations d'une liaison OH libre (3600 cm^{-1}). Ceci s'explique par une forte liaison OH dans le solide caractéristique des oxydes conducteurs protoniques comme cela a déjà été observé dans des études antérieures [15,36-38].

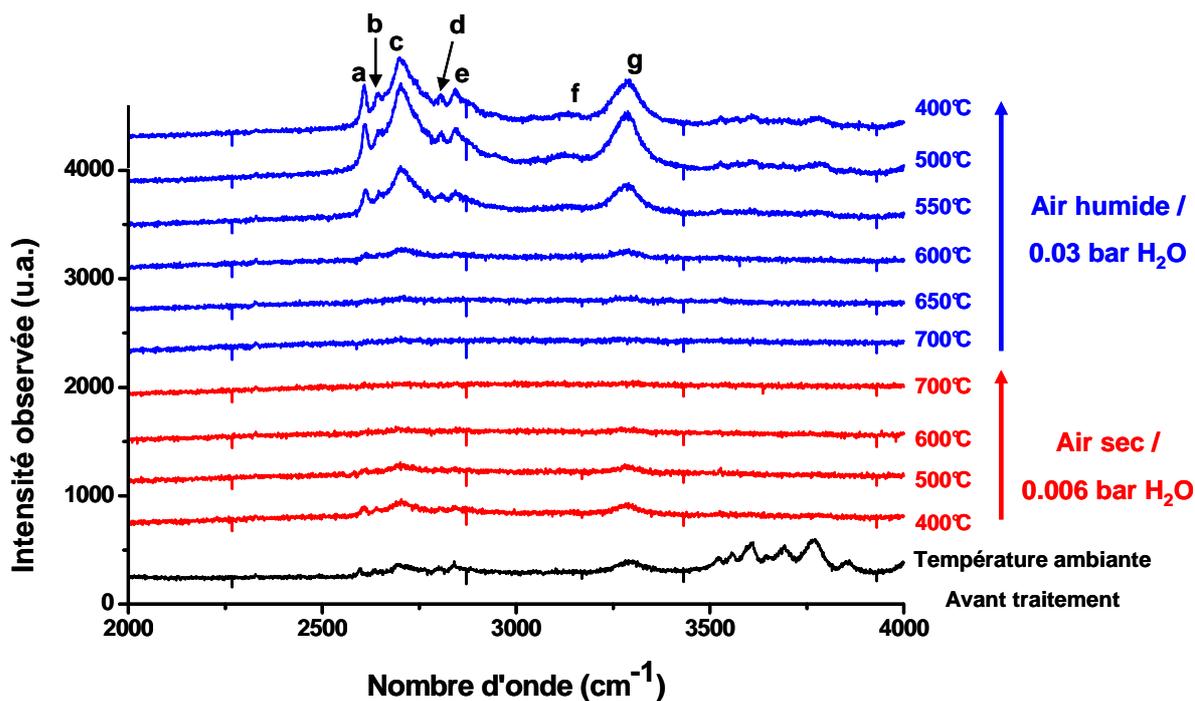


Fig. 15. Spectres Raman de BCY10 enregistrés de 2000 à 4000 cm⁻¹ à température croissante sous air sec et décroissante sous air contenant 0.03 bar d'eau.

La présence de deux ou plusieurs bandes de vibrations OH a déjà été reportée dans la littérature en IR mais aucune analogie ne peut être faite avec ces études car les règles de sélection des modes actifs en Raman et en IR sont différentes. De plus, les modes de vibration a-e sont étonnamment fins en comparaison des modes f et g. L'évolution des nombres d'onde ainsi que des intensités de ces modes de vibration en fonction de la température est reportée à la Figure 16.

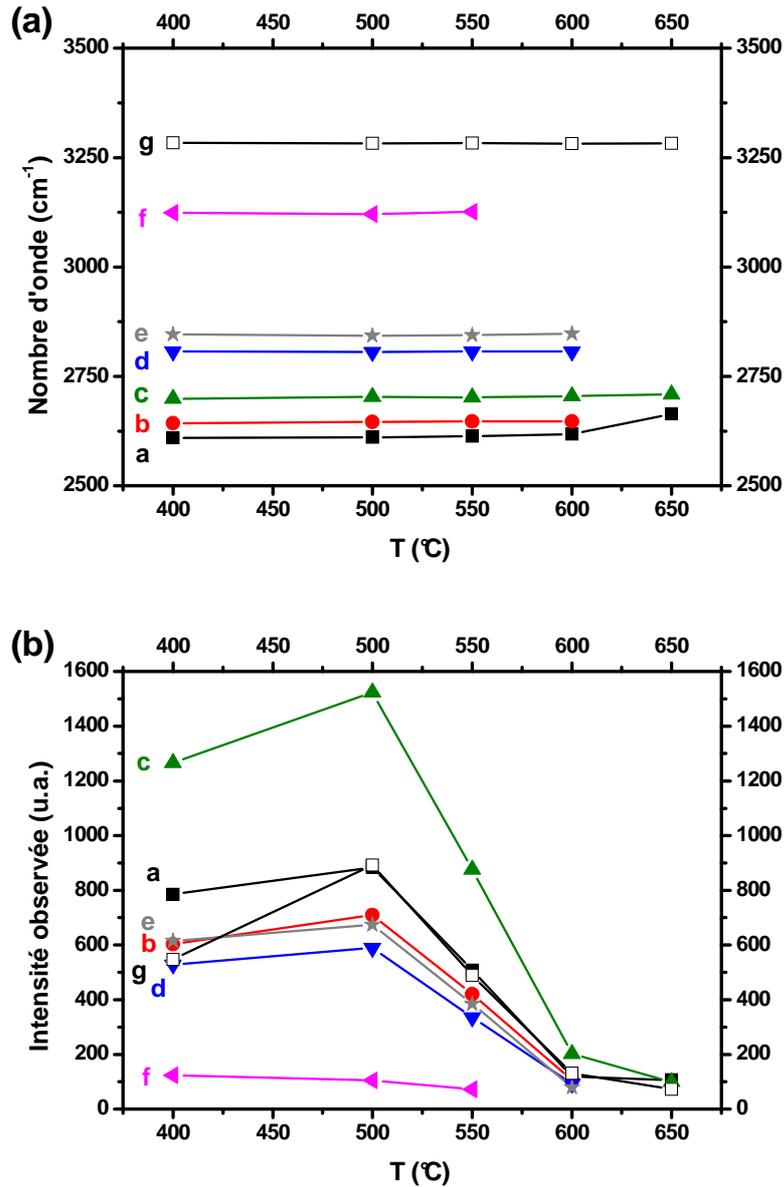


Fig. 16. Evolution en fonction de la température a) des fréquences de vibration et b) des intensités Raman des modes de vibrations OH observées.

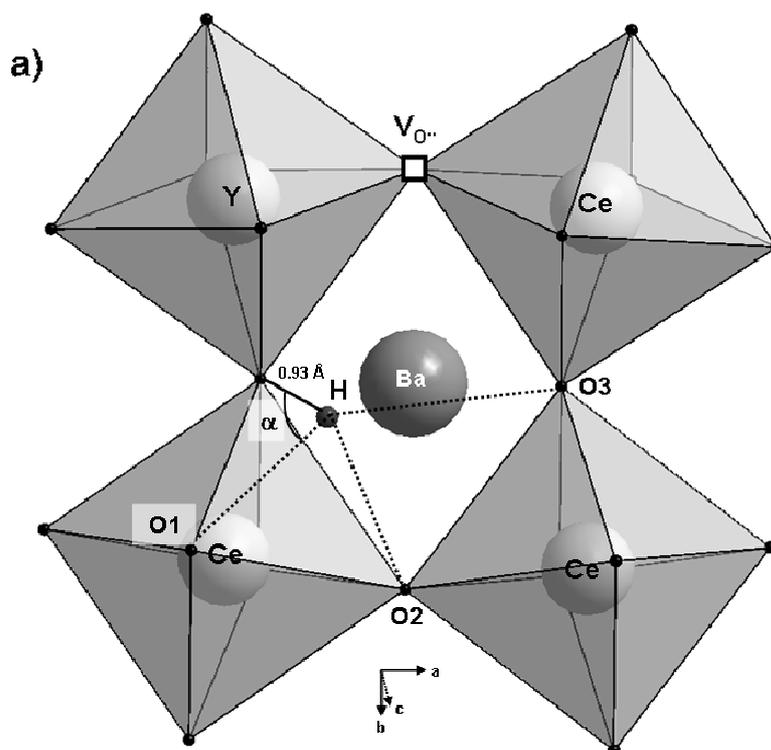
Les nombres d'onde de ces modes de vibration ne dépendent pas de la température alors que leur intensité augmente lorsque la température diminue. L'insertion d'eau dans BCY10 s'effectue donc pour des températures inférieures à 700°C et atteint un maximum à 500°C. Ce résultat est en accord avec les calculs réalisés précédemment (section 3.2) concluant qu'en deçà de 500°C, les lacunes d'oxygène sont entièrement remplies par l'insertion d'eau sous air contenant 0.03 bar d'eau.

4.3. Interprétation des résultats

La position du proton dans BCY10 a été affinée par Knight *et al.* à l'aide de données de diffraction des neutrons réalisée à 4K [39]. Cette position du proton est représentée à la Figure 17. Des calculs effectués par Munch *et al.* relatifs à la simulation de la relaxation du réseau d'oxygène dans l'environnement d'un défaut OH_o^\bullet confirment cette position du proton le long d'une arête de l'octaèdre [40] et montrent aussi que le saut intra-octaèdre est préférentiel comparativement au saut inter-octaèdre. Le Tableau 5 regroupe les différentes distances OH-O ainsi que les angles correspondants d'après l'affinement proposé par Knight *et al.* Il apparaît clairement que la distance OH-O2 est la plus courte, ce qui est de nature à rendre très probable le saut du proton de type intra-octaèdre.

| | O1 | O2 | O3 |
|------------------------------|------|-------|-------|
| $d_{\text{OH-O}} (\text{Å})$ | 2.84 | 2.38 | 2.85 |
| $\alpha (^\circ)$ | 98.7 | 138.2 | 141.4 |
| $d_{\text{O-O}} (\text{Å})$ | 3.12 | 3.14 | 3.63 |

Tableau 5. Distances et angles de liaison OH-O dans $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtenus à partir des données de Knight *et al.* [39].



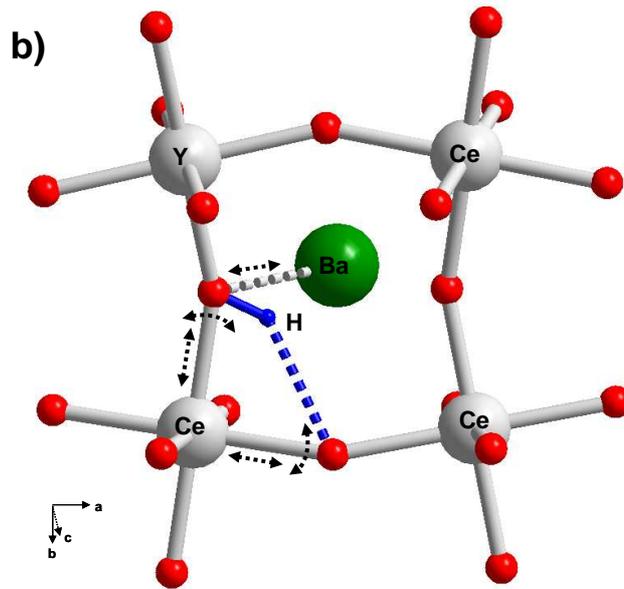


Fig. 17. a) Position du proton dans $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ affinée par Knight *et al.* à partir de données de diffraction de neutrons à 4k [39], b) représentation des vibrations modifiées par le saut du proton.

Connaissant la position de relaxation du proton dans BCY10, il est possible d'attribuer les différents modes de vibrations OH visibles dans les spectres Raman. Plusieurs études menées par dynamique moléculaire s'y sont également attachées. Karlsson *et al.* ont démontré dans le cas de la perovskite cubique $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ qu'un environnement non symétrique comportant à proximité des lacunes d'oxygène induit une réorientation du proton le long de l'arrête de l'octaèdre, comme représenté à la Fig. 17.a [41]. En effet, une lacune d'oxygène $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ agit comme une charge positive, repoussant le proton loin du centre de la cage des octaèdres. L'effet de la présence d'un cation substituant dans l'environnement du proton (l'yttrium dans le cas de BCY10) a aussi été étudié par Karlsson *et al.*: il apparaît que plus l'environnement est complexe (présence d'octaèdres InO_6 et ZrO_6 à la fois), plus les modes de vibrations OH sont eux aussi complexes. Dans le cas d'un tel environnement, les nombres d'onde des vibrations OH associées présentent des valeurs plus faibles allant jusqu'à 2500 cm^{-1} .

Les modes de vibrations OH notés a-e dans la région 2600 à 2900 cm^{-1} peuvent donc être attribués à la formation de liaisons OH-O ponctuelles dans un environnement complexe. Ces liaisons OH-O étant plus fortes que les liaisons OH simples, les nombres d'onde associés sont plus faibles comparés à une liaison OH libre vibrant à 3600 cm^{-1} . Comme précédemment mentionné dans le domaine des faibles nombres d'onde, ces liaisons ponctuelles OH-O ne s'accompagnent pas de fortes modifications structurales mais peuvent être à l'origine de la

modification des couplages de modes de réseau décrits aux Fig. 13 et 14. En effet, le saut du proton d'un oxygène à un autre n'est possible dans une structure de type perovskite que grâce au raccourcissement ponctuel de la distance O-O (Fig. 17.b). La modification des modes associés à O-Ce-O et Ba-O peut traduire cette modification. Cependant, le sous réseau d'oxygène n'est que peu modifié puisque aucune autre différence n'est notable entre les spectres enregistrés sous atmosphère sèche et humide aux faibles nombres d'onde (Fig. 12). Enfin, la finesse des pics associés aux modes de vibration OH peut refléter une population relativement faible de protons présentant ce type de liaison OH-O ponctuelles. En fait, l'étape la plus longue du mécanisme de diffusion est sa réorientation autour de l'oxygène et seulement lorsque la distance avec l'atome d'oxygène le plus proche devient assez faible une liaison OH-O se crée.

Les modes de vibration notés f et g correspondant à des vibrations plus proches de celle d'un OH libre pourraient être caractéristiques de protons associés à une liaison OH simple en réorientation autour d'un atome d'oxygène du réseau. Ces modes de vibration relativement larges semblent représentatifs de la grande majorité des protons insérés dans BCY10 et ne pas dépendre de l'environnement de ceux-ci.

Cependant, ce type d'étude sur les modes de vibration calculés par dynamique moléculaire soulève de nombreuses questions. En effet, le calcul des nombres d'onde associés aux vibrations OH dans ce type de matériaux s'effectue à partir de la transformée de Fourier de l'évolution de la distance OH en fonction du temps, le pas de temps ainsi choisi influençant grandement le résultat. Les études réalisées par Shimojo *et al.* pour le composé SrTiO_3 ont ainsi mené à la conclusion inverse de celle de Karlsson *et al.*: la présence de dopant dans l'environnement du proton menant à des nombres d'onde plus élevés [42,43].

Des études menées par Longo *et al.* par XAFS (X-ray adsorption fine structure) sur BCY10 montrent que la formation d'espèces hydroxyles a lieu majoritairement dans l'environnement d'un yttrium et que cette insertion n'amène que peu de modifications du réseau [44]. L'effet du cation substituant sur les propriétés d'hydratation de pérovskites conductrices protoniques a aussi largement été étudié par calcul *ab initio* (DFT). Par exemple, les études d'Islam *et al.* ont montrées, dans le cas de perovskites de type BaZrO_3 ou CaZrO_3 , que le proton est stabilisé dans l'environnement proche d'un substituant ; on parle d'effet piègeur [45,46]. L'yttrium apparaît comme étant le substituant présentant l'énergie de liaison $\text{OH}_o^* \text{M}'_{\text{Zr}}$ la plus faible expliquant que ce substituant est celui permettant d'obtenir les meilleures propriétés d'hydratation.

A partir de cette discussion, il est possible d'envisager un environnement du proton comme celui représenté à la Figure 17.a faisant apparaître à la fois des lacunes d'oxygène ainsi que la présence d'atomes substituants.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés de conduction ainsi que le mécanisme de diffusion du proton pour le matériau d'électrolyte de structure perovskite $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY10). Des mesures de conductivité électrique ainsi que des calculs basés sur les données thermodynamiques de travaux antérieurs nous ont permis de montrer que, sous air, travailler avec de fortes pressions partielles d'eau permettait d'augmenter le nombre de transport protonique de BCY10 tout en gardant une conductivité totale quasi inchangée. Cependant, les résultats des mesures sous argon humidifié ne sont pas en accord avec les calculs réalisés sur la base des mêmes données thermodynamiques. Ceci peut s'expliquer par une dégradation de la tenue mécanique de la pastille sous de telles atmosphères : ceci laisse penser que l'utilisation de pressions partielles d'eau élevées sera déconseillée dans le cas de tests en piles complètes.

Des mesures *in-situ* par spectroscopie Raman en fonction de la température sous atmosphères sèche et humide ont aussi été réalisées dans le but d'appréhender le mécanisme de diffusion du proton dans ce matériau. Cette étude a confirmé que la température limite en-deçà de laquelle BCY10 peut être considéré comme conducteur protonique se situe entre 600 et 650°C, pour une atmosphère de travail air / 0.03 bar H_2O . Elle a aussi permis de mettre en évidence divers types de vibrations OH dans une gamme de nombre d'onde située entre 2600 et 3400 cm^{-1} . Les nombres d'onde les plus élevées correspondent aux vibrations OH libres alors que les vibrations de plus faibles nombres d'onde peuvent être associées à des liaisons hydrogène ponctuelles OH-O. L'analyse des spectres mesurés à bas nombres d'onde (150 – 800 cm^{-1}) montre que ces liaisons ponctuelles OH-O ne s'accompagnent pas de modifications majeures du réseau d'octaèdres du matériau. Enfin, en se basant sur des travaux antérieurs nous avons expliqué la complexité des divers modes de vibrations OH par la présence de cations substituants dans l'environnement proche du proton.

Références

- [1] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **138** (2000), pp. 91–98.
- [2] E. Fabbri, D. Pergolesi, and E. Traversa. *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010), pp. 4355–4369.
- [3] E. Schouler, N. Mesbahi, and G. Vitter. *Solid State Ionics* **9-10** (1983), pp. 989–996.
- [4] W. Coors and D. Readey. *J Am Ceram Soc* **85** (2002), pp. 2637–2640.
- [5] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, and T. Kawada. *Solid State Ionics* **179** (2008), pp. 2240–2247.
- [6] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, and T. Kawada. *Solid State Ionics* **180** (2009), pp. 127–131.
- [7] N. Bonanos. *Solid State Ionics* **145** (2001), pp. 265–274.
- [8] T. Yajima and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **50** (1992), pp. 281–286.
- [9] T. Yajima and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **53-56** (1992), pp. 983–988.
- [10] G. Ma, T. Shimura, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **110** (1998), pp. 103–110.
- [11] J. Müller, K. D. Kreuer, J. Maier, S. Matsuo, and M. Ishigame. *Solid State Ionics* **97** (1997), pp. 421–427.
- [12] T. Kudo, K. Yashiro, H. Matsumoto, K. Sato, T. Kawada, and J. Mizusaki. *Solid State Ionics* **179** (2008), pp. 851–854.
- [13] I. Ahmed, S. M. Rahman, P. Steegstra, S. T. Norberg, S.-G. Eriksson, E. Ahlberg, C. S. Knee, and S. Hull. *International Journal of Hydrogen Energy* **In Press, Corrected Proof**, pp. –.
- [14] K. Kreuer, W. Munch, M. Ise, T. He, A. Fuchs, U. Traub, and J. Maier. *Ber Bunsenges Phys Chem Chem Phys* **101** (1997), pp. 1344–1350.
- [15] K. D. Kreuer. *Solid State Ionics* **125** (1999), pp. 285–302.
- [16] H. Uchida, H. Yoshikawa, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **34** (1989), pp. 103–110.
- [17] H. Uchida, H. Yoshikawa, T. Esaka, S. Ohtsu, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **36** (1989), pp. 89–95.
- [18] N. Zakowsky, S. Williamson, and J. Irvine. *Solid State Ionics* **176** (2005), pp. 3019–3026.
- [19] S. Wang, F. Zhao, L. Zhang, K. Brinkman, and F. Chen. *J Alloys Compd* **506** (2010), pp. 263–267.
- [20] K. Kreuer. *Proton-Conducting Oxides* (2003).
- [21] A. Novak. *Structure and Bonding* **18** (1974), pp. 177–216.

- [22] K. Wakamura. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** (2005), pp. 133–142.
- [23] F. Berberich, H. Graafsma, B. Rousseau, A. Canizares, R. Ratiarison, N. Raimboux, P. Simon, P. Odier, N. Mestres, T. Puig, and X. Obradors. *J Mater Res* **20** (2005), pp. 3270–3273.
- [24] A. Puig-Molina, B. Gorges, and H. Graafsma. *J. Appl. Crystallog.* **34** (2001), pp. 677–678.
- [25] <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>.
- [26] I. Gregora, N. Magneron, P. Simon, Y. Luspain, N. Raimboux, and E. Philippot. *J Phys Condens Matter* **15** (2003), pp. 4487–4501.
- [27] F. Genet, S. Loridant, C. Ritter, and G. Lucazeau. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60** (1999), pp. 2009–2021.
- [28] H. Gupta, P. Simon, T. Pagnier, and G. Lucazeau. *J. Raman Spectrosc.* **32** (2001), pp. 331–337.
- [29] S. Ricote, G. Caboche, and O. Heintz. *J Appl Electrochem* **39** (2009), pp. 553–557.
- [30] K. Nakamoto, M. Margoshes, and R. Rundle. *Journal of the American Chemical Society* **77** (1955), pp. 6480–6486.
- [31] M. Karlsson, A. Matic, P. Berastegui, and L. Börjesson. *Solid State Ionics* **176** (2005), pp. 2971–2974.
- [32] A. Slodczyk, P. Colomban, S. Willemin, O. Lacroix, and B. Sala. *J. Raman Spectrosc.* **40** (2009), pp. 513–521.
- [33] A. Mineshige, S. Okada, M. Kobune, and T. Yazawa. *Solid State Ionics* **177** (2006), pp. 2443–2445.
- [34] M. Karlsson, I. Ahmed, A. Matic, and S. G. Eriksson. *Solid State Ionics* **181** (2010), pp. 126–129.
- [35] C. Chemarin, N. Rosman, T. Pagnier, and G. Lucazeau. *Journal of Solid State Chemistry* **149** (2000), pp. 298–307.
- [36] I. Ahmed, S.-G. Eriksson, E. Ahlberg, C. Knee, P. Berastegui, L.-G. Johansson, H. Rundlöf, M. Karlsson, A. Matic, L. Börjesson, and D. Engberg. *Solid State Ionics* **177** (2006), pp. 1395–1403.
- [37] H. Yugami, Y. Shibayama, S. Matsuo, M. Ishigame, and S. Shin. *Solid State Ionics* **85** (1996), pp. 319–322.
- [38] M. Glerup, F. W. Poulsen, and R. W. Berg. *Solid State Ionics* **148** (2002), pp. 83–92.
- [39] K. S. Knight. *Solid State Ionics* **127** (2000), pp. 43–48.

- [40] W. Münch, K. D. Kreuer, G. Seifert, and J. Maier. *Solid State Ionics* **136-137** (2000), pp. 183–189.
- [41] M. Karlsson, M. Björketun, P. Sundell, A. Matic, G. Wahnström, D. Engberg, L. Börjesson, I. Ahmed, S. Eriksson, and P. Berastegui. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **72** (2005), pp. 1–7.
- [42] F. Shimojo, K. Hoshino, and H. Okazaki. *Solid State Ionics* **113-115** (1998), pp. 319–323.
- [43] F. Shimojo and K. Hoshino. *Solid State Ionics* **145** (2001), pp. 421–427.
- [44] A. Longo, F. Giannici, A. Balerna, C. Ingraio, F. Deganello, and A. Martorana. *Chem. Mater.* **18** (2006), pp. 5782–5788.
- [45] M. Islam, R. Davies, and J. Gale. *Chem. Mater.* **13** (2001), pp. 2049–2055.
- [46] M. Islam, P. Slater, J. Tolchard, and T. Dinges. *Dalton Trans.* (2004), pp. –.

Chapitre 3

Synthèses et caractérisations physico-chimiques des matériaux de cathode

1. Introduction

A la suite du travail bibliographique, quatre matériaux ont été retenus pour cette étude sur la base du cahier des charges établi pour la cathode de pile H^+ -SOFC : $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$. Leurs propriétés physico-chimiques seront étudiées dans la première partie de ce chapitre.

La seconde partie est consacrée à l'étude de quelques compositions appartenant respectivement aux familles de Ruddlesden-Popper ($Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$) et des doubles perovskites $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$ et Gd) et $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$. Dans ce cas, notre objectif est de pouvoir apporter des éléments de compréhension supplémentaires sur les mécanismes mis en jeu lors de la réduction de l'oxygène. Cet aspect constituera la discussion du chapitre 5.

2. Etude structurale des quatre composés dits « classiques »

2.1. Préparation par la voie citrate-nitrate

De nombreuses méthodes de synthèse peuvent être envisagées afin de préparer les composés $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$. En vue de leur utilisation comme matériaux d'électrode, une taille de particules suffisamment fine est nécessaire afin d'augmenter la surface active de réaction. Il s'agit donc de limiter le nombre d'étapes de recuits nécessaires à l'obtention de composés purs afin de limiter la croissance des grains. Nous avons ainsi choisi la méthode dite « citrate-nitrate ». Les oxydes de terre rare (Pr_6O_{11} et La_2O_3), préalablement recuits à $1000^\circ C$ pendant une nuit afin d'éliminer toute trace d'eau, les carbonates de strontium et de baryum ($BaCO_3$ et $SrCO_3$) ainsi que les métaux Ni, Co ou Fe sont dissous en proportions stœchiométriques en milieu acide nitrique. L'acide citrique est ensuite ajouté en léger excès (rapport de 1.05 mole d'acide citrique par mole de cations). Après évaporation lente de la solution, une autocombustion spontanée des précipités se produit. Les cendres ainsi récupérées contenant les cations répartis de façon homogène sont finement divisées et susceptibles de présenter une bonne réactivité chimique.

Les températures de calcination utilisées pour l'obtention de matériaux purs après analyse par DRX ainsi que les paramètres cristallins (déterminés par la méthode de Le Bail) de ces quatre matériaux sont reportés dans le Tableau 1.

| Composé | Température / temps recuit | Groupe d'espace | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|---|----------------------------|-----------------|-----------|-----------|------------|
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1000°C / 12h | Pm-3m | 3.885(3) | - | - |
| | | | 3.883 [1] | | |
| $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 1000°C / 12h | Pm-3m | 3.985(2) | - | - |
| | | | 3.980 [2] | | |
| $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | 1000°C / 12h | Pmmm | 3.902(1) | 3.906(1) | 7.639(2) |
| | | | 3.902 [3] | 3.906 [3] | 7.631 [3] |
| $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ | 1080°C / 10h | Bmab | 5.397(2) | 5.440(2) | 12.441(5) |
| | | | 5.389 [4] | 5.454 [4] | 12.443 [4] |

Tableau 1. Températures de recuit et paramètres cristallins des matériaux synthétisés et comparaison avec les données de travaux antérieurs.

2.2. Etude de la composition en oxygène

L'évolution de la stœchiométrie en oxygène des matériaux en fonction de la température est mesurée sous air sec par analyse thermogravimétrique (ATG). Le degré d'oxydation des métaux de transition est préalablement déterminé à température ambiante, soit par titrage au sel de Mohr ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$), soit par titrage iodométrique ($\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$), ceci permettant de déduire la stœchiométrie en oxygène des matériaux (*cf.* thèse Université Bordeaux 2009 de Florent Chauveau). Les résultats correspondants sont reportés à la Figure 1.

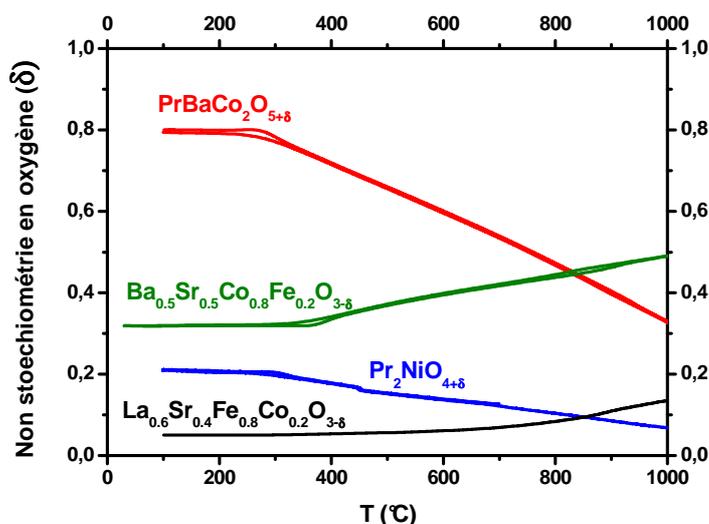


Figure 1. Evolution sous air sec en fonction de la température de la non stœchiométrie en oxygène pour les composés étudiés.

Les variations sont en bon accord avec celles déjà mesurées dans des travaux antérieurs pour ces quatre matériaux et sont reproductibles lors de la montée et de la descente en température [4-7]. La composition en oxygène de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ reste relativement stable et très proche de la valeur stœchiométrique jusqu'à 600°C , puis chute légèrement au-delà. En revanche, pour les composés $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ la non-stœchiométrie en oxygène, déjà élevée à température ambiante, évolue fortement à partir de $T \sim 300^\circ\text{C}$. Enfin, pour le composé sur-stœchiométrique $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, l'évolution est progressive et le décrochage observé à $T \sim 430^\circ\text{C}$ est lié à une transition structurale (d'une symétrie orthorhombique vers une symétrie quadratique) qui s'accompagne d'une perte d'oxygène [8].

Afin de comparer ces matériaux de structures différentes (soit sur-, soit sous-stœchiométriques), il est intéressant de calculer la variation relative de la composition en oxygène à l'aide de la relation :

$$\Delta\delta_o = \frac{\delta_{O_T} - \delta_{O_{RT}}}{\delta_{O_{RT}}} \quad (1)$$

avec δ_{O_T} et $\delta_{O_{RT}}$ la valeur de la non-stœchiométrie en oxygène à T et à température ambiante, respectivement. Les courbes obtenues sont données à la Figure 2.

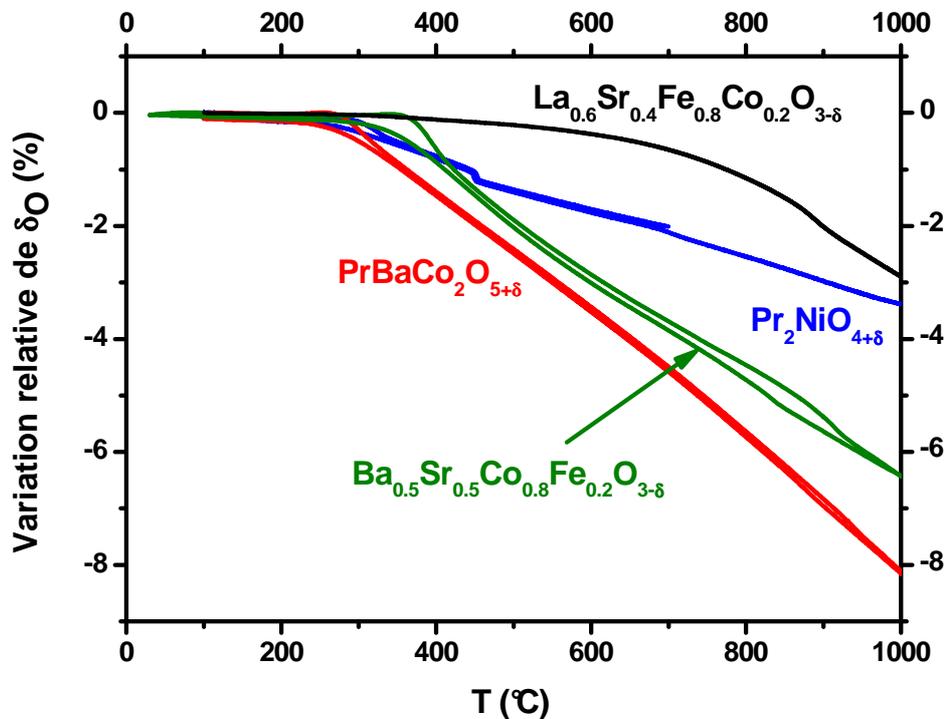


Figure 2. Evolution thermique de la variation relative de composition en oxygène pour les quatre composés étudiés.

Le tracé confirme que l'évolution thermique de la composition en oxygène de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ est différente de celle des autres composés. Celle-ci reste relativement stable jusqu'à 600-700°C puis diminue au-delà. Pour les composés $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ la chute de composition en oxygène est brutale à partir de $T \sim 300^\circ\text{C}$ alors que pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ l'échange d'oxygène avec la phase gazeuse est plus progressif en fonction de la température.

Même s'il est difficile de relier directement ces variations relatives de composition en oxygène avec les propriétés de diffusion de l'oxygène de ces composés, une tendance semble se dégager. En effet, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ possèdent des coefficients de diffusion de l'oxygène D^* élevés et ce même aux températures intermédiaires ($T < 800^\circ\text{C}$) en raison d'une énergie d'activation faible. Au contraire, l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ est plus élevée et donc dans cette gamme de température intermédiaire, D^* est plus faible que pour les autres composés [4,7,9,10].

Il est intéressant de noter pour ces matériaux MIEC la corrélation qui semble exister entre la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène et l'amplitude de la variation de composition en oxygène.

2.3. Mesure de la conductivité électrique totale

La conductivité électrique totale des composés a été mesurée sous air sec en fonction de la température par la technique des quatre points alignés [11]. Comme décrit au chapitre 1, ces matériaux sont principalement conducteurs électroniques, ainsi la conductivité électrique totale est-elle très majoritairement due à la conductivité électronique. Les résultats obtenus sont donnés à la Figure 3. Un comportement apparemment de type métallique est observé pour le composé $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ à $T > 200^\circ\text{C}$ avec des valeurs de conductivité élevées proches de $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [3]. Les valeurs de conductivité des trois autres matériaux sont plus faibles, d'un facteur 5 à 30 pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Leur comportement est de type semi-conducteur et les courbes passent par un maximum. Comme décrit dans le cas des phases de type $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ [12] cette évolution découle directement de l'évolution en température de la composition en oxygène des matériaux, soit du nombre de porteurs électronique. En-deçà du maximum, la composition en oxygène est stable (*cf.* Fig. 1) et ainsi la concentration en porteurs de charge $[\text{h}^\bullet]$ est constante. Au delà de cette température, la concentration en

oxygène diminue, la quantité de porteurs de charge aussi, provoquant une diminution de la conductivité électrique, en dépit du fait que la mobilité soit activée thermiquement (loi de type Arrhenius).

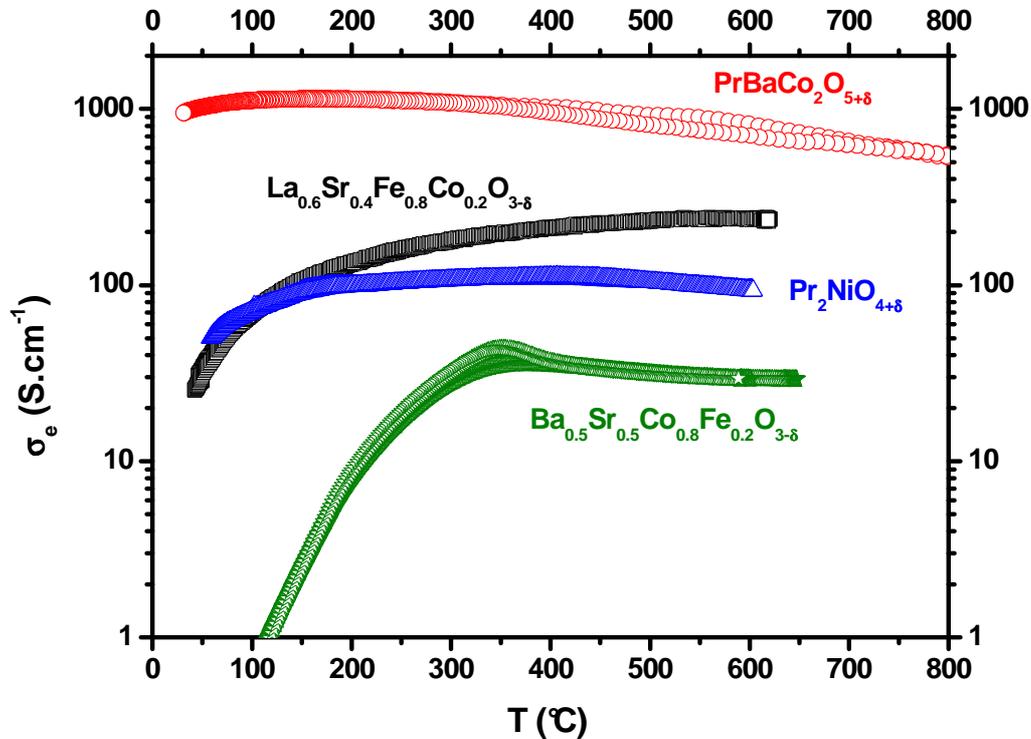


Figure 3. Evolution en température de la conductivité totale des composés $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

En conclusion, ces matériaux (LSFC, BSCF et PrN) ont un comportement de type semi-conducteur dans toute la gamme de température. Enfin, en vue d'une application de type électrode de pile à combustible, rappelons qu'une conductivité électrique de plusieurs dizaines de S.cm^{-1} est souhaitable, le critère est assuré pour ces quatre composés. Leurs propriétés électrocatalytiques seront étudiées dans le chapitre 5.

3. Etude de la famille $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Afin de mieux comprendre les mécanismes de réaction aux électrodes, il est intéressant de disposer de composés de structure isotype et d'en moduler leurs propriétés de transport (électronique et ionique), ainsi que leur stœchiométrie en oxygène. Par exemple, dans le cas des composés d'ordre $n = 1$ de la série de Ruddlesden-Popper ($\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dans cette étude), en contrôlant la sur-stœchiométrie en oxygène on peut à la fois modifier la

conductivité électronique en jouant sur le ratio $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+}$ mais aussi les propriétés de diffusion de l'oxygène. Ainsi, en substituant une partie de Pr^{3+} par Sr^{2+} , le taux de Ni^{3+} augmente par compensation de charge induisant une augmentation de la conductivité électronique et une diminution de la concentration en oxygène additionnel, comme l'a précédemment mis en évidence Allançon *et al.* [13]. Dans des études antérieures sur le système analogue $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, il a été observé que, lorsque le taux de strontium augmentait, le taux d'oxygène additionnel et la diffusion de l'oxygène diminuaient [14-16].

3.1. Etude structurale

Les composés formulés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ et 0.5) ont été synthétisés par la méthode dite « citrate-nitrate » décrite précédemment et recuits à 1200°C pendant 12h (1080°C pour le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$). Les diffractogrammes des rayons X enregistrés ainsi que l'évolution des paramètres cristallins déterminés en fonction du taux de substitution sont comparés à la Figure 4.

Un changement de symétrie orthorhombique (groupe d'espace Bmab) - quadratique (groupe d'espace I4/mmm) est visible pour des taux de substitution $x \geq 0.2$ (Fig. 4.a). On observe aussi une diminution des paramètres a et b qui s'accompagne d'une augmentation du paramètre c avec l'augmentation du taux de strontium (Fig. 4.b). Ce phénomène a déjà été observé pour ce système [13,17] mais aussi pour les systèmes analogues $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [18,19] et $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [20,21] ; il a été expliqué par Takeda *et al.* par une modification anisotrope de la distance Ln (ou Sr) – O_{apical} (Ln = La, Pr ou Nd) en raison de l'oxydation de Ni^{2+} en Ni^{3+} qui est d'autant plus élevée que le taux de Sr^{2+} augmente [18,21]. La conséquence de cette oxydation l'emporte sur l'effet de substitution de Pr^{3+} par Sr^{2+} dont le rayon ionique est cependant supérieur (1.31 \AA en coordinence 9) à celui de Pr^{3+} (1.179 \AA en coordinence 9).

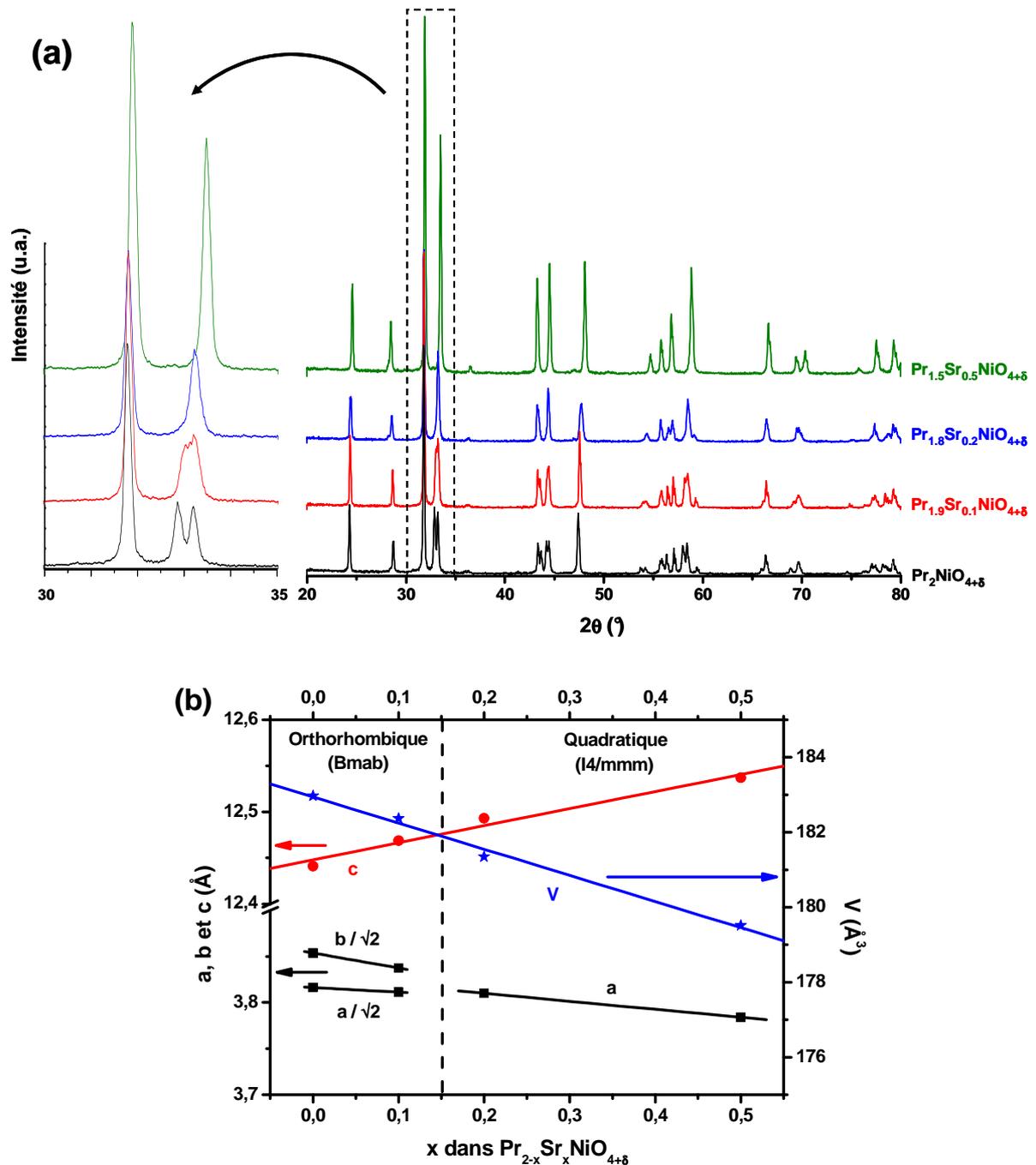


Fig. 4. a) Diffractogrammes de rayons X pour les composés de type $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ et 0.5)
 b) évolution des paramètres cristallins en fonction du taux de substitution x .

D'un point de vue général, la stabilité de ces structures est gouvernée par le facteur stérique de Goldschmidt (t) défini par : $t = \frac{r_{Ln} + r_O}{\sqrt{2}(r_M + r_O)}$. Lorsque ce facteur est proche de 1, la structure est non distordue et de symétrie quadratique (I4/mmm). Lorsque $1 < t < 0.87$, la structure subit une distorsion orthorhombique. Pour des valeurs inférieures à 0.87, les

oxygènes apicaux de l'octaèdre MO_6 sont déplacés vers les couches Ln_2O_2 et le métal de transition est alors en symétrie plan carré. Les couches Ln_2O_2 sont alors de type fluorine et non plus NaCl.

Les composés Ln_2MO_4 ont un facteur de tolérance proche de la limite théorique 0.87 du fait de la petite taille des ions terres rares Ln^{3+} et du rayon ionique élevé des métaux M^{2+} [20]. La couche Ln_2O_2 est donc en extension alors que la couche MO_2 est en compression par rapport à la structure quadratique normale. Plusieurs voies permettent de relâcher les contraintes structurales associées :

- . l'utilisation d'un cation plus gros en site de la terre rare afin de diminuer l'extension de la couche Ln_2O_2
- . l'insertion d'oxygène additionnel dans les plans Ln_2O_2 qui a pour effet d'allonger les liaisons Ln-O
- . l'oxydation du métal de transition M^{2+} en M^{3+} dont le rayon ionique est plus petit ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.60 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$ en site VI), ce qui relâche les contraintes dans le plan MO_2 .

Le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ préparé à l'air est naturellement sur-stœchiométrique en oxygène pour ces raisons. En substituant Pr^{3+} par Sr^{2+} on joue à la fois sur la taille du cation en site terre rare mais aussi sur le degré d'oxydation du nickel, les deux effets contribuant simultanément à diminuer les contraintes. Ces dernières diminuant avec le taux de substitution, plus le taux de Sr^{2+} est élevé et plus la sur-stœchiométrie en oxygène sera faible. La Figure 5 représente ces différentes structures.

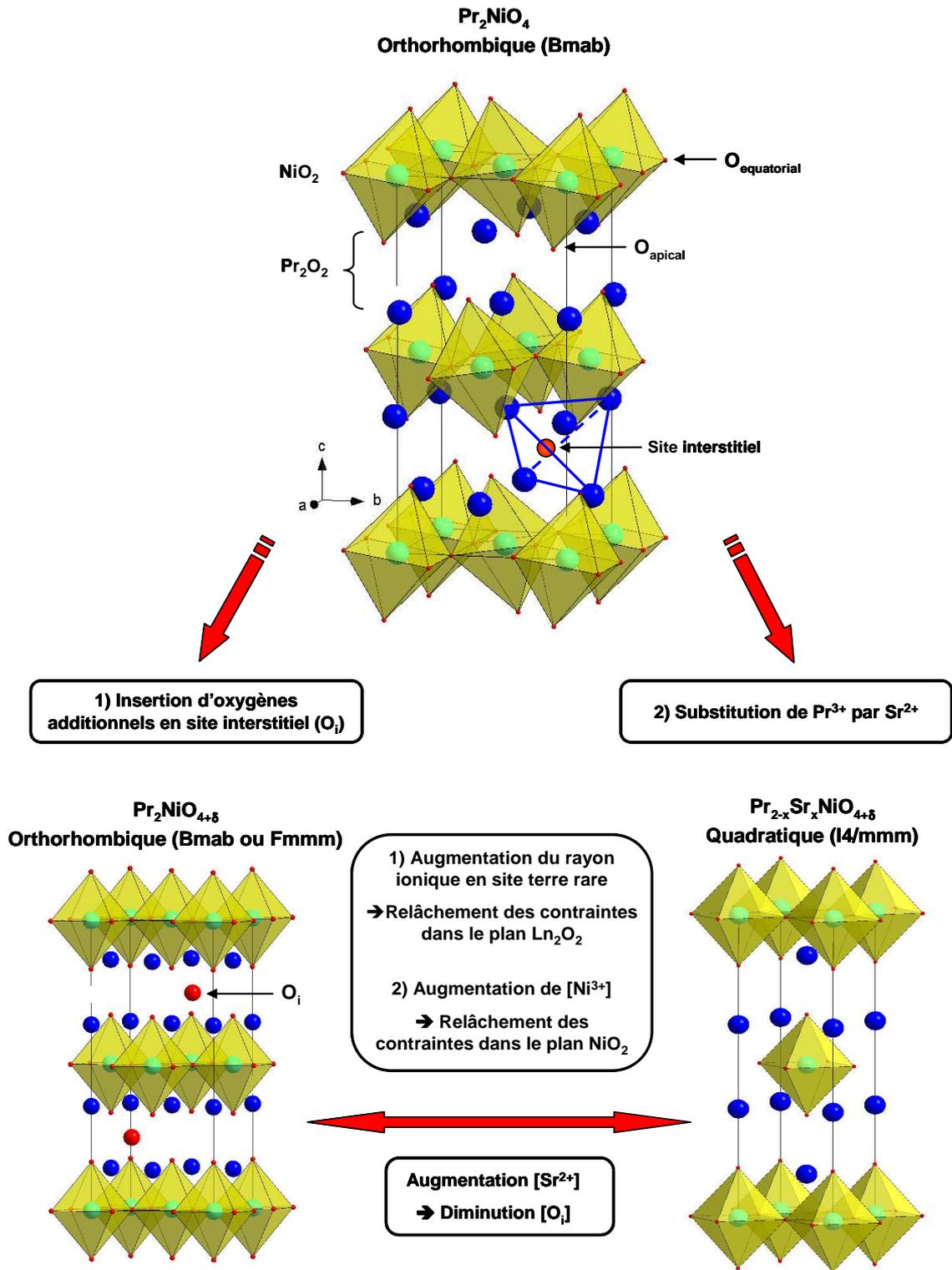
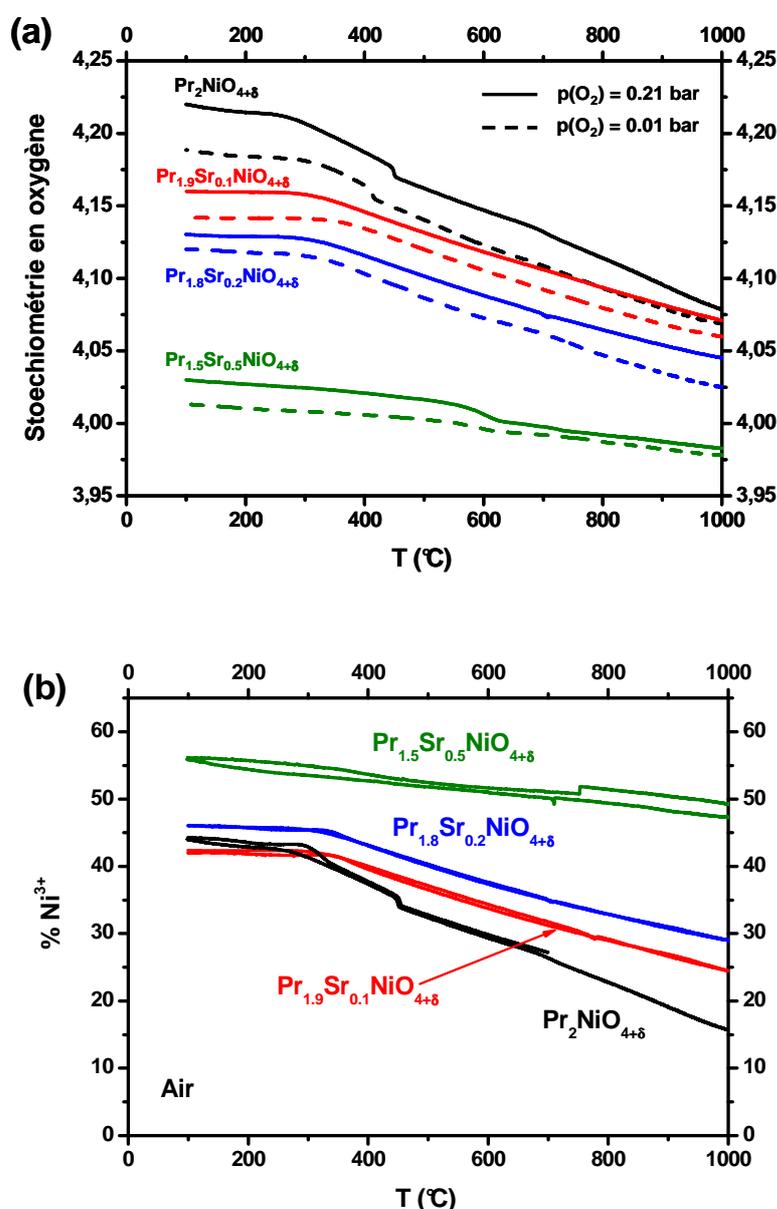


Fig. 5. Transition structurale liée à la substitution de Pr³⁺ par Sr²⁺ dans le système Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}.

3.2. Etude des propriétés physico-chimiques

L'évolution thermique de la stœchiométrie en oxygène de ces composés a été étudiée sous différentes $p(\text{O}_2)$ selon le protocole décrit au paragraphe 2.2. Elle est reportée à la Figure 6.a. Les valeurs de sur-stœchiométrie ainsi que les pourcentages de Ni^{3+} déterminés à température ambiante sous air par dosage iodométrique sont reportés au Tableau 2 pour ces quatre compositions. Les Figures 6.b et 6.c montrent respectivement la variation relative de la composition en oxygène ainsi que du taux de Ni^{3+} en fonction de la température sous air sec.



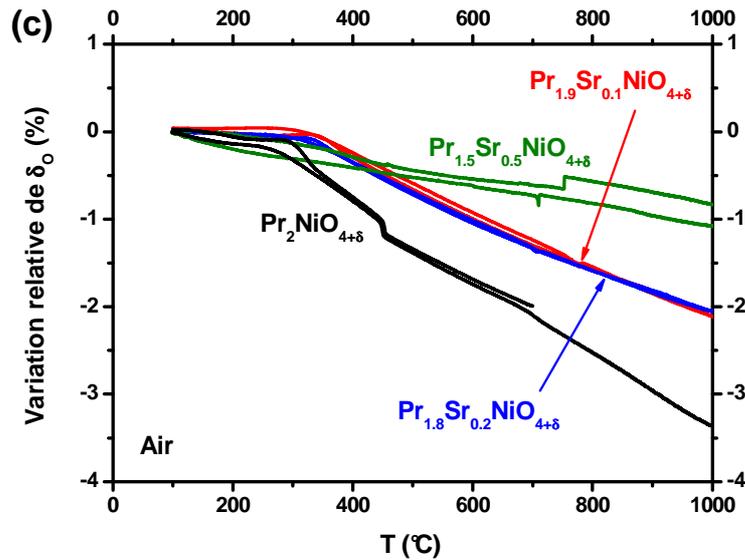


Fig. 6. Evolutions thermiques a) de la stœchiométrie en oxygène mesurée sous air (trait plein) et $p(\text{O}_2) = 0.01$ bar (trait pointillé), b) du pourcentage de Ni^{3+} (sous air) et c) de la variation relative de stœchiométrie en oxygène des composés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (sous air).

| | $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ | $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ | $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ | $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ |
|---------------------------|------------------------------------|---|---|---|
| δ_0 à 25°C | 0.22 | 0.16 | 0.13 | 0.03 |
| % Ni^{3+} à 25°C | 44 | 42 | 46 | 55 |

Tableau 2. Sur-stœchiométrie en oxygène et taux de Ni^{3+} à température ambiante et sous air pour les composés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

Comme mentionné précédemment, la substitution du praséodyme par le strontium se traduit par une diminution progressive du taux d'oxygène additionnel dans ces composés (Fig. 6.a). On peut aussi vérifier que le taux de Ni^{3+} à température ambiante ne dépend pas de la composition lorsque $x \leq 0.2$ (Fig. 6.b). En revanche, pour un taux de substitution $x = 0.5$, la concentration en Ni^{3+} est très supérieure. Corrélativement, dans ce dernier cas, la stœchiométrie en oxygène n'évolue presque plus en fonction de la température. D'une manière générale, il semble que plus le taux de substitution en Sr^{2+} est élevé, plus l'échange d'oxygène avec la phase gazeuse est faible (Fig 6.a et 6.c).

En complément, l'évolution de la stœchiométrie en oxygène a été mesurée par ATG sous $p(\text{O}_2) = 10^{-2}$ bar (Fig. 6.a). Les résultats sont en accord avec ceux obtenus par Nakamura *et al.* sur les composés $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ou $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ sous différentes $p(\text{O}_2)$ [23,24] : la variation de composition en oxygène avec $p(\text{O}_2)$ est moins marquée lorsque le taux de

strontium augmente et son évolution thermique est assez similaire sous faible $p(\text{O}_2)$ à celle mesurée sous air pour une composition donnée.

Ceci tendrait à montrer que l'échange d'oxygène avec la phase gazeuse ainsi que les propriétés de diffusion de l'oxygène seraient moindres pour les matériaux de type $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x \neq 0$) pour lesquels la sur-stœchiométrie initiale est plus faible, comme cela a été montré pour les composés $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [15,25]. Enfin, pour $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ qui atteint une stœchiométrie en oxygène proche de 4.00 autour de 600 °C ($\delta = 0$), il semble difficile de perdre des atomes d'oxygène supplémentaires qui proviendraient des sites équatoriaux très solidement liés au nickel.

3.3. Etudes des propriétés de conductivité électrique

Des céramiques denses (compacités > 94%) de ces matériaux ont été préparées par pressage isostatique (2.5 kbar / 10 min) puis frittage (chauffage 5°C / min et refroidissement 10°C / min) à 1480°C pendant 12h. La Figure 7 compare l'évolution de la conductivité électrique totale de ces composés mesurée sous air sec.

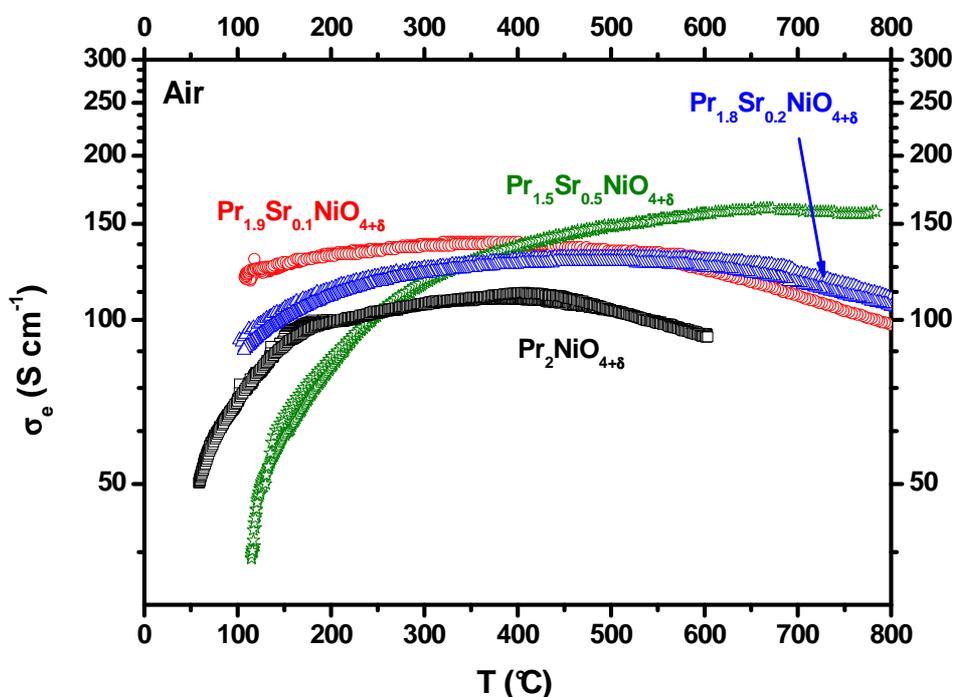
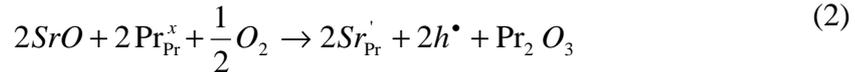


Fig. 7. Evolution thermique de la conductivité électrique totale pour les composés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1$ et 0.5) mesurée sous air sec.

Les résultats sont conformes à ceux publiés par Vashook *et al.* sur ces mêmes composés [26]. Les trois matériaux présentent un comportement de type semi-conducteur sur toute la gamme de température et un maximum est atteint à haute température. Il s'explique par la diminution de la concentration en oxygène et donc de la concentration en porteurs de charge (*cf.* paragraphe 2.3). L'oxydation progressive du nickel avec la substitution (Fig. 6.b) explique l'augmentation de la conductivité électronique par injection de trous d'électrons. Celle-ci peut s'écrire selon la relation ci-dessous [27] :



Il est à noter que la conductivité électronique du composé $Pr_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{4+\delta}$ n'est supérieure aux autres qu'à température supérieure à 600°C. A plus basse température une conductivité plus faible est mesurée comparativement aux matériaux plus faiblement substitués, comme observé précédemment [13,26].

Finalement, à la température de travail $T = 600^\circ\text{C}$, l'ajout de Sr^{2+} permet d'augmenter la conductivité électronique du matériau, comme espéré, mais de façon très limitée.

3.4. Conclusion sur la famille $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$

Nous avons vu que la substitution de Pr^{3+} par Sr^{2+} dans le composé $Pr_2NiO_{4+\delta}$ permet à la fois d'abaisser le taux d'oxygène additionnel, de diminuer l'échange d'oxygène avec la phase gazeuse et d'augmenter la conductivité électronique des matériaux. Nous discuterons au chapitre 5 l'influence de ces différentes propriétés sur le mécanisme de réaction de réduction de l'oxygène à la cathode.

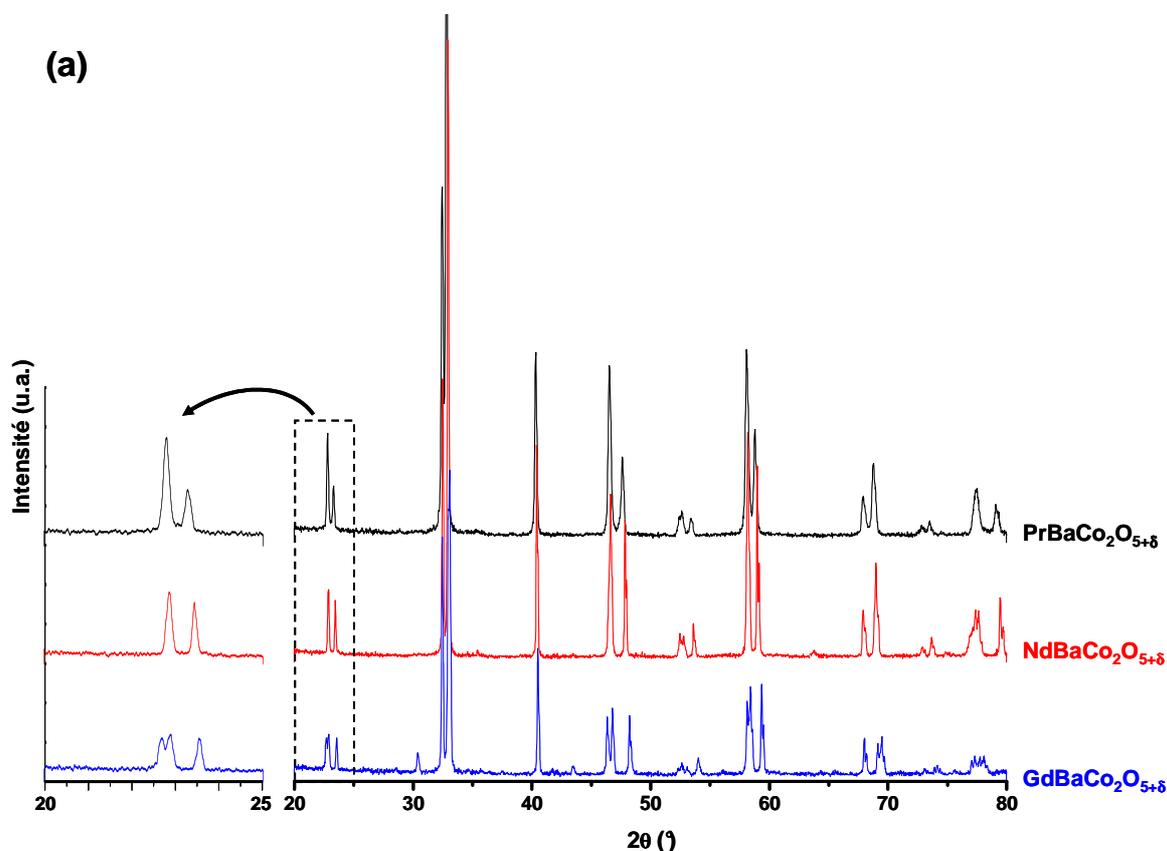
4. Etude de cobaltites de la famille des doubles perovskites

Récemment, la famille des doubles perovskites de type $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ a montré des propriétés intéressantes en tant que cathode pour pile à combustible aussi bien O^{2-} -SOFC que H^+ -SOFC [28-31]. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (avec $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ et Gd) ainsi qu'à la solution solide $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$).

4.1. Etude de la famille $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ non substituée

4.1.a. Etude structurale

Les composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ et Gd) ont été synthétisés par la voie dite « citrate-nitrate » décrite précédemment. Les diffractogrammes des rayons X obtenus après recuit sont donnés à la Figure 8.a. Le Tableau 3 regroupe les températures de recuit de ces composés ainsi que les paramètres cristallins.



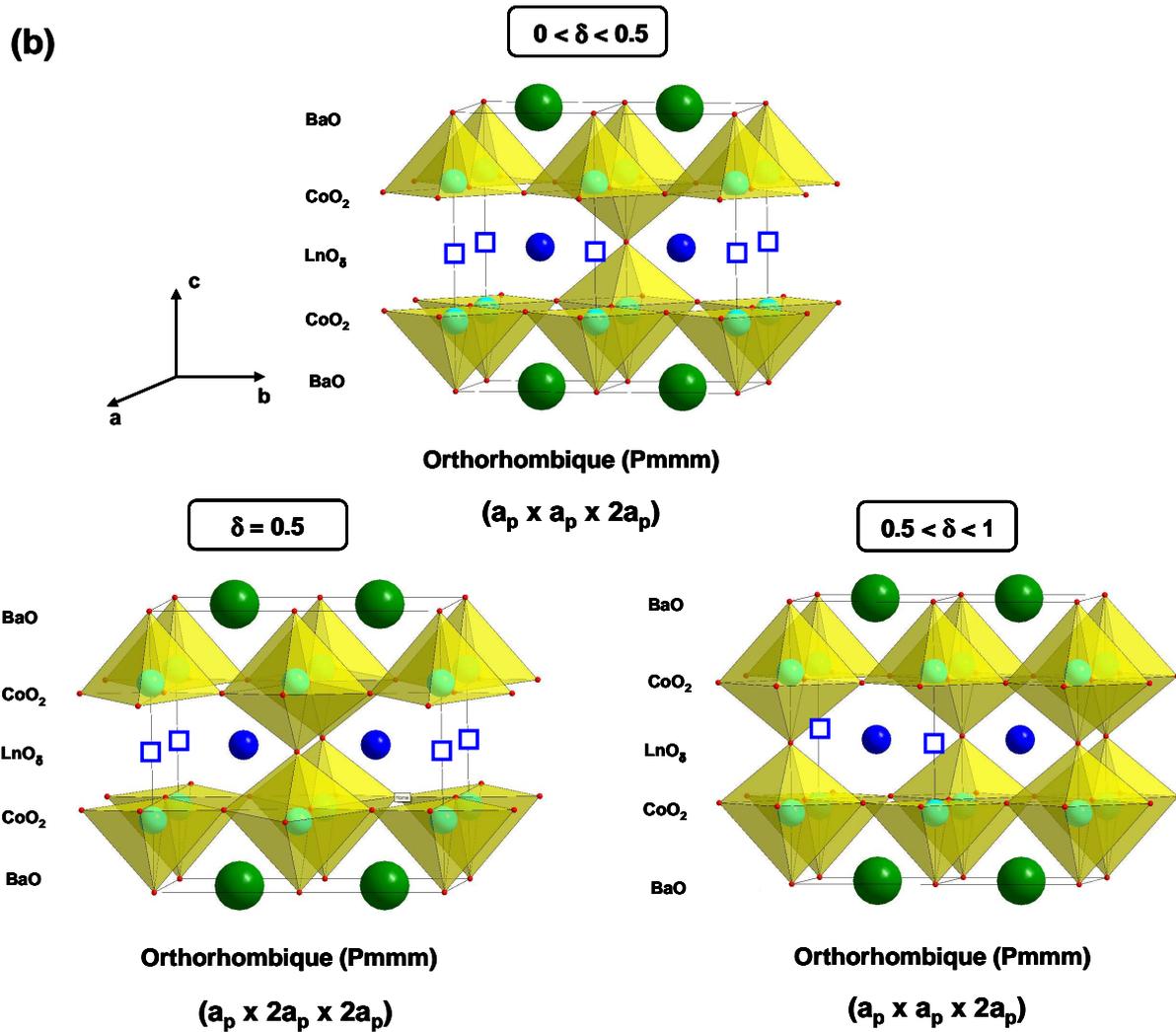


Fig. 8.a) Diffractogrammes des rayons X pour les composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Pr, Nd et Gd).

b) Représentation des différents ordres possible pour les lacunes

(d'après les données de diffraction des neutrons publiées par Frontera *et al.* [32]).

| Composé | Température / temps recuit | Groupe d'espace | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|--------------------------------------|----------------------------|-----------------|----------|----------|----------|
| $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | 1000°C / 12h | Pmmm | 3.902(1) | 3.906(1) | 7.639(2) |
| $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | 1000°C / 12h | Pmmm | 3.897(1) | 3.904(1) | 7.615(1) |
| $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | 1100°C / 12h | Pmmm | 3.877(2) | 7.823(4) | 7.535(4) |

Tableau 3. Températures de recuit et paramètres cristallins des composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Les composés à base de praséodyme et de néodyme sont, à température ambiante, de symétrie orthorhombique et de maille cristalline $a_p \times a_p \times 2a_p$ (a_p étant le paramètre cristallin d'une maille perovskite simple) alors que le composé à base de gadolinium est de symétrie orthorhombique et de maille $a_p \times 2a_p \times 2a_p$. Bien que cette question ne soit pas entièrement

tranchée, cette différence peut s'expliquer par une différence d'ordonnement des lacunes selon les plans cristallographiques. Tout d'abord, ces composés sont caractérisés par un ordre des plans (0 0 1) constitués alternativement de baryum et de terre rare, ce qui entraîne un doublement du paramètre c et donc conduit à une maille $a_p \times a_p \times 2a_p$. De plus, il a été montré que les lacunes se situent principalement dans le plan de la terre rare [3,32], ce qui traduit leur préférence pour des environnements de coordinence inférieure à 12. Pour le cas précis où $\delta \sim 0.5$, les lacunes s'ordonnent le long de l'axe a toujours dans le plan de la terre rare, entraînant un doublement du paramètre b ($a_p \times 2a_p \times 2a_p$). Par exemple, une étude réalisée par Frontera *et al.* a aussi montré, par diffraction des neutrons en fonction de la température, que le composé $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ présente lui aussi un ordre des lacunes d'oxygènes selon l'axe a lorsque $\delta \sim 0.5$ [32]. Les différents arrangements structuraux décrits ici sont représentés à la Fig. 8.b.

On observe que plus le rayon ionique de la terre rare est petit ($r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.107 \text{ \AA}$, $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.163 \text{ \AA}$, $r_{\text{Pr}^{3+}} = 1.179 \text{ \AA}$ en site 9), plus les paramètres cristallins sont petits. La différence de rayon ionique entre la terre rare et le cation Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$) est à l'origine de l'ordonnement des plans (0 0 1), mais celui-ci semble aussi fortement corrélé avec la teneur en oxygène du composé [28].

4.1.b. Etude de la composition en oxygène

La composition en oxygène de ces matériaux a été déterminée à température ambiante par dosage au sel de Mohr. L'évolution de la teneur en oxygène en fonction de la température à ensuite été déterminée par ATG, à la fois pour $p(\text{O}_2) = 0.21 \text{ bar}$ (air) et $p(\text{O}_2) = 10^{-2} \text{ bar}$. Les résultats sont reportés à la Figure 9 pour les trois composés.

Plus le rayon ionique de la terre rare est petit, plus la teneur en oxygène à température ambiante est faible. L'échange d'oxygène avec la phase gazeuse semble similaire pour les trois composés, quelle que soit $p(\text{O}_2)$. Pour $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, on observe un saut plus marqué de composition en oxygène pour des valeurs de $\delta \sim 0.5$ ($T \sim 475^\circ\text{C}$ sous air et $T \sim 430^\circ\text{C}$ sous $p(\text{O}_2) = 10^{-2} \text{ atm}$). Ce phénomène a déjà été observé par Tarancon *et al.*, par ATG ainsi que par DSC, il est associé à la transition structurale induite par la perte de l'ordre des lacunes selon l'axe a représentée à la Fig. 8.b [33].

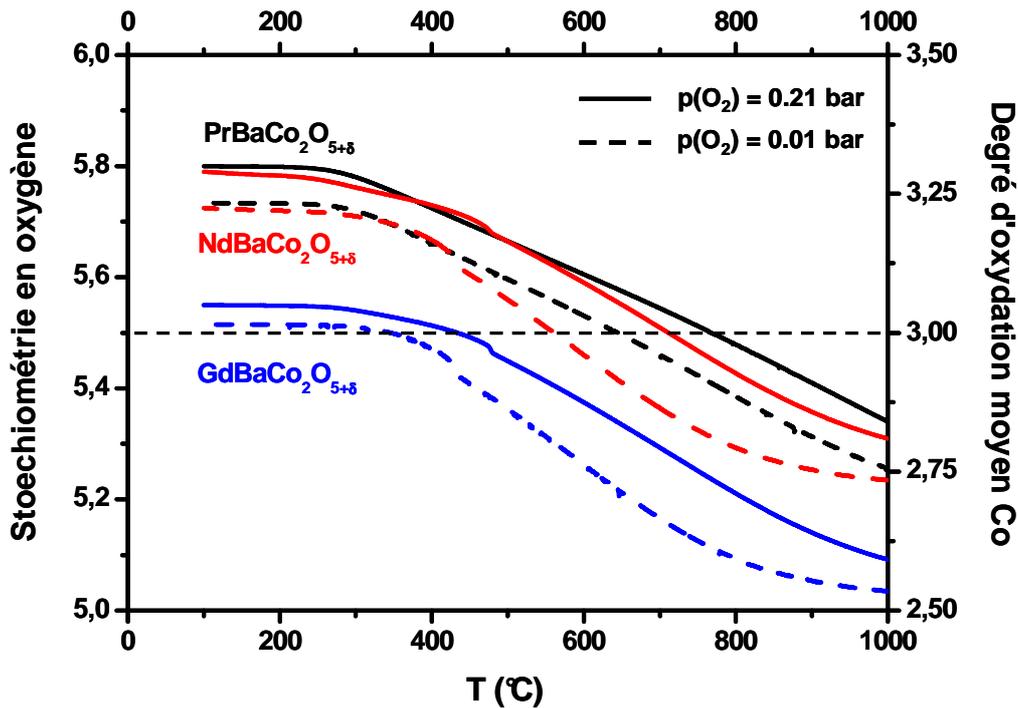


Fig. 9. Evolution thermique de la stœchiométrie en oxygène mesurée sous air (trait plein) et $p(O_2) = 0.01$ bar (trait pointillé) des composés $PrBaCo_2O_{5.8}$, $NdBaCo_2O_{5.8}$ et $GdBaCo_2O_{5.8}$.

Notons que lorsque la composition en oxygène est supérieure à $O_{5.5}$, le couple du cobalt mis en jeu est Co^{3+} / Co^{4+} et l'on peut supposer que les porteurs de charge majoritaires sont des trous d'électron. Lorsque la composition en oxygène est inférieure à $O_{5.5}$, le couple est Co^{2+} / Co^{3+} et les porteurs de charge sont probablement des électrons.

4.1.c. Mesure des propriétés de transport électronique

Les variations de composition d'oxygène en fonction de la température montrent ainsi qu'un changement du type de porteur de charge majoritaire est probable lors de la montée en température pour ces composés. Il est donc intéressant d'étudier les propriétés de conduction de ces oxydes à haute température. A cet effet, des pastilles denses ont été frittées à 1300°C pendant 12h après pressage isostatique (3000 bar / 10 min) et des compacités supérieures à 94% ont été obtenues. La Figure 10 montre l'évolution des conductivités électroniques et des pouvoirs thermoélectriques mesurés sous air pour ces trois composés.

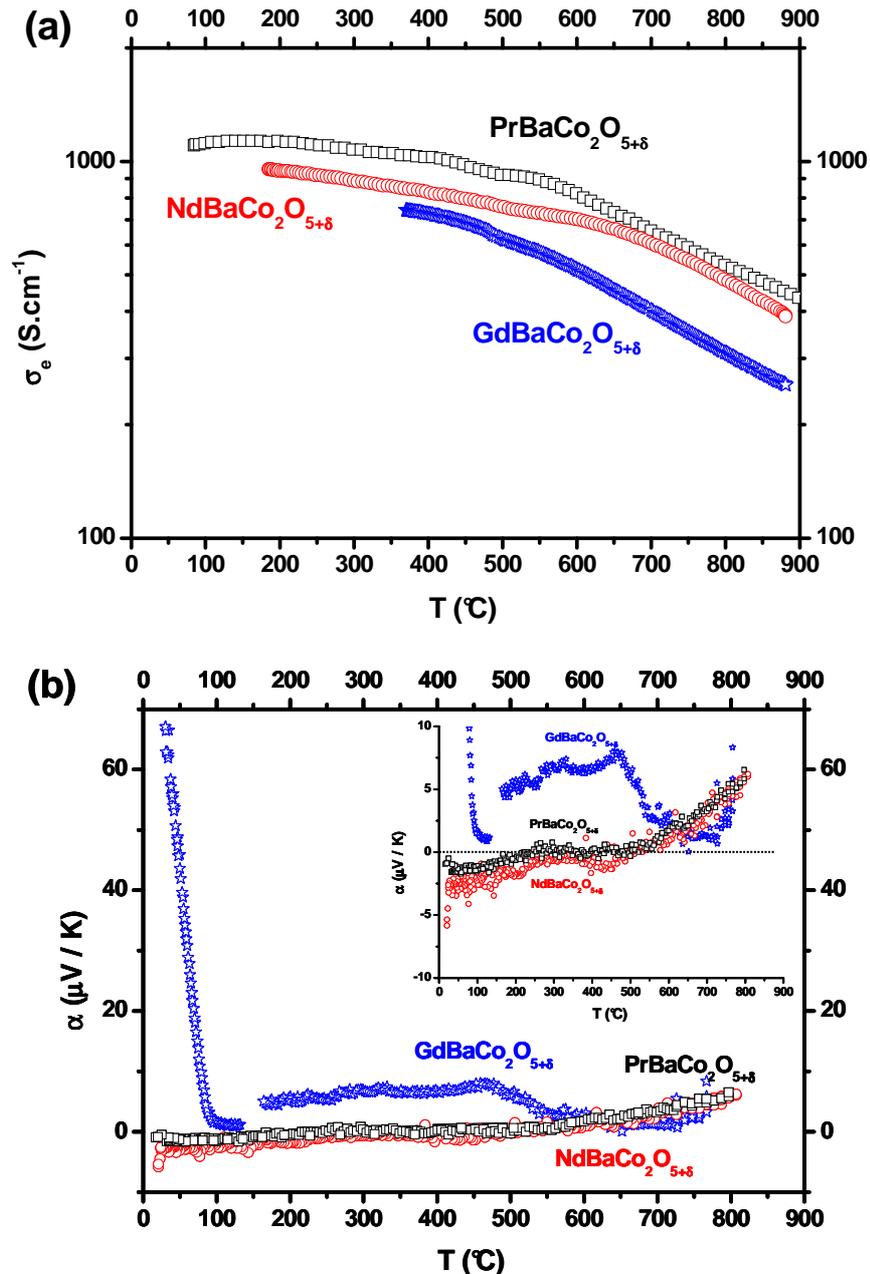


Fig. 10. Evolution thermique de a) la conductivité électronique et b) du pouvoir thermoélectrique des composés $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ mesurés sous air.

Ces trois composés ont un comportement de type pseudo-métallique dans cette gamme de température (Fig. 10.a) ; certains auteurs ont montré que le maximum observé à plus basse température ($T < 100^\circ\text{C}$) correspondait à une transition métal – semi-conducteur [3,34]. Comme certains auteurs l’ont déjà mentionné [3,35,36], plus le degré d’oxydation moyen du cobalt est faible (*cf.* Fig. 9), plus la conductivité électronique est faible. Ainsi, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ont des valeurs de conductivité très proches et légèrement supérieures à celle de $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Le pouvoir thermoélectrique mesuré de 20 à 800°C pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ est quasi nul en accord avec une grande délocalisation électronique, tandis que celui de $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ est un peu plus élevé, avec une brusque augmentation aux faibles températures liée à la transition métal – semi-conducteur (Fig. 10.b). Le degré d'oxydation du cobalt dans $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ étant proche de 3+ aux basses températures, ceci s'explique par une quantité de porteurs de charge plus faible que pour les autres composés (*cf.* Fig. 9). Pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, un pouvoir thermoélectrique positif était attendu à basse température, en accord avec un type de porteur de charge de type trous d'électron (couple $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$, *cf.* ATG Fig. 9). Or un changement de signe du pouvoir thermoélectrique est visible pour à $T \sim 500^\circ\text{C}$ (négatif vers positif), mais son comportement thermique est difficile à corréliser avec la nature des porteurs de charge (*i.e.* le degré d'oxydation du cobalt), des calculs de structure électronique seraient nécessaires.

4.2. Etude du système $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$

Afin d'étudier l'influence des caractéristiques physico-chimiques des matériaux de structure double perovskite sur leurs propriétés électrocatalytiques (ces dernières seront décrites au chapitre 5), il nous est apparu intéressant de pouvoir jouer sur deux paramètres fondamentaux : la sous-stœchiométrie en oxygène ainsi que la conductivité électronique. Alors que le rôle de la différence des rayons ioniques et de la basicité de l'alcalin et de la terre rare sur la stœchiométrie en oxygène de ces doubles perovskites est connu [3,31,37,38] (*cf.* paragraphe 4.1.a sur les composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$), très peu d'études ont porté sur l'influence du métal de transition. En effet, il semble que seuls les composés du cobalt ou du manganèse comportent un ordre cationique et des lacunes d'oxygène, sans que cela n'ait été expliqué. Pour l'ensemble de ces raisons, des phases formulées $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$ et 2) ont été préparées.

4.2.a. Détermination structurale

Ces phases ont été préparées par la méthode dite « citrate-nitrate », suivi d'un recuit effectué sous air à 1000°C / 12h pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et 1200°C / 12h pour les phases contenant du fer. Les diffractogrammes de rayons X de ces composés sont reportés à la Figure 11.a et l'évolution des paramètres cristallins en fonction du taux de fer à la Fig. 11.b.

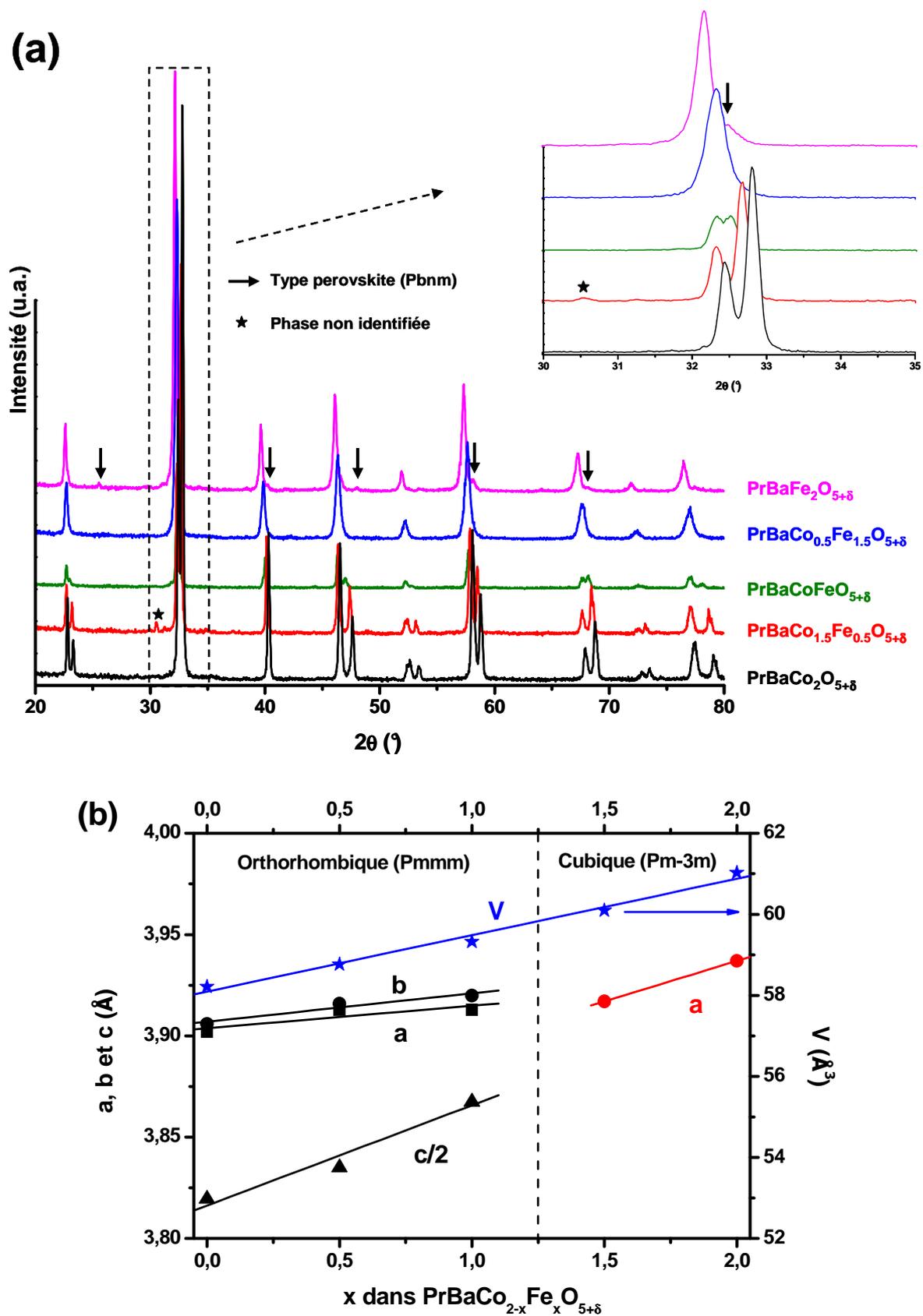


Fig. 11. a) Diffractogrammes des rayons X pour les composés PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} recuits sous air à 1200°C et b) évolution des paramètres cristallins selon le taux de substitution x.

La phase $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0$) s'ordonne parfaitement après recuit à 1000°C . Une température de synthèse de 1100°C n'a pas permis d'obtenir la structure ordonnée double perovskite pour les phases substituées par le fer. Ceci corrobore des résultats publiés antérieurement [39]. En revanche, une température de recuit de 1200°C a permis l'obtention de composés ordonnés jusqu'à des taux de substitution $x = 1$ (Fig. 11.a), comme reporté pour les composés de type $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ou $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ et Nd) [36,40,41]. Notons la présence d'un pic d'impureté non attribué, observé sur le diffractogramme du composé $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Le composé le plus fortement substitué ($x = 1.5$) possède une symétrie de type cubique simple (GS : Pm-3m). Pour des taux de substitutions $x > 1.5$, comme dans le cas des composés $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ [40], un domaine biphasé apparaît avec la présence de deux phases de type perovskite : une de symétrie cubique (Pm-3m) et une seconde de symétrie orthorhombique (Pbnm). En accord avec la valeur des rayons ioniques des différents cations ($r_{\text{Co}^{3+}} = 0.61 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{4+}} = 0.53 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Fe}^{4+}} = 0.585 \text{ \AA}$ de type HS en symétrie octaédrique), les paramètres cristallins augmentent progressivement avec le taux de fer (Fig. 11.b). Pour le composé $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$, les paramètres cristallins indiqués sont ceux de la phase majoritaire de symétrie cubique.

La symétrie cubique mise en évidence pour $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ pourrait avoir plusieurs origines : la formation de microdomaines de symétrie interne quadratique ou un désordre partiel des cations Pr^{3+} et Ba^{2+} . Une étude en microscopie électronique en transmission réalisée en collaboration avec François Weill (ICMCB) sur les composés $\text{PrBaCoFeO}_{5+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ confirme la symétrie orthorhombique de $\text{PrBaCoFeO}_{5+\delta}$ avec doublement du paramètre c ainsi que la symétrie cubique et la perte de l'ordre cationique pour $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$. Elle n'a pas permis de mettre en évidence la présence de microdomaines.

4.2.b. Etude de la composition en oxygène

La Figure 12.a regroupe l'évolution avec la température sous air sec et sous $p(\text{O}_2) = 10^{-2}$ bar de la stœchiométrie en oxygène des phases $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ainsi que le degré d'oxydation moyen des cations (Co, Fe). A la Figure 12.b est reportée la variation relative (en %) de la sous-stœchiométrie en oxygène à l'air, calculée à l'aide de la relation (1).

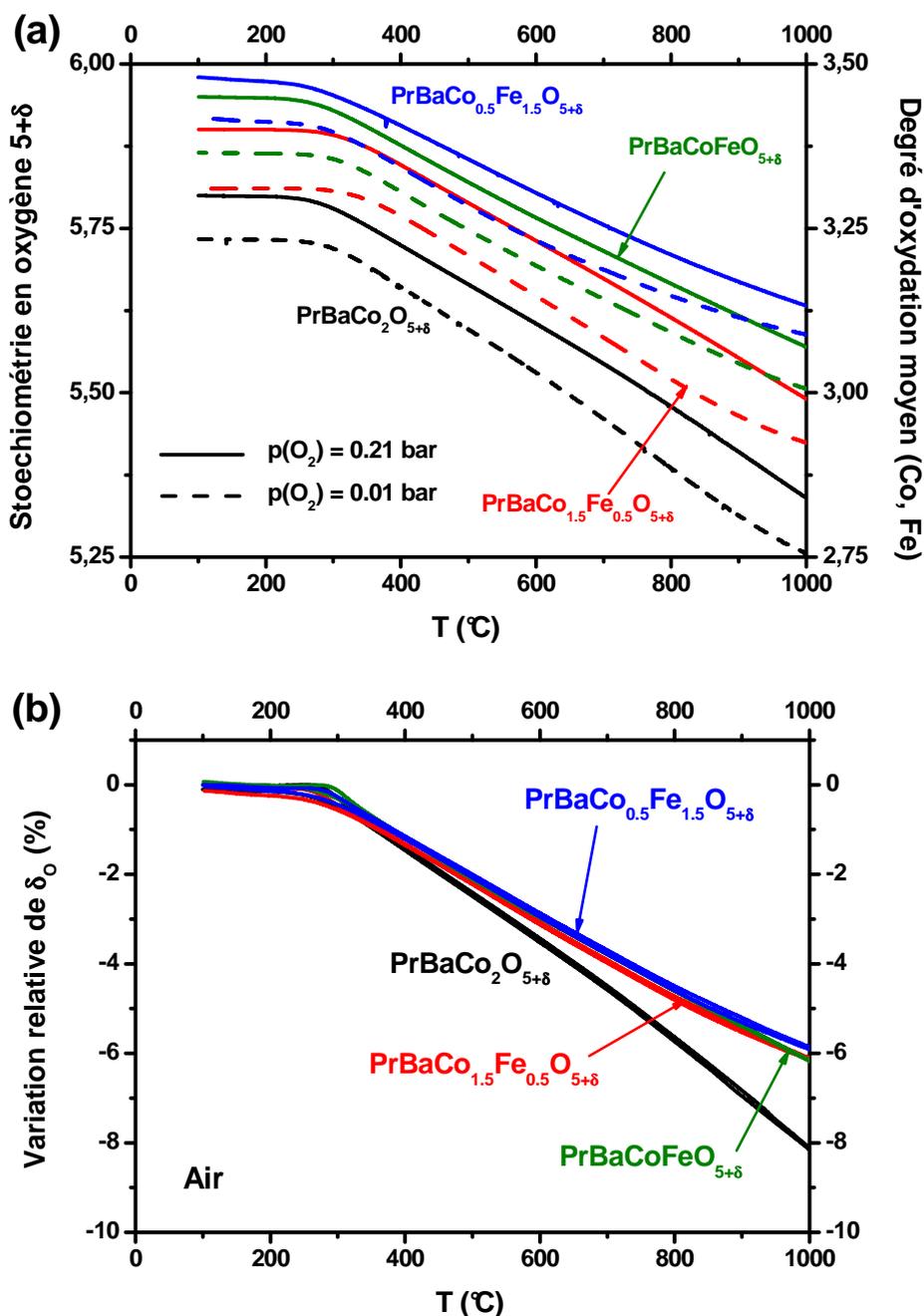


Fig. 12. Evolution thermique de a) la stœchiométrie en oxygène ainsi que du degré d'oxydation moyen (Co, Fe) (air sec et $p(\text{O}_2) = 10^{-2}$ bar) et b) la variation relative de stœchiométrie en oxygène mesurée (sous air sec) pour les composés $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1$ et 1.5).

Plus le taux de fer est élevé, plus la concentration en lacunes d'oxygène est faible (Fig. 12.a). La variation relative de composition en oxygène (Fig. 12.b) ne semble que peu dépendre du taux de substitution jusqu'à $T \sim 500^\circ\text{C}$ et devient, pour les composés au fer, inférieure à celle mesurée pour le matériau non substitué pour les températures plus élevées et quasi indépendante de la composition en fer. En supposant que l'ordre cationique ne s'établisse que pour un taux de lacunes suffisamment élevé, c'est à dire pour une coordinence

faible de la terre rare, l'évolution des compositions en oxygène observée à la Fig. 12.a pourrait expliquer qu'une température de 1100°C ne permette pas d'ordonner les compositions substituées. Leur teneur en oxygène augmentant avec le taux de fer, celle-ci est probablement encore trop élevée à 1100°C pour que la structure s'ordonne. Dans le cas de doubles perovskites telles que $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ dont la composition en oxygène est plus élevée que celle des composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ étudiés précédemment, l'ordre des cations ne peut être obtenu qu'à l'aide de recuits réalisés sous argon [2], ce qui corrobore notre hypothèse.

L'évolution des compositions en oxygène mesurées sous $p(\text{O}_2) = 10^{-2}$ bar (Fig. 12.a) ne montre aucune différence notable pour les quatre composés entre eux ni avec les évolutions enregistrées sous air.

4.2.c. Etude par spectroscopie Mössbauer

Connaissant le degré d'oxydation moyen de (Co/Fe) dans ces composés, des mesures par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe ont été réalisées à 293 K en collaboration avec Alain Wattiaux (ICMCB) afin de connaître le degré d'oxydation du fer et d'en déduire celui du cobalt. Les spectres ont été enregistrés pour les compositions $x = 0.5, 1$ et 1.5 , à petites vitesses ($-4 < v < 4$ mm/s) et sont reportés à la Figure 13.

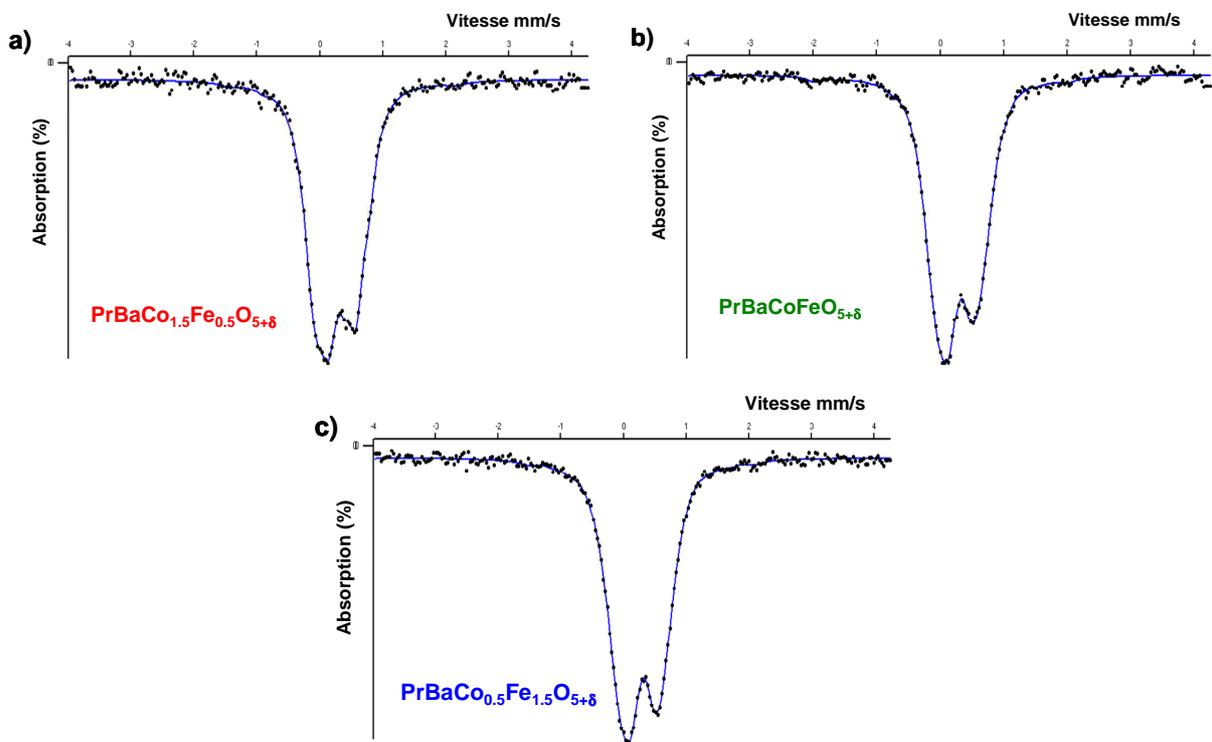


Fig. 13. Spectres Mössbauer mesurés à température ambiante sur les composés a) $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, b) $\text{PrBaCoFeO}_{5+\delta}$ et c) $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$.

En dépit d'un temps de comptage long, lié à un pourcentage massique de Fe assez faible, la résolution des spectres est relativement faible, rendant l'exploitation plus difficile.

Pour chacun d'eux, il est observé un doublet constitué de raies dissymétriques dont les valeurs des largeurs de raies sont élevées et présentant des écarts de profil lorentzien, signature de l'existence de plusieurs sites de fer. Un premier calcul réalisé à l'aide de raies de profil lorentzien a permis de déduire les paramètres hyperfins expérimentaux des différents sites du fer. Un second calcul réalisé en fixant la largeur à mi-hauteur Γ à $0.25 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (valeur estimée lors de la calibration de l'appareillage) tout en gardant les valeurs de déplacement isométrique δ obtenus lors du premier calcul, a conduit à déterminer la valeur de l'éclatement quadrupolaire Δ pour chaque type de fer. Ces différents paramètres sont regroupés au Tableau 4.

| Composé | Site # | δ (mm/s) | Γ (mm/s) | Δ (mm/s) | Distribution | % | % Fe ⁴⁺ | % Co ⁴⁺ |
|--|--------|-----------------|-----------------|-----------------|--|----|-----------------------|-----------------------|
| PrBaCo_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} | 1 | 0.28 | 0.25 | 0.70 | Fe ⁴⁺ /Fe ³⁺ hopping | 39 | | |
| | 2 | -0.02 | 0.25 | 0.33 | Fe ⁴⁺ site 6 | 24 | 34 | 51 |
| | 3 | 0.36 | 0.25 | 0.38 | Fe ³⁺ site 6 | 37 | | |
| PrBaCoFeO_{5+δ} | 1 | 0.28 | 0.25 | 0.56 | Fe ⁴⁺ /Fe ³⁺ hopping | 86 | 36 | 64 |
| | 2 | -0.02 | 0.25 | 0.73 | Fe ⁴⁺ site 6 | 14 | | |
| PrBaCo_{0.5}Fe_{1.5}O_{5+δ} | 1 | 0.28 | 0.25 | 0.63 | Fe ⁴⁺ /Fe ³⁺ hopping | 83 | 35 | 100 |
| | 2 | -0.02 | 0.25 | 0.54 | Fe ⁴⁺ site 6 | 17 | | |

Tableau 4. Paramètres hyperfins (δ déplacement isométrique, Γ largeur de raie à mi hauteur et Δ éclatement quadrupolaire) obtenus à 293 K pour les composés PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+ δ} (x = 0.5, 1 et 1.5).

Pour les composés PrBaCoFeO_{5+ δ} et PrBaCo_{0.5}Fe_{1.5}O_{5+ δ} (Fig. 13.b et c), l'affinement conduit à la présence de deux distributions alors qu'une troisième est nécessaire pour décrire le spectre du composé PrBaCo_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+ δ} (Fig. 13.a). Les paramètres hyperfins relatifs à la distribution # 2 ($\delta = -0.02 \text{ mm/s}$) nous permettent d'affirmer qu'il s'agit d'un fer tétravalent occupant un site octaédrique alors que ceux de la distribution # 3 ($\delta = 0.36 \text{ mm/s}$) sont caractéristiques d'un fer trivalent en même coordinence. Enfin, la distribution # 1 ($\delta = 0.28 \text{ mm/s}$) peut correspondre soit à un fer trivalent en symétrie pentavalente soit à un fer de valence intermédiaire en coordinence octaédrique reflétant un phénomène de hopping. Même si la valeur du déplacement isométrique laisse penser à un site pentavalent, la première

hypothèse est peu probable en raison du nombre limité de sites pentavalents dans ces composés (*cf.* ATG Fig. 12.a). On supposera ici qu'il s'agit d'un fer de valence intermédiaire en site 6.

Dans l'hypothèse que la valeur du paramètre $\delta = 0.28$ mm/s pour la distribution # 1 correspond à un fer moyen, on peut estimer la valence du fer à 3.24 sur ce site (24 % Fe^{4+}) en considérant une loi linéaire entre Fe^{3+} et Fe^{4+} pour lesquels $\delta = 0.36$ mm/s et -0.02 mm/s, respectivement. Après calcul, il apparaît que le pourcentage de Fe^{4+} dans ces trois composés est identique et proche de 35 % ce qui, compte tenu de l'augmentation de la stœchiométrie en oxygène lorsque le taux de fer augmente (*cf.* Fig. 12), induit simultanément une oxydation de plus en plus élevée du Co^{3+} en Co^{4+} . Pour le composé $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$, le taux de Co^{4+} calculé est égal à 100%. Ceci peut expliquer qu'au delà de ce taux de fer dans la structure, le composé devienne biphasé (*cf.* DRX Fig. 11) ; en effet, la valence du cobalt ne pouvant excéder 4+, celui-ci ne parvient plus par son oxydation à contrebalancer l'ajout de fer qui reste dans une proportion $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ constante environ égale à 2. Enfin, il est surprenant d'observer que pour ce type de composé, le fer impose son degré d'oxydation et son environnement, forçant le cobalt à s'oxyder.

Cependant, les résultats de spectroscopie Mössbauer ne parviennent pas à expliquer la perte de l'ordonnement des cations pour des taux de fer supérieurs à 50%. De plus, des mesures aux basses températures ainsi que l'utilisation de compositions intermédiaires seraient indispensables pour mieux appréhender la complexité de ces phases.

4.2.d. Etude des propriétés de transport électronique

La substitution du cobalt par le fer diminue la concentration en lacunes d'oxygène des composés, nous allons maintenant nous intéresser à son effet sur la conductivité électronique. Des pastilles denses de ces composés ont pu être préparées par pressage isostatique (2.5 kbar / 10 min) suivi d'un frittage à haute température (1340°C / 12h).

La Figure 14.a montre l'évolution thermique des conductivités électroniques mesurées sous air sec pour les phases $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ et la Figure 14.b l'évolution de leur pouvoir thermoélectrique.

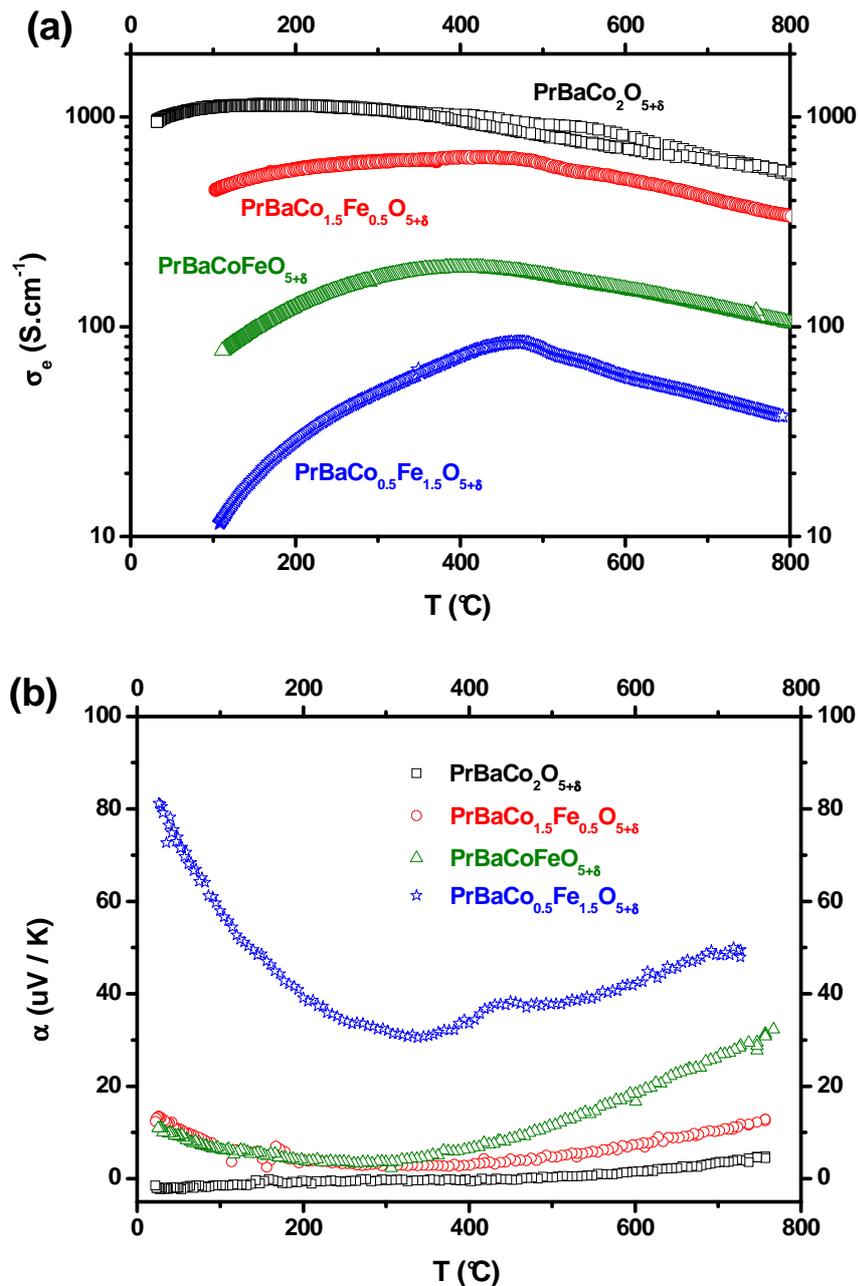


Fig. 14. Evolution thermique de la conductivité totale mesurée sous air pour les composés de la famille PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} (x=0, 0.5, 1 et 1.5).

Contrairement aux composés de type LnBaCo₂O_{5+δ}, plus le degré d'oxydation moyen de (Co/Fe) est élevé (*i.e.* plus la composition en oxygène est élevée), plus la conductivité électronique diminue (Fig. 14.a). Ceci peut s'expliquer par une liaison Fe-Oxygène moins covalente que la liaison Co-Oxygène. Sur le plan des applications comme électrode de pile à combustible, celle-ci reste dans tous les cas suffisamment élevée.

On remarquera l'apparition d'un maximum de conductivité aux températures intermédiaires (350 °C < T < 500°C) pour les composés substitués au fer, d'autant plus

marqué que le taux de fer augmente. Ce maximum est vraisemblablement lié à la modification du nombre de porteurs de charge résultant de la modification de la stœchiométrie en oxygène de ces composés (*cf.* section 2.3, cas des matériaux de structure Ruddlesden-Popper).

Plus la teneur en fer augmente et plus le pouvoir thermoélectrique augmente (Fig. 14.b), traduisant dans le cas d'un modèle par sauts une diminution du nombre de porteurs (corroborant la diminution de la conductivité électrique). De plus, un minimum est observé dans la courbe $\alpha = f(T)$ pour une température $T \sim 300^\circ\text{C}$ qui correspond au début de la perte d'oxygène enregistrée par ATG (*cf.* ATG Fig. 12). Cette perte traduisant la diminution du ratio M^{4+}/M^{3+} , donc de ce fait la diminution du nombre de porteurs, il est naturel d'observer une augmentation du pouvoir thermoélectrique pour $T > 300^\circ\text{C}$. Ceci semble confirmer l'hypothèse initiale. Par ailleurs, le ratio $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ augmentant, cette diminution est vraisemblablement imputable au fer.

Le maximum observé en conductivité pour les phases contenant du fer peut ainsi s'expliquer par une diminution de la concentration des porteurs de charge et non par un changement de comportement ou de mobilité de ces porteurs qui reste thermiquement activée, contrairement à $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Enfin, le décalage de 100°C visible entre les températures du minimum du pouvoir thermoélectrique et de maximum de conductivité électronique pourrait être imputé à la différence de rampe de chauffage employée pour les deux types de mesures. En particulier, elle est assez élevée dans le cas des mesures de conductivité électronique ($5^\circ\text{C}/\text{min}$), ce qui ne laisserait pas le temps suffisant à l'établissement de l'équilibre thermodynamique.

5. Conclusion

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques physico-chimiques de quatre composés très largement connus antérieurement ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) dans le but d'étudier ensuite leurs propriétés électrochimiques. L'évolution thermique de leur stœchiométrie en oxygène ainsi que de leur conductivité électronique a été mesurée sous air. Trois d'entre eux présentent un écart important à la stœchiométrie ainsi qu'un échange d'oxygène avec la phase gazeuse important dès 300°C : $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, la sous-stœchiométrie mesurée est faible et l'échange avec la phase gazeuse ne devient important qu'à haute température ($T > 700^\circ\text{C}$).

Plusieurs substitutions ont ensuite été réalisées dans le but de modifier les propriétés physico-chimiques des matériaux précédents. Nous avons montré que la substitution de Pr^{3+} par Sr^{2+} dans le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ réduit la sur-stœchiométrie en oxygène ainsi que l'échange d'oxygène tout en augmentant légèrement la conductivité électronique. En substituant le cobalt par le fer dans le composé $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, la concentration en lacunes ainsi que la conductivité électronique diminuent.

Le chapitre suivant sera dédié à l'étude des propriétés de diffusion de l'oxygène dans les matériaux de structure double perovskite, peu regardées à ce jour, ainsi qu'au calcul de la conductivité ionique des quatre matériaux principaux. L'étude des propriétés électrochimiques de tous ces composés sera abordée dans le chapitre 5.

Références

- [1] L.W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin and S.R. Sehlin. *Solid State Ionics* **76** (1995), pp. 273-283
- [2] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong and G. Xiong. *Journal of Membrane Science* **172** (2000), pp. 177-188
- [3] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau. *Journal of Solid State Chemistry* **142** (1999), pp. 247–260.
- [4] E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, and P. Stevens. *Solid State Ionics* **176** (2005), pp. 2717–2725.
- [5] E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte, and P. Holtappels. *Solid State Ionics* **179** (2008), pp. 1032–1035.
- [6] J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J. Grenier, and M. Marrony. *Electrochimica Acta* **55** (2010), pp. 5847–5853.
- [7] G. Kim, S. Wang, A. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. Mims. *J. Mater. Chem.* **17** (2007), pp. 2500–2505.
- [8] C. Allançon, J. Rodriguez-Carvajal, M. Fernandez-Diaz, P. Odier, J. Bassat, J. Loup, and J. Martinez. *Zeitschrift fur Physik B-Condensed Matter* **100** (1996), pp. 85–90.
- [9] L. Wang, R. Merkle, J. Maier, T. Acartürk, and U. Starke. *Appl Phys Lett* **94** (2009), pp. –.
- [10] A. Esquirol, J. Kilner, and N. Brandon. *Solid State Ionics* **175** (2004), pp. 63–67.
- [11] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci, and P. Hagenmuller. *Phys. Appl.* **20** (1985), p. 795.
- [12] J. Bassat, P. Odier, and J. Loup. *J. Solid State Chem.* **110** (1994), pp. 124–135.
- [13] C. Allançon, P. Odier, J. M. Bassat, and J. P. Loup. *Journal of Solid State Chemistry* **131** (1997), pp. 167–172.
- [14] S. Skinner and J. Kilner. *Ionics* **5** (1999), pp. 171–174.
- [15] S. J. Skinner and J. A. Kilner. *Solid State Ionics* **135** (2000), pp. 709–712.
- [16] V. Vashook, I. Yushkevich, L. Kokhanovsky, L. Makhnach, S. Tolochko, I. Kononyuk, H. Ullmann, and H. Altenburg. *Solid State Ionics* **119** (1999), pp. 23–30.
- [17] S. Chen, K. Ramanujachary, and M. Greenblatt. *J. Solid State Chem.* **105** (1993), pp. 444–457.
- [18] Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, H. Akinaga, K. Takita, and J. Goodenough. *Mater Res Bull* **25** (1990), pp. 293–306.

- [19] J. Gopalakrishnan, G. Colsmann, and B. Reuter. *J. Solid State Chem.* **22** (1977), pp. 145–149.
- [20] B. Arbuckle, K. Ramanujachary, Z. Zhang, and M. Greenblatt. *J. Solid State Chem.* **88** (1990), pp. 278–290.
- [21] Y. Takeda, M. Nishijima, N. Imanishi, R. Kanno, O. Yamamoto, and M. Takano. *J. Solid State Chem.* **96** (1992), pp. 72–83.
- [22] E. Boehm. *Les nickelates $A_2MO_{4+\delta}$ nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température*. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1 (2002).
- [23] T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki. *J. Solid State Chem.* **182** (2009), pp. 1533–1537.
- [24] T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki. *Solid State Ionics* **180** (2009), pp. 368–376.
- [25] Z. Li, R. Haugsrud, and T. Norby. *Solid State Ionics* **184** (2011), pp. 42–46.
- [26] V. Vashook, E. Girdauskaite, J. Zosel, T.-L. Wen, H. Ullmann, and U. Guth. *Solid State Ionics* **177** (2006), pp. 1163–1171.
- [27] M. Read, M. Islam, G. Watson, and F. Hancock. *J. Mater. Chem.* **11** (2001), pp. 2597–2602.
- [28] J.-H. Kim, F. Prado, and A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008), pp. B1023–B1028.
- [29] Q. Zhou, F. Wang, Y. Shen, and T. He. *J Power Sources* **195** (2010), pp. 2174–2181.
- [30] Y. Lin, R. Ran, C. Zhang, R. Cai, and Z. Shao. *J Phys Chem A* **114** (2010), pp. 3764–3772.
- [31] Z. Zhu, Z. Tao, L. Bi, and W. Liu. *Materials Research Bulletin* **45** (2010), pp. 1771–1774.
- [32] C. Frontera, A. Caneiro, A. Carrillo, J. Oro-Solé, and J. Garcia-Munoz. *Chem. Mater.* **17** (2005), pp. 5439–5445.
- [33] A. Tarancon, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. Ruiz-Morales, and P. Núñez. *Solid State Ionics* **179** (2008), pp. 611–618.
- [34] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu. *Acta Materialia* **56** (2008), pp. 4876–4889.
- [35] J.-H. Kim, L. Mogni, F. Prado, A. Caneiro, J. A. Alonso, and A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009), pp. B1376–B1382.
- [36] Y. Kim, J.-H. Kim, and A. Manthiram. *J Power Sources* **195** (2010), pp. 6411–6419.
- [37] A. Azad, J. Kim, and J. Irvine. *J Power Sources* **196** (2011), pp. 7333–7337.

- [38] A. Tarancon, M. Burriel, J. Santiso, S. Skinner, and J. Kilner. *J. Mater. Chem.* **20** (2010), pp. 3799–3813.
- [39] L. Zhao, J. Shen, B. He, F. Chen, and C. Xia. *International Journal of Hydrogen Energy* **36** (2011), pp. 3658–3665.
- [40] V. Cherepanov, T. Aksenova, L. Gavrilova, and K. Mikhaleva. *Solid State Ionics* **In Press, Corrected Proof**, pp. –.
- [41] Y. Kim and A. Manthiram. *J Electrochem Soc* **158** (2011), pp. –.
- [42] A. Taskin, A. Lavrov, and Y. Ando. *Appl Phys Lett* **86** (2005), pp. 1–3.

Chapitre 4

Propriétés de transport O^{2-}

1. Introduction

Les oxydes de structure double perovskite suscitent actuellement un véritable engouement en vue d'une future utilisation comme cathodes de piles à combustible SOFC [1,2]. Cependant, leurs propriétés de conduction ionique ne sont, à ce jour, pas encore entièrement connues. En particulier, les données antérieures relatives au coefficient de diffusion de l'oxygène, reportées à la Figure 1, mettent en évidence une forte disparité des valeurs pour un même matériau. Il faut noter que ces coefficients de diffusion ont été obtenus par trois méthodes différentes : à l'aide de calculs par dynamique moléculaire (Parfitt *et al.* [3] et Hermet *et al.* [4]), de mesures réalisées par relaxation de conductivité (Taskin *et al.* [5] et Kim *et al.* [6]) ou enfin par méthode dite IEDP-SIMS (Isotopic Exchange Depth Profile – Secondary Ion Mass Spectroscopy) (Kim *et al.* [6] et Tarancon *et al.* [7]).

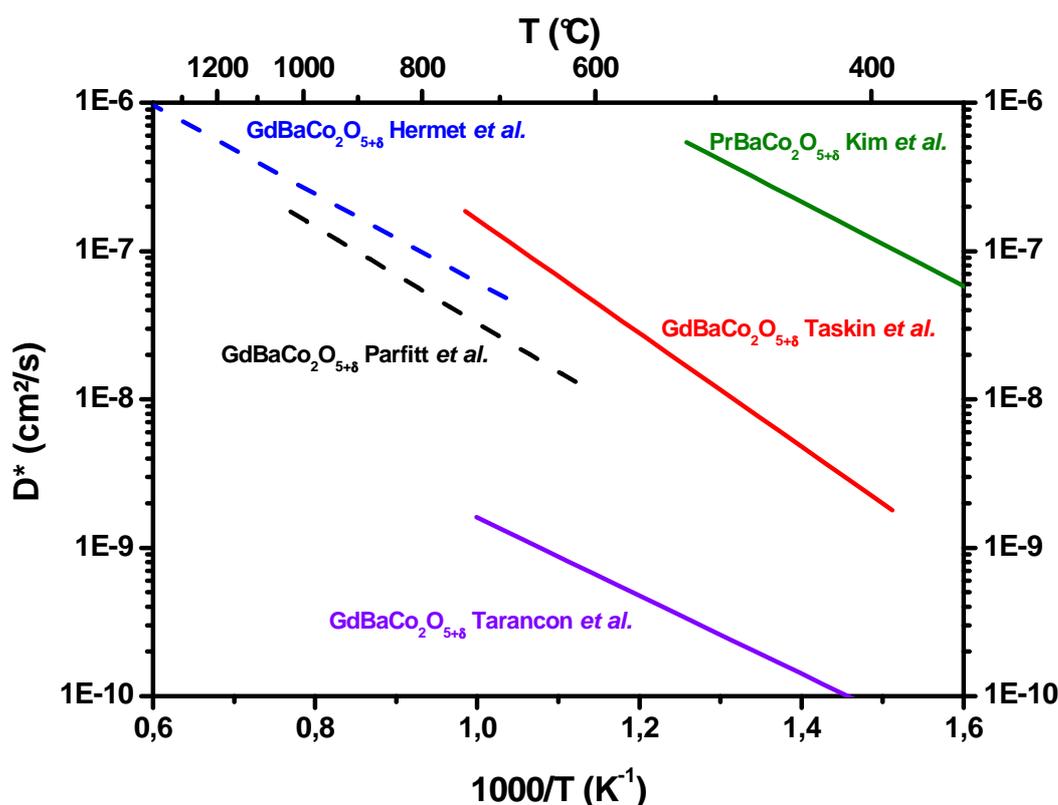


Fig. 1. Coefficients de diffusion de l'oxygène D^* calculés (- - -) et mesurés (—) précédemment pour les composés $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ (Parfitt *et al.* [3], Hermet *et al.* [4], Taskin *et al.* [5] et Tarancon *et al.* [7]) et $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ (Kim *et al.* [6]).

Alors que les valeurs obtenues par calcul en dynamique moléculaire sont proches l'une de l'autre, on peut attribuer en grande partie la forte disparité observée pour les valeurs mesurées à la difficulté d'obtenir des céramiques denses de ces composés.

Nous nous proposons donc d'étudier dans ce chapitre les propriétés de conduction de deux familles de composés : LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = Pr, Nd et Gd) et PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ}, par relaxation de conductivité électronique ainsi que par échange isotopique ¹⁶O / ¹⁸O couplé à la spectrométrie de masse des ions secondaires (IEDP-SIMS),

2. Mesures de la conductivité ionique σ_i

Il est aisé de déterminer expérimentalement la conductivité électrique totale de matériaux purement conducteurs électroniques ou ioniques. La méthode des quatre points alignés est la technique classique pour les conducteurs électroniques alors que pour les conducteurs ioniques, la spectroscopie d'impédance complexe est utilisée. Pour les matériaux conducteurs mixtes, déterminer les deux contributions est plus difficile. Les matériaux envisagés en tant qu'électrode de pile à combustible sont très majoritairement conducteurs électroniques, on utilise donc la méthode des quatre points alignés pour déterminer la conductivité totale (*cf.* chapitre 3), qui est assimilée en première approximation à la conductivité électronique σ_e . Pour la détermination de la conductivité ionique σ_i , trois méthodes peuvent être envisagées :

➤ L'échange isotopique ¹⁶O / ¹⁸O couplé à la spectrométrie de masse des ions secondaires (IEDP-SIMS), qui permet de déterminer le coefficient de diffusion isotopique de l'oxygène D* ainsi que le coefficient d'échange de surface k. Cette technique sera présentée dans le paragraphe suivant.

➤ La mesure du flux de semi-perméabilité qui permet, par l'application de deux pressions partielles d'oxygène différentes de part et d'autre d'une pastille dense du matériau, d'imposer un flux d'électrons dans un sens et d'ions O²⁻ dans l'autre. Grâce à la mesure de la pression partielle d'oxygène en sortie, on peut accéder aux valeurs de σ_i et de σ_e . Cette technique ne sera pas employée dans cette étude mais les valeurs de conductivité ionique calculées en fin de chapitre seront comparées à celles de la littérature obtenues par cette méthode.

➤ La relaxation de conductivité électrique qui consiste à modifier brutalement la pression partielle d'oxygène environnante et à suivre l'évolution du potentiel chimique du

composé par la mesure de la conductivité électronique. Grâce à cette méthode, les coefficients de diffusion de l'oxygène et d'échange de surface chimique D_{chem} et k_{chem} sont mesurés. Le principe de cette technique sera décrit plus amplement au paragraphe 3.2.

3. Mesure des coefficients de diffusion de l'oxygène et d'échange de surface

3.1. Mesure par méthode IEDP couplée SIMS

3.1.a. Protocole d'échange isotopique de l'oxygène

Des pastilles denses (compacité > 95%) de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ont été préparées (*cf.* chapitre 3) et soigneusement polies à l'aide de papiers abrasifs puis d'une pâte d'alumine jusqu'au 1/4 de micromètre. L'échange isotopique $^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$ a été réalisé dans une enceinte décrite par ailleurs [8]. L'échantillon est tout d'abord équilibré thermodynamiquement sous ^{16}O , à la température et à la pression partielle d'oxygène utilisées lors de l'échange, pendant une durée environ dix fois supérieure à celle de l'échange. L'objectif est de fixer la stœchiométrie en oxygène correspondant à la température de travail. L'échantillon est ensuite trempé à température ambiante à l'aide d'un four roulant et chauffé à nouveau à la même température et sous la même pression partielle d'oxygène que précédemment, mais sous ^{18}O . Après cet échange dont le temps est mesuré précisément, la pastille est trempée puis coupée en deux parties perpendiculairement aux surfaces polies, avant d'être enrobée dans un alliage conducteur. Un polissage est ensuite réalisé afin d'obtenir un état de surface le plus parfait possible.

3.1.b. Analyses par SIMS

Les profils de diffusion de ^{18}O ont été déterminés par SIMS, depuis la surface vers le cœur de l'échantillon. Deux modes d'analyse ont été utilisés. Le premier, appelé « balayage en ligne », permet de mesurer des profils de diffusion supérieurs à 250 μm par pas de 10 μm . Pour chaque mesure, une intensité (en unité arbitraire) proportionnelle à la concentration en ions émis (ici $^{59}\text{Co}^-$, $^{16}\text{O}^-$ et $^{18}\text{O}^-$) a été enregistrée. Un deuxième mode, dit « balayage de surface », consiste à réaliser une cartographie de ces mêmes ions sur des zones de 250 μm de côté. A partir de ces cartographies, une moyenne de plusieurs profils pris perpendiculairement à la surface de diffusion permet d'obtenir un profil de diffusion précis, en raison du grand

nombre de points de mesures enregistrés. Cependant, avec cette méthode, la surface d'analyse est limitée. Seuls les profils obtenus par « balayage de surface » seront présentés dans cette partie. Deux cartographies obtenues après échange à 500 et 600°C sur le composé PrBaCo₂O_{5+δ} sont proposées à la Figure 2.

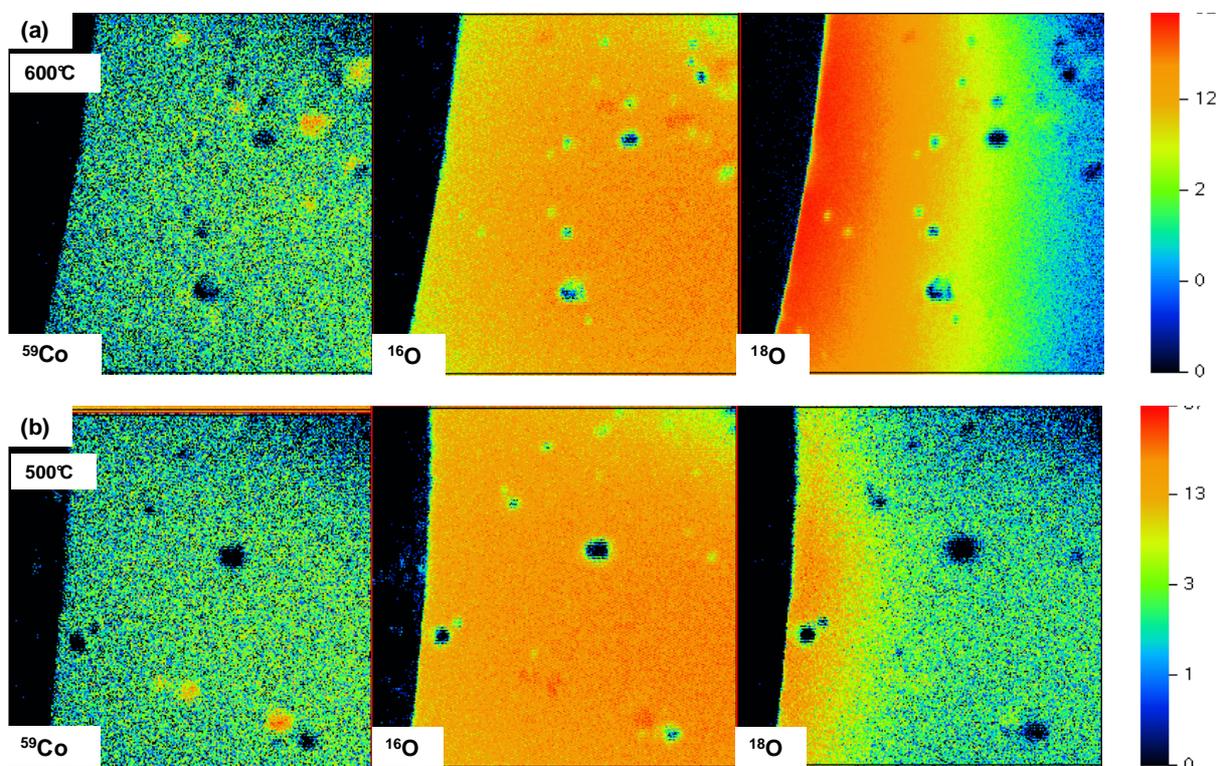


Fig. 2. Images SIMS (⁵⁹Co, ¹⁶O et ¹⁸O) obtenues par balayage de surface sur une céramique de PrBaCo₂O_{5+δ} après échange a) à 600°C et b) à 500°C (Images 250 μm de côté).

Quelques porosités fermées sont observables, notamment sur les cartographies de l'ion ⁵⁹Co⁻ qui sert de témoin par rapport aux fissures éventuelles de l'échantillon, malgré une densité globale de l'échantillon supérieure à 95%. Elles confirment les difficultés de densification annoncées plus haut. De plus, à 500°C, on remarque que la diffusion de l'oxygène ¹⁸O n'est pas parfaitement homogène selon la direction d'analyse perpendiculaire à la surface (Fig. 2.b, ¹⁸O). Ceci peut entraîner une mauvaise appréciation de la diffusion de l'oxygène, calculée à partir d'un profil obtenu en faisant la moyenne de plusieurs profils de diffusion qui ne sont pas identiques.

Les profils de diffusion de l'oxygène expérimentaux peuvent être décrits par la solution d'une équation issue de la deuxième loi de Fick appliquée à un milieu semi-infini et proposée par Crank [9] :

$$[^{18}\text{O}] = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp\left(\frac{k}{D^*}x + \frac{k^2}{D^*}t\right) \operatorname{erfc}\left\{\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) + \left(\frac{k}{D^*}\sqrt{D^*t}\right)\right\} + A \cdot \exp(-Z \cdot x^{6/5}) \quad (1)$$

où A et Z sont des paramètres caractérisant la diffusion intergranulaire, x la distance d'analyse par rapport à la surface de la pastille, t le temps d'échange en seconde et D* et k les coefficients de diffusion de l'oxygène (cm²/s) et d'échange de surface (cm/s), respectivement.

La concentration en ¹⁸O est normalisée en chaque point selon : $[^{18}\text{O}]_{\text{normalisée}} = \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{18}\text{O}] + [^{16}\text{O}]}$.

Les profils obtenus à partir des cartographies de la Fig. 2 ainsi que les résultats correspondants aux affinements effectués à l'aide de l'équation (1) sont donnés à la Figure 3.

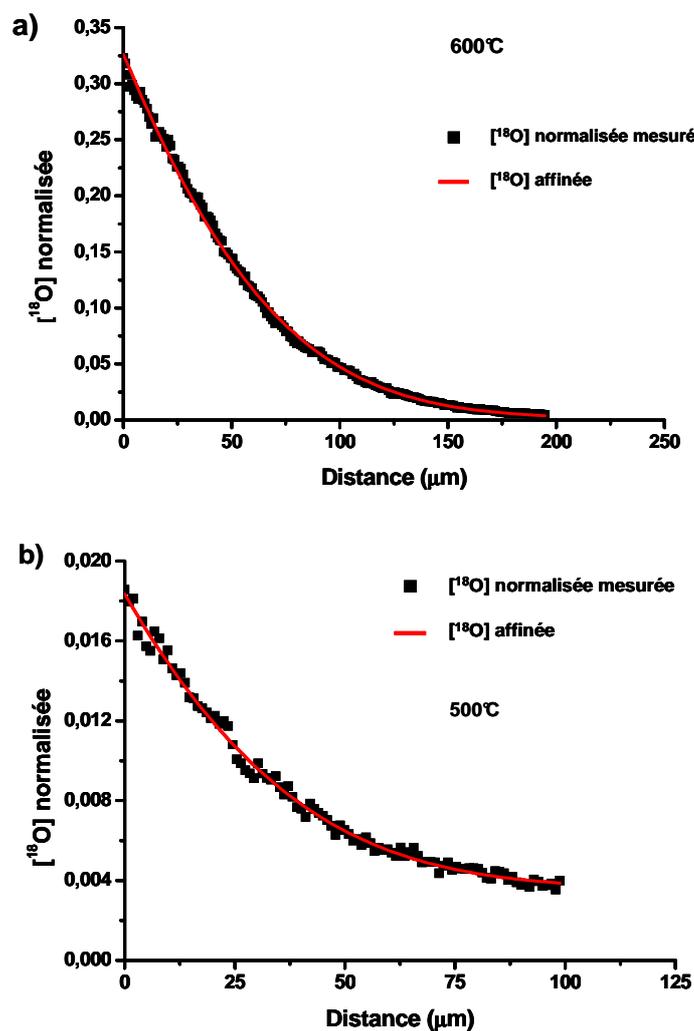


Fig. 3. Profils de diffusion de l'oxygène ¹⁸O a) à 600°C et b) à 500°C obtenus par analyse d'image des cartographies présentées à la Fig. 2.

Les coefficients de diffusion D* et d'échange de surface k obtenus pour le composé PrBaCo₂O_{5+δ} après échange à 500 et 600°C sont regroupés au Tableau 5.

| | 500°C | 600°C |
|-------------------------|--------------------|----------------------|
| Temps d'échange | 3 heures | 59 minutes |
| D* (cm ² /s) | 1 10 ⁻⁹ | 9 10 ⁻⁹ |
| k (cm/s) | 4 10 ⁻⁹ | 6.5 10 ⁻⁷ |

Tableau 5. Coefficients de diffusion de l'oxygène D* et d'échange de surface obtenus pour le composé PrBaCo₂O_{5+δ} à 500 et 600°C.

Ces valeurs seront discutées et comparées avec celles issues de travaux antérieurs ainsi qu'avec les valeurs obtenues par relaxation de conductivité dans la suite de ce chapitre.

3.2. Mesure par relaxation de conductivité électrique

Etant donné la difficulté de préparation de pastilles ne présentant aucune porosité fermée dont la présence perturbe fortement les mesures réalisées par SIMS, nous avons choisi d'utiliser la méthode dite de relaxation de conductivité afin d'obtenir le coefficient de diffusion de l'oxygène dans ces matériaux.

Dans le cas de nos expériences, le potentiel chimique de l'oxygène est brutalement modifié par un changement de pression partielle d'oxygène et l'évolution de la conductivité électrique totale de l'échantillon est mesurée en fonction du temps. Durant l'étape d'oxydation, de l'oxygène est inséré dans le matériau et durant la réduction l'oxygène est libéré. On s'intéresse à l'état transitoire associé au retour à l'équilibre de la concentration en oxygène qui peut être décrit par la seconde loi de Fick. Ce mécanisme implique deux étapes : l'échange d'oxygène en surface de l'échantillon puis la diffusion dans le cœur du matériau.

3.2.a. Principe de la méthode de relaxation

Pour des oxydes MIEC de structure double perovskite, on peut considérer que les principaux défauts participant à la conductivité sont les lacunes d'oxygène $V_o^{\bullet\bullet}$ ainsi que les trous d'électron h^\bullet . Ces défauts sont en interaction avec l'atmosphère via la réaction d'insertion de l'oxygène :



La vitesse de retour à l'équilibre de σ_e dépend donc de la valeur de σ_i et on observe un flux d'électrons gouverné par le gradient de potentiel chimique de l'oxygène.

En définissant le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_k$ comme :

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \Phi \quad (3)$$

où μ_k est le potentiel chimique de l'espèce k et Φ le potentiel électrique, la relation (2) permet de relier les différents potentiels entre eux :

$$\frac{1}{2} \mu_{O_2} + \tilde{\mu}_{V_o^{..}} = 2\tilde{\mu}_{h^{\cdot}} + \mu_{O_o^x} \quad (4)$$

De plus, le flux des espèces ioniques $j_{V_o^{..}}$ et électroniques $j_{h^{\cdot}}$ sont directement liés par la relation d'électroneutralité :

$$2j_{V_o^{..}} = j_{h^{\cdot}} \quad (5)$$

En faisant l'hypothèse selon laquelle le flux est proportionnel au gradient du potentiel électrochimique et en combinant ceci avec la relation (5), on obtient la relation suivante à l'aide de la théorie de Wagner [10] :

$$j_o = j_{V_o^{..}} \approx -\frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_i \times \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \times \nabla \mu_{O_2} \quad (6)$$

En accord avec la première loi de Fick, le flux d'oxygène j_o peut ensuite être dérivé à partir du gradient de concentration en oxygène :

$$j_o = -D_{Chem} \times \frac{\Delta C_o}{\Delta x} \quad (7)$$

avec C_o la concentration en oxygène et D_{chem} le coefficient de diffusion chimique de l'oxygène. Pour une diffusion ambipolaire, l'identification des relations (6) et (7) permet d'écrire la relation suivante :

$$D_{Chem} \approx \frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_i \times \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \frac{\Delta \mu_{O_2}}{\Delta C_o} \quad (8)$$

Dans le cas de matériaux très bons conducteurs électroniques ($\sigma_e \gg \sigma_i$), la relation se simplifie et devient :

$$D_{Chem} \approx \frac{D_0}{2} \frac{\Delta \ln p_{O_2}}{\Delta \ln C_o} \quad (9)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion de l'oxygène. En introduisant le ratio d'Haven H_R , D_{Chem} peut s'écrire :

$$D_{Chem} \approx \frac{D_O^*}{2H_R} \frac{\Delta \ln p_{O_2}}{\Delta \ln C_O} = \frac{\gamma \cdot D_O^*}{H_R} \quad (10)$$

avec D_O^* le coefficient de diffusion isotopique de l'oxygène (encore nommé coefficient de diffusion du traceur). Dans cette étude, nous avons fait l'hypothèse que H_R est égal à 1.

La solution analytique à cette relation a été résolue par Crank en faisant l'approximation selon laquelle la cinétique d'échange de surface est proportionnelle à la concentration en oxygène à la surface de l'échantillon [9]. En considérant une pastille de dimension $2x$, $2y$ et $2z$, le rapport entre la quantité d'oxygène diffusant à l'instant t par rapport à celle au temps infini $\frac{M_t}{M_\infty}$ peut s'écrire [11-13] :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2L_x^2 \exp\left(\frac{-\beta_m^2 D_{Chem} t}{x^2}\right)}{\beta_m^2 (\beta_m^2 + L_x^2 + L_y^2)} \times \frac{2L_y^2 \exp\left(\frac{-\gamma_n^2 D_{Chem} t}{y^2}\right)}{\gamma_n^2 (\gamma_n^2 + L_x^2 + L_y^2)} \times \frac{2L_z^2 \exp\left(\frac{-\delta_p^2 D_{Chem} t}{z^2}\right)}{\delta_p^2 (\delta_p^2 + L_x^2 + L_y^2)} \quad (12)$$

$$L_x = x \frac{k_{Chem}}{D_{Chem}} ; L_y = y \frac{k_{Chem}}{D_{Chem}} ; L_z = z \frac{k_{Chem}}{D_{Chem}} \quad (13)$$

avec k_{chem} le coefficient d'échange de surface chimique de l'oxygène et β_m , γ_n et δ_p les solutions non nulles des équations suivantes :

$$\beta_m \tan \beta_m = L_x ; \gamma_n \tan \gamma_n = L_y ; \delta_p \tan \delta_p = L_z \quad (14)$$

En utilisant un échelon $\Delta p(O_2)$ suffisamment faible, la mobilité des porteurs de charge peut être considérée comme constante durant le processus de retour à l'équilibre, la relation entre la quantité de porteurs de charge et la conductivité peut alors être considérée comme linéaire

et le ratio $\frac{M_t}{M_\infty}$ peut s'écrire :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \quad (15)$$

où σ_t , σ_0 et σ_∞ sont la conductivité à t , à $t = 0$ et au temps infini, respectivement.

En pratique, un changement de $p(O_2)$ entre 0.21 et 10^{-2} atm a été utilisé, celui-ci étant suffisamment faible pour 1) considérer que la mobilité des porteurs soit constante et 2) que la mise en équilibre dans l'enceinte soit effective en un temps court par rapport à l'établissement d'un nouvel équilibre chimique de l'échantillon [6,14]. Une jauge à oxygène est placée en

sortie du montage afin de contrôler le temps nécessaire à l'établissement d'une $p(O_2)$ stable. La Figure 4 montre l'évolution de la conductivité lors de l'oxydation et de la réduction de $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ à $650^\circ C$.

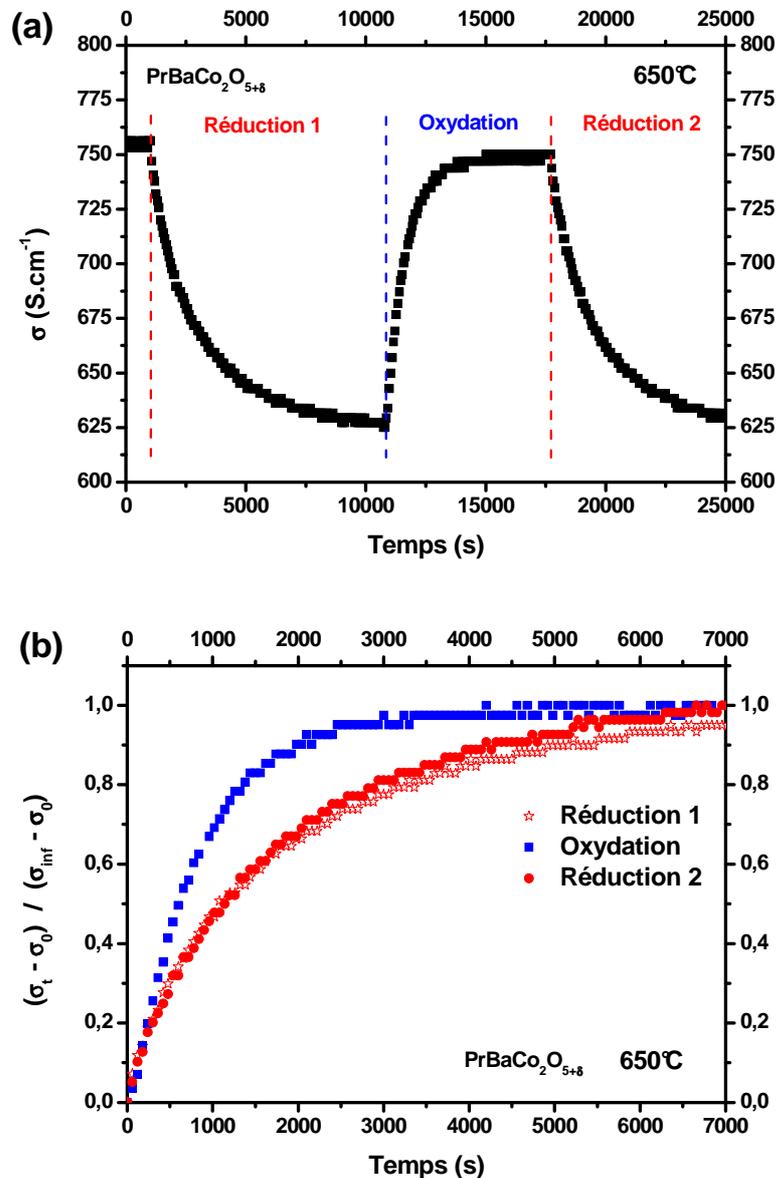


Fig. 4. Evolution de a) la conductivité électrique totale et b) la conductivité normalisée de $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ à $650^\circ C$ lors des étapes de réduction et d'oxydation entre 0.21 et 0.01 bar d' O_2 .

Une différence est visible (Fig. 4.b) entre les étapes de réduction et d'oxydation. Ce type d'observation a déjà été reporté dans des études antérieures [15,16]. Cela peut s'expliquer par un temps d'établissement dans l'enceinte des faibles $p(O_2)$ plus long que celui nécessaire à l'obtention d'une forte $p(O_2)$ (~ 2 min en réduction contre ~ 30 s en oxydation dans notre cas). Une autre hypothèse consiste à envisager des cinétiques d'oxydation et de

réduction différentes, spécialement un coefficient d'échange de surface différent lors de ces deux processus. Les profils de relaxation sont reproductibles ce qui signifie que le phénomène est réversible. Dans la suite de ces travaux, seules les étapes d'oxydation seront étudiées.

3.2.b. Etude des composés $LnBaCo_2O_{5+\delta}$

Des pastilles denses des composés $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$ et Gd) ont été préparées selon les cycles thermiques décrits au chapitre 3, puis soigneusement polies. Les clichés MEB des fractures ainsi que des surfaces des pastilles obtenues sont comparés à la Figure 5.

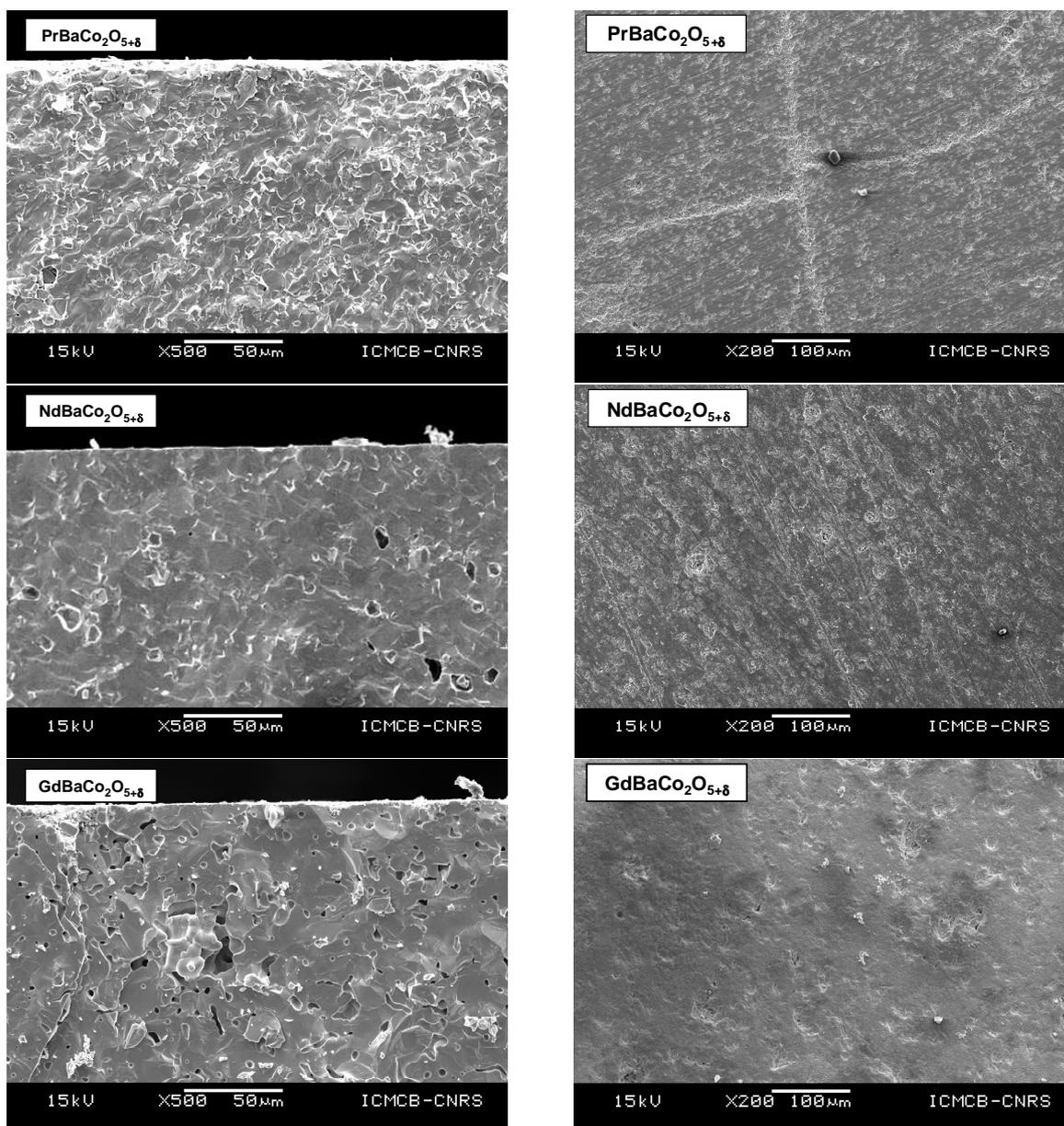


Fig. 5. Clichés MEB des coupes et des surfaces des céramiques $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ et $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ de compacité supérieure à 95% utilisées pour les mesures de relaxation de conductivité.

Les clichés de fracture montrent que la compacité de ces pastilles est élevée. On note cependant, comme dans le cas des échanges isotopiques, la présence de quelques porosités qui restent néanmoins fermées, spécialement pour le composé $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. La surface de ces pastilles est plane et dans le cas du composé $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, on peut remarquer quelques fissures.

Les profils de relaxation de conductivité obtenus sur ces pastilles denses ont été analysés à l'aide d'un programme d'affinement développé à l'ICMCB en collaboration avec Mickael Pollet. La Figure 6 rassemble les profils de relaxation expérimentaux ainsi que les courbes affinées correspondantes pour les différentes températures pour le composé $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

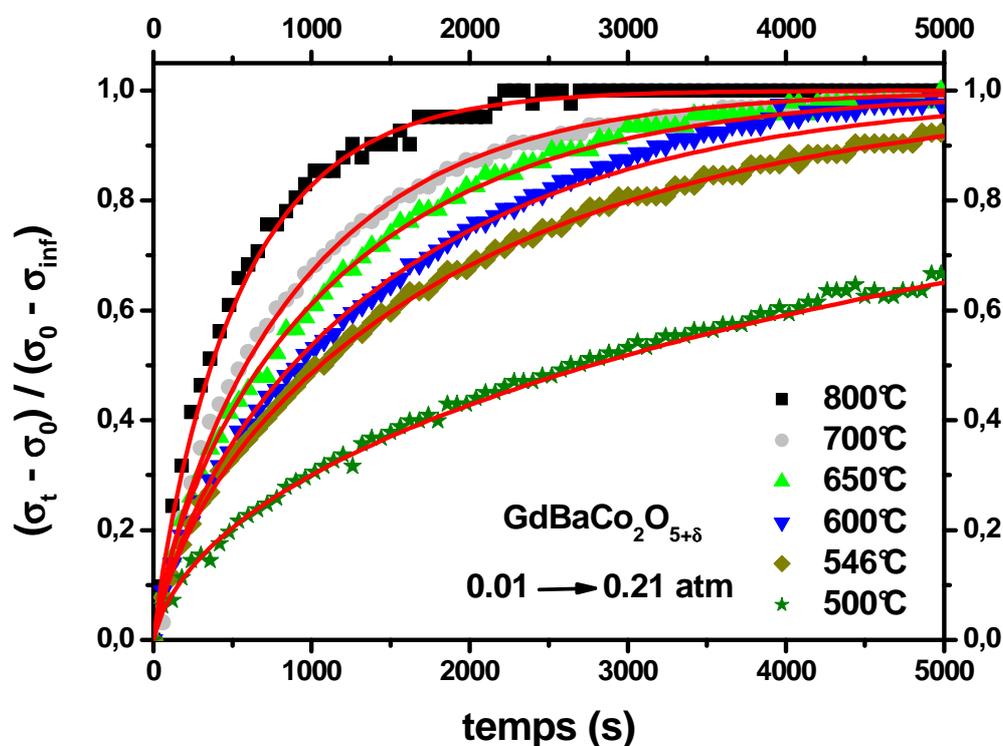


Fig. 6. Profils de relaxation de conductivité de $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ pour les différentes oxydations (0.01 vers 0.21 atm) mesurées entre 500 et 800°C.

Coefficient de diffusion et d'échange de surface chimiques

Les coefficients de diffusion chimique de l'oxygène D_{chem} ainsi que d'échange de surface chimique k_{chem} obtenus par l'affinement des courbes de relaxation sont reportés pour les composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ à la Figure 7. On met en évidence que le rapport $D_{\text{chem}} / k_{\text{chem}}$ est

de l'ordre de 200 μm. Cette longueur est appelée longueur critique et représente l'épaisseur en-deçà de laquelle la diffusion est limitée par l'échange de surface. Pour nos échantillons qui ont une épaisseur proche de 2 mm, le transport de l'oxygène est donc limitée par la diffusion en volume.

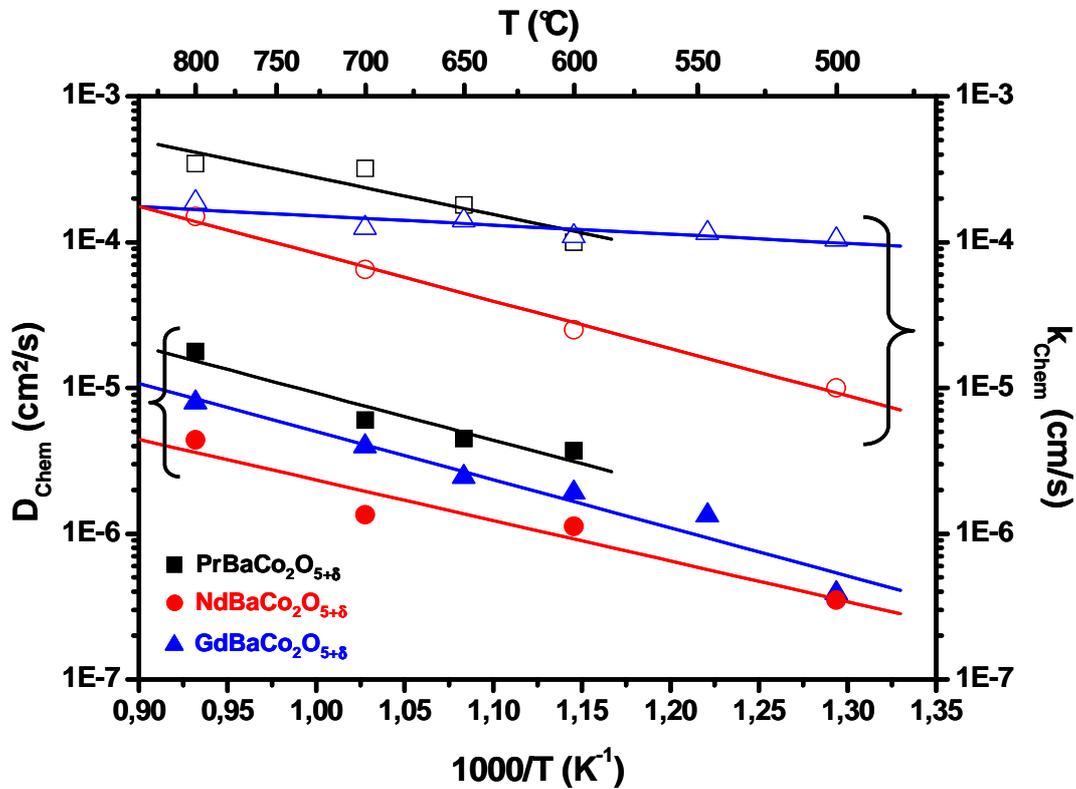


Fig. 7. Evolution thermique des coefficients de diffusion (symboles pleins) et d'échange de surface (symboles vides) chimiques des composés PrBaCo₂O_{5+δ} (■), NdBaCo₂O_{5+δ} (●) et GdBaCo₂O_{5+δ} (▲).

Coefficient de diffusion et d'échange de surface isotopiques

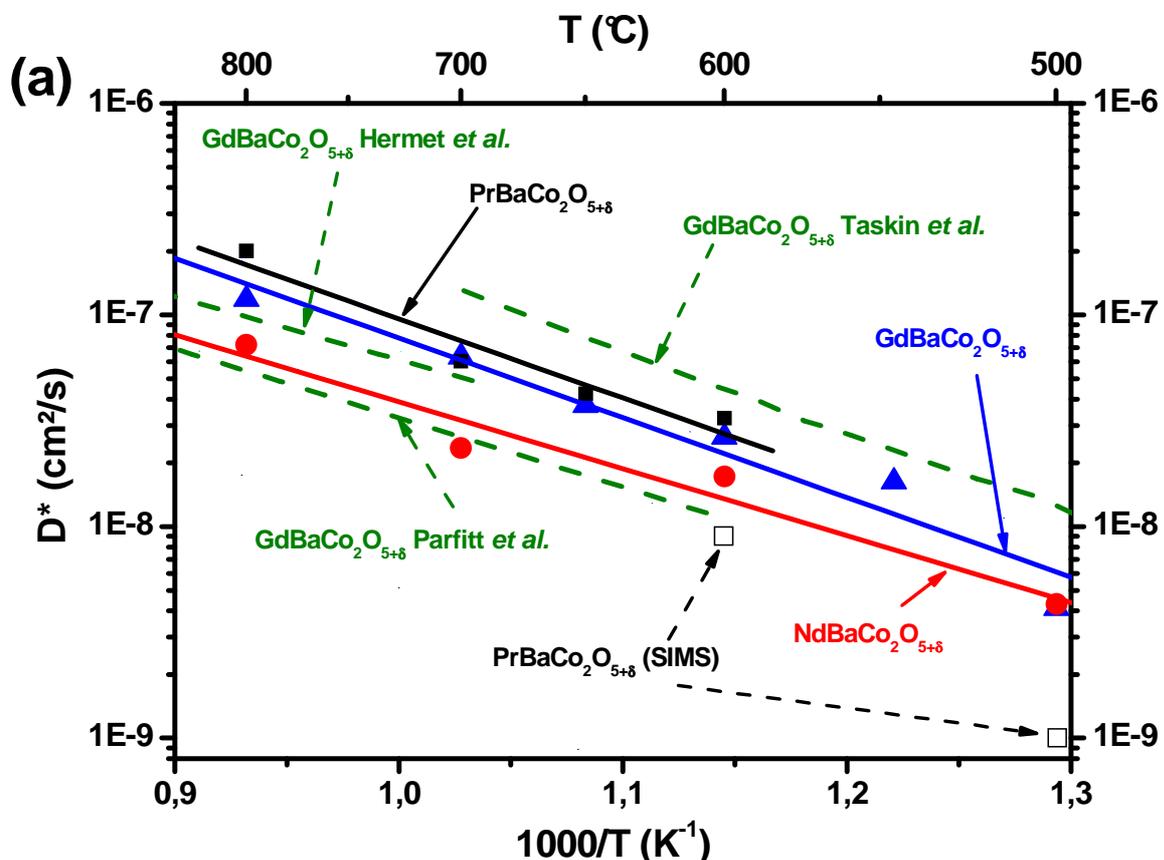
Comme démontré de façon théorique par Maier *et al.* [17], la comparaison des coefficients de diffusion chimique (D_{chem}) obtenus par la méthode de relaxation de conductivité et des coefficients de diffusion isotopique (D^*) obtenus par échange isotopique ¹⁶O / ¹⁸O est possible en introduisant le facteur thermodynamique γ qui est donné par la relation [18] :

$$D_0^* = \frac{D_{\text{Chem}}}{\gamma} \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{1}{2RT} \frac{\partial \mu_{\text{O}_2}}{\partial \ln(c_{\text{O}})} = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{\text{O}_2})}{\partial \ln(c_{\text{O}})} \quad (16)$$

où C_o est la concentration en oxygène dans le matériau (ici $C_o = \frac{5+\delta}{V_M}$ avec V_M le volume de la maille).

La concentration en oxygène des matériaux étudiés a été déterminée sous air et $p(O_2) = 10^{-2}$ bar en fonction de la température par ATG au chapitre 3. Ces mesures ont été utilisées pour la détermination du facteur thermodynamique γ de ces trois composés à chaque température.

Les valeurs de coefficients de diffusion isotopique D^* et d'échange de surface k de l'oxygène ainsi calculées pour les composés $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ sont reportées à la Figure 8 et comparées à celles issues de travaux antérieurs sur $GdBaCo_2O_{5+\delta}$, ainsi qu'aux valeurs obtenues directement par IEDP-SIMS sur $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ (*cf.* paragraphe 2.1). Le Tableau 2 regroupe les valeurs des coefficients de diffusion et d'échange de surface de l'oxygène calculés à 600°C et les compare à ceux des composés $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ [19], $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [20] et $Pr_2NiO_{4+\delta}$ [21]. Les valeurs d'énergie d'activation de D^* et de k calculées sur la gamme de température étudiée ainsi que la longueur critique D^*/k à 600°C sont aussi reportées Tableau 2.



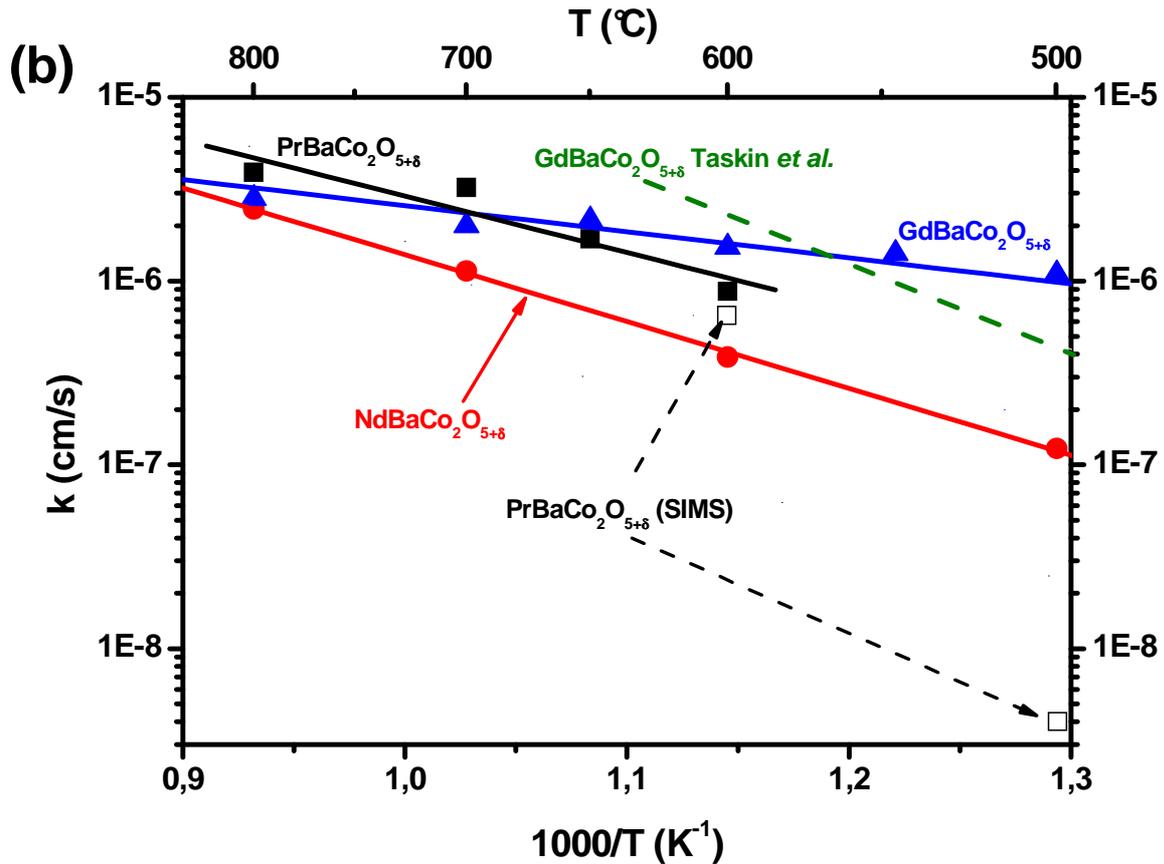


Fig. 8. Evolution thermique des coefficients a) de diffusion de l'oxygène D^* et b) d'échange de surface k pour les composés PrBaCo₂O_{5+δ} (■), NdBaCo₂O_{5+δ} (●) et GdBaCo₂O_{5+δ} (▲) comparés à ceux de la littérature (traits pointillés, Parfitt *et al* [3], Hermet *et al* [4] et Taskin *et al* [5]) ainsi qu'aux résultats obtenus par la méthode IEDP-SIMS (□) dans ce travail.

| Composés | D^* (cm ² /s) à 600°C | E_A / D^* (eV) | k (cm/s) à 600°C | E_A / k (eV) | D^*/k (μm) |
|--|------------------------------------|------------------|---------------------|----------------|--------------|
| PrBaCo ₂ O _{5+δ} | $3.2 \cdot 10^{-8}$ | 0.58 | $8.8 \cdot 10^{-7}$ | 0.46 | 360 |
| NdBaCo ₂ O _{5+δ} | $1.7 \cdot 10^{-8}$ | 0.49 | $3.9 \cdot 10^{-7}$ | 0.54 | 440 |
| GdBaCo ₂ O _{5+δ} | $2.6 \cdot 10^{-8}$ | 0.58 | $1.5 \cdot 10^{-6}$ | 0.16 | 170 |
| La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ} | $9.7 \cdot 10^{-11}$ | 1.39 | $6.2 \cdot 10^{-8}$ | 1.60 | 16 |
| Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} | $3.2 \cdot 10^{-7}$ | 0.50 | $1.3 \cdot 10^{-5}$ | 1.76 | 250 |
| Pr ₂ NiO _{4+δ} | $2.8 \cdot 10^{-8}$ | 0.56 | $6.5 \cdot 10^{-7}$ | 0.60 | 430 |

Tableau 2. Coefficients D^* et k à 600°C déterminés pour les composés LnBaCo₂O_{5+δ} dans ce travail comparés à ceux de La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} [19], Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} [20] et Pr₂NiO_{4+δ} [21]. Les énergies d'activation de D^* et k calculées ainsi que la longueur critique D^*/k sont aussi indiqués.

Les valeurs de D^* déterminées via la relaxation de conductivité pour le composé $\text{GdBaCO}_2\text{O}_{5+\delta}$ sont relativement proches de celles obtenues par la même méthode par Taskin *et al.* sur le même composé [5] (Fig. 8.a). Elles sont, de plus, proches de celles calculées par dynamique moléculaire par Hermet *et al.* ou Parfitt *et al.* [3,4]. Les quatre jeux de données sont compris dans un demi-ordre de grandeur. On peut donc penser que la méthode de mesure est adaptée pour la détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène dans ce type de composés.

On remarque ensuite que les composés à base de praséodyme et de gadolinium ont des valeurs de D^* très proches tandis que celles obtenues pour le composé à base de néodyme sont légèrement inférieures. Enfin, les données obtenues par IEDP-SIMS sont en bon accord avec celles issues de la relaxation de conductivité à 600°C. A 500°C, en revanche, la valeur de D^* est anormalement faible. Ce résultat ne sera pas considéré par la suite. On peut ajouter qu'aucun profil de relaxation correct n'a pu être obtenu à cette même température.

Selon nous, le problème de densification des pastilles peut expliquer la forte différence entre les valeurs de D^* obtenues pour $\text{PrBaCO}_2\text{O}_{5+\delta}$ dans ce travail et celles obtenues par Kim *et al.* par relaxation de conductivité [6] (*cf.* Fig. 1). En effet, un échantillon de densité égale à 90% a été utilisé pour les mesures réalisées par Kim *et al.* ce qui est insuffisant pour éviter les porosités ouvertes, surestimant alors la diffusion de l'oxygène lors de la relaxation.

Il est plus difficile d'expliquer la grande différence observée pour $\text{GdBaCO}_2\text{O}_{5+\delta}$ entre tous ces résultats et ceux de Tarancon *et al.* mesurés par IEDP-SIMS [7] (*cf.* Fig. 1). Il faut noter que le temps d'échange utilisé par Tarancon *et al.* est très court (~ 15 min à 400°C par exemple) et ce dans le but d'analyser une profondeur de quelques μm seulement (~ 6 μm à 400°C). Ce type d'analyses ponctuelles n'est pas courant et pourrait expliquer ce résultat étonnant.

Par ailleurs, les coefficients d'échange de surface k mesurés pour les trois composés sont aussi très proches. De façon analogue à ce qui a été observée pour D^* , ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles mesurées par Taskin *et al.* pour $\text{GdBaCO}_2\text{O}_{5+\delta}$, et son énergie d'activation est plus faible que pour les autres valeurs. Les valeurs de k mesurées pour $\text{PrBaCO}_2\text{O}_{5+\delta}$ à 600°C par IEDP-SIMS et par relaxation de conductivité sont en très bon accord. La mesure à 500°C réalisée par IEDP-SIMS, de la même manière que pour D^* , est fortement affectée par la diffusion inhomogène en surface de la pastille. Il est à noter qu'aucune autre donnée concernant le coefficient k n'est disponible dans des travaux antérieurs.

Les propriétés de diffusion de ces matériaux caractérisés par un ordonnancement des lacunes d'oxygène sont assez largement supérieures à celles d'un composé de structure perovskite au sein duquel les lacunes sont désordonnées (*cf.* La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-δ} au Tableau 2). Des calculs effectués par dynamique moléculaire sur le composé GdBaCo₂O_{5+δ} montrent que la diffusion de l'oxygène est principalement bidimensionnelle : elle s'effectue principalement dans le plan de la terre rare, mais les oxygènes du plan du cobalt interviennent eux aussi dans le mécanisme [3,4]. Ce résultat s'explique par une distance plus grande entre le plan de cobalt et le plan de baryum que celle entre le plan de cobalt et le plan de terre rare. Ce type de diffusion anisotrope est semblable à celle intervenant dans les composés de type Ruddlesden-Popper, dont Pr₂NiO_{4+δ}, pour lesquels les oxygènes interstitiels et apicaux interviennent dans la diffusion de l'oxygène [22,23].

Il semble donc intéressant, pour mieux comprendre le mécanisme régissant la diffusion de l'oxygène dans cette structure, de vérifier si les bonnes propriétés de diffusion de ces composés sont liées au caractère bidimensionnel de la diffusion de l'oxygène. Des études sur monocristaux sont donc à envisager.

Pour le composé Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}, les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène peuvent varier d'un facteur 10 selon les auteurs ($D^* = 2 \cdot 10^{-8}$ cm²/s à 600°C selon Bucher *et al.* [24] et $3.7 \cdot 10^{-7}$ selon Wang *et al.* [20] par exemple). Pour notre comparaison, nous avons fait le choix d'utiliser les résultats obtenus par la méthode IEDP-SIMS (Wang *et al.*) par rapport à ceux mesurés par relaxation de conductivité (Bucher *et al.*).

3.2.c. Etude des composés $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$

Dans le chapitre 3, nous avons montré que par substitution du cobalt par le fer, la composition en oxygène augmente et que l'ordre des plans cationiques et ainsi celui des lacunes est perdu pour un taux de fer supérieur à 50%. Des mesures de relaxation de conductivité ont ainsi été effectuées sur les composés de type $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ avec $x = 0.5, 1$ et 1.5 .

Obtention de céramiques denses

Des pastilles ont été préparées selon la méthode décrite au chapitre 3 et les clichés MEB des fractures de ces différentes céramiques sont donnés à la Figure 9.

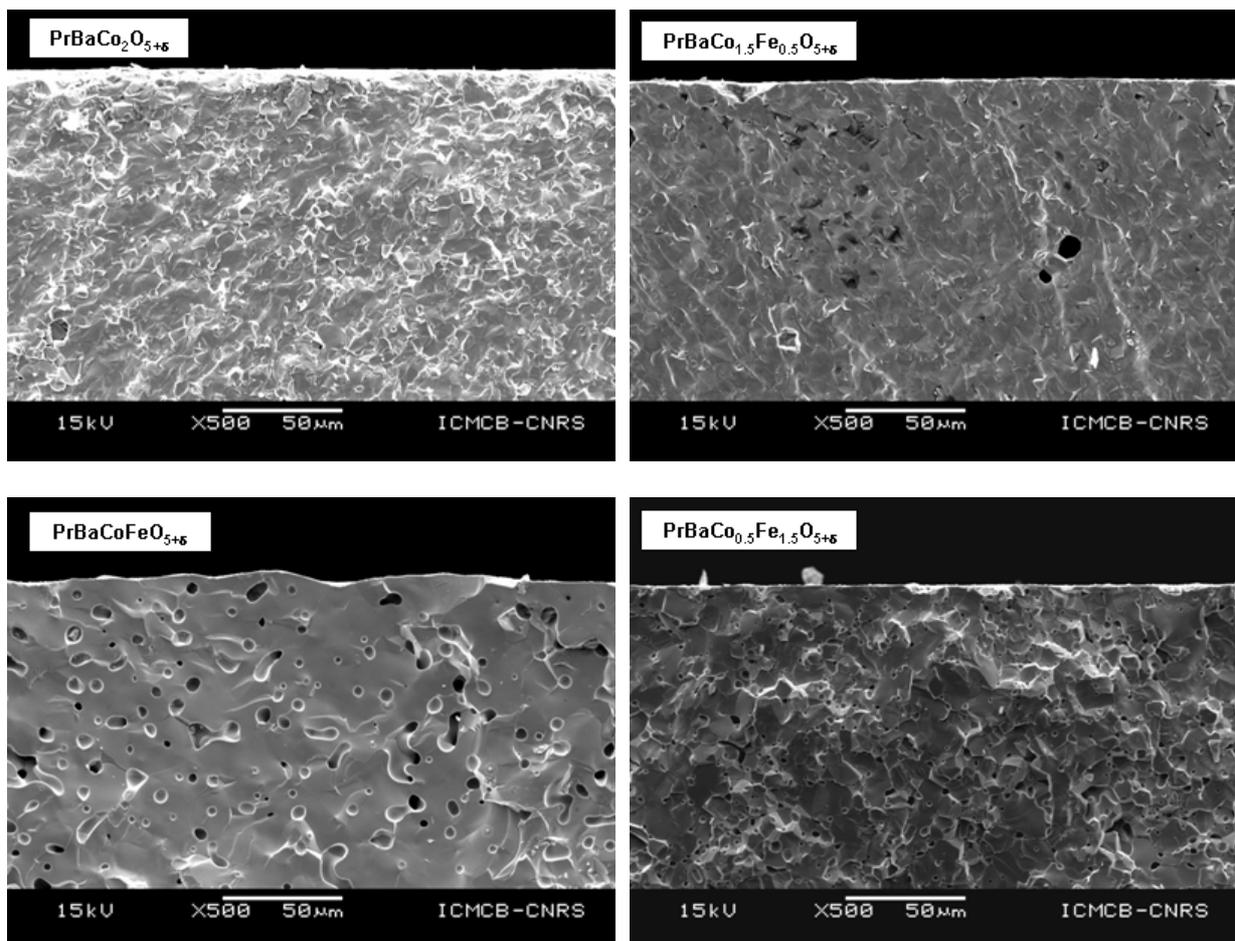
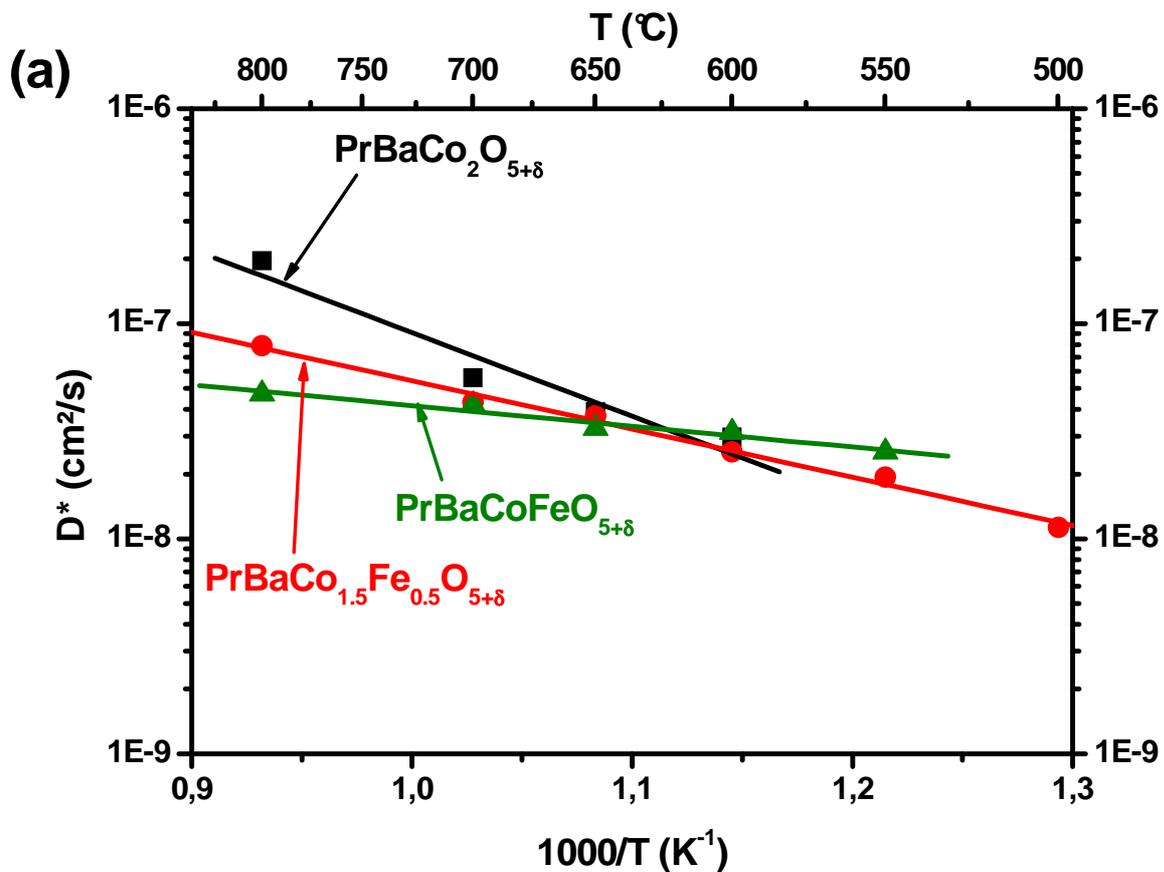


Fig. 9. Clichés MEB des céramique de type $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ utilisées pour les mesures de relaxation de conductivité.

Plus la teneur en fer est élevée et plus l'obtention d'une céramique de compacité élevée est difficile. Les micrographies de ces composés confirment la présence de quelques porosités fermées pour des taux de fer $< 50\%$ alors que dans le cas de $PrBaCoFeO_{5+\delta}$ et $PrBaCo_{0.5}Fe_{1.5}O_{5+\delta}$ les porosités sont plus importantes, et ce bien que la compacité mesurée géométriquement soit supérieure à 94% pour ces quatre échantillons.

Coefficients de diffusion et d'échange de surface isotopiques

Les coefficients de diffusion D_{Chem} et d'échange de surface k_{Chem} chimiques des composés $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ont été mesurés de façon identique à ceux des composés $LnBaCo_2O_{5+\delta}$. Le facteur thermodynamique γ a ensuite été calculé à l'aide des ATG réalisées sous air et $p(O_2) = 10^{-2}$ atm (cf. chapitre 3). Les coefficients de diffusion et d'échange de surface isotopique, calculés à partir de ces mesures à l'aide de la relation (9), sont reportés à la Figure 10.



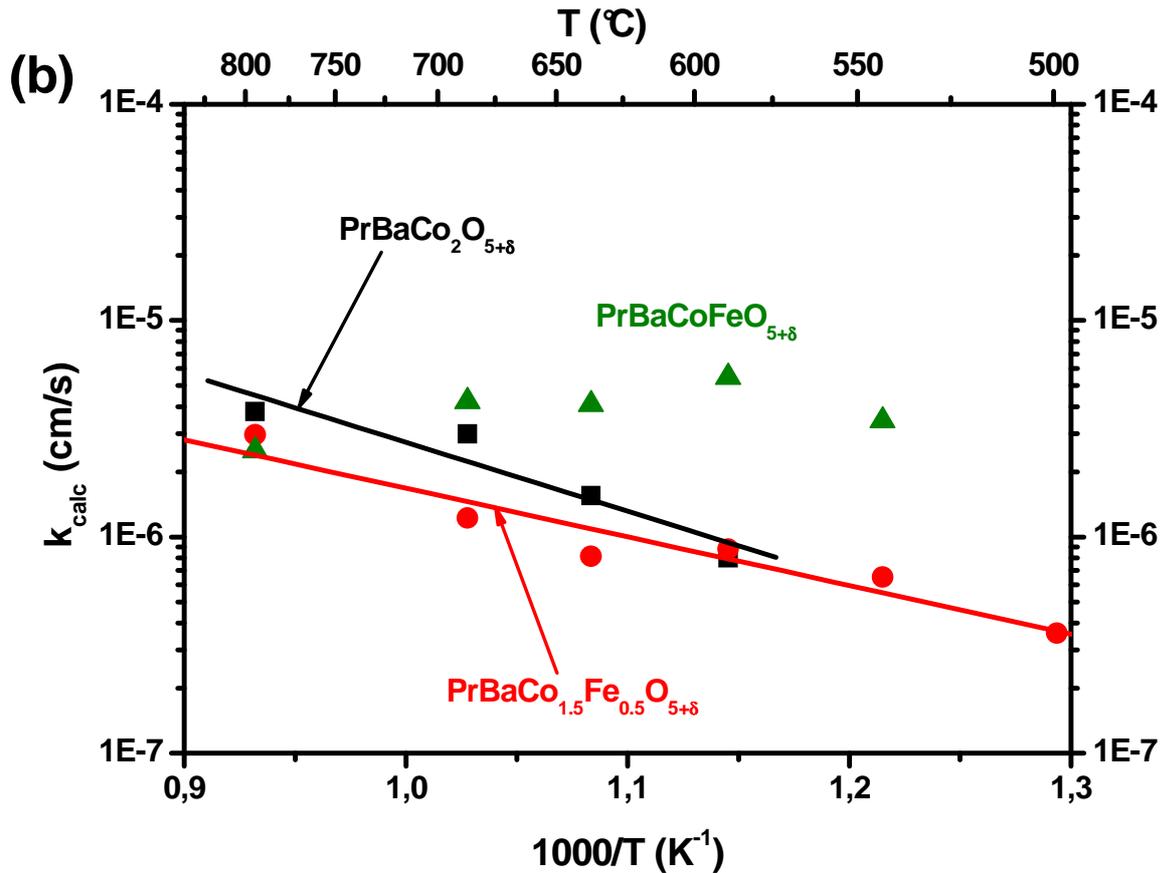


Fig. 10. Evolution thermique des coefficients a) de diffusion de l'oxygène D^* et b) d'échange de surface k pour les composés de type $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$.

Aucun profil de diffusion correct n'a pu être mesuré pour l'échantillon $PrBaCo_{0.5}Fe_{1.5}O_{5+\delta}$, confirmant les observations MEB (Fig. 9) : la pastille n'est pas suffisamment dense. Pour les trois autres compositions il semble que l'effet de la substitution sur les valeurs de D^* soit globalement faible (Fig. 10.a). Aux hautes températures, plus le taux de substitution est élevé et plus les valeurs de D^* sont faibles alors qu'aux températures intermédiaires ($T \sim 600^\circ C$), les valeurs sont identiques pour les trois composés avec $x \leq 1$: $E_A(PrBaCo_2O_{5+\delta}) = 0.58$ eV, $E_A(PrBaCo_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}) = 0.34$ eV, $E_A(PrBaCoFeO_{5+\delta}) = 0.15$ eV.

Les valeurs de k du composé $PrBaCo_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ sont légèrement inférieures à celles de $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ alors que pour $PrBaCoFeO_{5+\delta}$ on remarque qu'elles sont quasi inchangées sur toute la gamme de température, ce qui est surprenant pour ce type de composé. Ce dernier composé ne sera donc pas étudié dans la suite de ce travail.

Il conviendrait d'étudier simultanément le rôle de la non-stœchiométrie en oxygène et celui de la mise en ordre cationique sur les propriétés de diffusion de l'oxygène. A notre connaissance, ce travail n'est pas répertorié dans la littérature. Chacun des deux paramètres a été, dans quelques cas, étudié séparément. Par exemple, des calculs réalisés par DFT sur le composé La₂NiO_{4+δ} de structure Ruddlesden-Popper par Chroneos *et al.* ont montré que les valeurs de D* sont légèrement modifiées en fonction de la concentration en oxygènes interstitiels δ [25]. Plus la composition en oxygène est grande et plus les valeurs de D* sont faibles pour T > 600°C, l'effet inverse étant visible pour les températures inférieures. Par ailleurs, des calculs réalisés par Parfitt *et al.* par dynamique moléculaire ont montré que, dans le cas de GdBaCo₂O_{5+δ}, un désordre cationique entre les plans de Gd³⁺ et Ba²⁺ impliquait une diminution d'un facteur 3.5 de D* dans ce matériau (à 1200 K) [3].

4. Propriétés de transport ionique

Les études précédentes ont permis d'obtenir les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène D* pour les différents matériaux de type LnBaCo₂O_{5+δ} (nous ne considérerons que PrBaCo_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} parmi les composés cobalt/fer étudiés). Cette partie est dédiée au calcul de la conductivité ionique σ_i à partir des valeurs de D*. Il sera ainsi possible par la suite de comparer les valeurs respectives de conductivité électronique et ionique pour un même matériau.

La conductivité d'une espèce s'exprime par le produit de sa charge, de sa mobilité et de sa concentration. Dans le cas de l'ion oxygène O²⁻ on peut ainsi écrire :

$$\sigma_i = 2.e.\mu_{O^{2-}}.[O^{2-}] \quad (17)$$

Selon la relation de Nernst-Einstein, la mobilité d'une espèce peut s'exprimer en fonction de son coefficient de diffusion. Dans le cas de l'oxygène on obtient :

$$\mu_{O^{2-}} = \frac{2.e}{k.T} D_{O^{2-}} \quad (18)$$

Une donnée importante pour le calcul de σ_i est donc la concentration en oxygène mobile [O²⁻], donnée par :

$$[O^{2-}] = \frac{N}{V_M} \quad \text{avec} \quad V_M = \frac{V}{Z} \quad (19)$$

avec N le nombre d'atomes d'oxygène mobiles par groupement formulaire et V_M le volume de ce groupement. V est le volume de la maille et Z le nombre de groupements formulaires par maille.

4.1. Discussion sur le nombre d'oxygènes mobiles par groupement formulaire

Dans le cas d'une structure perovskite simple, les lacunes d'oxygène étant distribuées de façon aléatoire, on considère que tous les oxygènes participent au processus de diffusion, ainsi $N = 3 - \delta$.

Dans le cas des matériaux de structure double perovskite, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- i*) $N = \delta$, ce qui signifie que seuls les oxygènes du plan LnO_8 participent à la diffusion
- ii*) $N = 4 + \delta$, si les oxygènes des plans CoO_2 participent également à la diffusion
- iii*) $N = 5 + \delta$, si tous les oxygènes (*i.e.* y compris ceux du plan BaO) participent à la diffusion.

Les études récentes réalisées par Parfitt *et al.* [3] et Hermet *et al.* [4] par dynamique moléculaire proposent un mécanisme de diffusion semblable : les oxygènes diffusent principalement dans le plan de la terre rare et dans celui du cobalt ; les oxygènes du plan de baryum ne participent pas au processus. Ceci s'explique par une distance plan de cobalt – plan de baryum plus grande que la distance plan de cobalt – plan de terre rare. Ainsi, pour les doubles pérovskites, le nombre d'oxygène mobile sera pris égal à $4 + \delta$.

Dans le cas des composés de structure $A_2MO_{4+\delta}$, plusieurs hypothèses sont aussi envisageables. Rappelons qu'il existe trois types d'atomes d'oxygène : les atomes interstitiels situés au centre de tétraèdres A^{3+} dans les plans A_2O_2 , les atomes apicaux localisés aux sommets des octaèdres et qui sont assez faiblement liés au métal de transition, et enfin les atomes équatoriaux, localisés dans le plan MO_2 et qui sont fortement liés au métal. Les trois hypothèses correspondantes relatives aux atomes d'oxygène participant à la migration sont les suivantes :

- i*) $N = \delta$, signifiant que seuls les atomes d'oxygènes interstitiels participent à la migration, le mécanisme peut alors être décrit comme interstitiel direct.

ii) $N = 2+\delta$, si l'on considère que les atomes apicaux participent également à la diffusion. Le mécanisme est alors décrit comme étant interstitiel indirect de type push-pull : un oxygène apical prend la place d'un oxygène interstitiel, qui lui-même se déplace.

iii) $N = 4+\delta$, si l'on considère que tous les atomes d'oxygène participent à la migration.

Les premiers calculs réalisés par Allan et Mackrodt sur le composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [26,27] (composé très peu sur-stœchiométrique) ont conclu que les lacunes d'oxygène peuvent être stabilisées en position apicale ou équatoriale, laissant imaginer une diffusion *via* tous les sites d'oxygènes. Cette stabilité des défauts a été confirmée par Minervini *et al.* par des calculs sur le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [28]. Cependant, cette étude a aussi montré que le mécanisme est de type interstitiel indirect et qu'il fait intervenir les seuls oxygènes apicaux en plus des interstitiels. Des travaux plus récents réalisés par Yashima *et al.* [29] et par Chronos *et al.* [25] ont confirmé que le mécanisme le plus probable est de type interstitiel indirect, seuls les oxygènes apicaux participent à la migration.

Il apparaît donc que le nombre d'atomes d'oxygène impliqués dans le processus de diffusion est très certainement $2+\delta$ et que les oxygènes équatoriaux ne participent que très peu au processus de diffusion.

Pour le calcul de la conductivité ionique, le coefficient de diffusion isotopique de l'oxygène D^* calculé précédemment ne peut pas être utilisé directement car il n'est pas égal au coefficient de diffusion corrélé de l'oxygène $D_{\text{O}^{2-}}$. Un facteur de corrélation f qui rend compte de la probabilité de retour de l'oxygène à sa position initiale relie ces deux grandeurs. Il dépend de la structure cristallographique ainsi que du type de défaut du matériau [30] :

$$D^* = f \cdot D_{\text{O}^{2-}} \quad (20)$$

On obtient donc la relation suivante pour la conductivité ionique :

$$\sigma_i = \frac{4 \cdot e^2 \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot D^*}{k \cdot T \cdot f} \quad (21)$$

Dans le cas d'un mécanisme de migration de l'oxygène via une lacune, comme pour la perovskite $\text{AMO}_{3-\delta}$, le facteur de corrélation f a été calculé comme étant égal à 0.69 [31]. Dans le cas des composés de structure $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ et suite à la discussion précédente on peut considérer le mécanisme comme interstitiel indirect. Dans ce cas, le facteur de corrélation est proche de 1 (> 0.95) et il sera pris égal à 1 dans cette étude [30].

4.2. Coefficients d'expansion thermique des différents matériaux

La dernière donnée nécessaire au calcul de la conductivité ionique est le volume de maille des différents composés à chaque température. A cet effet, nous avons utilisé les paramètres cristallins déterminés précédemment à température ambiante (*cf.* chapitre 3) ainsi que les coefficients d'expansion thermique (CET) reportés antérieurement pour les phases $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$. Alors que les différentes données de la littérature concernant les composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ semblent concordantes [32-35], il est plus difficile d'estimer précisément les valeurs de CET pour les composés $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$. En effet, les seules données disponibles concernant ces phases proposent un coefficient pour la phase purement au cobalt qui n'est pas en accord avec les autres données [36], laissant penser que les valeurs pour les composés mixtes sont elles aussi peu fiables. Même s'il est certain que l'insertion de fer permet de réduire le CET des composés au cobalt (comme pour $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ par exemple [37]), étant donné le faible impact de ce paramètre sur le calcul de σ_i , nous avons choisi pour le composé $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ de le considérer comme égal à celui de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Le Tableau 3 regroupe les différentes valeurs de coefficients d'expansion thermique utilisées pour les calculs.

| | $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| TEC (10^{-6} K^{-1}) | 19 | 21 | 20 | 20 |

Tableau 3. Coefficients d'expansion thermiques utilisés pour les composés $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$.

4.3. Comparaison avec les données de travaux antérieurs

Les évolutions thermiques des conductivités ioniques de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ calculées pour les différentes hypothèses concernant le nombre d'oxygène mobiles sont comparées à la Figure 11.

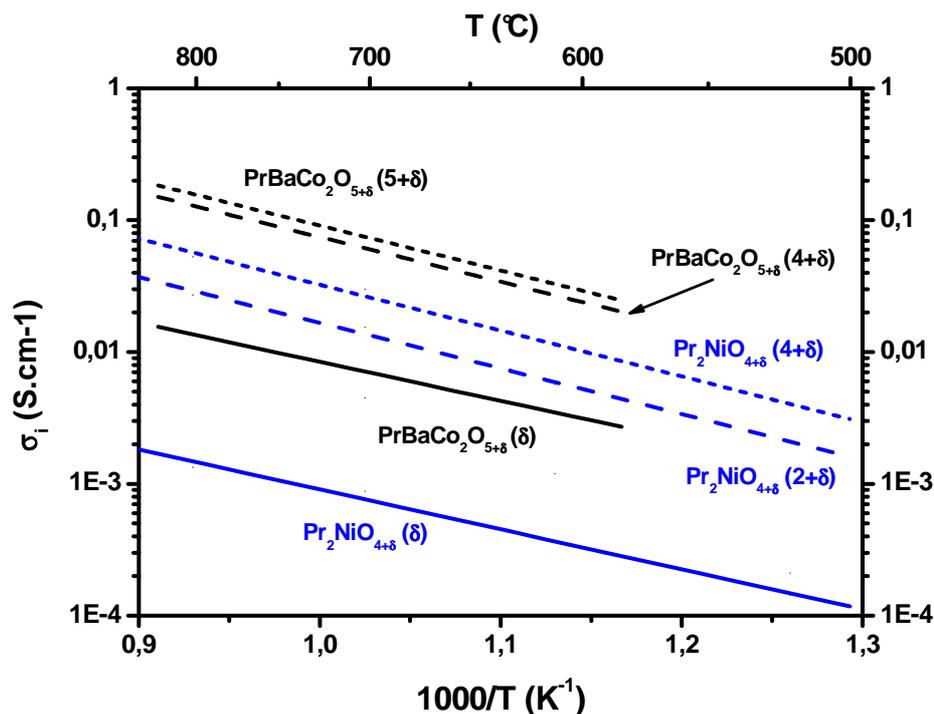


Fig. 11. Comparaison des conductivités ioniques de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ selon l'hypothèse concernant le nombre d'oxygènes mobiles.

L'importance du choix est clairement visible. Alors que la différence est faible entre les hypothèses $4+\delta$ et $5+\delta$ pour les doubles perovskites, elle est significative entre les hypothèses $2+\delta$ et $4+\delta$ pour les phases de Ruddlesden-Popper.

Les différentes conductivités ioniques calculées en considérant les hypothèses $2+\delta$ pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $4+\delta$ pour les doubles perovskites et $3-\delta$ pour les perovskites simples sont reportées à la Figure 12.

Les conductivités ioniques des doubles pérovskites sont bien plus élevées que celles de la perovskite LSFC, et ce sur toute la gamme de température (Fig. 11.b). Les valeurs calculées pour les composés à base de praséodyme et de gadolinium sont plus élevées que celles correspondantes au composé au néodyme, en accord avec les valeurs de D^* mesurées. En comparant les valeurs de conductivité ionique proposées dans ce travail à celle déterminée par Zhang *et al.* par mesure de semi-perméabilité sur $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [38], il apparaît que la correspondance est bonne, ce qui conforte notre hypothèse concernant le nombre d'oxygènes mobiles.

Pour le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, en considérant le nombre d'oxygènes mobiles étant égal à $2+\delta$, la conductivité ionique calculée est un peu inférieure à celles des doubles perovskites.

Celle-ci reste néanmoins nettement supérieure à celle de LSFC. Enfin, en accord avec les valeurs de D^* mesurées par Wang *et al.* très élevées, la conductivité ionique calculée pour $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ est nettement supérieure à celle de tous les autres composés.

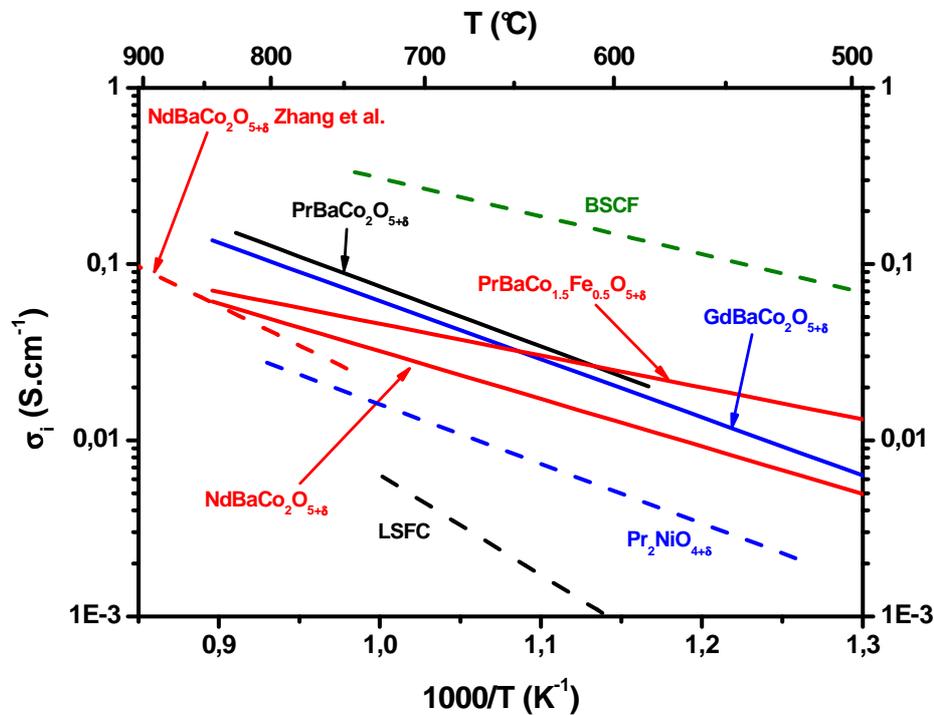


Fig. 12. Evolution thermique des conductivités ioniques calculées à partir des coefficients de diffusion des Figs. 8 et 10 pour les hypothèses suivantes : $2+\delta$ oxygènes mobiles pour les phases de Ruddlesden-Popper, $4+\delta$ pour les doubles perovskites et $3-\delta$ pour les perovskites. La conductivité ionique de $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ déterminée par Zhang *et al.* par flux de semi-péméation est donnée en comparaison [39].

Le Tableau 4 récapitule les valeurs de conductivités électroniques et ioniques obtenues ainsi que le nombre de transport O^{2-} calculé pour ces différents matériaux et les compare aux valeurs de deux électrolytes conducteurs O^{2-} : $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-\delta}$ (8YSZ) et $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$ (CGO10) [39,40].

On remarque que la conductivité ionique des conducteurs mixtes O^{2-} / e^- est quasi identique à celle de l'électrolyte de référence $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-\delta}$ et proche de celle du meilleur électrolyte $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$. Cependant, le nombre de transport ionique est très faible pour ces conducteurs mixtes, confirmant que la conductivité électronique est majoritaire dans ces matériaux.

| Composés | σ_e (S cm ⁻¹) à 600°C | $\sigma_{O^{2-}}$ (S cm ⁻¹) à 600°C | $t_{O^{2-}}$ à 600°C |
|--|--|---|----------------------|
| PrBaCo ₂ O _{5+δ} | 820 | 2.9 10 ⁻² | 3.5 10 ⁻⁵ |
| NdBaCo ₂ O _{5+δ} | 705 | 1.7 10 ⁻² | 2.4 10 ⁻⁵ |
| GdBaCo ₂ O _{5+δ} | 525 | 2.5 10 ⁻² | 4.8 10 ⁻⁵ |
| La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ} | 240 | 1.2 10 ⁻³ | 5 10 ⁻⁶ |
| Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} | 30 | 1.6 10 ⁻¹ | 5.3 10 ⁻³ |
| Pr ₂ NiO _{4+δ} | 95 | 5.7 10 ⁻³ | 6 10 ⁻⁵ |
| Zr _{0.84} Y _{0.16} O _{2-δ} | - | 6 10 ⁻³ | ~ 1 |
| Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2-δ} | - | 5 10 ⁻² | ~ 1 |

Tableau 4. Conductivités électronique et ionique O²⁻ ainsi que nombre de transport O²⁻ sous air à 600°C des différents composés étudiés.

5. Conclusion

Les propriétés de diffusion de l'oxygène des matériaux de structure double perovskite ont été étudiées par la méthode IEDP-SIMS ainsi que par relaxation de conductivité électronique. Ces matériaux présentent des valeurs de D* et k supérieures à celles du composé de structure perovskite La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} et comparables à celles de Pr₂NiO_{4+δ}, de structure Ruddlesden-Popper. L'effet de la substitution du cobalt par le fer a été étudiée pour le composé PrBaCo₂O_{5+δ}. Cependant, les difficultés de densification rencontrées ne nous ont pas permis d'étudier les composés à forts taux de substitution. Pour PrBaCo_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ}, les valeurs de D* mesurées aux hautes températures (T > 600°C) sont inférieures à celles de PrBaCo₂O_{5+δ} alors qu'aux températures inférieures elles sont comparables.

Enfin, les conductivités ioniques O²⁻ de ces matériaux ont été calculées grâce aux valeurs de D* mesurées ainsi qu'aux concentrations d'oxygènes mobiles estimées dans chacun des matériaux. Il apparaît clairement que les composés de structure double perovskite possèdent une conductivité ionique supérieure à celle de la perovskite simple La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} et légèrement plus importante que celle de Pr₂NiO_{4+δ}.

On peut aisément imaginer que la conductivité protonique de ces conducteurs mixtes est encore plus faible que leur conductivité O²⁻ et qu'elle est donc difficilement mesurable directement. Le chapitre suivant sera ainsi dédié à la caractérisation indirecte d'une possible conductivité protonique dans ces matériaux.

Références

- [1] A. Orera and P. Slater. *Chem. Mater.* **22** (2010), pp. 675–690.
- [2] A. Tarancon, M. Burriel, J. Santiso, S. Skinner, and J. Kilner. *J. Mater. Chem.* **20** (2010), pp. 3799–3813.
- [3] D. Parfitt, A. Chroneos, A. Tarancon, and J. Kilner. *J. Mater. Chem.* **21** (2011), pp. 2183–2186.
- [4] J. Hermet, G. Geneste, and G. Dezanneau. *Appl Phys Lett* **97** (2010), pp. –.
- [5] A. Taskin, A. Lavrov, and Y. Ando. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **71** (2005), pp. 1–28.
- [6] G. Kim, S. Wang, A. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. Mims. *J. Mater. Chem.* **17** (2007), pp. 2500–2505.
- [7] A. Tarancon, S. Skinner, R. Chater, F. Hernandez-Ramirez, and J. Kilner. *J. Mater. Chem.* **17** (2007), pp. 3175–3181.
- [8] J.-M. Bassat, M. Petitjean, J. Fouletier, C. Lalanne, G. Caboche, F. Mauvy, and J.-C. Grenier. *Appl Catal A Gen* **289** (2005), pp. 84–89.
- [9] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion 2nd Edition*. Clarendon Press, 1975.
- [10] Z. Wagner. *Zeitschrift fur Elektrochemie* **39** (1933), p. 543.
- [11] I. Yasuda and M. Hishinuma. *Journal of Solid State Chemistry* **123** (1996), pp. 382–390.
- [12] B. Ma, U. Balachandran, J.-H. Park, and C. Segre. *Solid State Ionics* **83** (1996), pp. 65–71.
- [13] W. Sitte, E. Bucher, A. Benisek, and W. Preis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **57** (2001), pp. 2071–2076.
- [14] F. Mauvy, J. Bassat, E. Boehm, P. Dordor, J. Grenier, and J. Loup. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004), pp. 1265–1269.
- [15] J. A. Lane and J. A. Kilner. *Solid State Ionics* **136-137** (2000), pp. 997–1001.
- [16] F. Mauvy, J. Bassat, E. Boehm, P. Dordor, and J. Loup. *Solid State Ionics* **158** (2003), pp. 395–407.
- [17] J. Maier. *Solid State Ionics* **112** (1998), pp. 197–228.
- [18] H. Schmalzried. *Solid State Reactions, 2nd ed.* Verlag Chemie, 1981.
- [19] A. Esquirol, J. Kilner, and N. Brandon. *Solid State Ionics* **175** (2004), pp. 63–67.
- [20] L. Wang, R. Merkle, J. Maier, T. Acartürk, and U. Starke. *Appl Phys Lett* **94** (2009), pp. –.

- [21] E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, and P. Stevens. *Solid State Ionics* **176** (2005), pp. 2717–2725.
- [22] A. Chroneos, R. Vovk, I. Goulatis, and L. Goulatis. *J Alloys Compd* **494** (2010), pp. 190–195.
- [23] C. Frayret, A. Villesuzanne, and M. Pouchard. *Chem. Mater.* **17** (2005), pp. 6538–6544.
- [24] E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte, and P. Holtappels. *Solid State Ionics* **179** (2008), pp. 1032–1035.
- [25] A. Chroneos, D. Parfitt, J. Kilner, and R. Grimes. *J. Mater. Chem.* **20** (2010), pp. 266–270.
- [26] N. Allan and W. Mackrodt. *Philos Mag A* **58** (1988), pp. 555–569.
- [27] N. Allan and W. Mackrodt. *Philos Mag A* **64** (1991), pp. 1129–1132.
- [28] L. Minervini, R. Grimes, J. Kilner, and K. Sickafus. *J. Mater. Chem.* **10** (2000), pp. 2349–2354.
- [29] M. Yashima, M. Enoki, T. Wakita, R. Ali, Y. Matsushita, F. Izumi, and T. Ishihara. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008), pp. 2762–2763.
- [30] J. Philibert. *Atom movements diffusion and mass transport in solids*. Les Editions de Physique, 1991.
- [31] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, and K. Fueki. *J. Solid State Chem.* **73** (1988), pp. 179–187.
- [32] T. Aksenova, L. Gavrilova, A. Yaremchenko, V. Cherepanov, and V. Kharton. *Materials Research Bulletin* **In Press, Accepted Manuscript**, pp. –.
- [33] J.-H. Kim, F. Prado, and A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008), pp. B1023–B1028.
- [34] B. Wei, Z. Lü, D. Jia, X. Huang, Y. Zhang, and W. Su. *International Journal of Hydrogen Energy* **In Press, Corrected Proof**, pp. –.
- [35] Q. Zhou, F. Wang, Y. Shen, and T. He. *J Power Sources* **195** (2010), pp. 2174–2181.
- [36] L. Zhao, J. Shen, B. He, F. Chen, and C. Xia. *International Journal of Hydrogen Energy* **36** (2011), pp. 3658–3665.
- [37] V. Cherepanov, T. Aksenova, L. Gavrilova, and K. Mikhaleva. *Solid State Ionics* **In Press, Corrected Proof**, pp. –.
- [38] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu. *Acta Materialia* **56** (2008), pp. 4876–4889.
- [39] O. H. Kwon and G. M. Choi. *Solid State Ionics* **177** (2006), pp. 3057–3062.

[40] D. Pérez-Coll, E. Sánchez-López, and G. C. Mather. *Solid State Ionics* **181** (2010), pp. 1033–1042.

Chapitre 5

Propriétés d'hydratation Caractérisations électrochimiques des cathodes

1. Introduction

Dans un premier temps, les propriétés d'hydratation de composés dont la composition en oxygène varie avec la température $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC), $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PrBC) et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PrN) ont été étudiées. Ces différents matériaux ont ensuite été caractérisés en tant que cathode pour pile H^+ -SOFC. A cet effet, des demi-cellules symétriques cathode poreuse / électrolyte / cathode poreuse ont été préparées afin de réaliser des mesures par spectroscopie d'impédance complexe sous différentes pressions partielles d'eau et d'oxygène. L'accent a été mis sur la compréhension du mécanisme de réduction de l'oxygène et en particulier sur les étapes limitant la réaction.

Dans un deuxième temps, les phases de type $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x \leq 0.5$) et $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x \leq 1.5$) ont été préparées puis étudiées dans le but de comprendre l'influence des propriétés physico-chimiques au sein d'une même famille de composés (conductivité électronique, non-stœchiométrie en oxygène) sur la réaction d'électrode.

2. Propriétés d'hydratation des composés $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Un des objectifs de ce travail est de rechercher des matériaux conducteurs mixtes électroniques et protoniques. N'ayant pas accès directement à la conductivité protonique dans le cas de matériaux conducteurs mixtes ($\text{O}^{2-} / \text{e}^-$), nous nous sommes tout d'abord intéressés à la caractérisation de leurs propriétés d'hydratation par analyses thermogravimétriques (ATG) ainsi que par diffraction des rayons X (DRX).

2.1. Etudes par analyses thermogravimétriques

2.1.a Analyses thermogravimétriques sous atmosphère humide

Des mesures d'ATG sous différentes pressions partielles d'eau ont été réalisées en collaboration avec Etienne Durand (ICMCB) à l'aide d'un système dédié à ce type d'étude, une thermobalance SETSYS evolution (Setaram) couplée à un générateur d'humidité contrôlée WETSYS. Un premier cycle sous air sec a été réalisé jusqu'à 1000°C à 5°C/min afin de complètement déshydrater les matériaux. Puis divers cycles ont été réalisés entre 700 et 200°C à 1°C / min avec une pression partielle d'eau variable de 0.002 à 0.096 bar (p_{H_2O} maximale permise par l'appareillage). Cette dernière a été ajustée entre chacun de ces cycles à la température de 700°C. La Figure 1 regroupe les variations de masse enregistrées durant les refroidissements pour ces quatre composés sous air pour trois pressions partielles d'eau différentes.

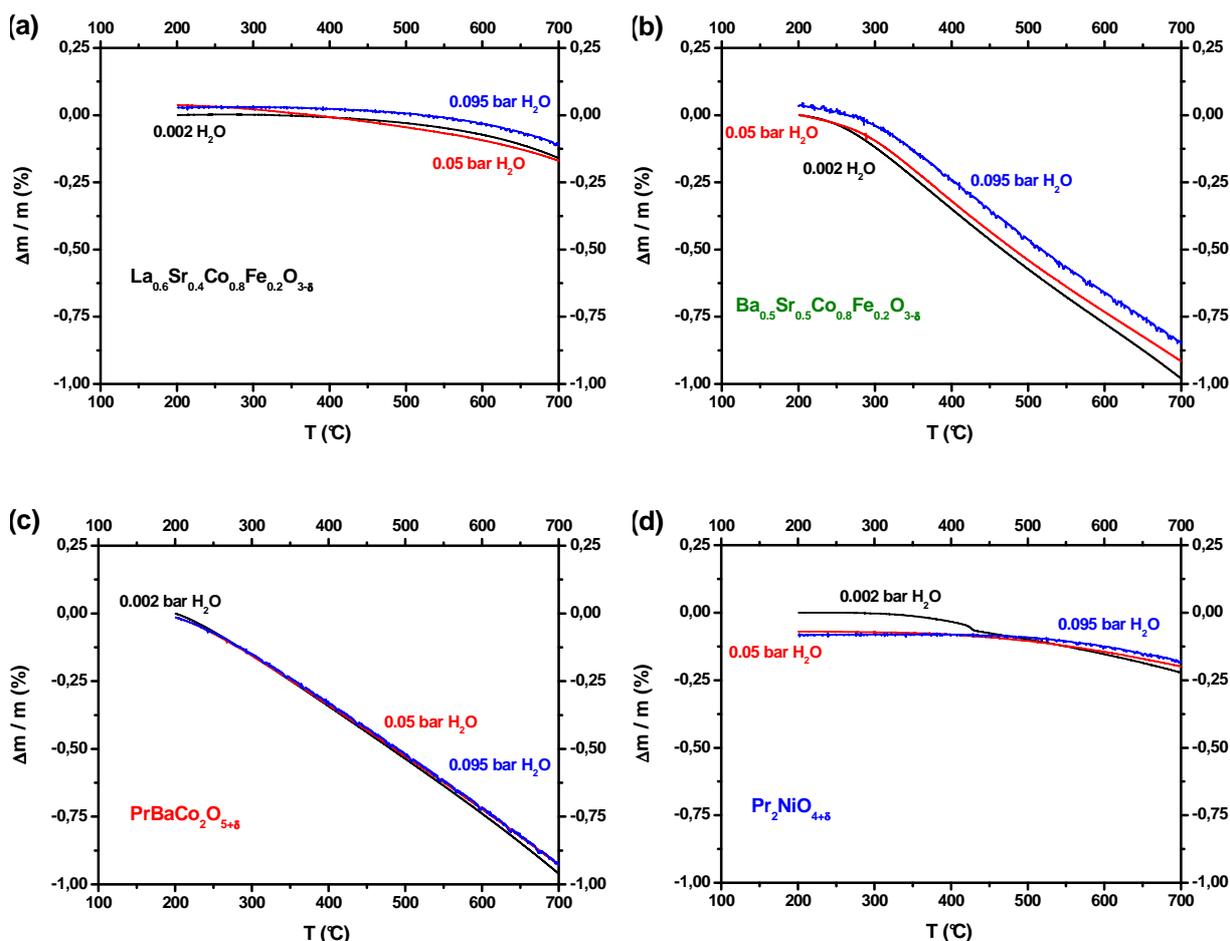


Fig. 1. Analyses thermogravimétriques enregistrées sous air humidifié (1°C / min) pour les matériaux

a) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, b) $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, c) $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ et d) $Pr_2NiO_{4+\delta}$.

Sous air quasiment sec, la variation de masse est uniquement due à la perte en oxygène.

Lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente, l'augmentation de masse observée pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig. 1.a) est quasiment nulle pour les faibles $p(\text{H}_2\text{O})$ (0.002 et 0.05 bar) et faible pour $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.095$ bar. Pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig. 1.b), la prise de masse est relativement élevée et augmente lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente. Pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Fig. 1.c), aucune variation de masse significative n'est observée sous atmosphère humidifiée. Enfin, pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Fig. 1.d), le comportement observé n'est pas le même sur toute la gamme de température. Pour $T > 450^\circ\text{C}$, la masse augmente très légèrement sous atmosphère humidifiée alors que pour $T < 450^\circ\text{C}$, l'évolution de la masse est quasi nulle. Sous atmosphère sèche, on peut observer un décrochement à $T \sim 450^\circ\text{C}$ caractéristique des nickelates $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ et Nd) qui a été attribué par Allançon *et al.* à une transition structurale accompagnant la perte d'oxygène [1] ; cette transition semble disparaître sous atmosphère humide.

Ce dernier point est d'importance car il met en évidence que l'échange d'oxygène avec la phase gazeuse peut être modifié par la présence d'eau dans l'atmosphère. Plusieurs études ont démontré par IEDP-SIMS, relaxation de conductivité ou mesures électrochimiques sur des composés tels que $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ou $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ l'effet complexe de l'eau sur les propriétés d'échange de surface de l'oxygène des oxydes MIEC [2-4]. Alors qu'à court terme la présence d'eau peut améliorer le coefficient d'échange k , la formation d'espèces secondaires dégrade finalement à long terme ces propriétés d'échange de l'oxygène.

Deux difficultés apparaissent pour l'étude de l'hydratation de ces composés : les quantités d'eau insérées sont probablement faibles et difficilement mesurables, par ailleurs il est difficile de s'affranchir de l'échange d'oxygène qui est prépondérant. En considérant que la vitesse la plus faible permise par l'appareillage ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) est trop rapide pour étudier les phénomènes d'hydratation à l'équilibre thermodynamique, un autre protocole a été adapté pour s'affranchir des problèmes de cinétique d'hydratation. Ainsi, nous avons choisi de réaliser des traitements *ex-situ* à température donnée sous atmosphère humidifiée suivis d'analyses thermogravimétriques sous air sec.

2.1.b Caractérisations par ATG après traitement sous atmosphère humide *ex-situ*

Un panneau de contrôle de gaz permettant de délivrer une pression partielle d'eau comprise entre 0.006 et 0.10 bar a été développé à l'ICMCB par Sébastien Fourcade et Laure Rocheron (*cf.* Annexe 1) et utilisé pour cette étude. Les composés sont placés sous forme de poudre dans un four étanche balayé par l'air humidifié. Un premier chauffage ($3^{\circ}\text{C} / \text{min}$) sous air sec est réalisé jusqu'à 1000°C afin d'éliminer toute trace d'eau et d'équilibrer la composition en oxygène des matériaux. Puis, un refroidissement lent ($0.5^{\circ}\text{C} / \text{min}$) sous air / 0.10 bar H_2O , jusqu'à 150°C avec un palier de 12 heures à 500°C , est réalisé afin d'hydrater le matériau. La poudre est ensuite sortie du four à 150°C afin d'éviter tout problème d'adsorption d'eau en surface du matériau ainsi que de condensation dans le four. Cette température est suffisamment basse pour avoir atteint une composition en oxygène maximale (*cf.* ATG sous air sec au chapitre 3). Des analyses thermogravimétriques ($1^{\circ}\text{C} / \text{min}$) ainsi que des analyses DRX (*cf.* paragraphe 2.2) sont ensuite faites sous air sec sur les composés ainsi hydratés. Durant le chauffage sous air, l'échantillon échange de l'oxygène avec la phase gazeuse mais est aussi susceptible de perdre l'eau insérée durant le traitement d'hydratation alors que durant le refroidissement qui suit, seul l'échange d'oxygène est mesuré. L'évolution des masses des échantillons durant ces cycles est donnée à la Figure 2.a.

A partir de ces variations de masse, la quantité d'eau insérée a été calculée par simple soustraction, en supposant que seuls l'oxygène et l'eau étaient concernés lors du chauffage. Les évolutions thermiques des quantités d'eau calculées par mole de composé sont reportées à la Figure 2.b.

La variation de masse observée entre le chauffage et le refroidissement est la plus forte pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig. 2.a) ; celle relative à $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ est un peu plus faible alors que celle correspondant à $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ est négligeable. Compte tenu des résultats décrits au chapitre 3, il semblerait que le composé s'hydrate d'autant plus que la concentration en lacunes est élevée. Pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, une reprise de masse supérieure à celle enregistrée durant le chauffage est observée au cours du refroidissement. Elle résulte probablement d'une insertion d'oxygènes interstitiels qui compense la perte d'eau de structure observée au chauffage.

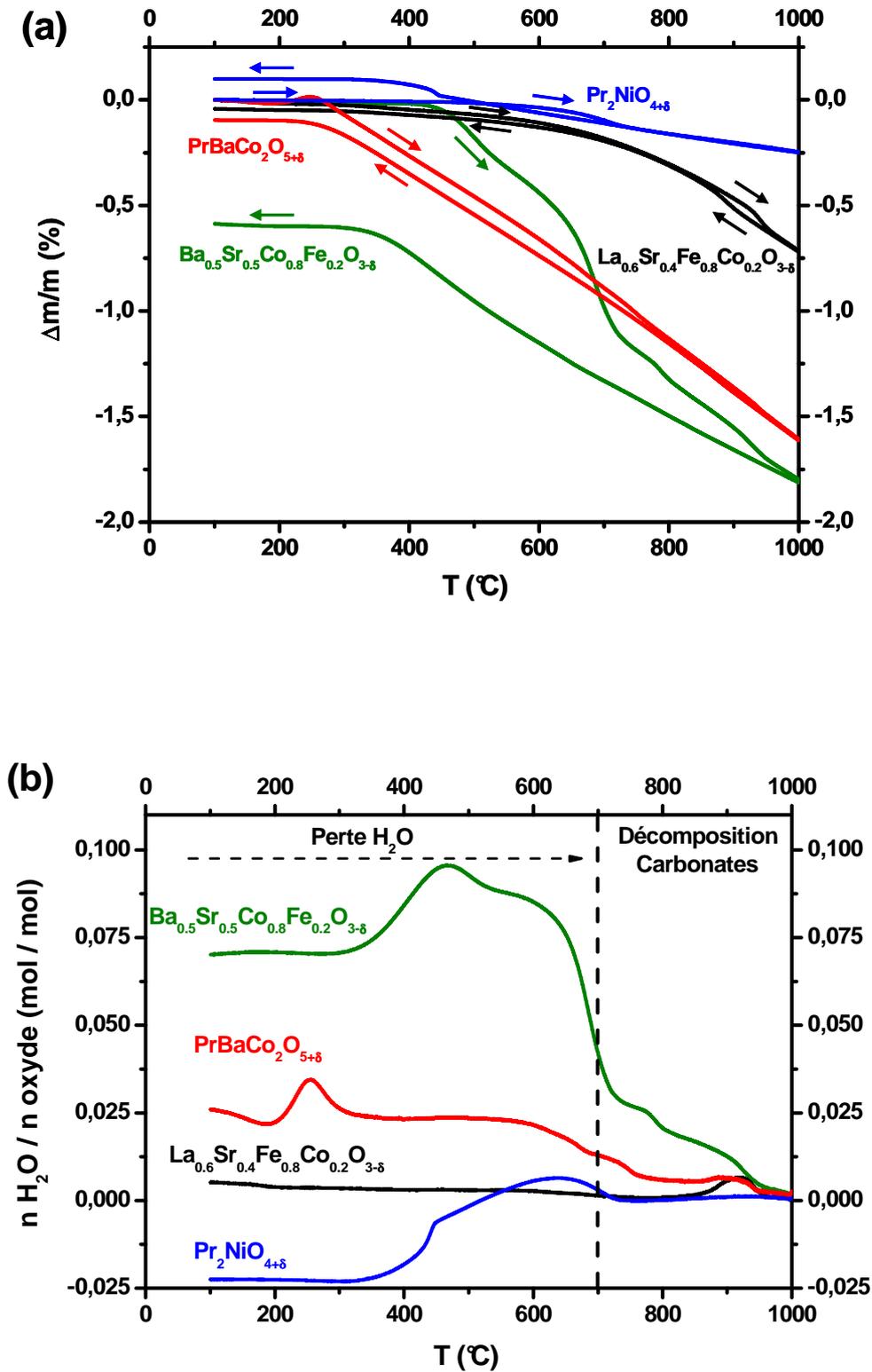


Fig. 2. Evolution en fonction de la température a) de la variation de masse sous air après traitement d'hydratation *ex-situ* et b) de la quantité d'eau insérée durant le traitement d'hydratation.

La quantité d'eau échangée est maximale pour le composé $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, intermédiaire pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et quasi nulle pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig. 2.b). Pour ces trois matériaux, la perte est maximale pour des températures comprises entre 600 et 700°C, températures suffisamment élevées pour penser qu'il s'agit bien d'eau de structure. Pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, la quantité d'eau calculée est négative à basse température à cause d'un échange simultané d'oxygène et d'eau. Cependant, un léger accident visible vers 600°C semble rendre compte d'une possible perte d'eau de structure. En termes quantitatifs, ces matériaux ont un comportement différent de celui de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ pour lequel toutes les lacunes sont remplies sous air humide dès 500°C (*cf.* chapitre 2). Quoiqu'il en soit, tous ces matériaux de cathode étudiés ont des constantes d'hydratation faibles.

A $T = 450$ et 250°C , des épaulements sont visibles sur les courbes d'ATG de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, respectivement. Ceux-ci apparaissent aux températures de début d'échange d'oxygène (*cf.* chapitre 3) et peuvent donc résulter d'une cinétique d'échange différente entre le chauffage et le refroidissement. Les épaulements visibles pour $T > 700^\circ\text{C}$ ne peuvent pas être attribués à une perte d'eau de structure. Pour ces composés à base de strontium ou de baryum, cations à caractère basique, on peut penser que des espèces de types carbonates ou hydroxydes se forment en surface des grains [5,6]. L'épaulement mis en évidence par ATG serait alors lié à la décomposition de ces espèces secondaires. Finalement, seul $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ qui ne possède pas ce type de cation ne présente pas cet épaulement à haute température.

2.2. Etudes par diffraction des rayons X du phénomène d'insertion d'eau

2.2.a Diffractions des rayons X réalisées après hydratation des composés

En parallèle des études menées par ATG après traitement *ex-situ*, des diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés après hydratation. La Figure 3 montre ces diffractogrammes comparés à ceux enregistrés avant hydratation ainsi que celui de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, obtenu après ATG sous air sec.

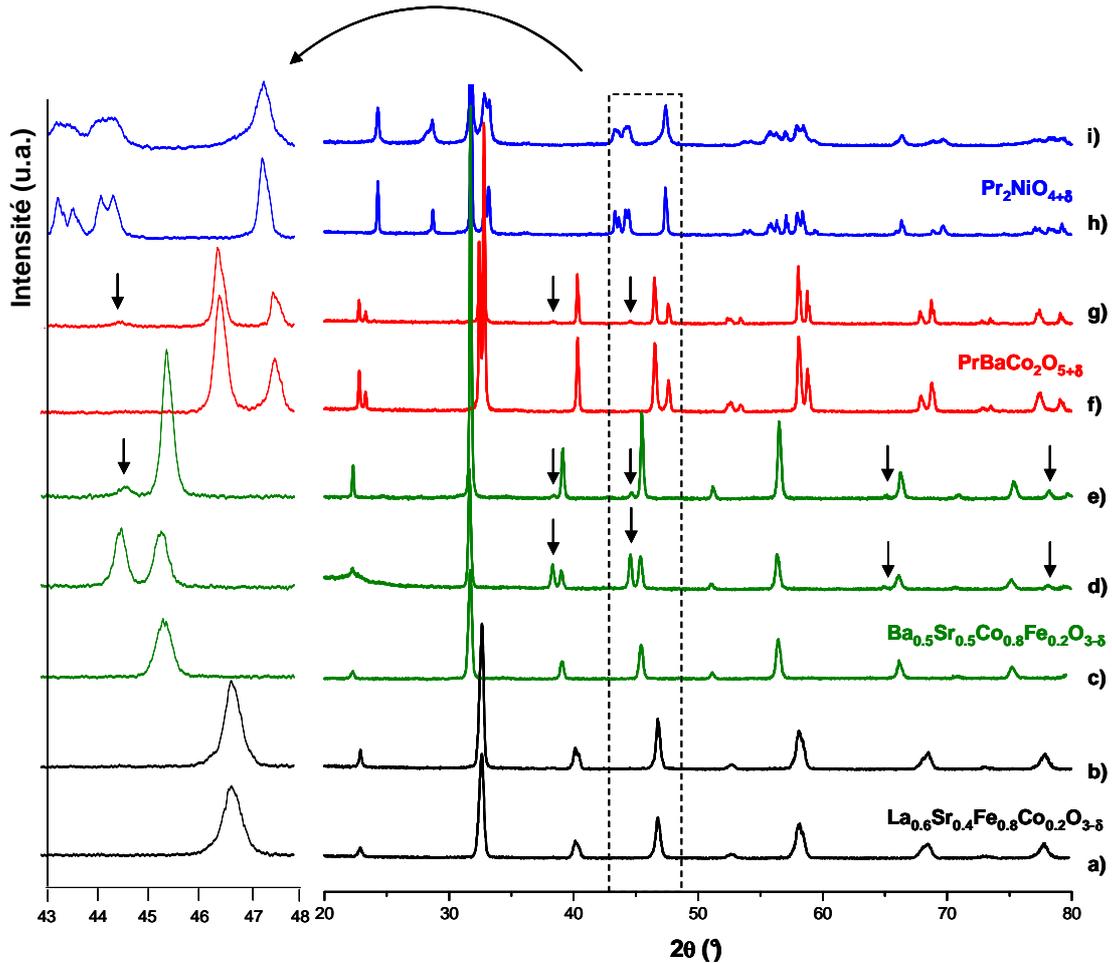


Fig. 3. Diffractogrammes des rayons X de : $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a) avant et b) après hydratation, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ c) avant, d) après hydratation et e) après hydratation suivi de l'ATG sous air sec, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ f) avant et g) après hydratation et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ h) avant et i) après hydratation. Les flèches correspondent à une phase secondaire de type carbonate de baryum.

Aucune différence entre les diffractogrammes enregistrés avant et après hydratation n'est visible pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Pour les composés à base de baryum ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$), on remarque l'apparition d'une phase secondaire indexée comme un carbonate de type BaCO_3 ou $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3$ (groupe d'espace Pmcn) et qui disparaît quasi entièrement après ATG réalisée jusqu'à 1000°C sous air sec. Les pertes de masse observées à haute température ($T > 700^\circ\text{C}$) par ATG sur ces composés peuvent donc être attribuées à la décomposition de carbonates formés lors de l'hydratation (Fig. 2.b). Pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, l'hydratation n'entraîne pas de formation de phase secondaire mais en revanche un élargissement des raies est observé. Enfin, pour ces quatre phases, aucune augmentation significative des paramètres cristallins pouvant révéler l'insertion d'eau n'a été mesurée.

2.2.b Diffractions des rayons X en fonction de la température sous différentes pressions partielles d'eau

Des études par diffraction des rayons X en fonction de la température et sous différentes $p(\text{H}_2\text{O})$ ont été réalisées sur les composés $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Le cycle thermique consistait en une montée en température jusqu'à 650°C sous air sec ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0.006 \text{ bar}$) suivie d'un refroidissement sous air humide ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0.03 \text{ bar}$). Les différents diffractogrammes enregistrés pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont reportés à la Figure 4.a. et les paramètres cristallins correspondants à la Figure 4.b.

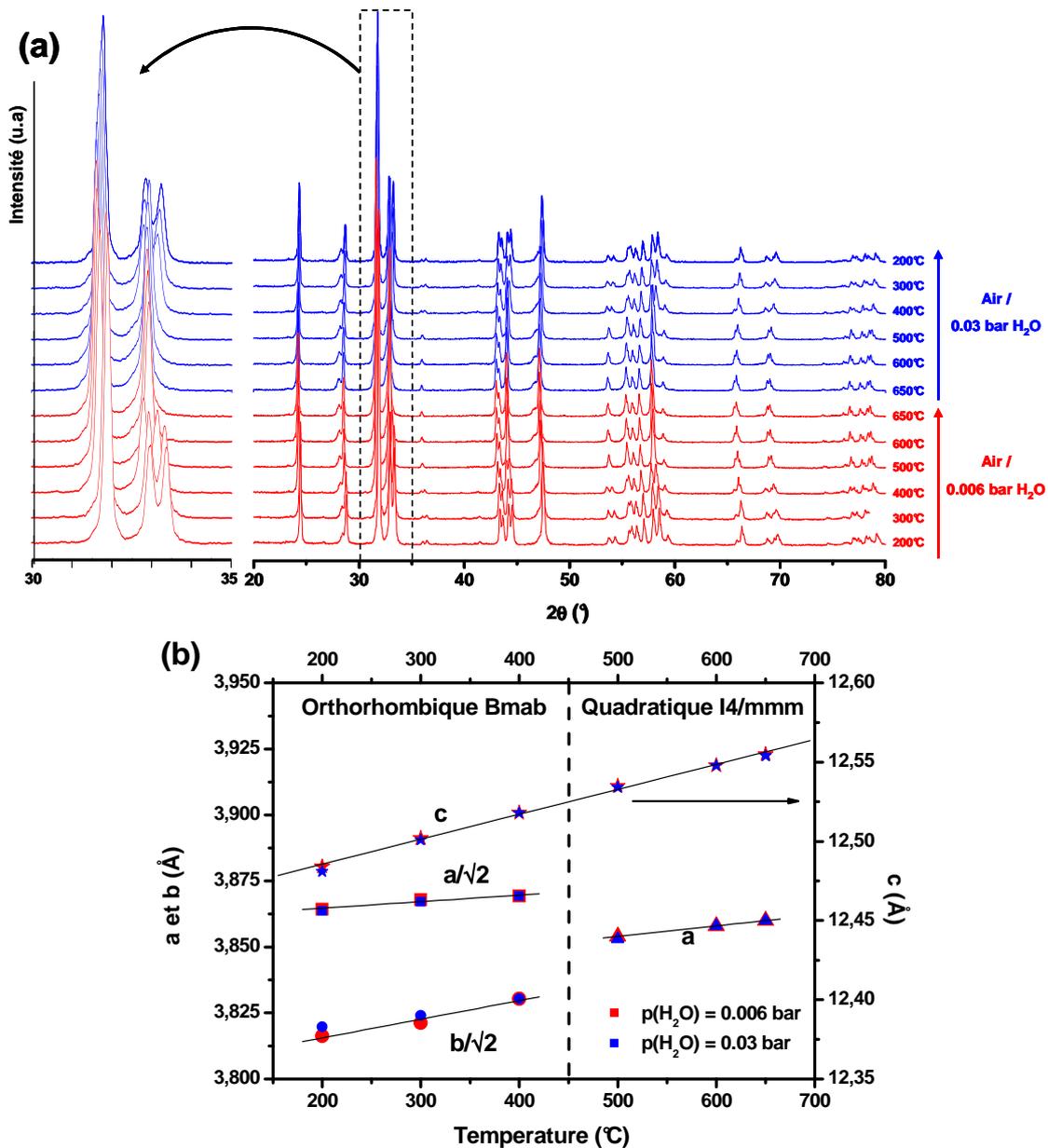


Fig. 4. a) Diffraction des rayons X effectuée sur le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sous air sec lors du chauffage puis sous air humide lors du refroidissement et b) paramètres cristallins.

Aucune modification notable des diffractogrammes et/ou des paramètres cristallins n'est visible entre les enregistrements réalisés sous air sec ou humidifié. La transition structurale orthorhombique (groupe d'espace Bmab) - quadratique (groupe d'espace I4/mmm), largement décrite dans la littérature, est mise en évidence autour de 450°C [7]. Elle s'accompagne d'une perte d'oxygène importante observable par ATG à cette même température sous air sec (*cf.* Fig. 1.d). Cette transition ne disparaît donc pas comme dans le cas des ATG réalisées sous forte $p(\text{H}_2\text{O})$.

Pour le composé $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, ni la formation de carbonate ni la modification des paramètres cristallins n'ont pu être mises en évidence lors de cette étude.

Le taux d'humidification utilisé est vraisemblablement insuffisant pour observer les phénomènes qui ont été décrits lors des ATG sous plus fortes $p(\text{H}_2\text{O})$.

2.3. Conclusion

Dans cette première partie du travail, nous avons étudié les propriétés d'hydratation de quatre matériaux par ATG et par DRX. Pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, aucune insertion d'eau n'est décelable par ATG alors que pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, et dans une moindre mesure pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, une variation de masse significative est mesurée sous air sec après traitement préalable sous air fortement humidifié. Les propriétés d'hydratation de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont faibles et masquées par une forte modification de la stœchiométrie en oxygène liée aux propriétés d'échange avec la phase gazeuse sous atmosphère fortement humidifiée.

3. Caractérisations électrochimiques des matériaux de cathode

3.1. Préparation des échantillons

Les mesures électrochimiques ont été réalisées sur des demi-cellules symétriques cathode / électrolyte / cathode. Des pastilles denses de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY10) ont été préparées selon la méthode décrite au chapitre 2. Pour la préparation des encres de sérigraphie, les poudres des matériaux ont été attritées afin d'obtenir des particules de taille moyenne en volume $D_V(0.5)$ est comprise entre 0.2 et 0.6 μm . L'encre contenant 73% en masse de poudre en suspension dans un solvant à base de terpinéol est ensuite sérigraphiée de part et d'autre des pastilles d'électrolyte, puis les couches ainsi obtenues sont frittées à diverses températures selon le cycle décrit à la Figure 5.

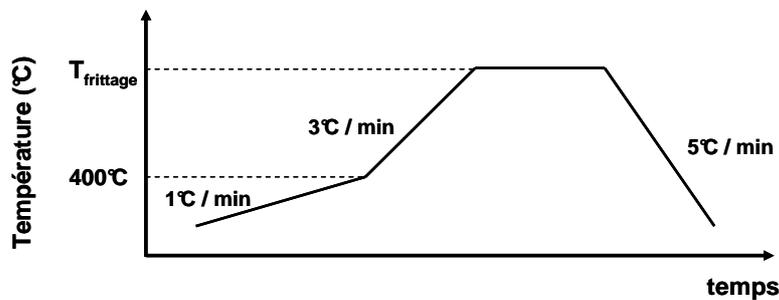


Fig. 5 Cycle de frittage des couches d'électrode.

La première partie du cycle thermique est constituée d'un chauffage lent (1°C/min) jusqu'à 400°C afin de permettre une évaporation progressive des solvants contenus dans l'encre puis d'une seconde montée en température (3 °C/min) à la fin de laquelle la température de frittage est atteinte. Après ce palier de frittage dont la durée doit être suffisante pour conférer une bonne adhérence mécanique à la couche d'électrode, l'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante (5°C/min).

3.2. Analyse des diagrammes d'impédance

Un exemple caractéristique de diagramme d'impédance complexe (représenté dans le plan de Nyquist), enregistré à 600°C, sous air humidifié pour une cellule symétrique BCY10 / $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est donné à la Figure 6.

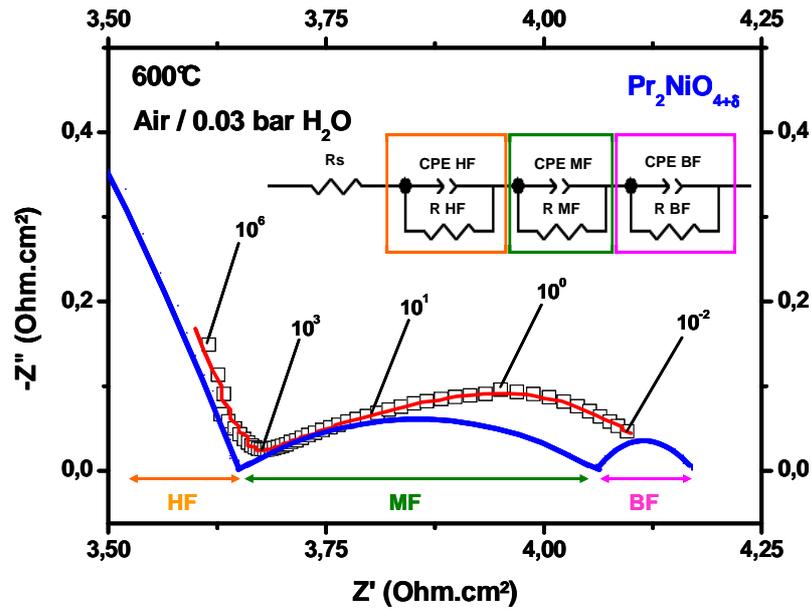


Fig. 6. Diagramme d'impédance complexe enregistré à 600°C sous air ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0.03 \text{ bar}$) pour une cellule symétrique $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.8} / \text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Les trois contributions (haute, moyenne et basse fréquences) employées pour obtenir le fit tracé en rouge sont représentées.

Le programme Zview2 (Scribner Associate®) a été utilisé afin de déconvoluer les données expérimentales ; trois contributions ont été modélisées par l'association série de résistances et de capacités, elles mêmes associées en parallèle. Les demi-cercles observés ne sont pas parfaitement centrés, rendant compte d'une hétérogénéité locale des propriétés. L'effet capacitif pur est donc remplacé par un élément à phase constante, autrement appelé CPE (Constant Phase Element).

Les capacités équivalentes des phénomènes peuvent être calculées à l'aide de la formule suivante [8] :

$$C_{eq} = R^{\frac{1-n}{n}} \cdot CPE^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

où C_{eq} est la capacité équivalente, R la résistance du phénomène associé, CPE la valeur de l'impédance donnée par $CPE = \frac{1}{Q_0(j\omega)^n}$ (Q_0 étant la valeur numérique de l'admittance pour $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$) et n le facteur de décentrage.

A partir de la valeur de la capacité équivalente, la fréquence de relaxation du phénomène associé peut être déduite à l'aide de la relation :

$$f_{relaxation} = \frac{1}{2\pi \cdot R \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

Les phénomènes associés à la réponse de l'électrolyte ayant des fréquences de relaxation supérieures à 10^2 Hz à 600°C (*cf.* chapitre 2), dans un souci de clarté, la partie haute fréquence sera omise dans ce chapitre ; seuls les phénomènes de moyenne et basse fréquences relatifs aux processus d'électrode et d'interface seront examinés.

La résistance de polarisation de l'électrode R_p correspond à la somme des contributions associées aux phénomènes d'électrode, c'est à dire à la fois les contributions moyenne et basse fréquences traduisant les phénomènes d'interface électrode / électrolyte et de réaction d'électrode, respectivement. La cellule étant symétrique, un facteur géométrique $S/2$ (où S est la surface géométrique des électrodes) est appliqué afin de normaliser les résistances de polarisation qui seront donc exprimées en $\Omega\cdot\text{cm}^2$.

3.3. Caractérisations électrochimiques

3.3.a. Mesures électrochimiques à $I_{dc} = 0$

Dans cette première partie, sont étudiés les quatre matériaux d'électrodes $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ frittées respectivement à 1000 , 1000 , 1100 et 1170°C pendant 1 heure. Ces températures ont été déterminées à l'aide d'un travail d'optimisation préalable.

Les variations thermiques des résistances de polarisation obtenues sous air humidifié sont reportées à la Figure 7. Les valeurs les plus faibles ont été mesurées pour les composés $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\sim 0.5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ à 600°C). Pour les perovskites simples, des valeurs environ trois fois plus élevées et trop importantes pour l'application visée (1.6 et $18 \Omega\cdot\text{cm}^2$ pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ à 600°C , respectivement) ont été obtenues. Des travaux antérieurs donnent des valeurs de R_p similaires pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ lorsqu'ils sont déposés sur un électrolyte conducteur O^{2-} de type cérine gadolinée [9,10] ; alors qu'elles sont nettement plus élevées avec BCY10 pour les deux perovskites simples qui sont par ailleurs considérées comme de bons matériaux de cathode O^{2-} -SOFC avec des résistances de polarisation inférieures à $1 \Omega\cdot\text{cm}^2$ à 600°C [11-13].

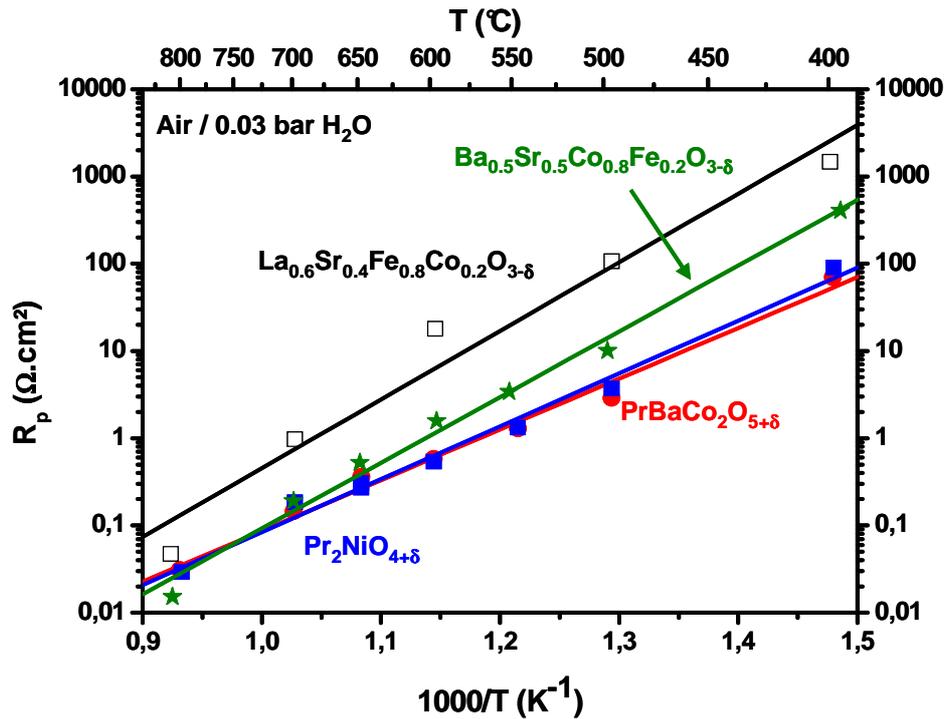


Fig. 6. Variation thermique des résistances de polarisation mesurées sur des demi-cellules symétriques de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

3.3.b. Mesures électrochimiques à $I_{dc} \neq 0$

Une géométrie en trois électrodes a été utilisée pour mesurer la surtension cathodique caractérisant chacun de ces composés sous polarisation. Il s'agit de mesurer de façon fiable le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence lors du passage de différentes intensités à travers l'électrode de travail. Pour cela, le potentiel de l'électrode de référence doit être parfaitement fixe et ne pas être perturbé par les lignes de courant à travers l'électrolyte. L'utilisation d'une géométrie de cellule adaptée est donc primordiale.

Plusieurs types de géométries ont été proposés dans des travaux antérieurs [14]. Notre choix s'est porté sur une électrode de référence placée sur la circonférence de l'électrolyte formé d'une pastille épaisse. La Figure 7 illustre de façon schématique cette géométrie. Ce montage a l'avantage d'être symétrique et d'utiliser un électrolyte épais, deux conditions qui permettent d'obtenir un potentiel de référence peu affecté par les lignes de courant comme plusieurs études l'ont montré [14-16].

Des pastilles denses de BCY10 d'environ 3 mm d'épaisseur ont été préparées et les couches d'électrode déposées de part et d'autre. Une ligne de platine a ensuite été peinte sur la tranche de l'électrolyte constituant l'électrode de référence circulaire.

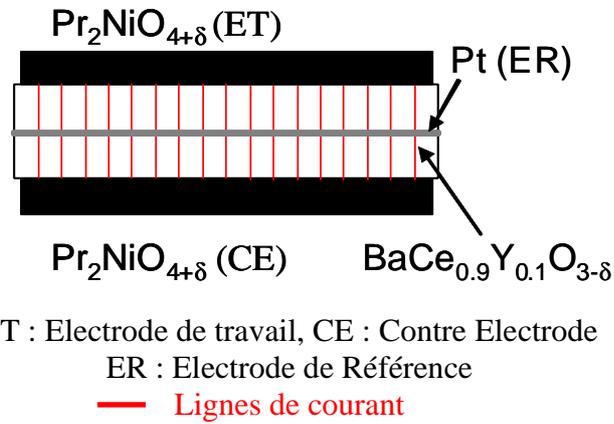


Fig. 7. Représentation schématique du montage en trois électrodes utilisé dans cette étude.

Des diagrammes d'impédance ont été enregistrés en mode potentiostatique pour différentes valeurs de polarisation. La surtension cathodique $\eta_{cathodique}$ est ensuite calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\eta_{cathodique} = E - R_s \cdot I_{dc} \quad (3)$$

où E est la tension appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, R_s la résistance de l'électrolyte (autrement nommée résistance série) et I_{dc} le courant mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode.

L'évolution de la surtension en fonction de $\log(I_{dc})$ à 600°C est donnée à la Figure 8 pour les quatre matériaux.

Comme pour les mesures réalisées à courant nul (Fig. 6), les valeurs de surtension les plus faibles sont obtenues pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Par ailleurs, les valeurs de surtension mesurées pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sont, de la même manière que les valeurs de résistances de polarisation, intermédiaires entre celles de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ou $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et celles de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

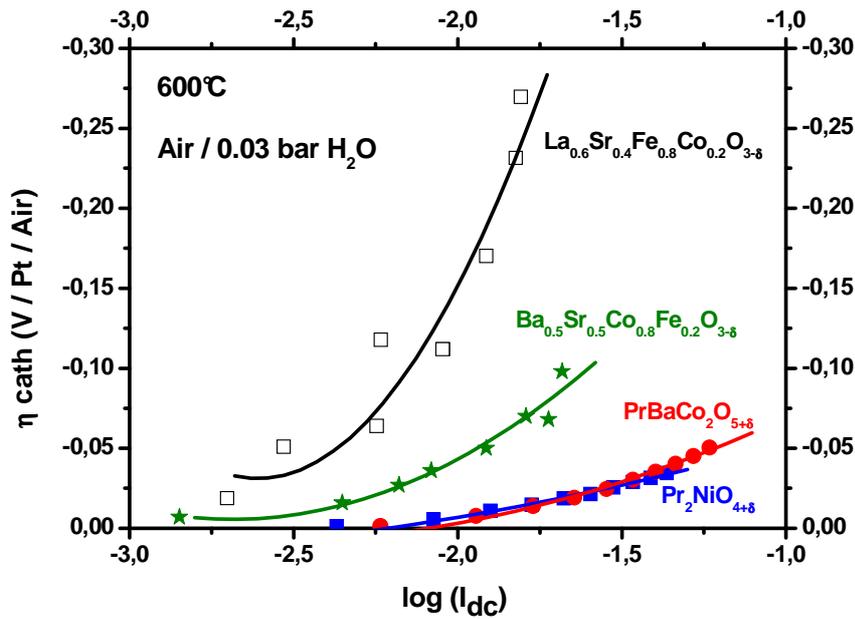


Fig. 8. Evolution de la surtension cathodique $\eta_{\text{cathodique}} = f(\log(I_{\text{dc}}))$ mesurée à 600°C sous air humidifié pour les quatre composés.

3.3.c. Conclusion sur les caractérisations électrochimiques à $I_{\text{dc}} = 0$ et $I_{\text{dc}} \neq 0$

Deux matériaux semblent donc donner les meilleures performances à courant nul et aussi sous polarisation : $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Les valeurs de résistances de polarisation ainsi que de surtension cathodique enregistrées pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sont trop élevées pour envisager l'utilisation de ce matériau comme électrode de pile H⁺-SOFC. Les performances électrochimiques de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sont intermédiaires mais après optimisation des paramètres de dépôt de cette électrode, il serait probablement possible notablement les améliorer.

La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés électrochimiques de ces quatre composés sous différentes $p(\text{H}_2\text{O})$ dans le but de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la réduction de l'oxygène.

3.4. Définition des étapes limitant la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode de pile H⁺-SOFC

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à définir les étapes élémentaires mises en jeu lors de la réduction de l'oxygène et de la formation d'eau à la cathode d'une pile H⁺-SOFC ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). De nombreuses études électrochimiques ainsi que des calculs *ab initio* ont démontré la complexité de la décomposition de la réaction de réduction de l'oxygène en étapes élémentaires [17-19] ; nous avons délibérément choisi de la décrire de façon simple. Nous ne considérerons pas la formation d'espèce peroxyde $\text{O}_{2(\text{ads})}^-$ ni sa dissociation et son insertion. La Figure 9 illustre schématiquement ces étapes dans le cas d'une électrode de structure perovskite conductrice mixte H⁺ / O²⁻ / e⁻.

Les étapes considérées sont : (1) l'adsorption de O_{2(g)} puis (2) sa dissociation en deux atomes d'oxygène adsorbés suivi de (3) la réduction et l'insertion de l'oxygène dans une lacune. Ces trois premières étapes correspondant à l'insertion d'oxygène dans une lacune sont identiques à celles se produisant à la cathode d'une pile O²⁻-SOFC.

La formation de l'eau peut elle-aussi se décomposer en trois étapes élémentaires : (4) le proton est transféré depuis l'électrolyte vers l'électrode par saut d'un oxygène à un autre, puis (5) deux protons présents en surface de l'électrode forment de l'eau adsorbée en libérant une lacune d'oxygène, enfin (6) cette eau est évacuée de l'électrode vers la phase gazeuse.

Sur la base des équations de vitesse de chaque étape élémentaire, il est possible d'établir les lois de dépendance des résistances de polarisation associées à chacune d'elle en fonction de p(O₂) et p(H₂O) :

$$R_p \propto p(\text{O}_2)^{-n} \cdot p(\text{H}_2\text{O})^{-m} \quad (4)$$

où n et m sont les ordres des réactions par rapport à p(O₂) et p(H₂O), respectivement. Le Tableau 1 récapitule ces différents ordres pour chacune des six étapes.

Ces lois de dépendances ont été décrites pour la première fois par Uchida *et al.* au début des années 1980 pour des électrodes métalliques (Pt) [20]. Puis d'autres travaux réalisés plus récemment ont été dédiés aux électrodes de type oxyde MIEC (O²⁻ / e⁻) [21,22] ou composites [23,24].

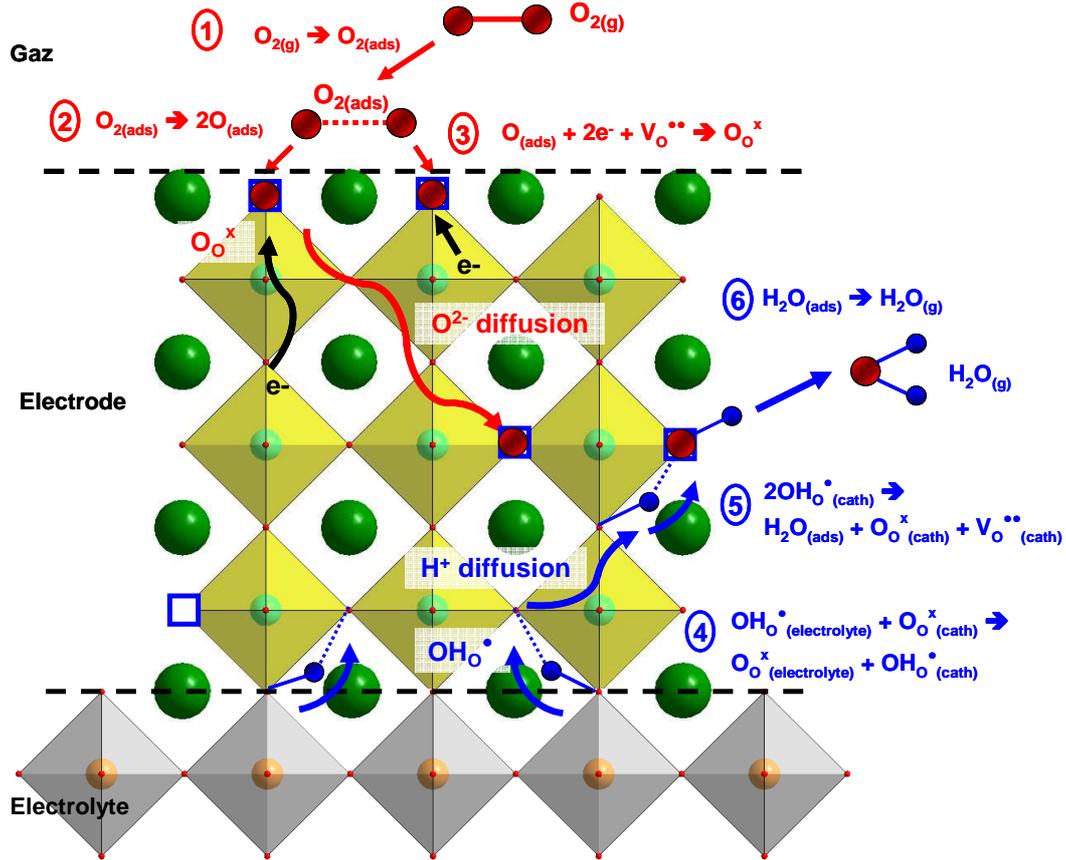


Fig. 9. Description schématique des étapes élémentaires de la réaction de réduction de l'oxygène pour une électrode de pile H^+ -SOFC de structure perovskite conductrice triple $H^+ / O^{2-} / e^-$.

| | | $R_p \propto p(O_2)^{-n} \cdot p(H_2O)^{-m}$ | |
|----------------------------------|---|--|-----|
| | Etapes élémentaires | n | m |
| 1) Adsorption de l'oxygène | $O_{2(g)} \rightarrow O_{2(ads)}$ | 1 | 0 |
| 2) Dissociation de l'oxygène | $O_{2(ads)} \rightarrow 2O_{(ads)}$ | 1/2 | 0 |
| 3) Transfert de charge | $O_{(ads)} + 2e^- + V_O^{\bullet\bullet} \rightarrow O_{O(cath)}^x$ $O_{(ads)} + 2e^- \rightarrow O_{i(cath)}^{\bullet}$ | 1/4 | 0 |
| 4) Transfert du proton | $OH_{O(Electrolyte)}^{\bullet} + O_{O(Cath)}^x \rightarrow O_{O(Electrolyte)}^x + OH_{O(Cath)}^{\bullet}$ | 0 | 1/2 |
| 5) Formation de l'eau | $OH_{O(Cath)}^{\bullet} + OH_{O(Cath)}^{\bullet} \rightarrow H_2O_{(ads)} + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^x$ | 0 | 1 |
| 6) Evacuation de la vapeur d'eau | $H_2O_{(ads)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ | 0 | 1 |

Tableau 1. Lois de dépendance en $p(O_2)$ et en $p(H_2O)$ de chacune des étapes élémentaires de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode de pile H^+ -SOFC.

3.5. Mesures électrochimiques sous $p(\text{H}_2\text{O})$ à 600°C

Les diagrammes d'impédance enregistrés à 600°C sous air et sous différentes pressions partielles d'eau ($0.03 \leq p(\text{H}_2\text{O}) \leq 0.30$ bar), après 2 heures de mise à l'équilibre, pour les quatre composés sont regroupés à la Figure 10. En plus de permettre l'étude des mécanismes électrochimiques, ce type d'étude permet de simuler l'augmentation de $p(\text{H}_2\text{O})$ à la cathode d'une pile H^+ -SOFC lors de son fonctionnement. Dans un premier temps, l'impédance HF relative à l'électrolyte a été déterminée. Sa valeur étant proche de celle calculée au chapitre 2, celle-ci a ensuite été systématiquement retranchée, seules les contributions MF et BF associées aux réactions d'électrode seront présentées dans cette étude dans un souci de clarté.

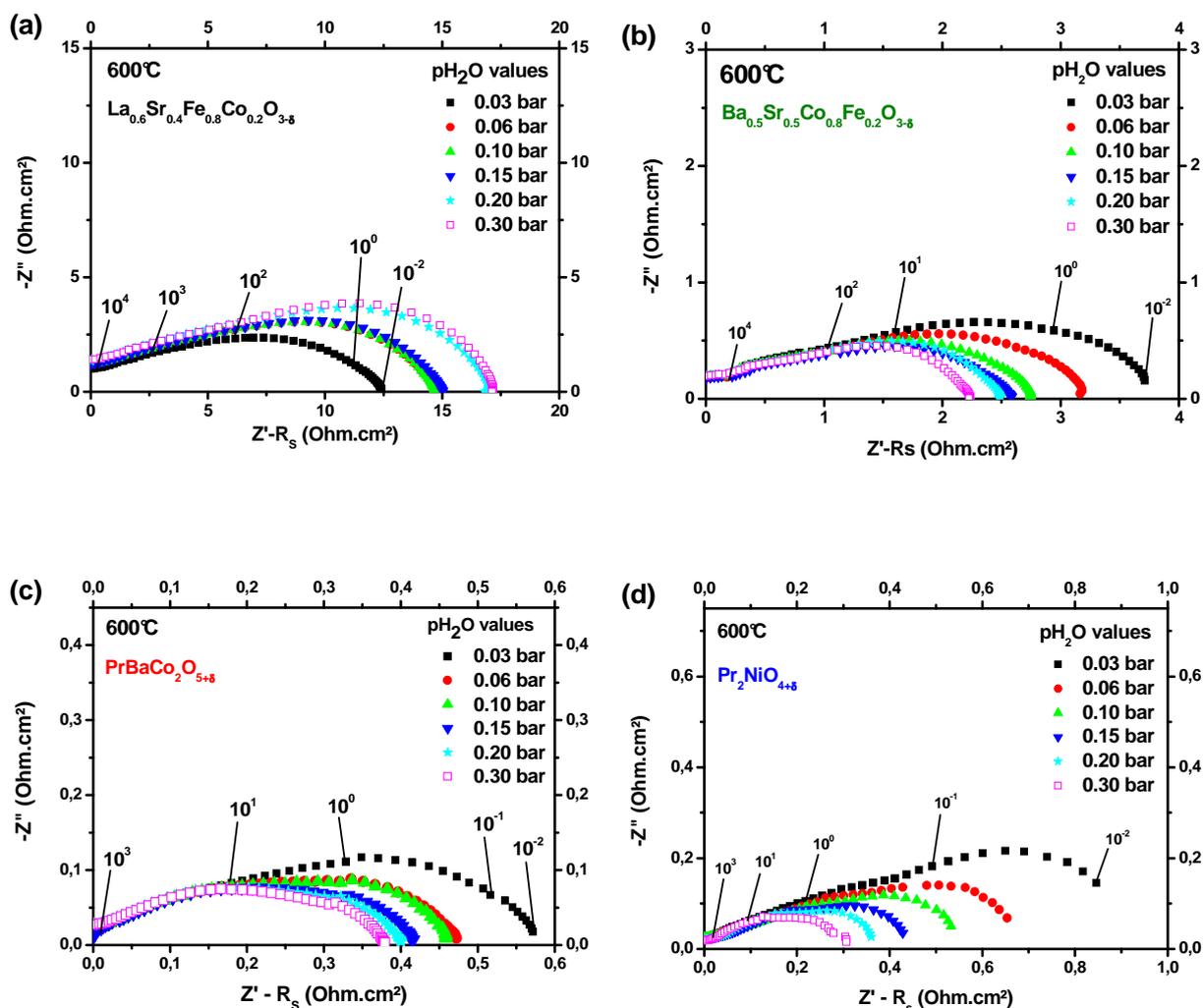


Fig. 10. Diagrammes d'impédance enregistrés à 600°C sous air contenant de 0.03 à 0.30 bar d' H_2O pour les composés a) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, b) $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, c) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et d) $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig. 10.a), la résistance de polarisation d'électrode augmente lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente alors qu'une diminution est observée pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig. 10.b), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Fig. 10.c) et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Fig. 10.d). Les mécanismes de réaction ne semblent donc pas identiques.

Les évolutions des capacités équivalentes et des fréquences de relaxation des contributions MF et BF (calculées à l'aide des relations (1) et (2)) en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ sont reportées aux Figures 11.a et 11.b, respectivement.

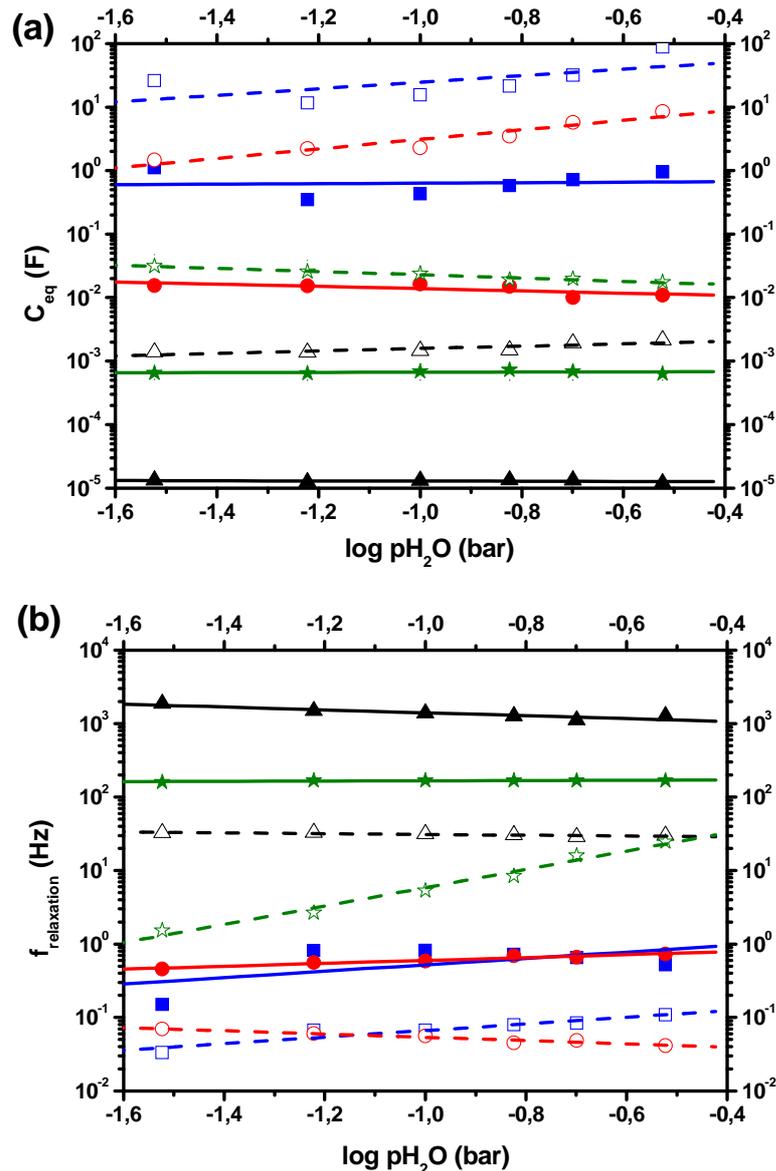


Fig. 11. Evolution en fonction de $\log p(\text{H}_2\text{O})$ a) des capacités équivalentes et b) des fréquences de relaxation à 600°C des phénomènes moyenne (traits et symboles pleins) et basse fréquences (traits pointillés et symboles creux) pour les composés

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (\blacktriangle), $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (\ast), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (\bullet) et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (\blacksquare).

Aucune évolution notable des fréquences de relaxation et des capacités équivalentes n'est observée lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente, ce qui montre que les différents phénomènes mis en jeu restent invariants dans cette gamme de $p(\text{H}_2\text{O})$.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ est caractérisé par des capacités équivalentes faibles et des fréquences de relaxation élevées. A l'opposé, les fréquences de relaxation calculées pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont faibles et les capacités équivalentes fortes. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ présente un comportement intermédiaire. Il est intéressant à ce niveau d'interprétation de noter que les matériaux présentant les meilleurs comportements électrochimiques (*cf.* Figs. 6 et 8) font intervenir des phénomènes de très basse fréquence (0.1-0.01 Hz) et des capacités équivalentes élevées (1-10 F), caractéristiques de réactions ayant lieu en surface de l'électrode (interface solide / gaz). Lorsque les performances électrochimiques sont plus faibles comme pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, les fréquences de relaxation associées augmentent (10^2 - 10^3 Hz) et les capacités équivalentes diminuent (10^{-3} - 10^{-5} F), traduisant un déplacement des phénomènes impliqués vers l'interface électrolyte / électrode.

Analyse microstructurale post-mortem

Les micrographies MEB obtenues après tests sous $p(\text{H}_2\text{O})$ sont reportées à la Figure 12. Les microstructures des couches d'électrodes sont similaires et caractérisées par des épaisseurs comprises entre 16 et 22 μm et des porosités estimées entre 25 et 30%, ce qui est considéré comme suffisant pour assurer une bonne circulation du gaz ainsi qu'une évacuation aisée de la vapeur d'eau formée.

Les électrodes $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ présentent après mesures sous atmosphères fortement humidifiées des zones hétérogènes qui n'étaient pas visibles auparavant. Elles pourraient être dues à la formation d'espèces de type hydroxy-carbonates détectées par ATG et DRX (*cf.* Figs. 2 et 3). Ceci confirme que la microstructure de l'électrode peut être modifiée lors de l'hydratation. Aucune dégradation n'a été observée pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ après les mêmes tests électrochimiques sous $p(\text{H}_2\text{O})$.

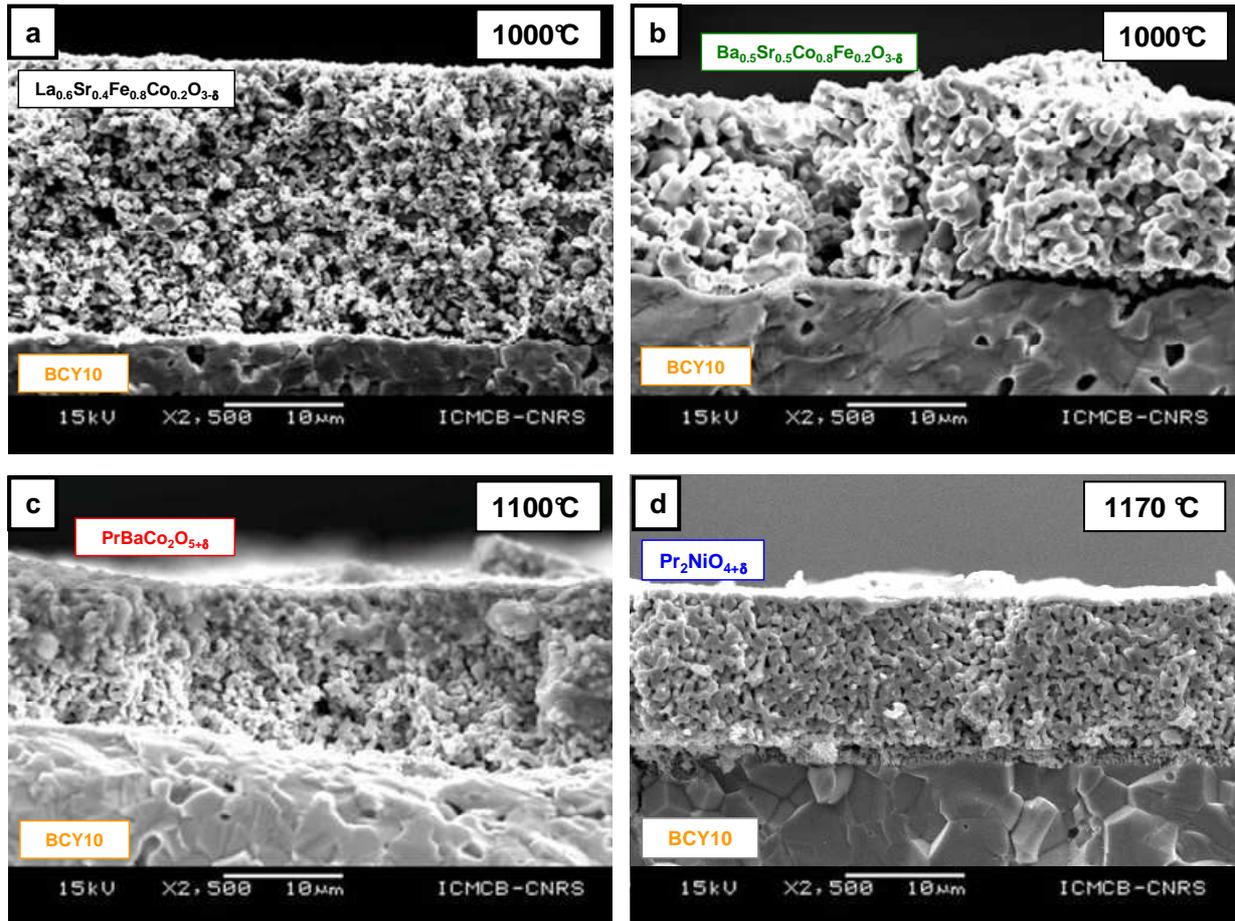


Fig. 12. Micrographies MEB réalisées après mesures électrochimiques sous $p(\text{H}_2\text{O})$ pour a) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, b) $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, c) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et d) $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Influence de la microstructure sur le mécanisme de réduction de l'oxygène

Afin d'étudier l'effet de la microstructure d'électrode sur les propriétés électrochimiques ainsi que sur le mécanisme de réaction, des couches d'électrode de porosité plus faible ont été élaborées pour les composés ayant le meilleur comportement : $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, frittées respectivement à 1100°C pendant 1 heure, 1200°C et 1300°C pendant 2 heures. Les micrographies MEB post-mortem de ces électrodes sont données à la Figure 13. Même si quelques porosités ouvertes sont encore présentes, on peut supposer que la diffusion des gaz sera fortement limitée à la partie supérieure des couches d'électrode et ainsi espérer pouvoir étudier les phénomènes de diffusion des ions O^{2-} et H^+ au sein de l'électrode plus facilement.

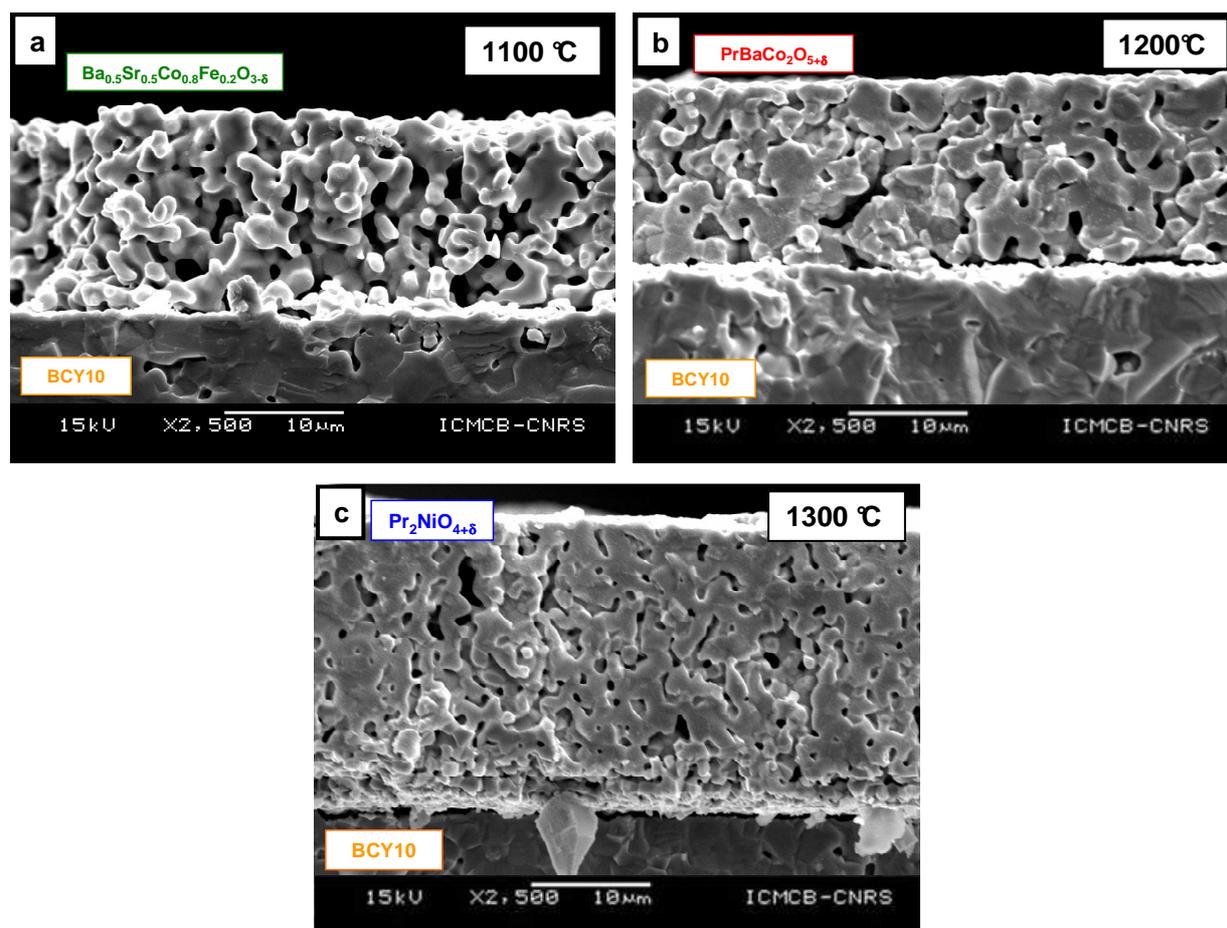


Fig. 13. Micrographies MEB réalisées sur les électrodes denses après les mesures électrochimiques sous $p(\text{H}_2\text{O})$ pour a) $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, b) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et c) $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

La Figure 14 regroupe les diagrammes d'impédance enregistrés à 600°C , sous air, en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ pour les électrodes de porosité plus faible. Aucune évolution significative n'est visible pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ tandis que les résistances de polarisation de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ diminuent lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente. Cependant, ces diminutions sont plus faibles que celles précédemment observées pour les électrodes poreuses (*cf.* Fig. 10). Ce résultat peut être expliqué, comme attendu, par une diffusion de la vapeur d'eau limitée à la partie supérieure de la couche d'électrode. Enfin, pour un même composé, les résistances de polarisation mesurées pour ces électrodes de porosité plus faible ne sont pas sensiblement plus grandes que celles des électrodes poreuses.

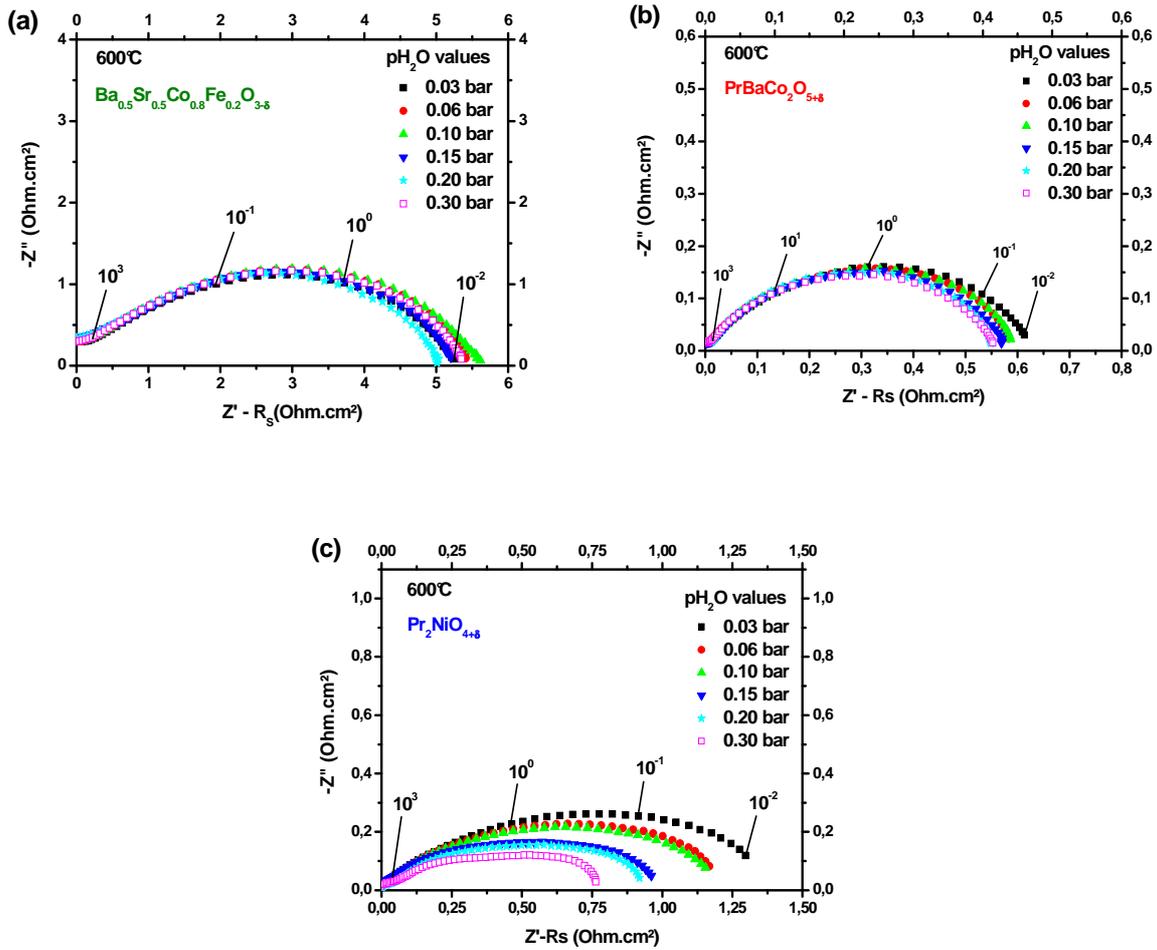


Fig. 14. Diagrammes d'impédance enregistrés à 600°C sous air humidifié pour les composés a) $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, b) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et c) $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ de porosité plus faible.

Discussion sur le mécanisme de réaction de réduction de l'oxygène

Les dépendances des résistances moyenne et basse fréquences en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ sont données à la Figure 15 pour les couches d'électrodes poreuses et à la Figure 16 pour les couches de porosité plus faible.

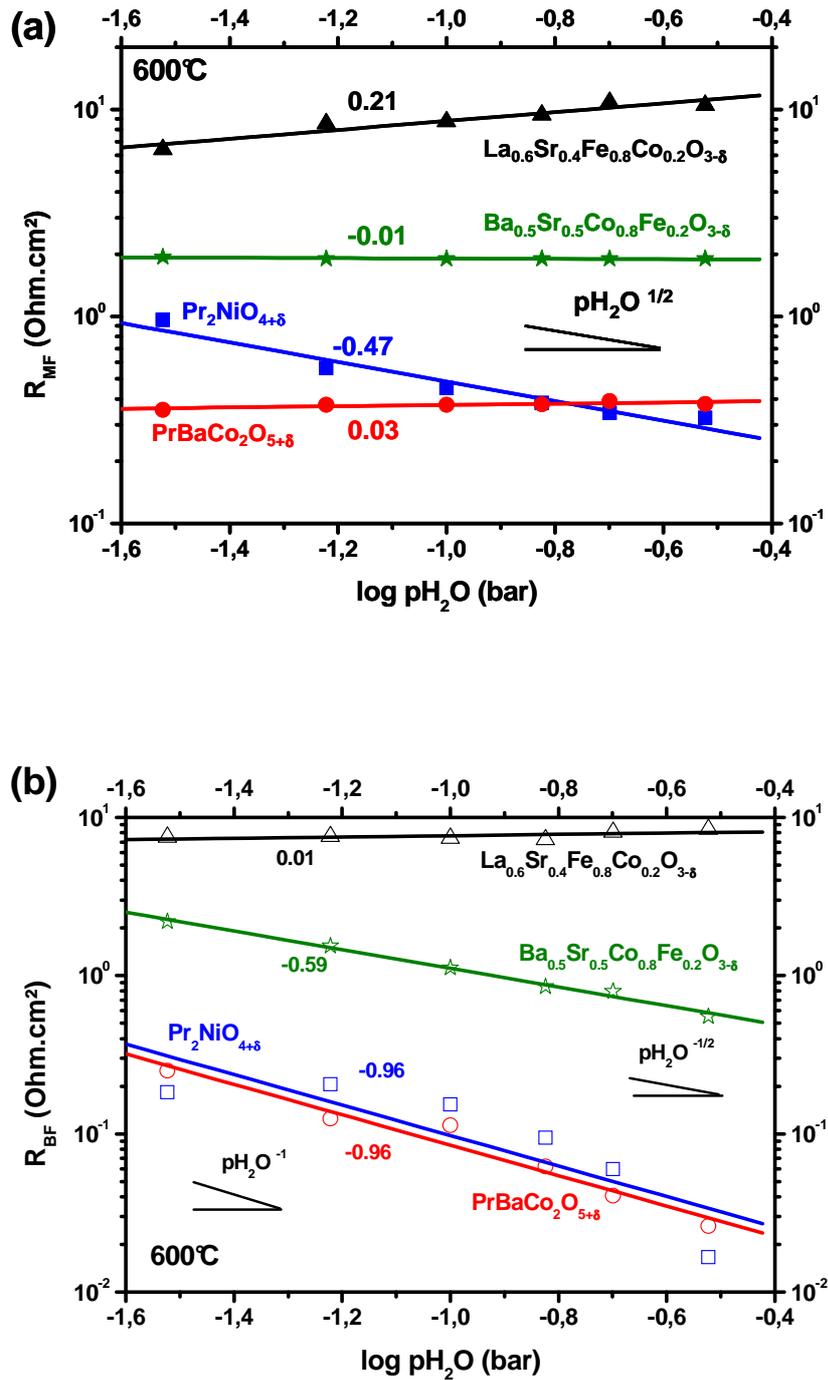


Fig. 15. Evolution à 600°C en fonction de $p(H_2O)$ des résistances a) moyenne et b) basse fréquence des électrodes poreuses de $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (▲), $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (*), $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ (●) et $Pr_2NiO_{4+\delta}$ (■).

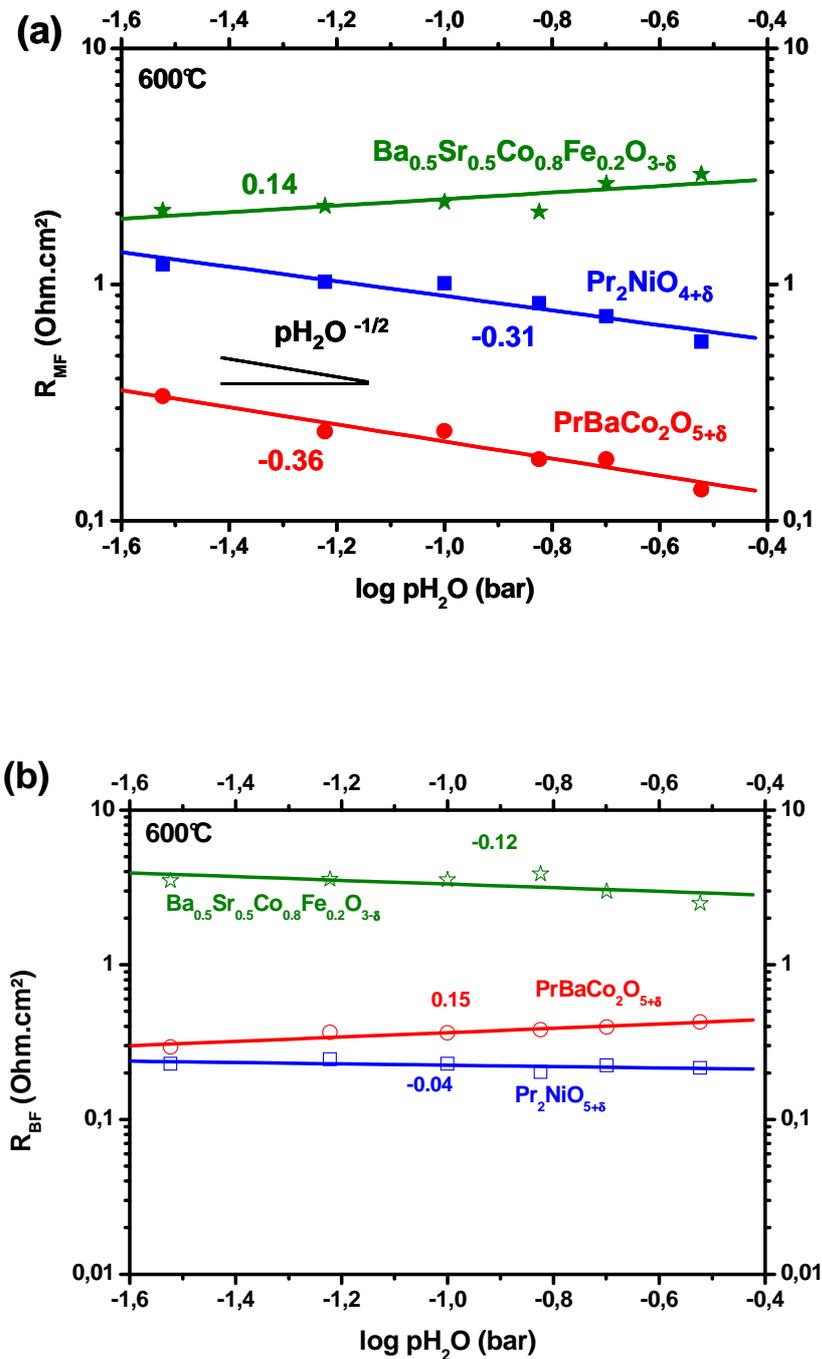


Fig. 16. Evolution à 600°C en fonction de $p(H_2O)$ des résistances a) moyenne et b) basse fréquence des électrodes de porosité plus faible $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (*), $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ (●) et $Pr_2NiO_{4+\delta}$ (■).

Pour l'électrode poreuse $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, la résistance basse fréquence ne dépend pas de $p(\text{H}_2\text{O})$ (Fig. 15.b) alors que la résistance moyenne fréquence augmente avec $p(\text{H}_2\text{O})$ (Fig. 15.a). Cette augmentation ne correspond à aucune des étapes proposées au Tableau 1. Rappelons tout d'abord que ce matériau a une capacité d'insertion d'eau très faible (cf. paragraphe 2.1.b). De plus, des études par relaxation de conductivité ou IEDP-SIMS ont montré que la présence d'eau dans l'atmosphère diminue les propriétés d'échange d'oxygène en surface (coefficient k) de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, en raison de la formation d'hydroxyde de strontium en surface des grains [3,25]. Le composé $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ se comporte donc principalement comme un conducteur mixte $\text{O}^{2-} / \text{e}^-$. Par ailleurs, lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente, outre le phénomène de formation de phases secondaires, la réaction devient de plus en plus difficile à réaliser car l'eau est très probablement formée à l'interface électrolyte / électrode, le proton ne pouvant diffuser au sein de l'électrode. Ce phénomène pourrait expliquer les faibles performances électrochimiques de ce matériau et l'augmentation de la résistance moyenne fréquence en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$. La Figure 17 illustre de façon schématique la réaction de réduction de l'oxygène dans le cas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

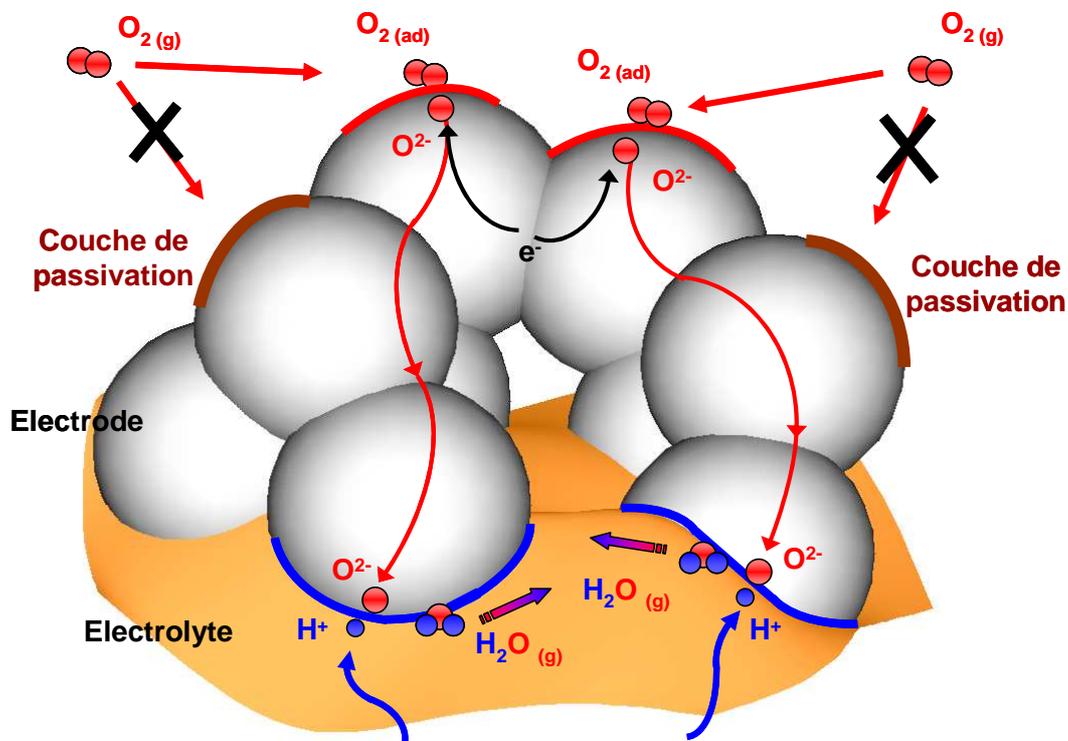


Fig. 17. Représentation schématique du mécanisme de réaction de réduction de l'oxygène pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Pour les trois autres électrodes poreuses, la résistance de polarisation (*cf.* Fig. 10) diminue avec $p(\text{H}_2\text{O})$ croissant. Cependant, bien que les phénomènes impliqués soient semblables, les capacités équivalentes et les fréquences de relaxation étant du même ordre de grandeur (Fig. 11), quelques différences peuvent être notées (Fig. 15).

Alors que le transfert du proton ne semble pas limitant pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ poreux (Fig. 15.a) puisqu'aucune dépendance significative de R_{MF} en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ n'est observée, il semble que cette étape soit limitante pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec une dépendance en $p(\text{H}_2\text{O})^{-1/2}$. Lorsque la porosité est plus faible (Fig. 16.a), une dépendance en $p(\text{H}_2\text{O})^{-1/2}$ est à nouveau observée pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ainsi que pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ alors que les résistances de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sont quasi constantes en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$.

Pour la réaction en surface de l'électrode (phénomène basse fréquence), une dépendance en $p(\text{H}_2\text{O})^{-1}$ est clairement observée pour les électrodes poreuses $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Fig. 15.b) ; le comportement de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ est assez similaire. L'étape limitant la réaction d'électrode serait donc soit la formation d'eau soit l'évacuation de la vapeur d'eau (Tableau 1). Pour toutes les électrodes de faible porosité (Fig. 16.b), cette dépendance disparaît, semblant confirmer que l'évacuation de la vapeur d'eau et la diffusion des gaz sont directement corrélés à la microstructure (*i.e.* la porosité). Dans le cas d'électrodes denses, la réduction de l'oxygène a lieu en surface de la couche d'électrode, comme illustré de façon schématique à la Figure 18. L'étape limitant la réaction est donc liée à la diffusion ionique à travers l'électrode. Comme ces oxydes sont de très bons conducteurs mixtes O^{2-} / e^- , le mécanisme fait intervenir principalement la diffusion de l'oxygène au sein de la couche d'électrode, la diffusion du proton étant alors vraisemblablement limitée à une zone proche de l'interface électrolyte / électrode. La diffusion protonique peut cependant favoriser la réaction d'électrode et expliquer les bonnes performances électrochimiques de ces trois composés. De plus, lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente, de l'eau peut être adsorbée et dissociée en surface de l'électrode pour former des défauts protoniques OH^\bullet . Leur présence facilite la réaction de formation d'eau selon la réaction (5) (*cf.* Tableau 1). Ce mécanisme est représenté schématiquement à la Figure 19.

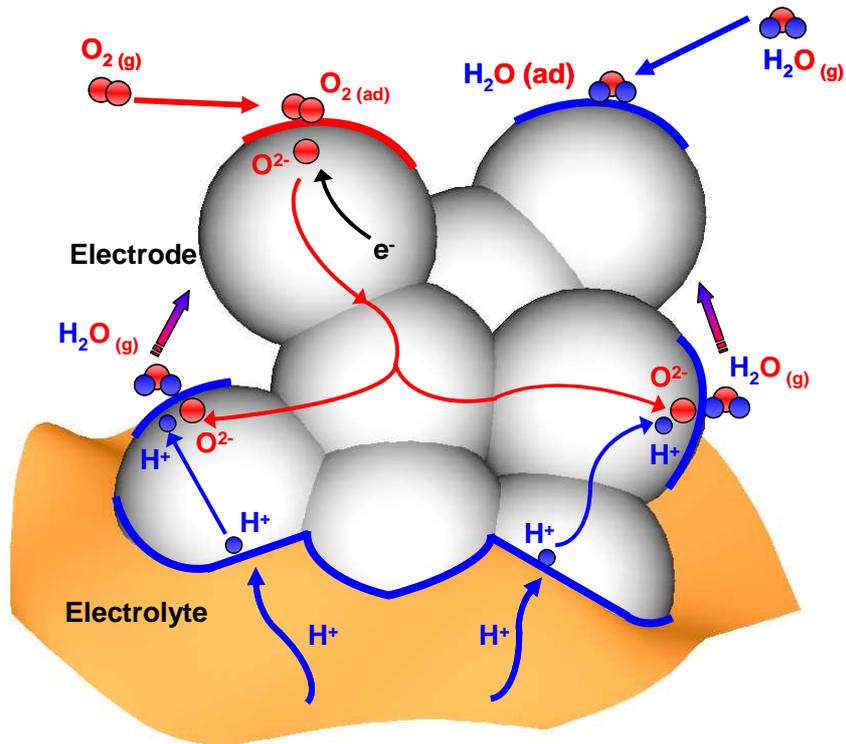


Fig. 18. Représentation schématique du mécanisme de réaction de réduction de l'oxygène pour des électrodes de porosité faible de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

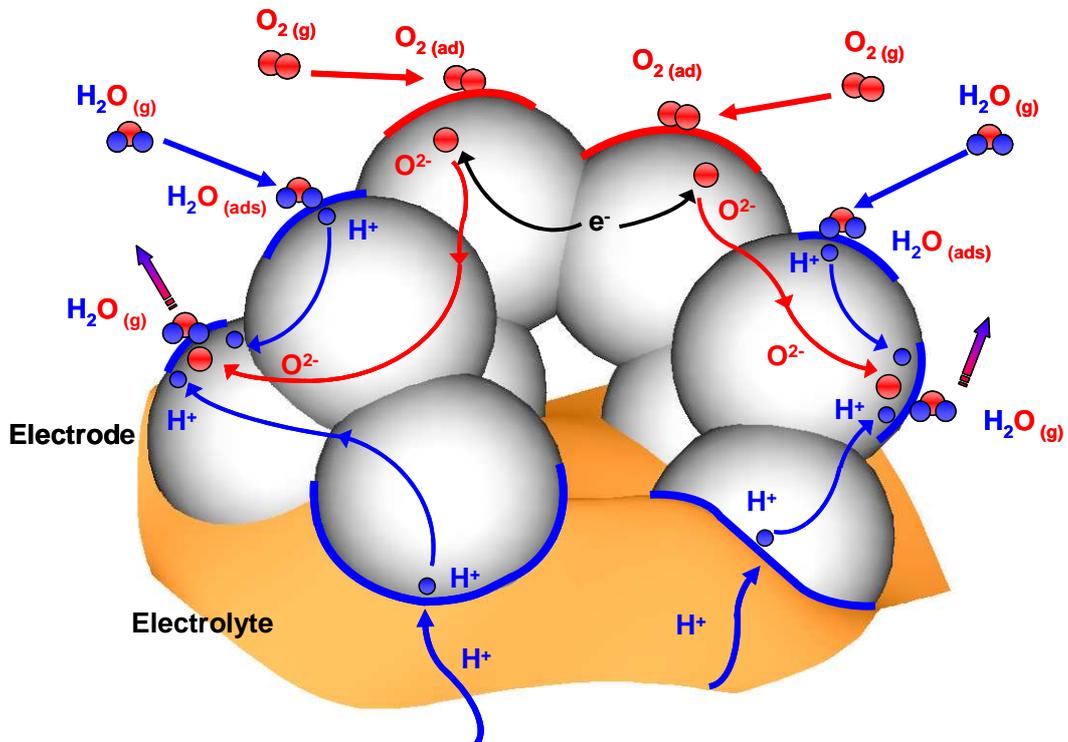


Fig. 19. Représentation schématique du mécanisme de réaction de réduction de l'oxygène pour des électrodes poreuses de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Cette étude a mis en évidence que $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ont les meilleures performances électrochimiques comme cathodes de pile H^+ -SOFC, ce résultat pouvant s'expliquer par une probable conduction protonique au sein de ces matériaux. Dans la suite de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'évolution en fonction de $p(\text{O}_2)$ des performances électrochimiques de ces deux composés ainsi qu'à l'influence de leurs propriétés physico-chimiques (conductivité électronique et non-stoechiométrie en oxygène) sur les étapes limitant la réaction. Pour compléter l'analyse, les composés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ et 0.5) et $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$ et 1.5) décrits au chapitre 3 seront également étudiés.

3.6. Etudes électrochimiques des phases de Ruddlesden-Popper

3.6.a. Etude de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sous différentes $p(\text{O}_2)$

Comme décrit au Tableau 1 et à la Fig. 9, les étapes limitant la réaction de réduction de l'oxygène dans une cathode de pile H^+ -SOFC sont caractérisées par des lois de dépendance en fonction de $p(\text{O}_2)$. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de $p(\text{O}_2)$ lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ est fixée à différentes valeurs. La pression partielle d'oxygène a été obtenue à l'aide d'un mélange oxygène / argon dont les flux sont contrôlés en amont par deux débitmètres. Elle est mesurée à l'aide d'une jauge à membrane zircone en sortie du montage. La pression partielle d'eau a tout d'abord été fixée à 0.006 puis à 0.20 bar et pour chacune de ces valeurs, $p(\text{O}_2)$ diminue progressivement de 0.21 à 0.001 bar. Les diagrammes d'impédance obtenus pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont donnés à la Figure 20.

De manière générale, la résistance de polarisation de l'électrode augmente lorsque $p(\text{O}_2)$ diminue, l'influence de $p(\text{H}_2\text{O})$ étant certainement moindre que celle de la pression partielle d'oxygène. L'évolution en fonction de $p(\text{O}_2)$ apparaît similaire quelle que soit $p(\text{H}_2\text{O})$. Les diagrammes ont été déconvolués comme précédemment, en considérant un phénomène basse fréquence (BF) et un phénomène moyenne fréquence (MF). Les capacités équivalentes et les fréquences de relaxation sont comparables à celles calculées au paragraphe 3.5 (*cf.* Fig. 11) et peuvent être considérées comme constantes sur toute la gamme de $p(\text{O}_2)$.

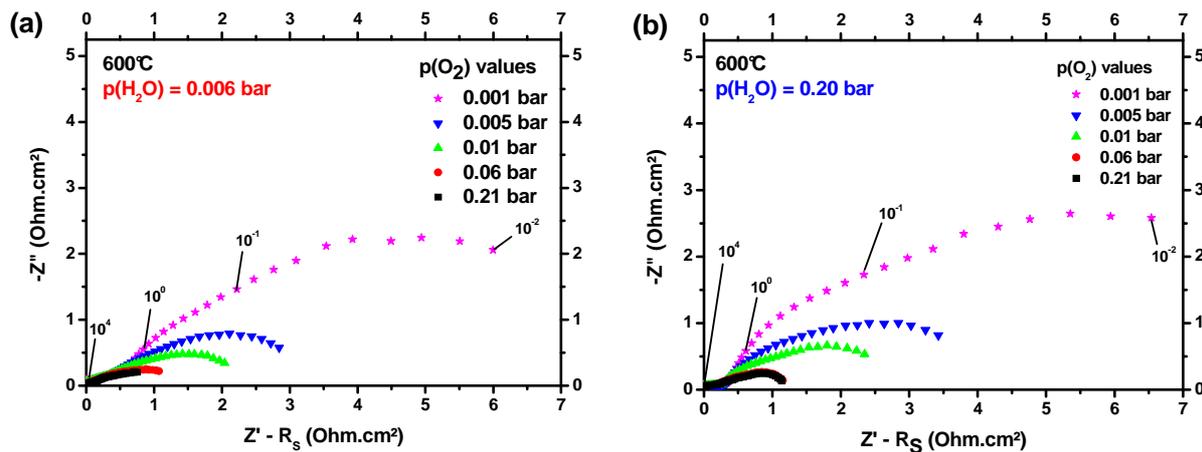


Fig. 20. Diagrammes d'impédance enregistrés à $p(\text{H}_2\text{O})$ fixée à a) 0.006 bar et b) 0.20 bar pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sous différentes $p(\text{O}_2)$.

L'évolution des résistances moyenne et basse fréquences mesurées en fonction de $p(\text{O}_2)$ est donnée à la Figure 21. Aucune modification notable de R_{MF} n'est visible en augmentant la pression partielle d'eau tandis que R_{BF} diminue lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente, particulièrement pour les fortes $p(\text{O}_2)$.

Pour R_{MF} , une dépendance en $p(\text{O}_2)^{-1/4}$ est observée sous $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.006$ et 0.20 bar. Outre la dépendance observée précédemment en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ (cf. Fig. 15), il apparaît aussi que le transfert de charge est une étape limitante (cf. Tableau 1).

Pour R_{BF} , outre la dépendance en $p(\text{H}_2\text{O})$ (cf. Fig. 15), la dissociation de l'oxygène en surface de l'électrode, caractérisée par une dépendance en $p(\text{O}_2)^{-1/2}$, est l'étape limitante. Cette dernière semble facilitée sous forte $p(\text{H}_2\text{O})$, sans doute grâce à l'effet catalytique de l'adsorption d'eau sur les phénomènes d'échange de surface déjà observés précédemment [26,27].

Les différentes lois de dépendance et les étapes limitantes identifiées pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont récapitulées au Tableau 2.

| | $p(\text{O}_2)^{-m}$ | $p(\text{H}_2\text{O})^{-n}$ | Étapes limitantes |
|-----------------|----------------------|------------------------------|---|
| R_{MF} | 1/4 | 1/2 | Transfert de charge Transfert du proton |
| R_{BF} | 1/2 | 1 | Dissociation de $\text{O}_{2(\text{ads})}$ Evacuation de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ |

Tableau 2. Récapitulatif des lois de dépendance et des étapes limitantes identifiées pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

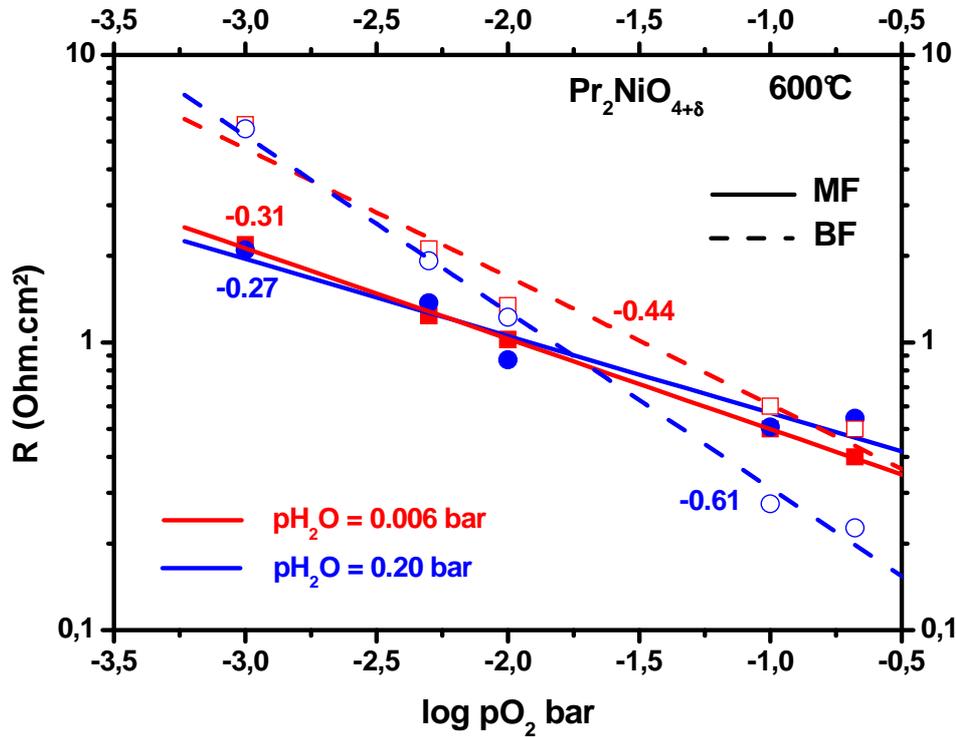


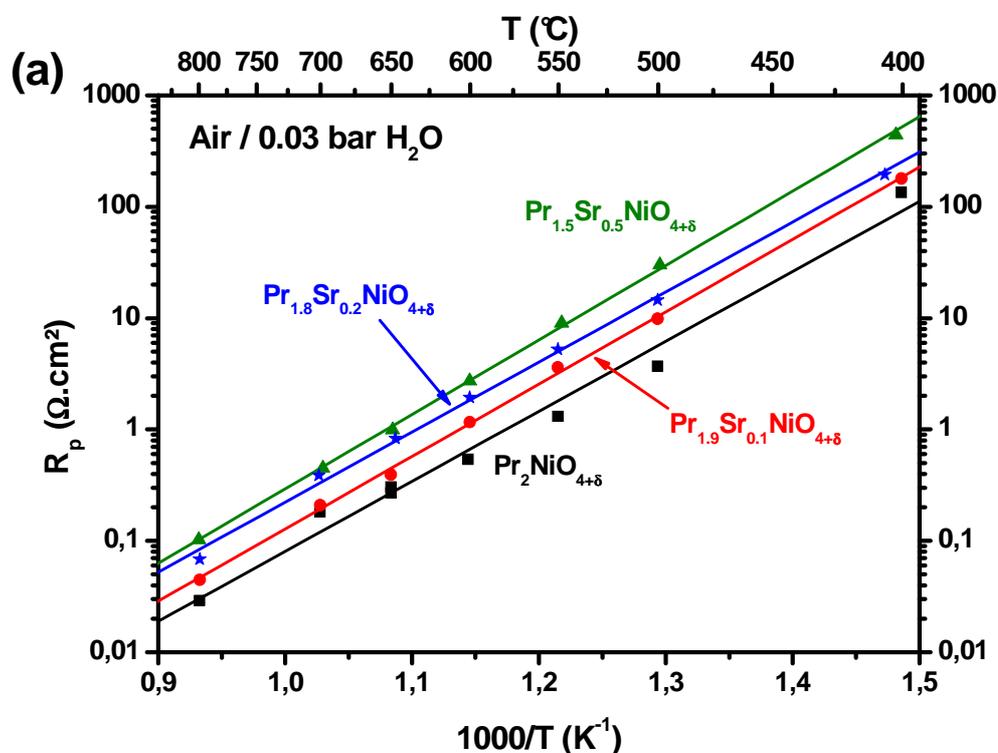
Fig. 21. Evolution à 600°C, en fonction de $p(\text{O}_2)$, des résistances a) moyenne et b) basse fréquence pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ pour deux valeurs de $p(\text{H}_2\text{O})$ (0.006 et 0.20 bar).

Bien que deux contributions majoritaires à la résistance d'électrode soient identifiées, celles-ci traduisent plusieurs phénomènes montrant un mécanisme réactionnel complexe pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ utilisé comme cathode de pile H^+ -SOFC. Aux moyennes fréquences ($f_{\text{relaxation}} \sim 10^0$ Hz), les phénomènes de transfert du proton depuis l'électrolyte vers la cathode mais aussi de transfert de charge ont lieu alors qu'aux plus basses fréquences ($f_{\text{relaxation}} \sim 10^{-1}$ Hz) apparaissent les phénomènes de transfert de matière ayant lieu en surface de l'électrode. Il semble que de l'eau puisse être adsorbée en surface sous atmosphère humidifiée et que celle-ci permette d'apporter des protons qui aident à la réaction d'électrode. En plus de l'hydratation, l'eau peut aussi avoir un effet catalytique sur la réaction de dissociation de l'oxygène.

3.6.b. Etude des composés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ sous différentes $p(\text{H}_2\text{O})$

Nous avons vu au paragraphe 3.5 que $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est vraisemblablement conducteur triple $\text{H}^+ / \text{O}^{2-} / \text{e}^-$ et nous nous intéresserons ici à l'influence de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés électrochimiques des phases $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ dont les propriétés physico-chimiques ont été étudiées au chapitre 3. Lorsque la concentration en Sr^{2+} augmente, la conductivité électrique augmente et la sur-stœchiométrie en oxygène diminue progressivement. Cependant, dans la suite de l'étude, nous considérerons que la variation de la conductivité électrique reste suffisamment faible ($\sigma_e(\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}) = 90 \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_e(\text{Pr}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_{4+\delta}) = 160 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C) ; de ce fait ce paramètre ne sera pas pris en considération et seule la variation de la sur-stœchiométrie en oxygène sera considérée.

Des cellules symétriques ont donc été préparées suivant le même cycle de frittage ($1170^\circ\text{C} / 1\text{h}$). L'évolution en fonction de la température des résistances de polarisation mesurées sous air humide ($0.03 \text{ bar H}_2\text{O}$) est reportée à la Figure 22.a. L'évolution des résistances moyenne et basse fréquences en fonction de la composition en oxygène à 600°C des phases $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ est tracée à la Figure 22.b.



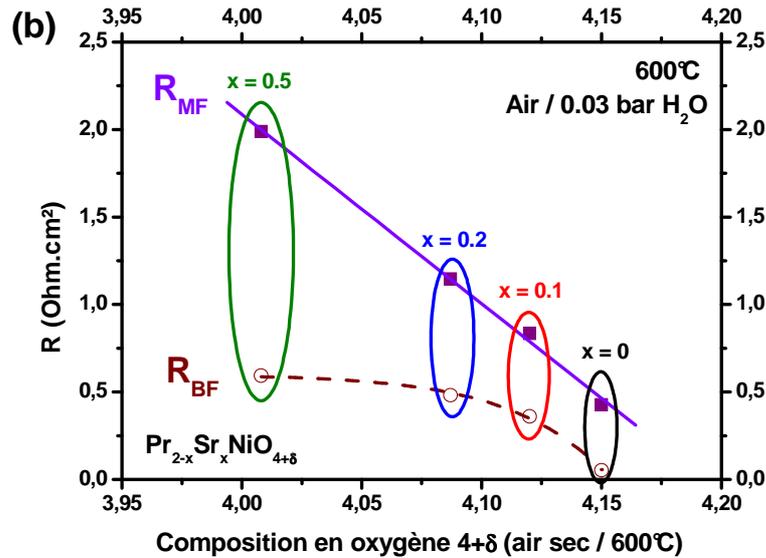


Fig. 22. a) Variation thermique des résistances de polarisation et b) évolution des résistances moyenne et basse fréquence en fonction de la composition en oxygène à 600°C des phases $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ et 0.5).

Une augmentation de la résistance de polarisation est observée lorsque la concentration en Sr^{2+} augmente (Fig. 22.a). Elle provient de la forte augmentation de la résistance moyenne fréquence qui a été attribuée dans le cas de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ à une étape de transfert de charge et de transfert du proton (*cf.* Tableau 2). On peut penser que plus la surstoechiométrie en oxygène des phases $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ diminue, plus les propriétés d'hydratation diminuent. L'adsorption d'eau et l'échange d'oxygène en surface de l'électrode seront moindres, ce qui explique la légère augmentation de R_{BF} ; mais avant tout, l'eau sera principalement formée à l'interface électrolyte / électrode ce qui peut alors entraîner une forte augmentation de R_{MF} .

Etude sous différentes $p(\text{H}_2\text{O})$

Une étude en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ a été réalisée afin de comprendre l'influence de la composition en oxygène sur leurs propriétés d'hydratation de ces composés. Les diagrammes enregistrés à 600°C sous air en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ pour les quatre composés sont donnés à la Figure 23.

Le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a déjà été étudié précédemment et une forte diminution de la résistance de polarisation a été observée lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente (Fig. 23.a). Les résistances de polarisation des composés $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ diminuent aussi (Fig. 23.b et

c) mais de façon moindre alors que la résistance de polarisation de $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ ne présente aucune évolution significative lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente (Fig. 23.d).

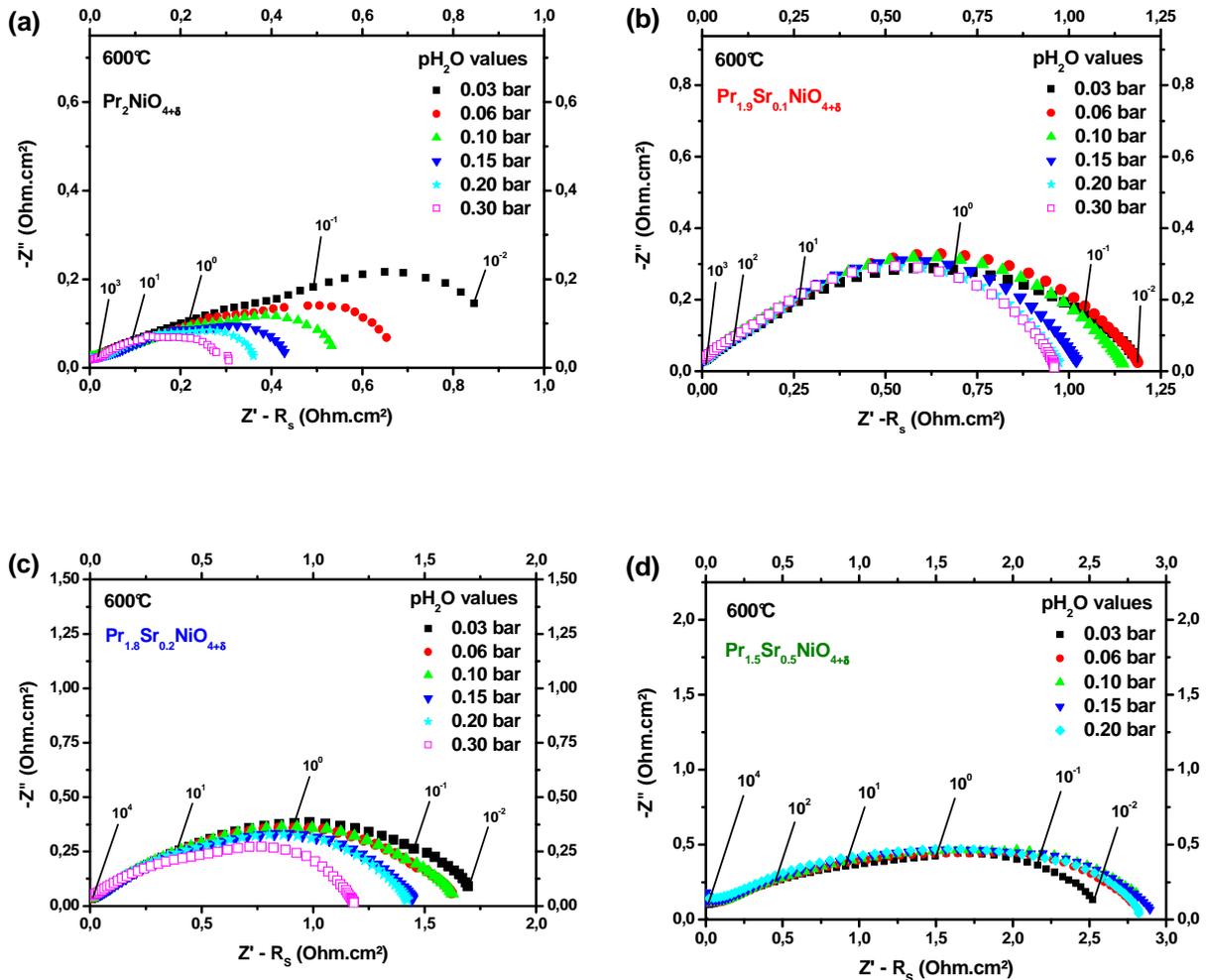


Fig. 23. Diagrammes d'impédance enregistrés à 600°C sous air humidifié pour les composés

a) $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, b) $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$, c) $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ et d) $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Nous avons vu précédemment que la microstructure d'électrode jouait un rôle prépondérant sur la diffusion des gaz et sur les étapes limitant la réduction de l'oxygène. Des micrographies MEB d'électrodes $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ après tests électrochimiques en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$, sont données à la Figure 24. Ces images permettent de voir que les microstructures sont semblables pour les quatre composés et que la porosité est suffisante pour permettre à la vapeur d'eau d'atteindre le cœur de l'électrode.

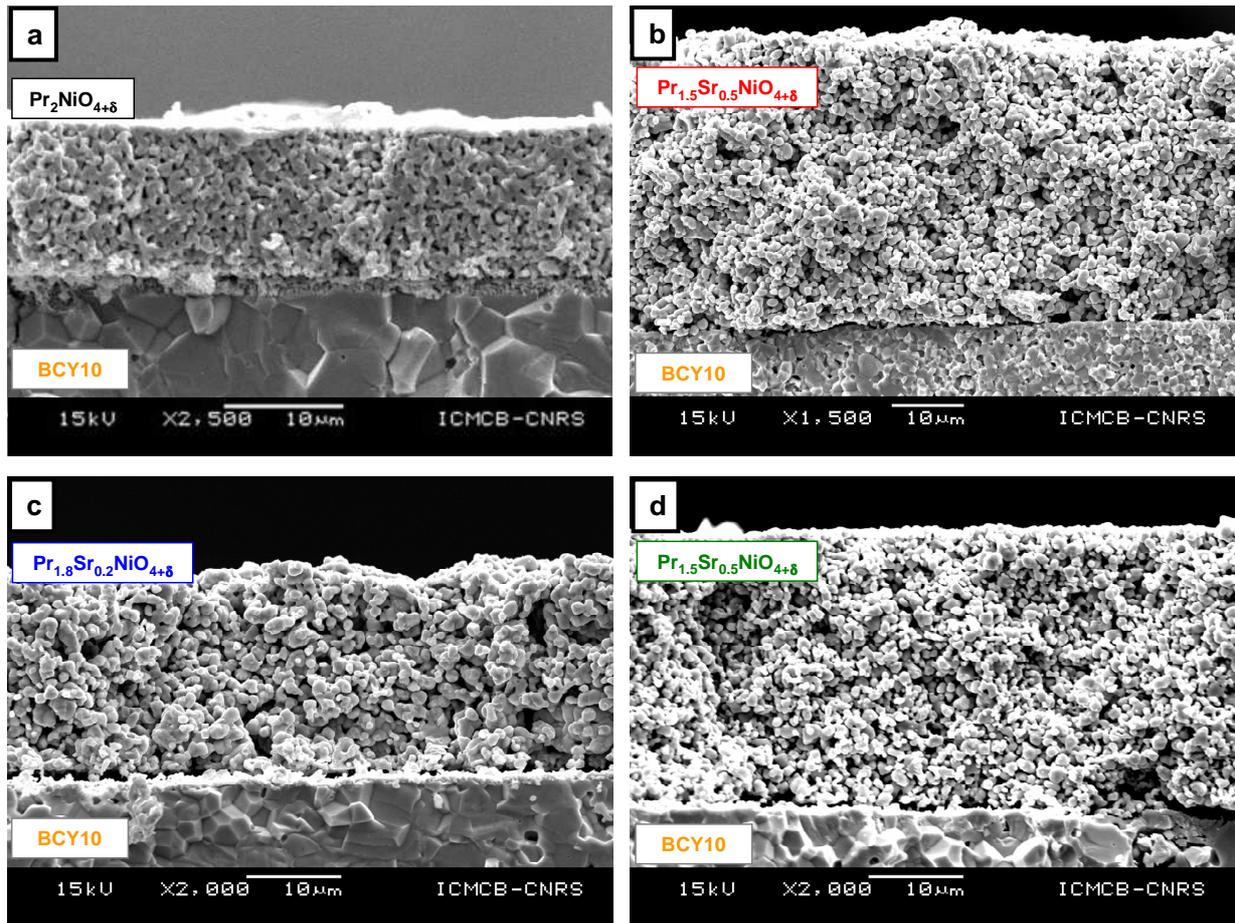


Fig. 24. Micrographies MEB des électrodes a) $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, b) $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$, c) $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ et d) $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ après mesures électrochimiques sous pH_2O .

Les capacités équivalentes et les fréquences de relaxation MF et BF calculées à l'aide des relations (1) et (2) sont reportées aux Figures 25.a et 25.b, respectivement.

Le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est caractérisé par des capacités équivalentes fortes et des fréquences de relaxation faibles, comme déjà décrit au paragraphe 3.5. Les capacités équivalentes des composés contenant du strontium sont plus faibles et leurs fréquences de relaxation plus élevées. De la même façon que pour les composés étudiés précédemment, il est intéressant de noter que la diminution des performances s'accompagne une nouvelle fois d'une diminution des capacités équivalentes et d'une augmentation des fréquences de relaxation. Ceci traduit un déplacement des phénomènes limitant la réaction de la surface de l'électrode vers l'interface électrolyte / électrode.

Enfin, aucune évolution notable des fréquences de relaxation et des capacités équivalentes n'est observée en faisant varier $\text{p}(\text{H}_2\text{O})$.

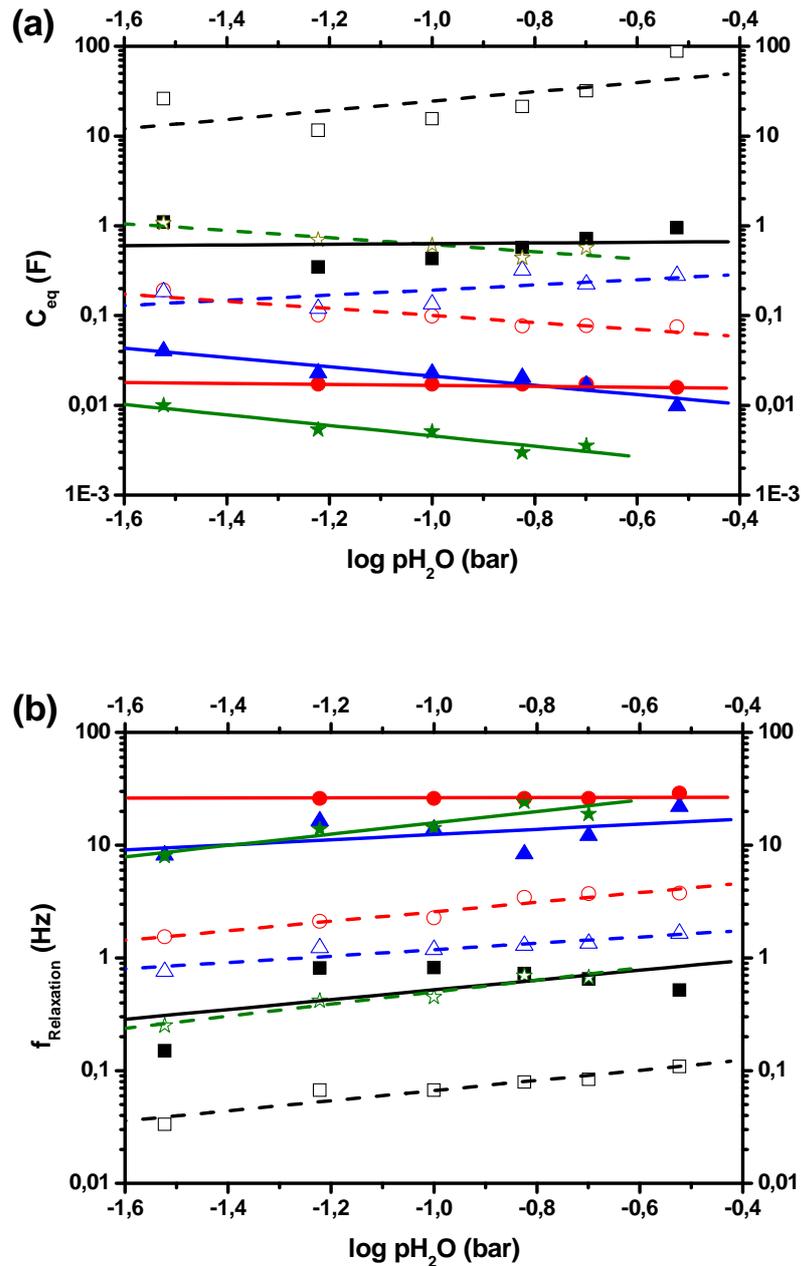


Fig. 25. Evolution en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ a) des capacités équivalentes et b) des fréquences de relaxation des phénomènes moyenne (traits et symboles pleins) et basse fréquences (traits pointillés et symboles creux), à 600°C sous air, pour les composés

$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (■), $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ (●), $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ (▲) et $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ (*).

L'évolution en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ des résistances de polarisation des composés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ est donnée aux Figure 26.a et 26.b pour les phénomènes basse et moyenne fréquences, respectivement.

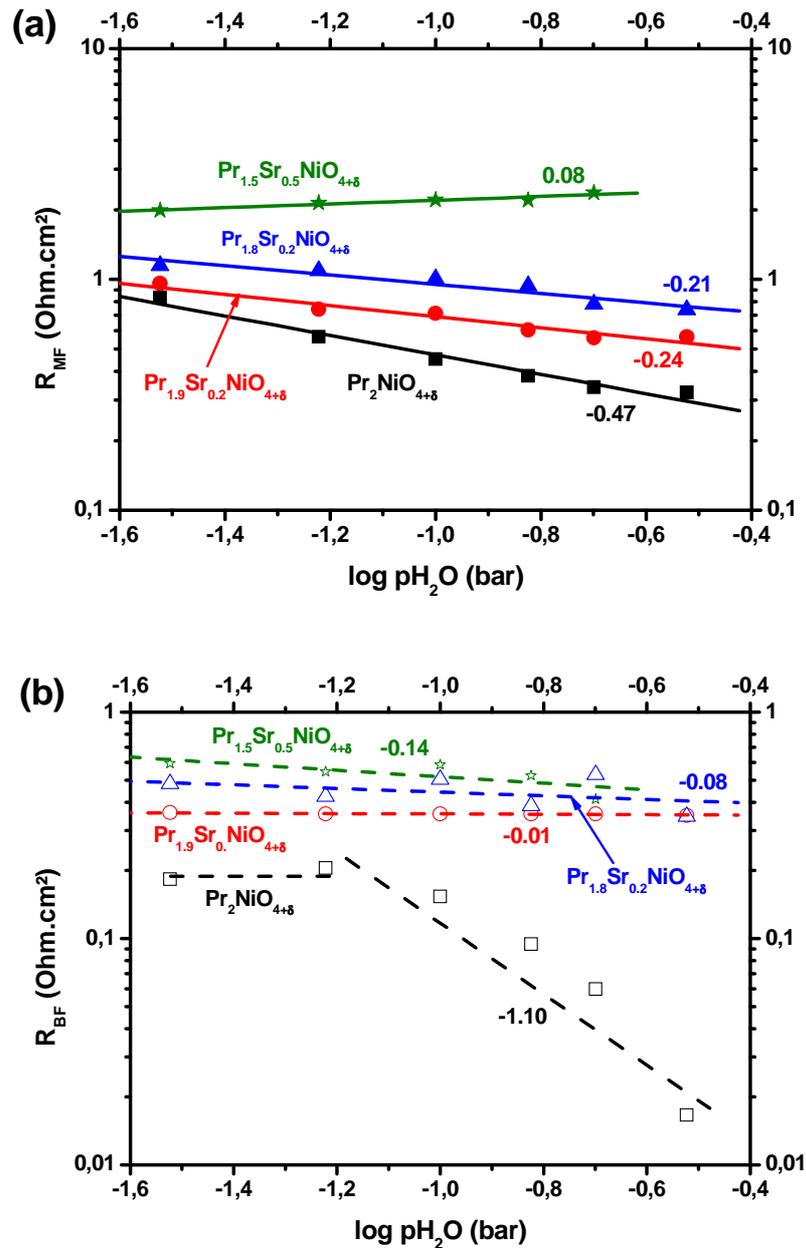


Fig. 26. Evolution en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ à 600°C sous air des résistances a) moyenne et b) basse fréquence des composés $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (■), $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ (●), $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ (▲) et $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ (*).

D'un point de vue général, l'influence de $p(\text{H}_2\text{O})$ diminue lorsque le taux de substitution augmente. Pour les résistances moyenne fréquence (Fig. 26.a), une dépendance en $p(\text{H}_2\text{O})^{-1/2}$ est observée pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, cette dépendance est plus faible pour les composés $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ et nulle pour $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$. Pour les résistances basse fréquence (Fig. 26.b), la dépendance est considérée comme négligeable pour tous les composés contenant du strontium.

Ces dépendances peuvent être rapprochées de l'augmentation du taux de strontium qui entraîne une diminution progressive de la sur-stœchiométrie en oxygène de ces phases. On peut supposer qu'en augmentant le taux de strontium, les propriétés d'hydratation sont moindres. De plus, au chapitre 3, il a été montré que le coefficient de diffusion de l'oxygène décroissait avec le taux de strontium. Le composé $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ peut ainsi être considéré comme un conducteur quasi exclusivement électronique, ce qui explique ses performances électrochimiques plus faibles (Fig. 22). Nous avons conclu précédemment que le comportement électrochimique de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est vraisemblablement caractéristique d'une conductivité triple $\text{H}^+ / \text{O}^{2-} / \text{e}^-$. Le proton semble encore jouer un rôle dans le mécanisme de réduction de l'oxygène pour les composés $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ mais celui-ci semble différent de celui joué dans $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

3.6.c. Conclusion sur les phases de Ruddlesden-Popper

De nombreux travaux, notamment à l'ICMCB, se sont déjà concentrés sur l'étude de la conduction mixte $\text{O}^{2-} / \text{e}^-$ au sein des phases de Ruddlesden-Popper utilisées comme cathode de piles O^{2-} -SOFC [28,29]. La présente étude a permis de démontrer le rôle du strontium et de la sur-stœchiométrie en oxygène au sein de ces mêmes matériaux sur le mécanisme de réduction de l'oxygène lorsqu'ils sont utilisés comme cathodes pour pile H^+ -SOFC et de décrire pour la première fois une possible conduction triple $\text{H}^+ / \text{O}^{2-} / \text{e}^-$. Pour schématiser ce rôle, l'évolution des résistances basse et moyenne fréquence est tracée à la Figure 27 en fonction simultanément de $p(\text{H}_2\text{O})$ et de la composition en oxygène à 600°C .

Les résultats montrent que la contribution basse fréquence est caractéristique de phénomènes se produisant en surface de l'électrode, tels que la dissociation de l'oxygène et la formation de l'eau (*cf.* Tableau 2). Plus la sur-stœchiométrie en oxygène des phases de Ruddlesden-Popper diminue, plus l'effet de l'eau est moindre (Fig. 27.a), ce qui laisse penser que l'hydratation de ces matériaux diminue avec l'augmentation du taux de strontium. L'échange d'oxygène en surface est aussi modifié par l'ajout de strontium [30,31]. Ces deux effets entraînent une légère augmentation de la résistance basse fréquence lorsque le taux de strontium augmente.

La contribution moyenne fréquence reflète le transfert de charges mais aussi le transfert du proton à l'interface (*cf.* Tableau 2). Ainsi, plus la sur-stœchiométrie en oxygène diminue (*i.e.* plus le taux de strontium augmente), plus l'effet de l'eau devient faible et plus la

résistance MF est élevée (Fig. 27.b). Ceci peut s'expliquer par une diminution des propriétés de conduction protonique dans ces matériaux. Le transfert du proton devient donc plus difficile et la réaction de formation de l'eau a majoritairement lieu à l'interface électrolyte / électrode. L'augmentation de la résistance MF traduit ce déplacement de la réaction vers l'interface interne qui s'accompagne d'une augmentation de la fréquence de relaxation du phénomène (Fig. 25.b).

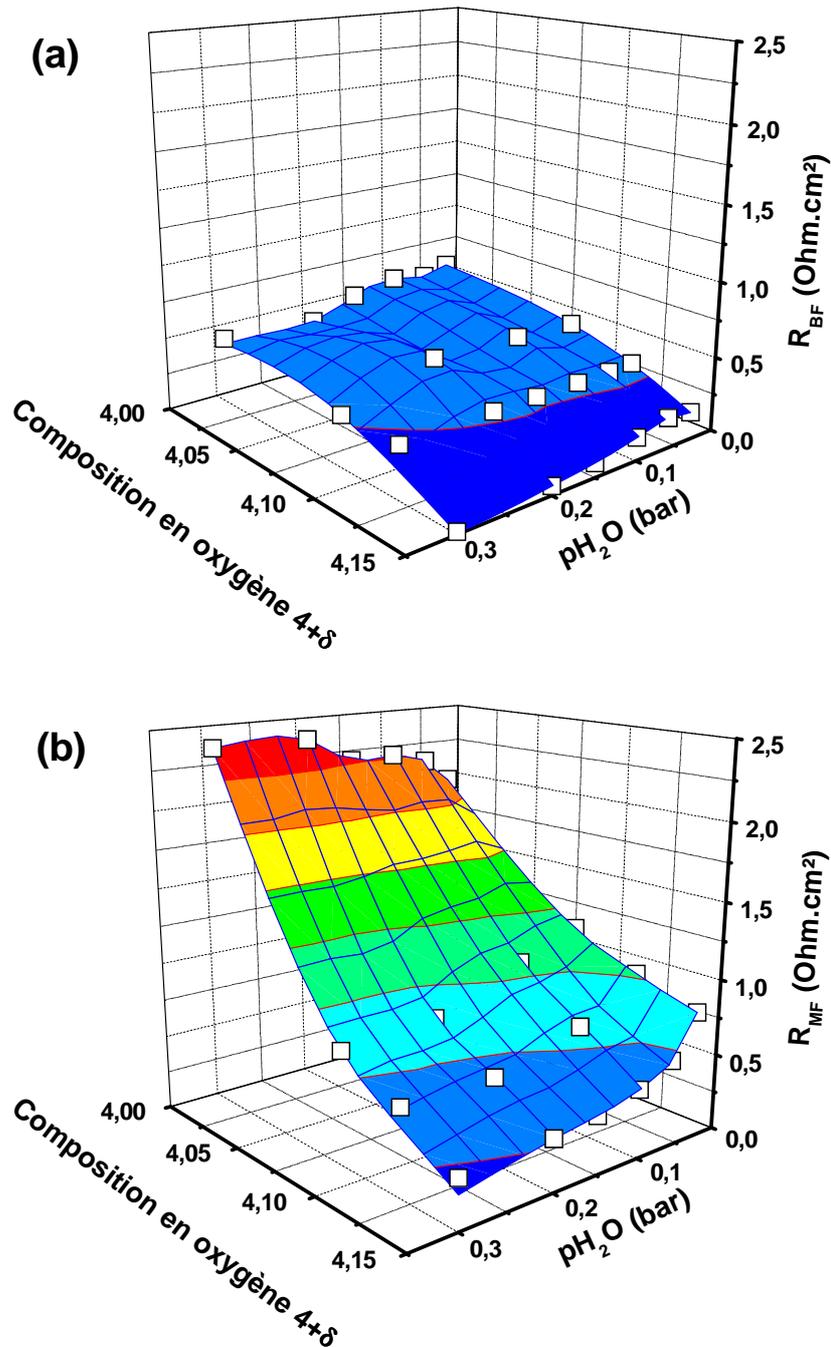


Fig. 27. Evolution à 600°C des résistances a) basse et b) moyenne fréquence des composés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction de la composition en oxygène et de $p(\text{H}_2\text{O})$.

Il est connu que l'insertion d'oxygène interstitiel résulte d'un processus de stabilisation des phases de Ruddlesden-Popper (*cf.* chapitre 3) [32,33]. Plus la concentration en strontium augmente, plus la structure est stable ce qui corrélativement est associé à une diminution de la sur-stœchiométrie en oxygène. Il a été vu par ATG (*cf.* paragraphe 2.1) que l'hydratation de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ semble s'accompagner d'une modification de l'échange d'oxygène. Des études électrochimiques nous indiquent que plus le taux de strontium est fort plus l'effet de $p(\text{H}_2\text{O})$ diminue, ce qui est contradictoire avec la basicité du strontium qui est supérieure à celle des terres rares. On peut donc penser que, pour ces matériaux, les propriétés d'hydratation ne peuvent être dissociées des propriétés d'échange de l'oxygène et qu'elles sont liées à la stabilité de la structure.

3.7. Etudes électrochimiques des doubles perovskites

Après l'étude de matériaux sur-stœchiométriques en oxygène, nous nous sommes intéressés à des composés lacunaires en oxygène appartenant à la seconde famille étudiée, celle des doubles perovskites.

3.7.a Etude de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ sous différentes $p(\text{O}_2)$

Une étude électrochimique en fonction de $p(\text{O}_2)$ et sous diverses valeurs de $p(\text{H}_2\text{O})$ a été menée pour le composé $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Le protocole utilisé est identique à celui décrit au paragraphe 3.7.a pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Les diagrammes obtenus à 600°C pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ à ces diverses $p(\text{H}_2\text{O})$ en faisant varier $p(\text{O}_2)$ sont reportés à la Figure 28.

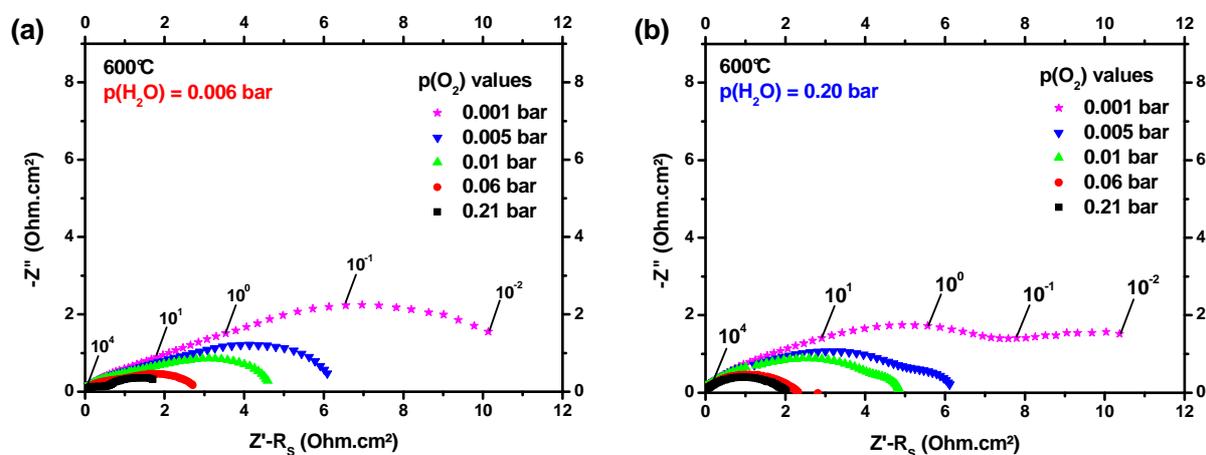


Fig. 28. Diagrammes d'impédance enregistrés à $p(\text{H}_2\text{O})$ fixée à a) 0.006 bar et b) 0.20 bar pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ sous différentes $p(\text{O}_2)$.

Contrairement à $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, les diagrammes enregistrés ne présentent pas une évolution strictement identique pour les deux valeurs de $p(\text{H}_2\text{O})$. Ceux enregistrés sous faible $p(\text{H}_2\text{O})$ (Fig. 28.a) ont une allure comparable à ceux étudiés précédemment (*cf.* paragraphe 3.5) où deux contributions MF et BF fortement convoluées sont visibles. Inversement, sous forte $p(\text{H}_2\text{O})$ (Fig. 28.b), le phénomène basse fréquence est déconvolué et devient facilement observable lorsque $p(\text{O}_2)$ devient faible ($p\text{O}_2 \leq 0.01$ bar). Le mécanisme de réduction de l'oxygène pourrait donc être modifié par l'augmentation de $p(\text{H}_2\text{O})$. Cependant, les valeurs des capacités équivalentes MF et BF associées ne sont pas significativement différentes pour les deux valeurs de $p(\text{H}_2\text{O})$. Il peut donc s'agir simplement d'une dégradation de l'électrode au cours du temps qui peut provenir de la formation d'espèces secondaires sous atmosphère fortement humidifiée (*cf.* paragraphe 2). L'évolution des résistances moyenne et basse fréquence en fonction de $p(\text{O}_2)$ est reportée pour les différentes $p(\text{H}_2\text{O})$ à la Figure 29.

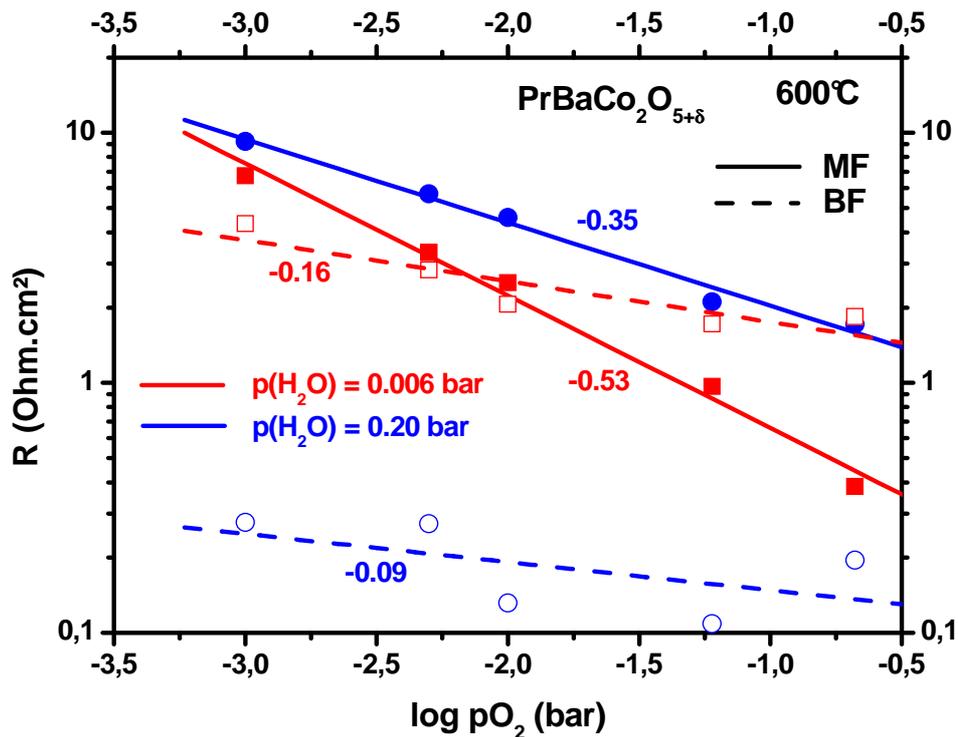


Fig. 29. Evolution en fonction de $p(\text{O}_2)$ des résistances moyenne et basse fréquences pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ pour les deux valeurs de $p(\text{H}_2\text{O})$ (0.006 et 0.20 bar).

La résistance moyenne fréquence présente une dépendance en $p(\text{O}_2)^{-1/2}$, signifiant que la dissociation de l'oxygène est l'étape limitante. De plus, R_{MF} augmentant avec $p(\text{H}_2\text{O})$, cette étape est probablement affectée par la présence d'eau, contrairement à ce qui a été décrit pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Fig. 21).

La résistance basse fréquence mesurée sous forte $p(\text{H}_2\text{O})$ est beaucoup plus faible que celle sous faible $p(\text{H}_2\text{O})$, confirmant la forte dépendance de R_{BF} en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ (cf. Fig. 15.b). Sa dépendance selon $p(\text{O}_2)$ est plus difficile à analyser et ne correspond à aucune loi définie précédemment (cf. Tableau 1). Bien que celle-ci soit non nulle, on supposera en première approximation qu'elle est négligeable et non caractéristique d'une étape faisant intervenir l'oxygène.

Le Tableau 3 récapitule les différentes lois de dépendances et étapes limitant la réaction identifiées pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

| | $p(\text{O}_2)^{-m}$ | $p(\text{H}_2\text{O})^{-n}$ | Étapes limitantes |
|-----------------|----------------------|------------------------------|---|
| R_{MF} | 1/2 | 0 | Dissociation de $\text{O}_{2(\text{ads})}$ |
| R_{BF} | 0 | 1 | Évacuation de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ |

Tableau 3. Récapitulatif des lois de dépendance et des étapes limitantes identifiées pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

3.7.b. Etude électrochimique des composés $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$

Nous avons vu au chapitre 3 que la sous-stœchiométrie en oxygène ainsi que la conductivité électronique des phases $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ diminue lorsque la teneur en fer augmente. Il est donc intéressant d'étudier les propriétés électrochimiques de ces phases afin de comprendre l'influence de ces paramètres sur le mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène. Pour cela, des cellules symétriques ont été préparées selon les cycles de frittage décrits au Tableau 4. De nombreux traitements thermiques ont été mis en œuvre pour les composés contenant du fer et seuls sont indiqués ceux qui ont permis d'obtenir une tenue mécanique suffisante en vue des tests électrochimiques. Les valeurs élevées de coefficients d'expansion thermique (CET) de ces phases est probablement à l'origine des ces problèmes d'adhérence. Par ailleurs, aucune couche d'électrode de $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ n'a pu être frittée sur BCY10, confirmant l'importance de l'utilisation d'une cathode dont la réactivité chimique et le CET sont compatibles avec l'électrolyte.

| Composé | $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ | $\text{PrBaCoFeO}_{5+\delta}$ | $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ |
|----------------------|--------------------------------------|---|-------------------------------|---|
| Traitement thermique | 1100°C / 1h | 1100°C / 2h | 950°C / 1h | 1050°C / 1h |

Tableau 4. Traitements thermiques utilisés pour le frittage des couches d'électrode des composés $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$.

L'évolution des résistances de polarisation mesurées sous air / 0.03 bar H_2O est tracée à la Figure 30. La Figure 31.a reporte un graphique provenant des travaux de Peng *et al.* sur lequel sont tracées les évolutions des résistances MF et BF pour différentes cathodes de pile H^+ -SOFC (MIEC $\text{O}^{2-} / \text{e}^-$, composite, cérate de baryum substitué ...) provenant de travaux antérieurs, en fonction de leur conductivité électronique [24]. Enfin, l'évolution de R_{MF} et R_{BF} mesurée dans ce travail pour les composés $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ à 600°C est donnée en fonction de leur conductivité électronique (Fig. 30.b) et de leur stœchiométrie en oxygène (Fig. 31.c).

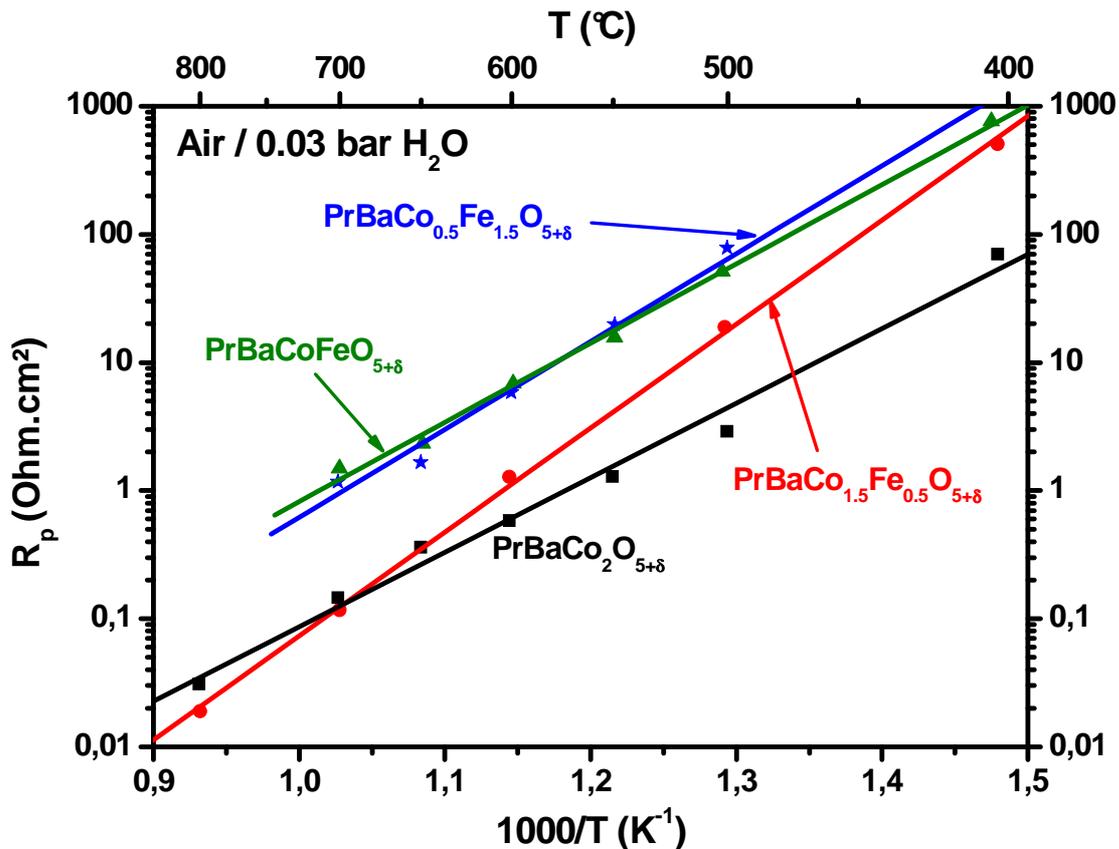


Fig. 30. Variation thermique des résistances de polarisation des composés $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$ et 1.5) sous air humidifié.

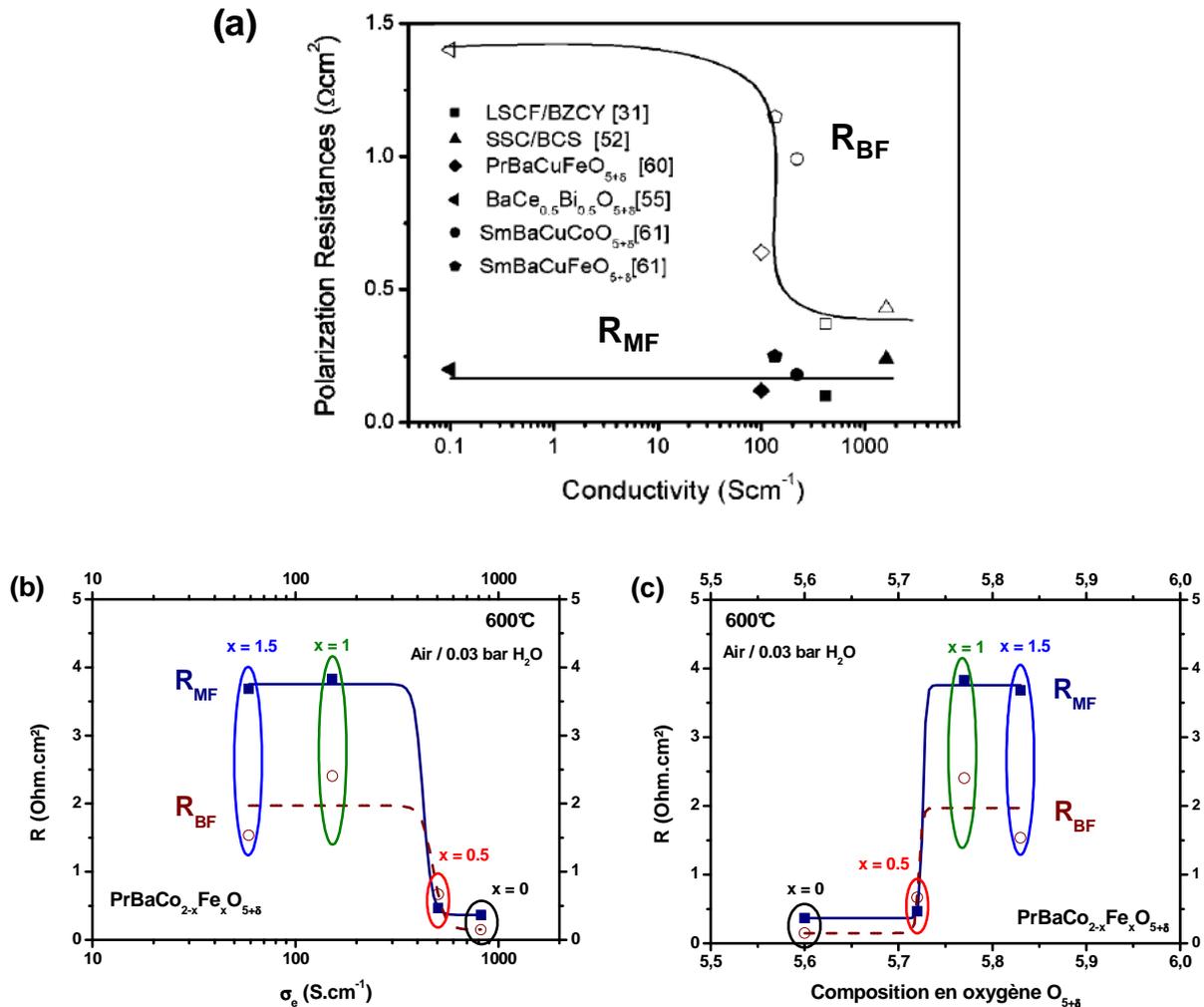


Fig. 31. a) Evolution des résistances R_{MF} et R_{BF} de plusieurs types de cathode en fonction de la conductivité électronique (donnée de Peng *et al.*) et évolution de R_{MF} (symboles et trait pleins) et R_{BF} (symboles creux et trait pointillé) des composés PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} ($x = 0, 0.5, 1$ et 1.5) en fonction de b) la conductivité électrique et c) la teneur en oxygène.

La résistance de polarisation mesurée pour les composés PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} augmente avec le taux de fer (Fig. 30). Pour comprendre cette évolution, il est intéressant d'étudier séparément l'influence des propriétés physico-chimiques de ces composés sur les deux résistances MF et BF. En utilisant différents types de cathode de pile H⁺-SOFC étudiés dans des travaux antérieurs, Peng *et al.* ont montré que la conductivité électronique de la cathode a un impact important sur la résistance BF (Fig. 30.a) [24]. En traçant l'évolution des résistances MF et BF des composés PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} en fonction de leur conductivité électronique (Fig. 30.c), le même type d'évolution est observé mais cette fois-ci pour les deux résistances. Pour ces composés, nous avons montré au chapitre 3 que la composition en oxygène étant directement corrélée au degré d'oxydation moyen du métal de transition et

donc à la concentration en porteurs de charge, il est difficile de dissocier ces deux paramètres. En effet, en traçant l'évolution des résistances MF et BF pour les composés $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ en fonction de leur stœchiométrie en oxygène à 600°C (Fig. 30.c), on obtient le même type d'évolution mais inversé. Ces matériaux possèdent tous des conductivités électroniques supérieures à plusieurs dizaines de S.cm^{-1} . En comparaison, la conductivité O^{2-} de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ calculée au chapitre 4 est bien plus faible ($\sim 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$), on peut ainsi penser que la conductivité électronique n'est pas le facteur limitant par rapport à la conductivité O^{2-} ou encore à la conductivité H^+ . Le paramètre le plus influant serait donc la stœchiométrie en oxygène. On remarque que la résistance qui augmente le plus lorsque la composition en oxygène se rapproche de la valeur stœchiométrique (O_6) est la résistance MF (Fig. 30.c). Il est probable que cette évolution traduise une diminution des propriétés d'hydratation des composés lorsque la concentration en lacunes d'oxygène devient faible, comme précédemment étudié pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Pour confirmer cette hypothèse, une étude électrochimique en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ a été réalisée sur le composé $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Etude sous différentes $p(\text{H}_2\text{O})$

Les diagrammes d'impédance enregistrés pour $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ à 600°C sous air en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ sont reportés à la Figure 32 et comparés à ceux de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Il faut noter que la microstructure de cette électrode a été observée par microscopie MEB et qu'elle est semblable à celle de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (cf. Fig. 12.c).

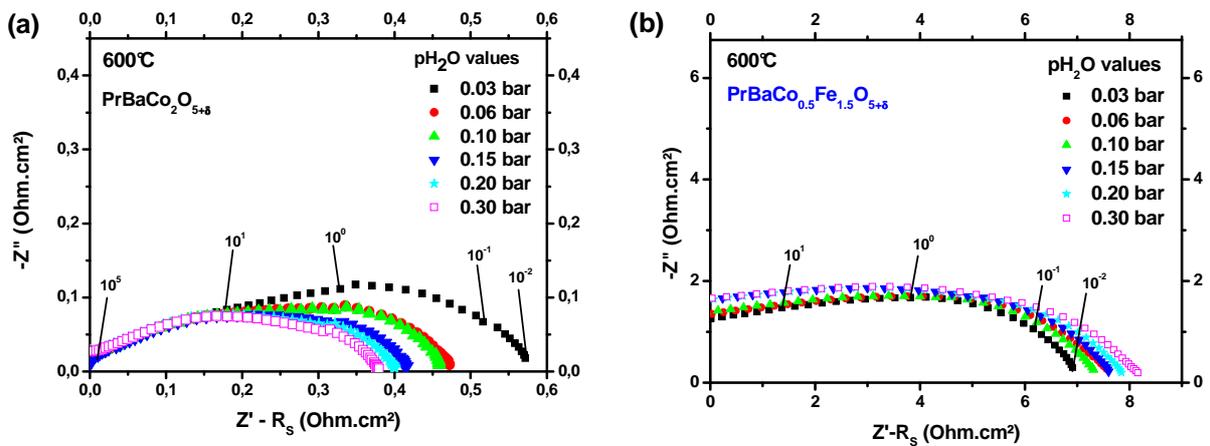


Fig. 32. Diagrammes d'impédance enregistrés à 600°C sous air contenant 0.03 à 0.30 bar d' H_2O pour les composés a) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et b) $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Alors qu'une diminution de la résistance de polarisation d'électrode est observée pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ lorsque $p(\text{H}_2\text{O})$ augmente (Fig. 31.a), la résistance de polarisation de $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ augmente légèrement ; ce phénomène est identique à celui décrit au paragraphe 3.5 pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Les évolutions des capacités équivalentes et des fréquences de relaxation calculées pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ sont données aux Figures 33.a et b, respectivement.

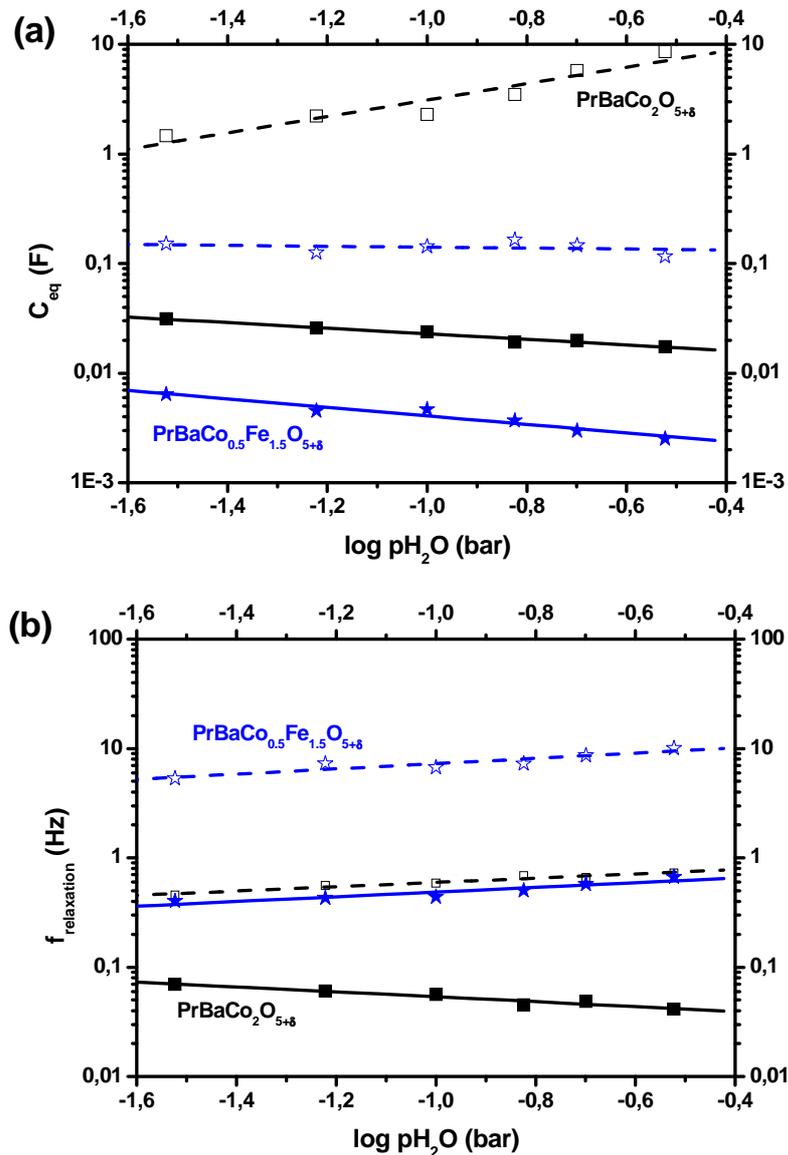


Fig. 33. Evolution en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ a) des capacités équivalentes et b) des fréquences de relaxation à 600°C sous air des phénomènes moyenne (traits et symboles pleins) et basse fréquence (traits pointillés et symboles creux) pour les composés $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (■) et $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ (*).

On remarque une nouvelle fois que les capacités équivalentes de la phase ayant les performances électrochimiques les plus faibles (*i.e.* $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$) sont les plus faibles et que les fréquences de relaxation sont plus élevées que celles de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

L'évolution en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ des résistances moyenne et basse fréquence associées est donnée à la Figure 34. Alors qu'une dépendance en $p(\text{H}_2\text{O})^{-1}$ a été mesurée pour la résistance BF de $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, elle n'évolue que faiblement en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ pour $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ signifiant que ses propriétés d'hydratation sont sans doute faibles. La légère augmentation de la résistance de polarisation observée à la Fig. 32.b s'explique alors par l'augmentation de R_{MF} . Cette augmentation ainsi que celle des capacités équivalentes calculées pour ce composé (Fig. 33.a) montreraient que ce composé n'est pas conducteur protonique et que la formation de l'eau se produit à l'interface électrolyte / électrode, phénomène pénalisant.

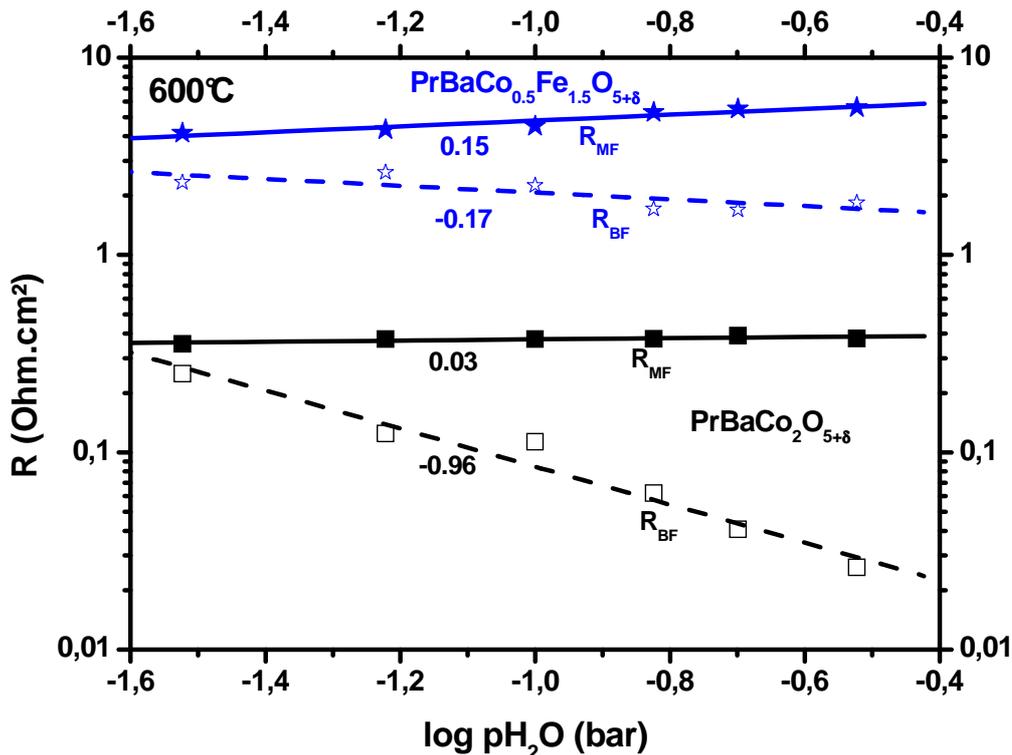


Fig. 34. Evolution en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$ des résistances de polarisation à 600°C sous air des phénomènes moyennes fréquences (traits et symboles pleins) et basses fréquences (traits pointillés et symboles creux) pour les composés $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (■) et $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ (*).

3.7.c. Conclusion sur les cobaltites de structure double perovskite

Les études en fonction de $p(\text{O}_2)$ et $p(\text{H}_2\text{O})$ ont permis de conclure que le phénomène basse fréquence reflète la formation d'eau à la surface de l'électrode alors que le phénomène moyenne fréquence est associé à la dissociation de l'oxygène également en surface pour $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (cf. Tableau 3). L'influence de deux propriétés physico-chimiques sur le mécanisme de réduction de l'oxygène des composés $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ a été analysée : celle de la conductivité électronique et celle de la concentration en lacunes d'oxygène. En considérant que leur conductivité électronique est suffisamment élevée ($>$ plusieurs dizaines de $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), le paramètre le plus important semble être la concentration en lacunes d'oxygène. Avec la substitution au fer, cette concentration devient faible pour les phases $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ et une augmentation de la résistance de polarisation est notable (cf. Fig. 30). Cette augmentation s'explique par un déplacement de la réaction de formation de l'eau à l'interface électrolyte / électrode (cf. Fig. 33) ce qui entraîne une augmentation de la résistance MF (Fig. 31). Les propriétés d'hydratation semblent donc fortement dépendantes de la concentration en lacunes d'oxygène pour ces composés.

4. Conclusion

La première partie de ce chapitre a été dédiée à la mesure par ATG de l'hydratation des oxydes conducteurs mixtes (O^{2-} / e^-) $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$, puis à l'étude de l'influence de $p(H_2O)$ sur leurs propriétés électrochimiques. Nous avons ainsi pu classer ces composés en deux familles :

- 1) ceux qui possèdent des propriétés d'hydratation, même faibles, et dont la résistance de polarisation diminue en fonction de $p(H_2O)$
- 2) ceux qui n'insèrent pas d'eau et dont la résistance de polarisation augmente en fonction de $p(H_2O)$.

Trois composés ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$) semblent ainsi être des conducteurs triples $H^+ / O^{2-} / e^-$ avec de bonnes performances électrochimiques (R_p et surtension cathodique). Au contraire, $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ n'est probablement que conducteur mixte O^{2-} / e^- et possède des caractéristiques électrochimiques moins intéressantes. Enfin, il faut noter que l'utilisation d'un conducteur électronique pur (Pt), dans l'étude de la conductivité de $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (cf. chapitre 2), a conduit à des valeurs de résistances de polarisation encore plus élevées. On peut donc schématiser l'évolution de la résistance de polarisation à température fixe selon le type de conducteur utilisé comme représenté à la Figure 35.

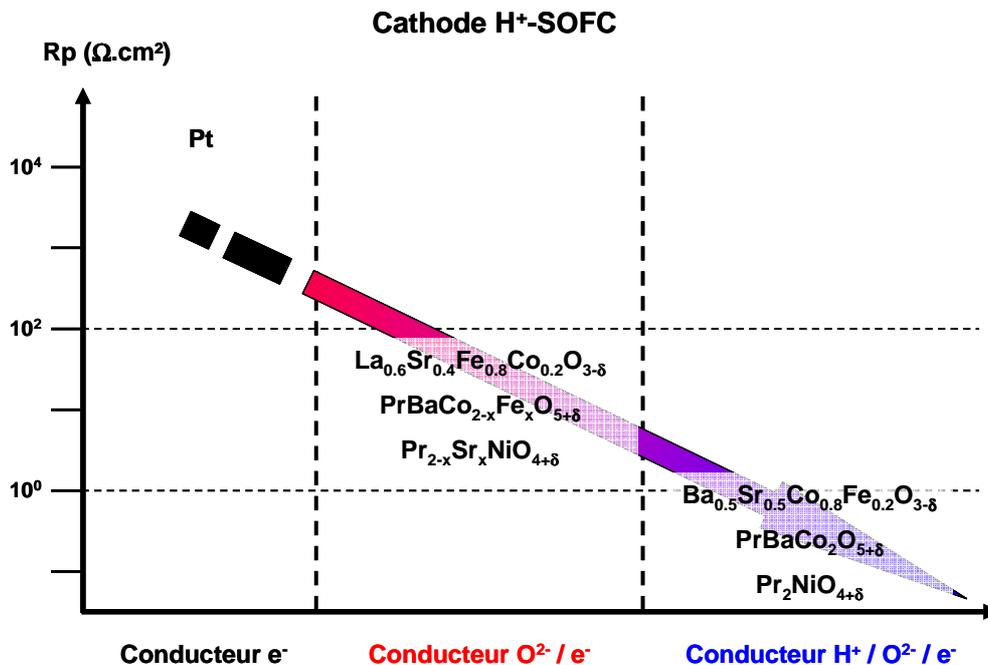


Fig. 35. Evolution schématique de la résistance de polarisation d'une cathode de pile H^+ -SOFC selon le type de conducteur utilisé.

La suite de l'étude s'est portée sur la compréhension du mécanisme de réduction de l'oxygène pour les composés présentant les meilleures performances électrochimiques : $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Dans ce but, des mesures électrochimiques ont été réalisées sur les deux familles de composés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$, pour lesquelles les propriétés physico-chimiques telles que la non-stœchiométrie en oxygène ou la conductivité électronique sont ajustables (*cf.* chapitre 3). Pour les deux familles, le paramètre le plus tangible à prendre en considération est la composition en oxygène. Lorsque celle-ci devient proche de la valeur stœchiométrique, la pression partielle d'eau n'a plus d'effet sur les résistances de polarisation et une forte augmentation de la résistance moyenne fréquence est observée. Cet effet s'accompagne d'un changement de capacité équivalente et de fréquence de relaxation des contributions MF et BF indiquant un changement des phénomènes électrochimiques impliqués. Ces observations peuvent s'expliquer par une diminution des propriétés d'hydratation et une absence de conductivité protonique lorsque la concentration en sites d'oxygène disponibles pour l'insertion d'eau devient trop faible.

A partir des conductivités protonique, ionique O^{2-} et électronique de l'électrolyte $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ calculées au chapitre 2 et des conductivités électronique et ionique O^{2-} des matériaux d'électrode caractérisées aux chapitres 3 et 4, l'étude électrochimiques des phénomènes se produisant aux interfaces électrolyte / électrode et gaz / électrode réalisée au chapitre 5 nous a permis de conclure quant à l'existence d'un flux de protons au sein de l'électrode. En se basant sur la représentation des flux d'électrons et d'ions O^{2-} dans une cathode de pile O^{2-} -SOFC proposée par Adler *et al.* [34], une représentation schématique des flux d'électrons, d'ions O^{2-} et de protons H^+ est proposée aux Figures 36.a et 36.b respectivement pour une électrode conductrice triple $\text{H}^+ / \text{O}^{2-} / \text{e}^-$ et pour une électrode conductrice mixte $\text{O}^{2-} / \text{e}^-$ de pile H^+ -SOFC.

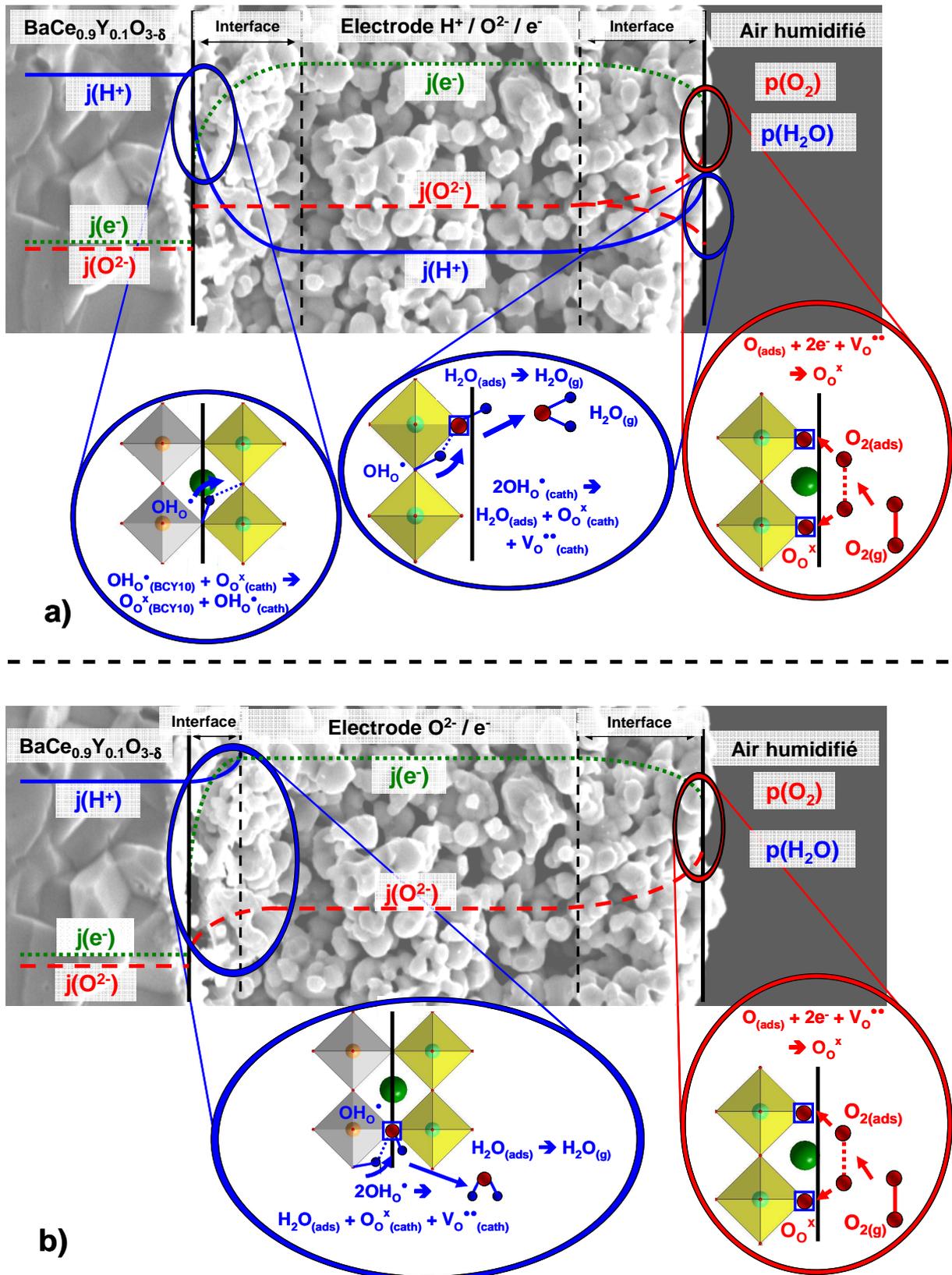


Fig. 36. Représentation schématique des flux de proton (bleu), oxygène (rouge) et électrons (vert) ainsi que des échanges ayant lieu aux interfaces électrolyte / électrode et gaz / électrode dans le cas a) d'une cathode conductrice $H^+ / O^{2-} / e^-$ et b) conductrice O^{2-} / e^- de pile H^+ -SOFC.

Lorsque la cathode est conductrice triple $H^+ / O^{2-} / e^-$ (Fig. 36.a), le proton peut être transféré depuis l'électrolyte vers l'électrode. La résistance MF caractéristique de ce phénomène d'interface est alors faible. La formation de l'eau a, dans ce cas, lieu en surface de l'électrode, elle consomme deux protons et un oxygène et libère un site d'oxygène de la structure : $V_o^{\bullet\bullet}$ ou O_i^{\bullet} , si le composé est sous- ou sur-stœchiométrique, respectivement. Parallèlement à cette réaction et toujours en surface de la cathode, un oxygène $O_{(ads)}$ est réduit pour former O^{2-} (consommation de deux électrons) qui s'insère dans un site libre de la structure. La résistance BF qui décrit ces phénomènes de surface d'électrode est faible et peu dépendante de la concentration en sites d'oxygène disponibles. Mais celle-ci est fortement influencée par $p(H_2O)$.

Pour une cathode conductrice O^{2-} / e^- (Fig. 36.b), le proton n'est que très difficilement transféré vers l'électrode et la formation de l'eau a lieu à l'interface électrolyte / cathode. Cette accumulation d'eau entraîne une très forte augmentation de la résistance MF qui caractérise ce transfert. Pour ce type d'électrode, seule la réaction de réduction de l'oxygène se produit à l'interface gaz / électrode si bien que $p(H_2O)$ n'a quasiment aucun effet sur la résistance BF.

Références

- [1] C. Allançon, J. Rodriguez-Carvajal, M. Fernandez-Diaz, P. Odier, J. Bassat, J. Loup, and J. Martinez. *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter* **100** (1996), pp. 85–90.
- [2] A. Atkinson, R. J. Chater, and R. Rudkin. *Solid State Ionics* **139** (2001), pp. 233–240.
- [3] E. Bucher and W. Sitte. *Solid State Ionics* **192** (2011), pp. 480–482.
- [4] J. Joo, R. Merkle, and J. Maier. *J Power Sources* **196** (2011), pp. 7495–7499.
- [5] A. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng, and P. Tsiakaras. *Appl. Catal. B Environ.* **76** (2007), pp. 320–327.
- [6] W. Zhou, R. Ran, and Z. Shao. *Journal of Power Sources* **192** (2009), pp. 231–246.
- [7] C. Allançon, A. Gonthier-Vassal, J. Bascat, J. Loup, and P. Odier. *Solid State Ionics* **74** (1994), pp. 239–248.
- [8] J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J. Grenier, and M. Marrony. *Electrochimica Acta* **55** (2010), pp. 5847–5853.
- [9] G. Kim, S. Wang, A. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. Mims. *J. Mater. Chem.* **17** (2007), pp. 2500–2505.
- [10] C. Ferchaud, J.-C. Grenier, Y. Zhang-Steenwinkel, M. Van Tuel, F. Van Berkel, and J.-M. Bassat. *J Power Sources* **196** (2011), pp. 1872–1879.
- [11] Z. Shao and S. Halle. *Nature* **431** (2004), pp. 170–173.
- [12] H. J. Hwang, J.-W. Moon, S. Lee, and E. A. Lee. *Journal of Power Sources* **145** (2005), pp. 243–248.
- [13] Y. Leng, S. H. Chan, and Q. Liu. *International Journal of Hydrogen Energy* **33** (2008), pp. 3808–3817.
- [14] G. Offer, P. Shearing, J. Golbert, D. Brett, A. Atkinson, and N. Brandon. *Electrochim Acta* **53** (2008), pp. 7614–7621.
- [15] S. Adler. *J Electrochem Soc* **149** (2002), pp. –.
- [16] S. Adler, B. Henderson, M. Wilson, D. Taylor, and R. Richards. *Solid State Ionics* **134** (2000), pp. 35–42.
- [17] J. Mizusaki, T. Saito, and H. Tagawa. *J Electrochem Soc* **143** (1996), pp. 3065–3073.
- [18] Y. Matrikov, R. Merkle, E. Heifets, E. Kotomin, and J. Maier. *J. Phys. Chem. C* **114** (2010), pp. 3017–3027.
- [19] R. Merkle and J. Maier. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008), pp. 3874–3894.
- [20] H. Uchida, S. Tanaka, and H. Iwahara. *J Appl Electrochem* **15** (1985), pp. 93–97.

- [21] H. Yamaura, T. Ikuta, H. Yahiro, and G. Okada. *Solid State Ionics* **176** (2005), pp. 269–274.
- [22] Y. Lin, R. Ran, and Z. Shao. *Int J Hydrogen Energy* **35** (2010), pp. 8281–8288.
- [23] F. He, T. Wu, R. Peng, and C. Xia. *Journal of Power Sources* **194** (2009), pp. 263–268.
- [24] R. Peng, T. Wu, W. Liu, X. Liu, and G. Meng. *J. Mater. Chem.* **20** (2010), pp. 6218–6225.
- [25] S. Simner, M. Anderson, M. Engelhard, and J. Stevenson. *Electrochem Solid State Letters* **9** (2006), pp. –.
- [26] N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, H. Kishimoto, Y. Xiong, and H. Yokokawa. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003), pp. 2253–2256.
- [27] N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, Y. Xiong, H. Kishimoto, and H. Yokokawa. *J Electrochem Soc* **150** (2003), pp. A689–A694.
- [28] F. Mauvy, J. M. Bassat, E. Boehm, J. P. Manaud, P. Dordor, and J. C. Grenier. *Solid State Ionics* **158** (2003), pp. 17–28.
- [29] F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, and P. Stevens. *J Electrochem Soc* **153** (2006), pp. A1547–A1553.
- [30] S. Skinner and J. Kilner. *Ionics* **5** (1999), pp. 171–174.
- [31] M. Read, M. Islam, G. Watson, and F. Hancock. *J. Mater. Chem.* **11** (2001), pp. 2597–2602.
- [32] J. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. Richards, and D. Hinks. *Physical Review B* **40** (1989), pp. 2187–2199.
- [33] C. Allançon, P. Odier, J. M. Bassat, and J. P. Loup. *Journal of Solid State Chemistry* **131** (1997), pp. 167–172.
- [34] S. Adler. *Solid State Ionics* **111** (1998), pp. 125–134.

Chapitre 6

Application pile à combustible H⁺-SOFC

1. Introduction

Après la caractérisation électrochimique du couple électrolyte / électrode et l'étude du mécanisme de réduction de l'oxygène réalisée au chapitre précédent, ce dernier chapitre est consacré à l'étude de mono-cellules élaborées dans le cadre du projet ANR HPAC 2009 « CONDOR ». Pour cela, nous avons choisi de nous concentrer sur un des matériaux de cathode présentant des propriétés électrochimiques intéressantes : Pr₂NiO_{4+δ}. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation de la réactivité chimique existant entre BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} et Pr₂NiO_{4+δ} ainsi qu'à des résultats préliminaires portant sur l'utilisation d'une couche d'interface déposée entre Pr₂NiO_{4+δ} et BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}, dans le but de réduire la dégradation des performances observée au cours du temps.

2. Mesures en piles complètes

Dans le cadre du projet ANR CONDOR et en collaboration avec Gilles Taillades et Pierre Batocchi du Laboratoire des Agrégats, Interface et Matériaux pour l'Energie (AIME) de Montpellier d'une part, et avec Eric Louradour de la société Céramiques Techniques Industrielles (CTI) de Salindres d'autre part, des mono-cellules anode / électrolyte / cathode ont été mises en forme puis leurs caractéristiques électrochimiques ont été mesurées. Ce projet fait suite au projet ANR « TECTONIC » durant lequel des mono-cellules ont été développées à l'ICMCB en collaboration avec le laboratoire AIME.

Les couches de cathode Pr₂NiO_{4+δ} ont été déposées par sérigraphie à l'ICMCB (1170°C / 1h) sur des demi-cellules NiO-BCY10 / BCY10 préparées par les partenaires par co-pressage et co-frittage. Deux tailles de mono-cellule ont été testées : 25 mm (cathode de 16 mm) et 36 mm (cathode de 25 mm). Le banc de test utilisé pour ces mesures est décrit de manière détaillée dans les travaux de Julian Dailly et Cécile Lalanne [1,2]. La cellule est dans un premier temps progressivement chauffée à 600°C sous azote humidifié (60 mL/min et 0.03 bar H₂O) coté anodique et sous air humidifié (120 mL/min et 0.03 bar H₂O) coté cathodique. L'oxyde de nickel constituant l'anode est ensuite réduit par étapes successives en augmentant le pourcentage d'hydrogène dans l'argon de 0 à 100%. Cette procédure de réduction est suivie en enregistrant la tension en circuit ouvert nommée OCV (Open Cell Voltage) ainsi que la

température du cœur de la cellule. Lorsque la réduction est complète, la valeur de l'OCV est proche du potentiel thermodynamique de la pile qui s'exprime à l'aide de la loi de Nernst :

$$E_{Nernst} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2(cathode)}{pO_2(anode)} \right) \quad (4)$$

Après une heure de réduction à 600°C le cermet est réduit et la tension de la pile en circuit ouvert est stable et proche de 1.1 V, indiquant que les électrolytes sont denses et imperméables au gaz. Les courbes de polarisation i-E, i-P ainsi que des diagrammes d'impédance sont alors enregistrés.

Plusieurs mono-cellules ont été testées durant ce projet, les données relatives à cinq d'entre elles, correspondant aux résultats les plus marquants, seront détaillées dans cette partie.

2.1. Caractéristiques i-E et i-P des mono-cellules

Les caractéristiques densité de courant – potentiel (i – E) et densité de courant – densité de puissance (i – P) ont été mesurées à 600°C par voltamétrie cyclique de 1.1 à 0.6 V et caractérisent les performances électrochimiques globales de la pile. La Figure 1 compare ces deux caractéristiques enregistrées pour 5 cellules (le diamètre de la demi-cellule support anode / électrolyte est indiqué entre parenthèses).

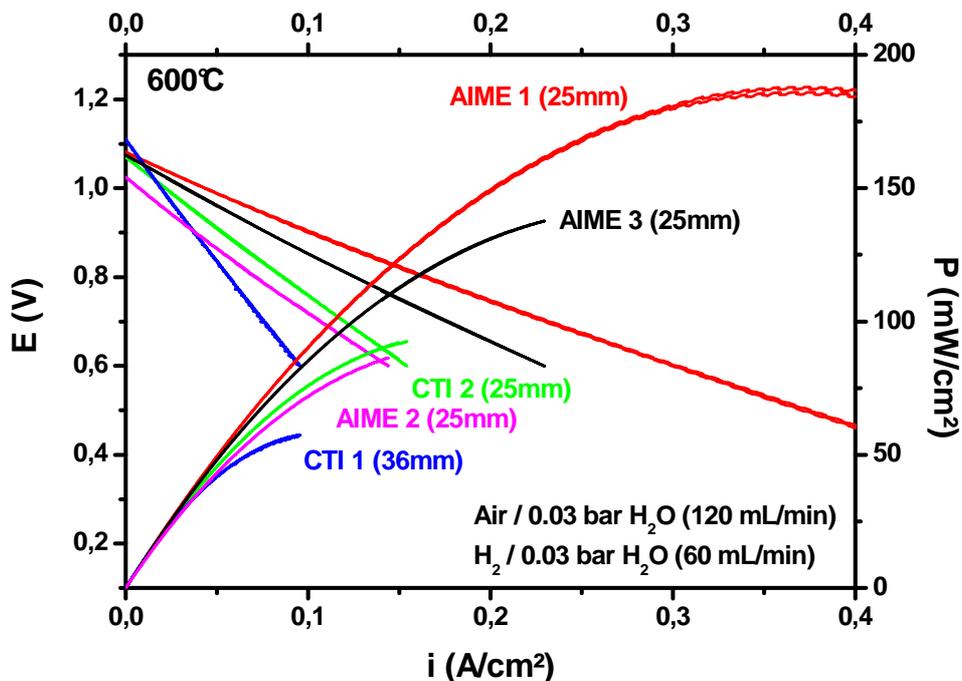


Fig. 1. Courbes de polarisation et de puissance enregistrées pour les trois cellules AIME et les deux cellules CTI à 600°C.

Au point de fonctionnement de 700 mV, toutes les cellules à l'exception de celle dénommée CTI 1 présentent une densité de puissance au moins égale à la plus forte valeur enregistrée durant le projet TECTONIC (90 mW/cm²) [2,3]. La dimension de l'échantillon CTI1 est supérieure à celle des autres cellules (36 mm de diamètre au lieu de 25 mm), il semble donc que des difficultés associées au changement d'échelle existent. Les cellules AIME notées 1 et 3 ont les densités de puissance les plus élevées, respectivement 162 et 124 mW/cm² à 0.7 V.

2.2. Comparaison avec des données issues de travaux antérieurs

Les résultats obtenus avec la cellule AIME 1 ont été comparés (Figure 2 et Tableau 1) à quelques données antérieures.

Notons que la plupart des électrolytes mis en forme par ailleurs ont une épaisseur proche de 20 μm au lieu des 60 μm et 100 μm caractérisant la cellule AIME 1 et la cellule du projet TECTONIC, respectivement. Ces épaisseurs élevées induisent une augmentation notable de la résistance série de l'électrolyte. Bien que BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} soit actuellement l'électrolyte qui présente la conductivité la plus élevée (*cf.* chapitre 1), la mise en forme d'électrolytes de plus faible épaisseur sera primordiale dans l'avenir pour obtenir des densités de puissance supérieures.

Enfin, il apparaît que l'utilisation du matériau de cathode PrN permet d'obtenir des densités de puissance comparables à celles reportées par les autres auteurs pour les matériaux déjà étudiés au chapitre précédent (Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} et PrBaCo₂O_{5+δ}). Ceci confirme que PrN est un matériau intéressant pour une utilisation comme cathode pour pile H⁺-SOFC.

| Ref. | Anode | Electrolyte (épaisseur) | Cathode | OCV | I (mA/cm ²) et P (mW/cm ²) à 700 mV |
|---|------------------|--|--|---------|--|
| Guo <i>et al.</i> [4] | NiO – BCY20 | BaCe _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ} (20 μm) | Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} | 1.07 V | 360 mA/cm ² 250 mW/cm ² |
| Jin <i>et al.</i> [5] | NiO – BZCYZn5 | BaCe _{0.5} Zr _{0.3} Y _{0.16} Zn _{0.04} O _{3-δ} (20 μm) | PrBaCo ₂ O _{5+δ} | 1.04 V | 240 mA/cm ² 170 mW/cm ² |
| AIME 1 | NiO – BCY10 | BaCe _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} (60 μm) | Pr ₂ NiO _{4+δ} | 1.09 V | 235 mA/cm ² 165 mW/cm ² |
| Guo <i>et al.</i> [4] | NiO – BZCY4 | BaZr _{0.4} Ce _{0.4} Y _{0.2} O _{3-δ} (20 μm) | Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} | 1.06 V | 210 mA/cm ² 150 mW/cm ² |
| Taillades <i>et al.</i> (TECTONIC) [3] | NiO-BCY10 | BaCe _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} (100 μm) | Pr ₂ NiO _{4+δ} | 1.145 V | 125 mA/cm ² 90 mW/cm ² |

Tableau 1. Comparaison des caractéristiques i – E et i – P à 600°C pour la cellule AIME 1 avec les données issues de travaux antérieurs [3-5].

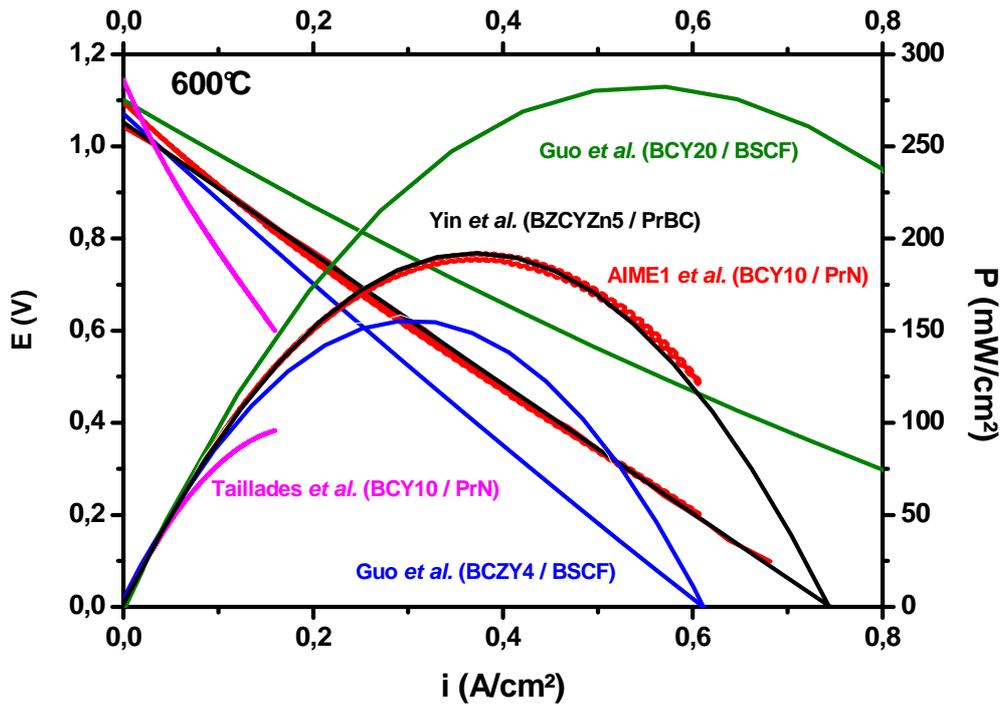


Fig. 2. Evolution des courbes $i - E$ et $i - P$ à 600°C pour la cellule AIME 1 avec les données issues de travaux antérieurs [4] [5] [3].

2.3. Etude des mono-cellules par spectroscopie d'impédance complexe

Les diagrammes d'impédance complexe enregistrés pour les différentes cellules à 600°C à l'OCV et à 700 mV sont comparés à la Figure 3. Le Tableau 2 regroupe les valeurs de résistances série, ainsi que les résistances, capacités et fréquences de relaxation des phénomènes moyenne et basse fréquences pour les différents échantillons.

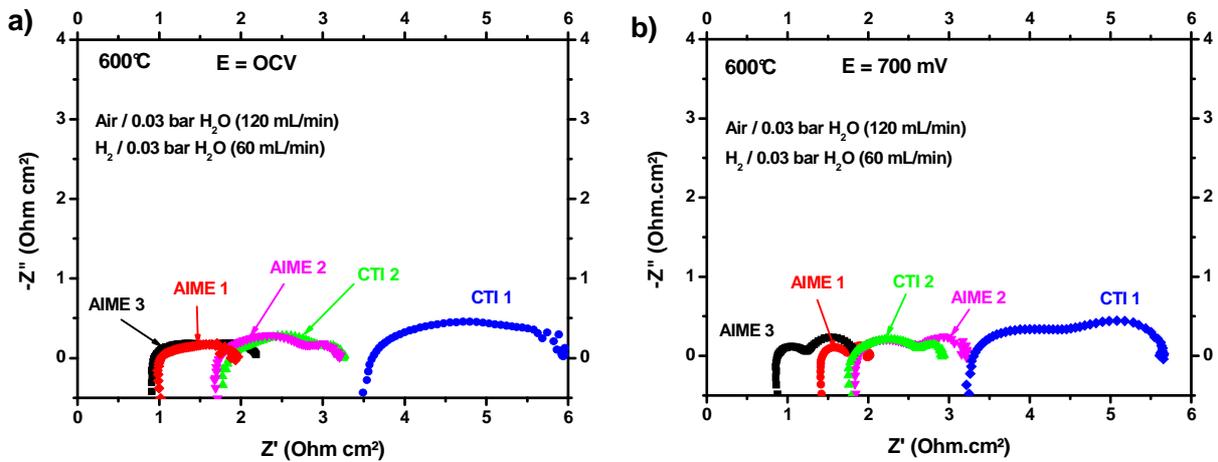


Fig. 3. Diagrammes d'impédance des trois cellules AIME et des deux cellules CTI testées à 600°C a) à l'OCV et b) sous $E = 700\text{ mV}$.

| | $R_{\text{série}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | R_{MF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C_{MF} (F) | f_{MF} (Hz) | R_{BF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C_{BF} (F) | f_{BF} (Hz) | R_{pol} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
|---------------------------|--|---|---------------------|----------------------|---|---------------------|----------------------|--|
| AIME 1 (OCV) | 1.03 | 0.70 | $1.9 \cdot 10^{-2}$ | 12 | 0.36 | 0.77 | 0.57 | 1.06 |
| AIME 1 (700 mV) | 1.43 | 0.32 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 432 | 0.26 | 0.57 | 1.06 | 0.58 |
| AIME 2 (OCV) | 1.88 | 1.29 | $2.3 \cdot 10^{-3}$ | 53 | 0.29 | 0.78 | 0.70 | 1.58 |
| AIME 2 (700 mV) | 1.83 | 0.85 | $9.6 \cdot 10^{-4}$ | 195 | 0.52 | 0.42 | 0.72 | 1.37 |
| AIME 3 (OCV) | 0.87 | 0.58 | $3.0 \cdot 10^{-3}$ | 91 | 0.67 | 0.70 | 0.34 | 1.25 |
| AIME 3 (700 mV) | 0.87 | 0.37 | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | 292 | 0.59 | 0.62 | 0.44 | 0.97 |
| CTI 1 (OCV) | 3.61 | 1.75 | $9.7 \cdot 10^{-3}$ | 9 | 0.49 | 0.54 | 1.64 | 2.24 |
| CTI 1 (700 mV) | 3.25 | 1.40 | $5.4 \cdot 10^{-3}$ | 21 | 1.04 | 0.33 | 1.35 | 2.44 |
| CTI 2 (OCV) | 1.90 | 1.14 | $1.9 \cdot 10^{-3}$ | 72 | 0.14 | 1.04 | 1.03 | 1.28 |
| CTI 2 (700 mV) | 1.80 | 0.88 | $7.4 \cdot 10^{-4}$ | 247 | 0.25 | 0.94 | 0.94 | 1.13 |

Tableau 2. Résistance série ($R_{\text{série}}$), résistance, capacité équivalente et fréquence de relaxation des phénomènes moyenne (MF) et basse fréquences (BF) à l'OCV et 700 mV pour les cinq piles étudiées à 600°C.

Logiquement, les cellules dont les caractéristiques $i - E$ et $i - P$ sont les meilleures sont aussi celles dont les résistances série et de polarisation sont les plus faibles (*i.e.* AIME 1 et 3). Les résistances de polarisation diminuent sous polarisation alors que les résistances série restent globalement stables, confirmant que R_s est principalement liée à la chute ohmique dans l'électrolyte et R_p aux réactions d'électrodes. L'évolution de la résistance série de la cellule AIME 1 et celle de la résistance de polarisation de la cellule CTI 1 ne s'inscrivent pas dans cette logique sans que cela ne puisse être expliqué. Pour un électrolyte BCY10 d'épaisseur 60 μm et de conductivité $1.65 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 600°C, la résistance série devrait être proche de $0.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, valeur bien inférieure à celle mesurée pour les cinq cellules testées. La microstructure de ces électrolytes devra donc être observée avec attention pour déterminer si la valeur élevée de la résistance série peut être imputée à une porosité de l'électrolyte, ou si elle provient d'une éventuelle mauvaise qualité des interfaces avec l'anode et la cathode.

Pour ces cinq cellules, les valeurs de capacité et de fréquence de relaxation des contributions moyenne (MF) et basse (BF) fréquences sont semblables, indiquant que les phénomènes étudiés sont identiques. La capacité BF mesurée est semblable à la capacité MF mesurée pour PrN au chapitre 5 ($\sim 10^0 \text{ F}$) mais la fréquence de relaxation n'est pas identique.

Il est donc difficile d'attribuer une contribution au diagramme d'impédance à la réaction anodique ou cathodique. Les phénomènes d'électrode sont probablement couplés avec des contributions dues aux interfaces électrodes / électrolyte dans une large gamme de fréquence.

2.4. Etude du vieillissement des mono-cellules en mode intensiostatique

Afin d'étudier le vieillissement des cellules, le mode intensiostatique a été sélectionné car il correspond à un fonctionnement à débit constant de la cellule. Une densité de courant correspondant à 0.8 ou 0.7 V a été appliquée de façon continue et le potentiel enregistré au cours du vieillissement des cellules. L'évolution du potentiel en fonction du temps à 600°C est représentée à la Figure 4 pour les différentes cellules étudiées.

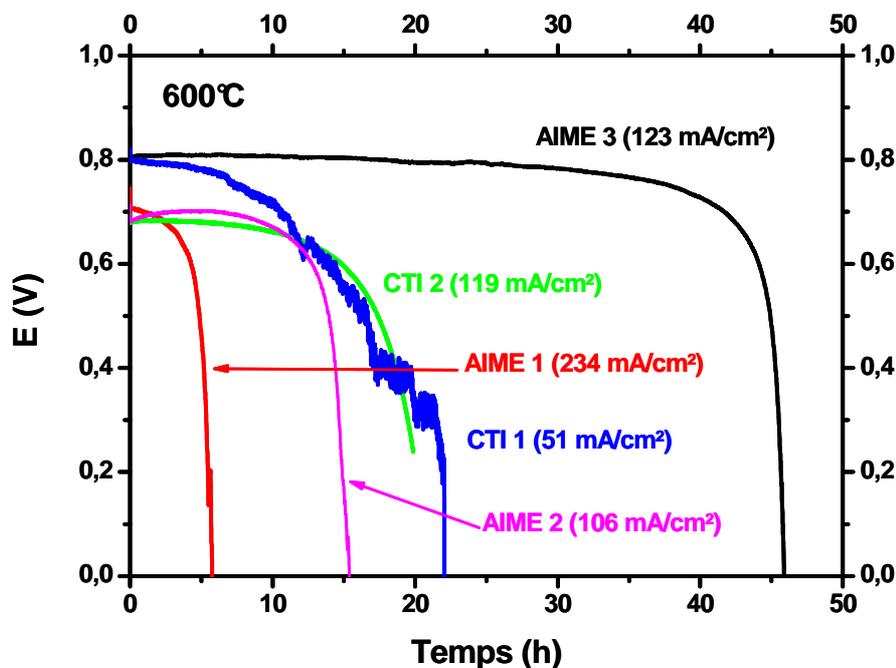


Fig. 4. Evolution au cours du temps de la tension pour les cinq monocellules testées sous polarisation à 600°C.

Pour toutes les cellules étudiées, une chute de potentiel a été enregistrée après quelques heures de fonctionnement seulement. A titre comparatif, un vieillissement de près de 100 heures avait été suivi durant la thèse de Julian Dailly (2008, projet TECTONIC) sans dégradation significative des performances [2]. Cependant, la densité de courant appliquée était moindre (40 mA.cm⁻²) et en l'augmentant (60 mA.cm⁻²), une dégradation également brutale avait été observée. Ainsi, alors que leurs performances électrochimiques initiales sont

encourageantes comparativement aux données de la littérature, la longévité de ces cellules reste médiocre. A l'heure actuelle, aucune comparaison ne peut être effectuée avec d'autres tests puisqu'aucune mesure de vieillissement n'a été reportée sur des cellules H⁺-SOFC.

2.5. Caractérisations microstructurales *post-mortem*

Deux photographies des cellules CTI 1 et 2 après test sont reportées à la Figure 5. Elles illustrent les différents problèmes rencontrés lors de ces mesures et expliquent en partie la faible tenue dans le temps de ces cellules :

- dans les deux cas, le cermet (anode) n'est pas entièrement réduit, de larges zones vertes caractéristiques de la présence de NiO sont encore visibles (effet qui s'accroît avec l'augmentation du diamètre de 25 à 36 mm, comme dans le cas de la cellule CTI 1)
- pour la cellule CTI 2, l'électrolyte présente une couleur blanche qui semble témoigner d'une densification incomplète de BCY10
- la couche de cathode de la cellule CTI 2 est entièrement délaminiée et laisse apparaître une couche de réactivité reconnaissable à sa couleur cuivrée
- la cellule CTI 1 est cassée de part et d'autre après test, soulignant sa faible résistance mécanique.

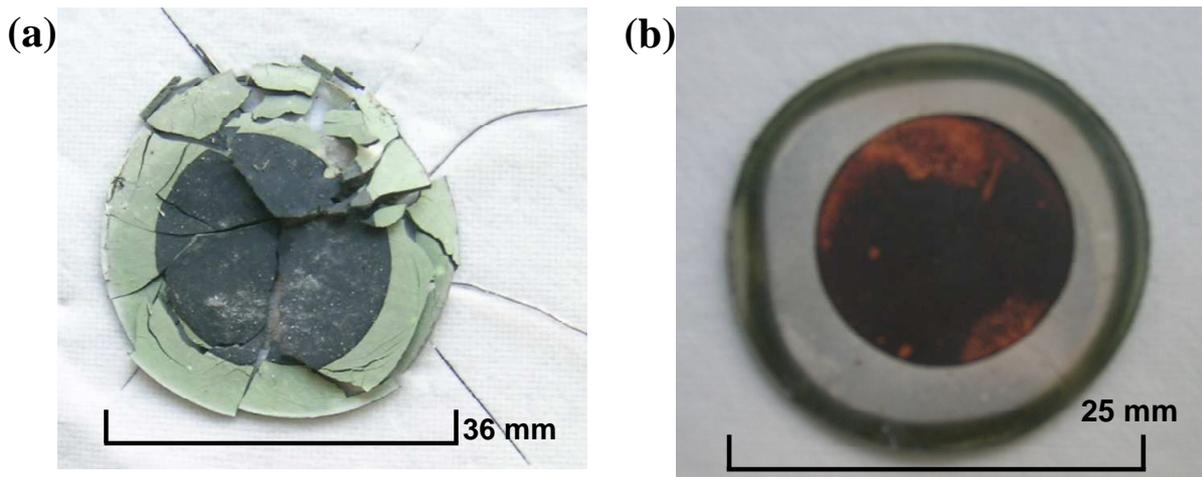
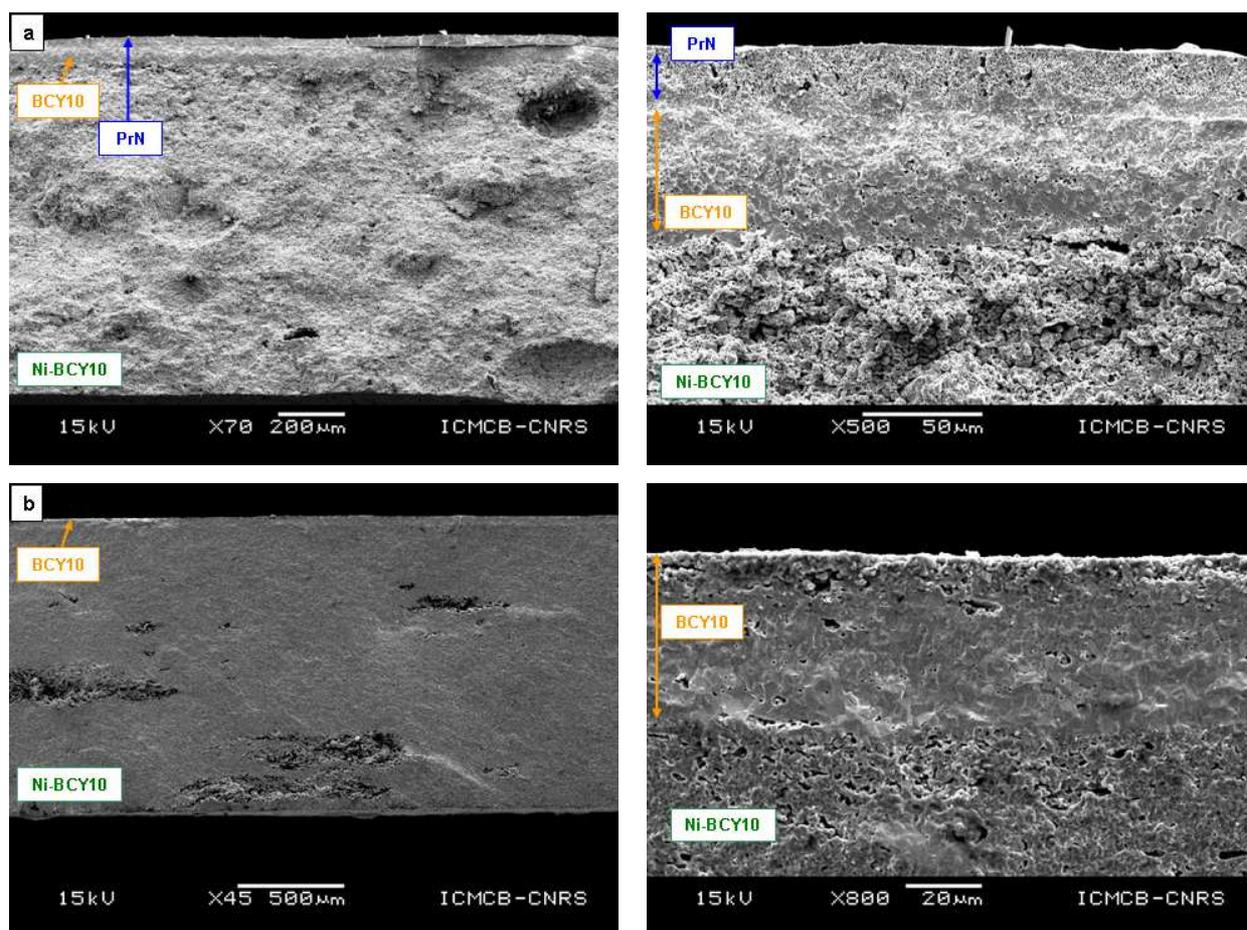


Fig. 5. Photos prises après mesures électrochimiques sur les cellules nommées a) CTI 1 et b) CTI 2.

Les questions posées par ces observations sont les suivantes :

- l'anode est-elle trop dense et trop épaisse pour pouvoir être réduite en totalité ou bien s'agit-il d'un problème d'acheminement des gaz du centre jusqu'à la périphérie de la cellule ?
- l'anode présente-t-elle des défauts de microstructure susceptibles d'induire de fortes contraintes mécaniques lors de la réduction et du vieillissement ?
- la zone blanche observée sur plusieurs cellules correspond-elle à une zone de faible densité de l'électrolyte BCY10 ?
- le frittage de la cathode est-il suffisant pour permettre un accrochage et une durée de vie suffisante ?

Pour répondre à ces questions, des observations par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur les cellules après tests. Les images obtenues sont regroupées à la Figure 6.



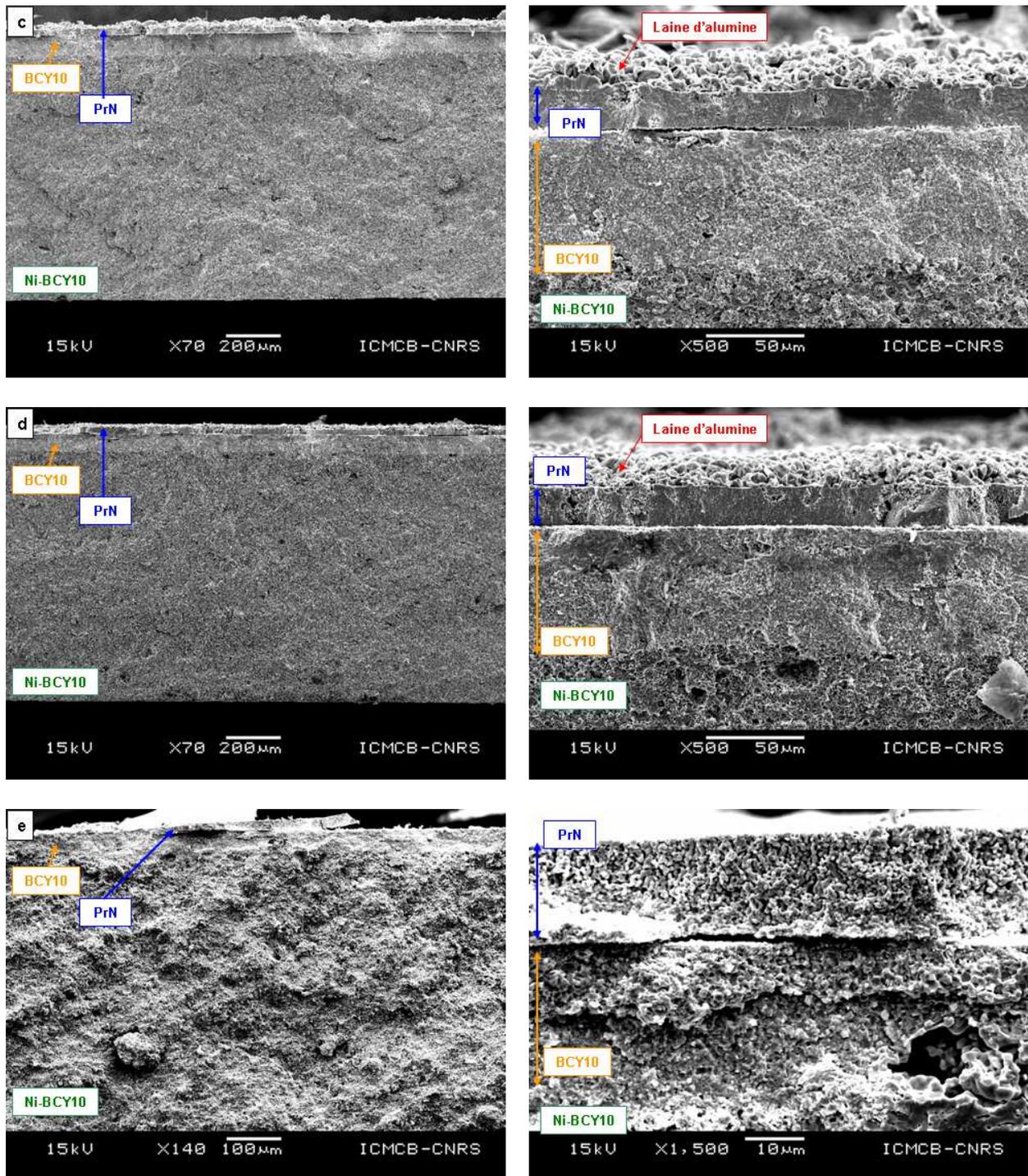


Fig. 6. Micrographies MEB post-mortem des cellules mesurées
a) CTI 1, b) CTI 2, c) AIME 1, d) AIME 2 et e) AIME 3.

L'accrochage cathode / électrolyte est insuffisant dans le cas des cellules AIME (Figs. 6.c, d et e). Ce problème peut expliquer une perte de performances au cours du temps mais pas la chute brutale de tension mesurée lors du vieillissement intentiostatique. Pour la cellule CTI 2, la délamination étant totale, aucune couche d'électrode n'est visible (Fig. 6.b).

Dans le cas des cellules CTI et en particulier la cellule de grande taille CTI 1 (Fig. 6.a), de nombreuses zones de l'anode présentent une microstructure altérée, ce qui peut expliquer leur faible résistance mécanique au cours du temps (Fig. 6.a et b). Des clichés pris sur des cellules CTI avant test montrent qu'il s'agit d'une caractéristique initiale qui n'est donc pas liée à l'étape de réduction.

Les couches d'anode des cinq cellules sont relativement denses et épaisses (> 1 mm) ce qui peut aussi expliquer les difficultés rencontrées pour réduire entièrement le cermet.

Pour l'électrolyte, une zone de faible densité est observée pour les cellules CTI 2, AIME 2 et AIME 3 (Figs. 6.b, d et e). Cette zone de quelques μm localisée en surface de la cellule CTI 2 par exemple confirme l'hypothèse selon laquelle les zones blanches observées sont des zones de faible densité de BCY10. Ceci peut entraîner des chutes de performances, en particulier une augmentation de la résistance série, mais aussi une certaine perméabilité au gaz pouvant dégrader l'électrolyte au cours du temps.

3. Etude de la réactivité chimique du couple $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

La qualité de l'interface électrode / électrolyte est un paramètre déterminant vis-à-vis des performances de l'électrode PrN, une surface d'interface élevée entre l'électrode et l'électrolyte permettant de favoriser le transfert des ions. Une microstructure observée par MEB sur une demi-cellule symétrique BCY10 / PrN est reportée à la Figure 7. Cette image met en évidence l'apparition d'une couche de réactivité lors du traitement thermique. Celle-ci est de couleur rouille, couleur qui est également observée en surface de l'électrolyte après une série de mesures électrochimiques et délamination complète de la couche d'électrode (*cf.* Fig 5.b).

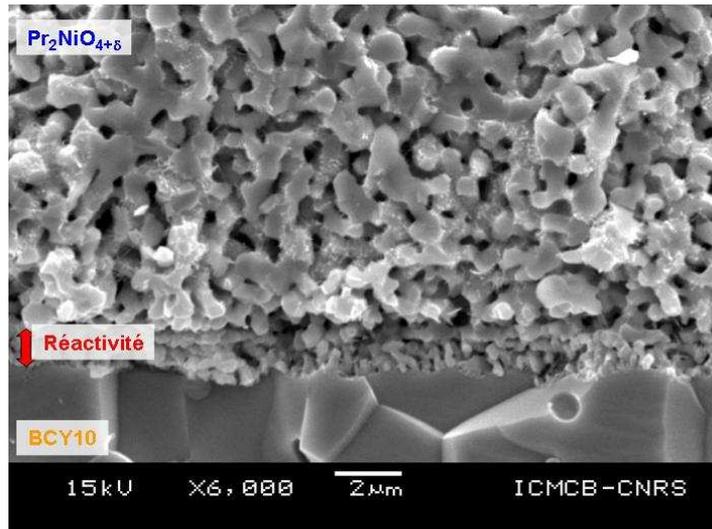


Fig. 7. Cliché de microscopie électronique en balayage montrant la présence d'une couche de réactivité pour une demi-cellule symétrique $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} / \text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($1200^\circ\text{C} / 1\text{h}$).

Afin de mieux comprendre la nature de cette réactivité chimique entre PrN et BCY10, la stabilité en température de BCY10 seul a été vérifiée après traitement thermique à haute température. La Figure 8 compare les diffractogrammes des rayons X obtenus 1) sur des surfaces respectivement non polie et polie de pastilles de BCY10 après frittage à 1400°C pendant 10h et 2) sur une pastille frittée et polie ayant ensuite subi un second traitement thermique semblable à celui utilisé pour l'accrochage de PrN (*i.e.* 1200°C pendant 1h). Ces diffractogrammes sont comparés à celui de la poudre de BCY10 initiale.

Lors du frittage à 1400°C une couche d'oxyde de structure fluorine (groupe d'espace Fm-3m) apparaît. Puisque celle-ci disparaît après polissage, on peut penser qu'elle est majoritairement formée en surface. Mais après traitement thermique à 1200°C pendant 1 heure, la couche réapparaît, elle se forme donc aussi lors du cycle de frittage de la couche d'électrode. Il est bien connu que BCY10 se décompose partiellement à haute température sous la forme de carbonate de baryum BaCO_3 en présence de CO_2 [6,7]. Comme la cériine yttrée est un composé de structure fluorine de groupe d'espace Fm-3m [8], nous faisons l'hypothèse que la réaction de décomposition est la suivante :



Il est à noter que cette réaction se produit même en absence d'autres matériaux en contact.

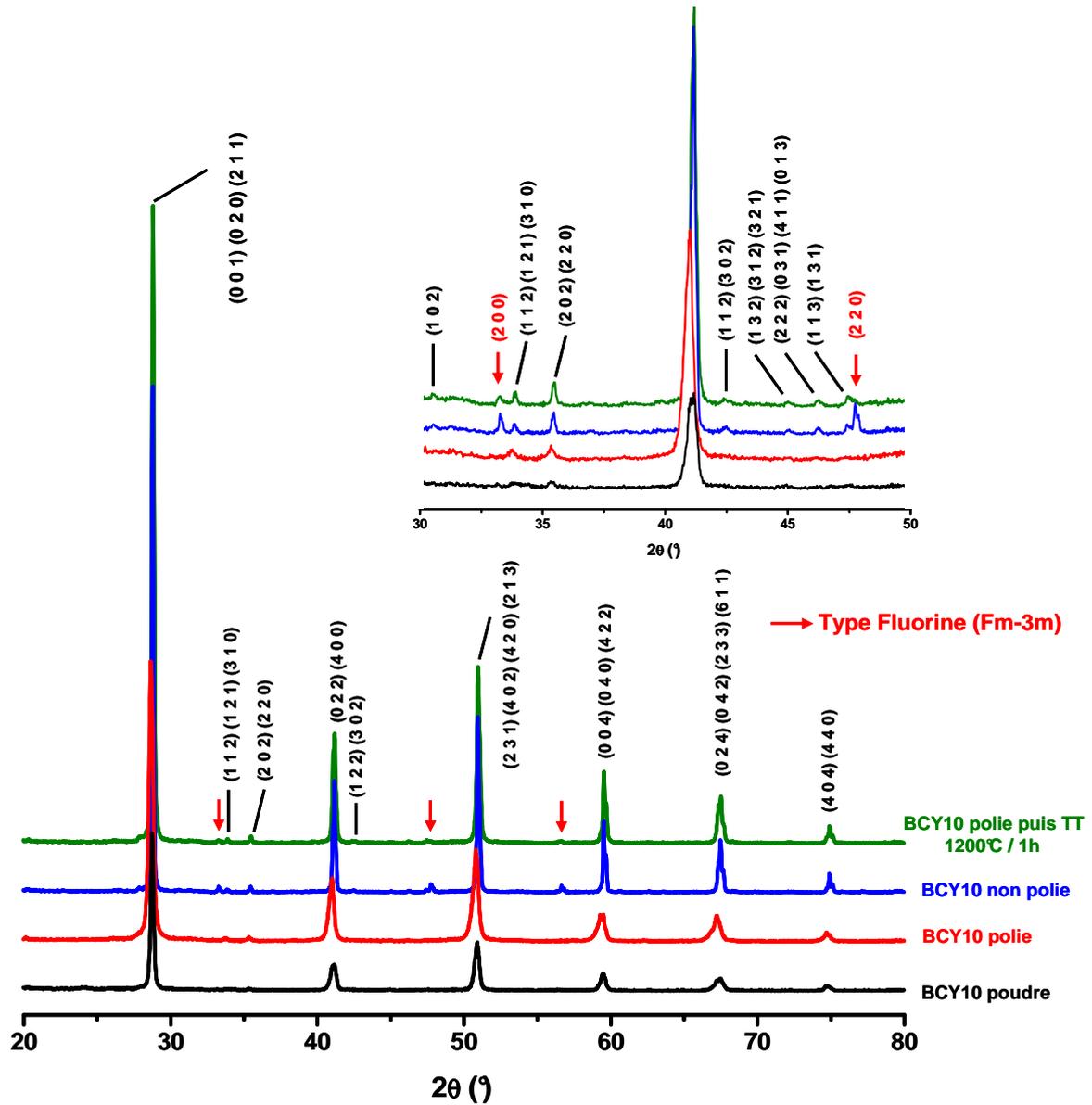


Fig. 8. Diffractogrammes de rayons X de différentes pastilles de BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} frittées, comparés au diffractogramme de la poudre initiale. Les pics de diffraction de BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (groupe d'espace Pmnc) sont indexés et ceux correspondant au produit de réactivité (structure type fluorine de groupe d'espace Fm-3m) sont indiqués par des flèches.

La réactivité à haute température entre BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} et Pr₂NiO_{4+δ} a ensuite été exacerbée en portant à 1200°C pendant 50 heures un mélange de poudre BCY10 / PrN (50/50 molaire). Le diffractogramme enregistré après ce traitement thermique est comparé à la Figure 9 à celui obtenu en surface d'une demi-cellule symétrique après délaminage de la cathode frittée à 1200°C pendant 1 heure.

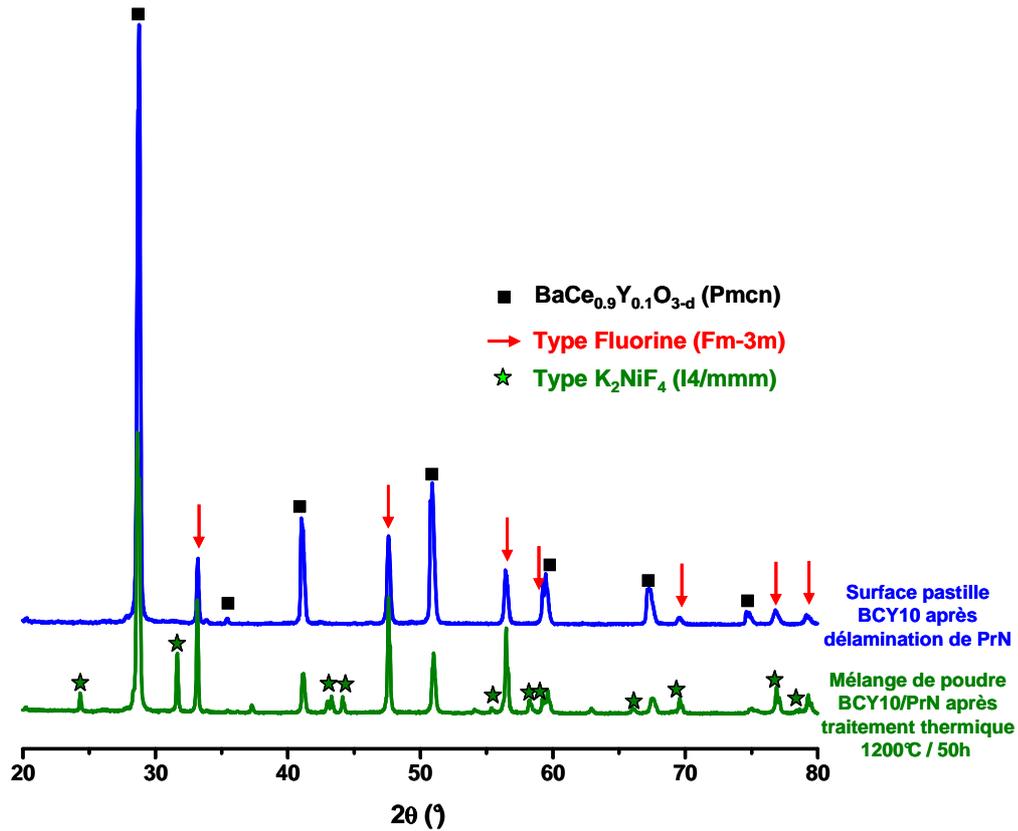


Fig. 9. Diffractogrammes des rayons X enregistrés 1) à la surface de la pastille de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ après délamination de la couche d'électrode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (en bleu) et 2) sur un mélange de poudres après traitement thermique de $1200^\circ\text{C} / 50\text{h}$ (en vert).

La présence de la phase fluorine est à nouveau mise en évidence après ces différents traitements thermiques, mais une phase de type Ruddlesden-Popper de symétrie quadratique (groupe d'espace $I4/mmm$) qui diffère de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (de symétrie orthorhombique et de groupe d'espace $Bmab$) apparaît également. Quelques grains de la couche de réactivité ont été collectés en surface de la pastille dont la couche d'électrode s'est délaminiée. Leur composition a été analysée par imagerie chimique élémentaire réalisée par spectrométrie des rayons X (EDX) en microscopie électronique en transmission. Les cartographies correspondant aux éléments chimiques recherchés (Ce, Ba et Pr) sont montrés à la Figure 10. Le Tableau 3 récapitule les pourcentages atomiques mesurés.

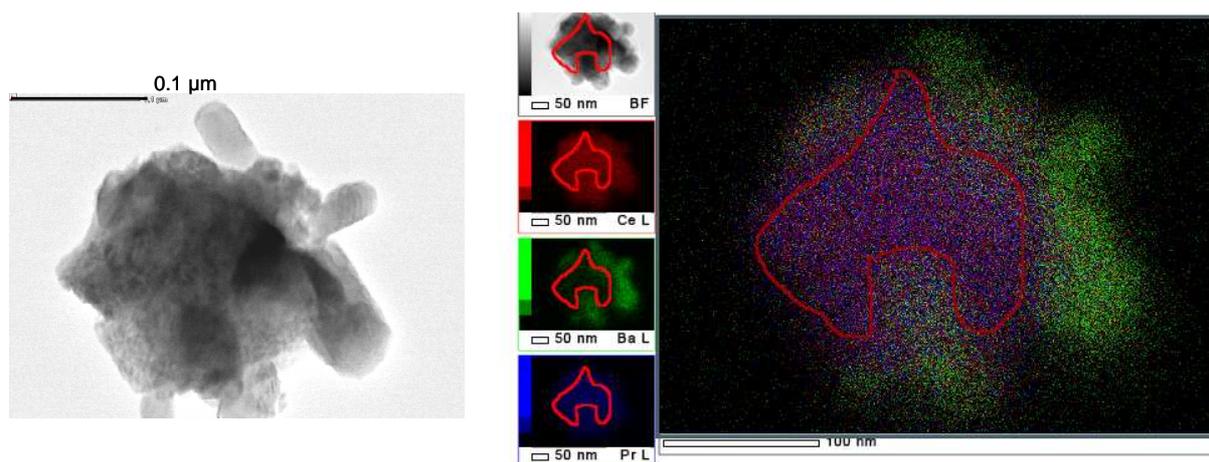


Fig. 10. Cliché de microscopie électronique en transmission effectué sur des grains provenant de la couche de réactivité entre $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.
Cartographies des différents éléments chimiques constitutifs.

| Eléments | Ni | Y | Ba | Ce | Pr |
|----------------------|----|---|----|----|----|
| Pourcentage atomique | 0 | 4 | 6 | 47 | 43 |

Tableau 3. Pourcentages atomiques des éléments identifiés par EDX sur une zone d'un grain de réactivité (entourée en rouge Fig. 5).

Cette analyse confirme qu'une couche de cérine se forme lors du traitement thermique entre BCY10 et PrN, elle provient probablement de la décomposition de BCY10 selon la réaction (1). Cependant, on remarque que la teneur en praséodyme dans cette cérine est élevée, probablement en raison d'une diffusion de cet élément depuis la couche de PrN pour former un composé de type $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ (ces composés ont une couleur rouille caractéristique identique à celle observée après le traitement thermique). Ainsi, le praséodyme diffusant depuis la couche de PrN vers la cérine serait substitué par le baryum provenant de la décomposition de BCY10 pour former une phase de type $\text{Pr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. Ces phases $\text{Pr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x \geq 0.2$) sont de symétrie quadratique de groupe d'espace $I4/mmm$ [9], à l'instar des phases $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ étudiées au chapitre 3. Ceci explique le changement de symétrie de la phase de Ruddlesden-Popper mis en évidence à la Figure 9.

4. Caractérisations électrochimiques sous courant et étude microstructurale

Différentes mesures électrochimiques ont été réalisées sur des architectures d'électrodes utilisant une interface déposée entre PrN et BCY10, mais aucune amélioration des performances électrochimiques de la cathode n'a pu être obtenue (cette étude est résumée en Annexe 2). Cependant, l'utilisation d'une interface peut s'avérer intéressante pour améliorer la tenue mécanique de la cathode dans le temps lors du fonctionnement de la cellule. Dans ce but, l'examen des microstructures après tests nous a permis de sélectionner deux interfaces. Il s'agit du composite BCY10-PrN (50/50 molaire) ainsi que d'une cérine de composition proche de celle identifiée lors de l'étude de réactivité $\text{Ce}_{0.77}\text{Pr}_{0.23}\text{O}_{2-\delta}$ (CPO).

Afin de comprendre les dégradations observées lors des vieillissements effectués sur des mono-cellules (*cf.* Fig. 4), des mesures sous courant ont été réalisées en cellules symétriques pour différentes architectures. La géométrie en trois électrodes utilisée est identique à celle décrite au chapitre 5.

4.1. Etude du vieillissement sous courant des électrodes architecturées

Quatre architectures différentes ont été sélectionnées pour effectuer des mesures de vieillissement sous courant :

- une couche de PrN seule, servant de témoin
- BCY10-PrN / PrN, couches frittées ensemble à 1170°C pendant 1 heure
- BCY10-PrN frittée à 1300°C pendant 1 heure / PrN
- CPO frittée à 1350°C pendant 2 heures / PrN

Pour toutes les architectures, la couche de PrN a été frittée à 1170°C pendant 1h.

Les vieillissements ont été suivis pendant 100h avec une densité de courant appliquée de 25 mA.cm². Des diagrammes d'impédance complexe ont été enregistrés sous la même densité de courant toutes les 5 heures. La Figure 11 montre l'évolution de quelques-uns de ces diagrammes lors du vieillissement des quatre échantillons à 600°C sous air / 0.03 bar H₂O.

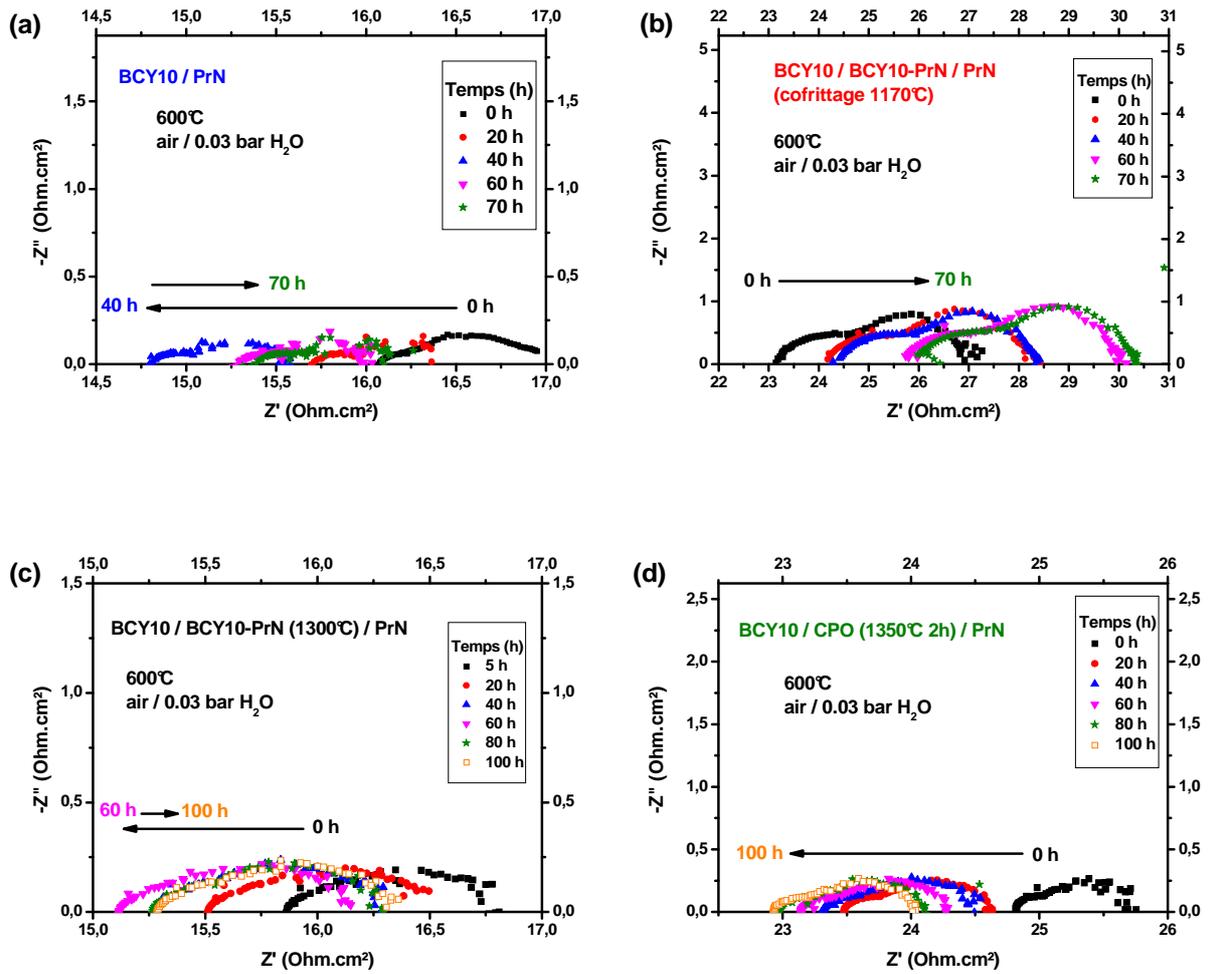


Fig. 11. Diagrammes d'impédance complexe mesurés lors du vieillissement intentionnel (0.025 A.cm²) de a) BCY10 / PrN, b) BCY10 / BCY10-PrN / PrN (cofrittés 1170°C / 1h), c) BCY10 / BCY10-PrN (1300°C) / PrN et d) BCY10 / CPO (1350°C 2h) / PrN.

A partir de ces diagrammes, il est possible de suivre l'évolution de la résistance série normalisée (selon l'épaisseur et le diamètre de l'échantillon), qui a donc la dimension d'une conductivité. Les résultats sont tracés à la Figure 12.a. La surtension cathodique η_{cath} a ensuite été calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\eta_{cath} = E - R_S \cdot I_{dc} \quad (3)$$

E est le potentiel mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, R_S la résistance série et I_{dc} le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. L'évolution de la surtension calculée au cours du temps est représentée à la Figure 12.b.

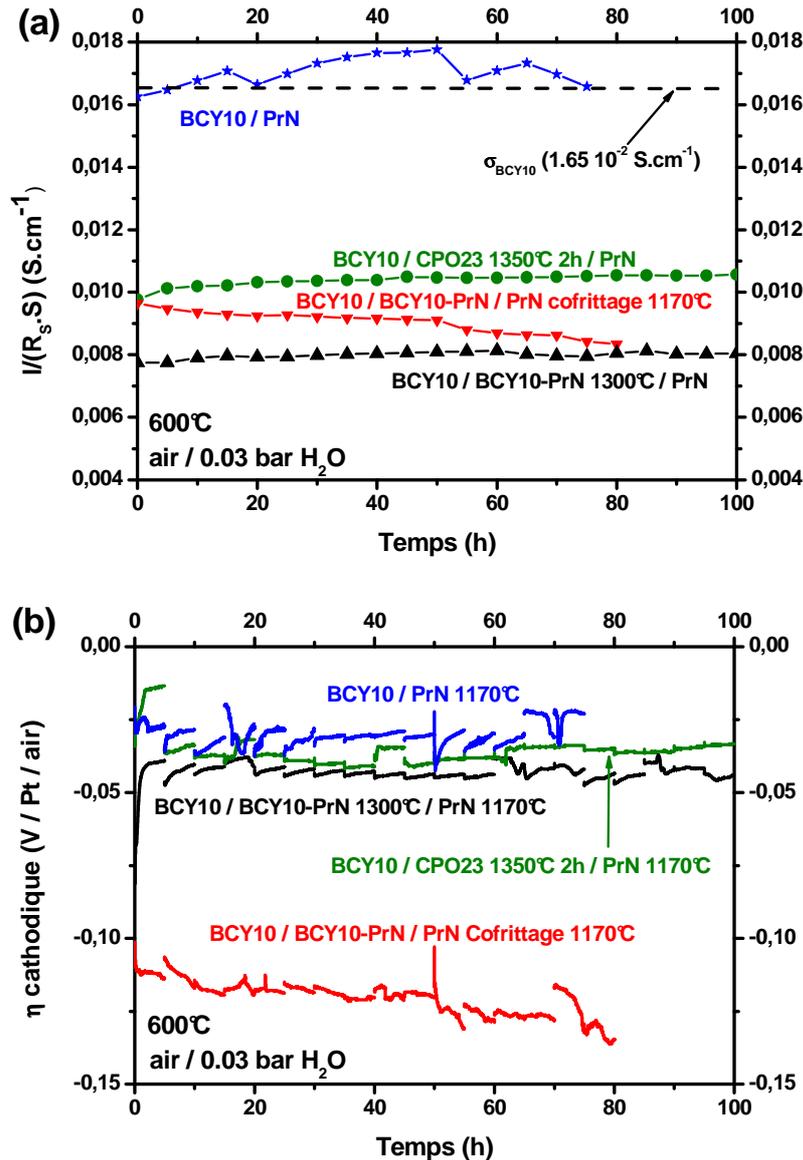


Fig. 12. Evolution au cours du temps de a) la résistance série normalisée sous la forme d'une conductivité et b) de la surtension cathodique durant un vieillissement intensiostatique (25 mA/cm²) sous air / 0.03 bar H₂O à 600°C pour les quatre architectures étudiées.

La conductivité calculée est nettement plus faible lorsqu'on utilise une couche d'interface (Fig. 12.a). Seule la valeur calculée lorsque la couche de PrN est frittée seule correspond à celle attendue pour BCY10 (*cf.* chapitre 2). Par ailleurs, une légère augmentation de la conductivité calculée est observée au cours du temps pour les architectures incluant des interfaces frittées à haute température (CPO à 1350°C et BCY10-PrN à 1300°C), tandis qu'une diminution significative est mise en évidence pour l'interface composite cofrittée. Ces observations devront être corrélées avec l'observation post-mortem par MEB de la

microstructure d'électrode qui nous permettra de juger de la qualité du frittage de la couche d'interface.

Les nombreux sauts de surtension observés à la Fig. 12.b correspondent aux mesures d'impédance complexe effectuées toutes les 5 heures. La valeur de surtension mesurée pour la couche de PrN seule est égale à celle déjà calculée au chapitre 5 ($\eta_{\text{cath}} \sim 0.025 \text{ V} / \text{Pt} / \text{air}$ à 600°C), elle augmente (en valeur absolue) lors de l'ajout d'une couche interfaciale. La surtension la plus forte est mesurée pour l'architecture dont la couche interfaciale est le composite cofritté, tandis que celle des couches frittées à haute température (CPO à 1350°C et BCY10-PrN à 1300°C) n'est que légèrement plus élevée. Enfin, la surtension augmente au cours du vieillissement pour la couche composite cofrittée tandis qu'elle reste relativement stable pour les autres cellules.

4.2. Caractérisations microstructurales *post-mortem*

Afin de mieux comprendre les évolutions enregistrées lors des mesures de vieillissement sous courant, la microstructure des électrodes a été observée par MEB après tests. Les micrographies ont été reportées à la Figure 13.

L'accrochage de l'électrode PrN sans interface n'est plus assuré sur une partie de la surface (Fig. 13.a) et la qualité de cet accrochage est encore moindre pour la couche composite cofrittée (Fig. 13.b), expliquant très probablement les dégradations au cours du temps de la résistance série et de la surtension cathodique observées précédemment (*cf.* Fig. 12). La couche composite frittée à 1300°C adhère mieux à la surface (Fig. 13.c), mais la meilleure interface est obtenue pour la couche de cérine frittée à 1350°C (Fig. 13.d) pour laquelle la totalité de la couche est en contact avec l'électrolyte. La bonne qualité de l'adhérence de la couche de cérine explique que la chute de conductivité initiale observée précédemment est la plus faible pour cette architecture et qu'aucune dégradation au cours du temps n'ait été enregistrée (*cf.* Fig. 12). Enfin, l'utilisation de couches composites plus fines et plus denses pourrait vraisemblablement permettre de diminuer cette baisse de la conductivité.

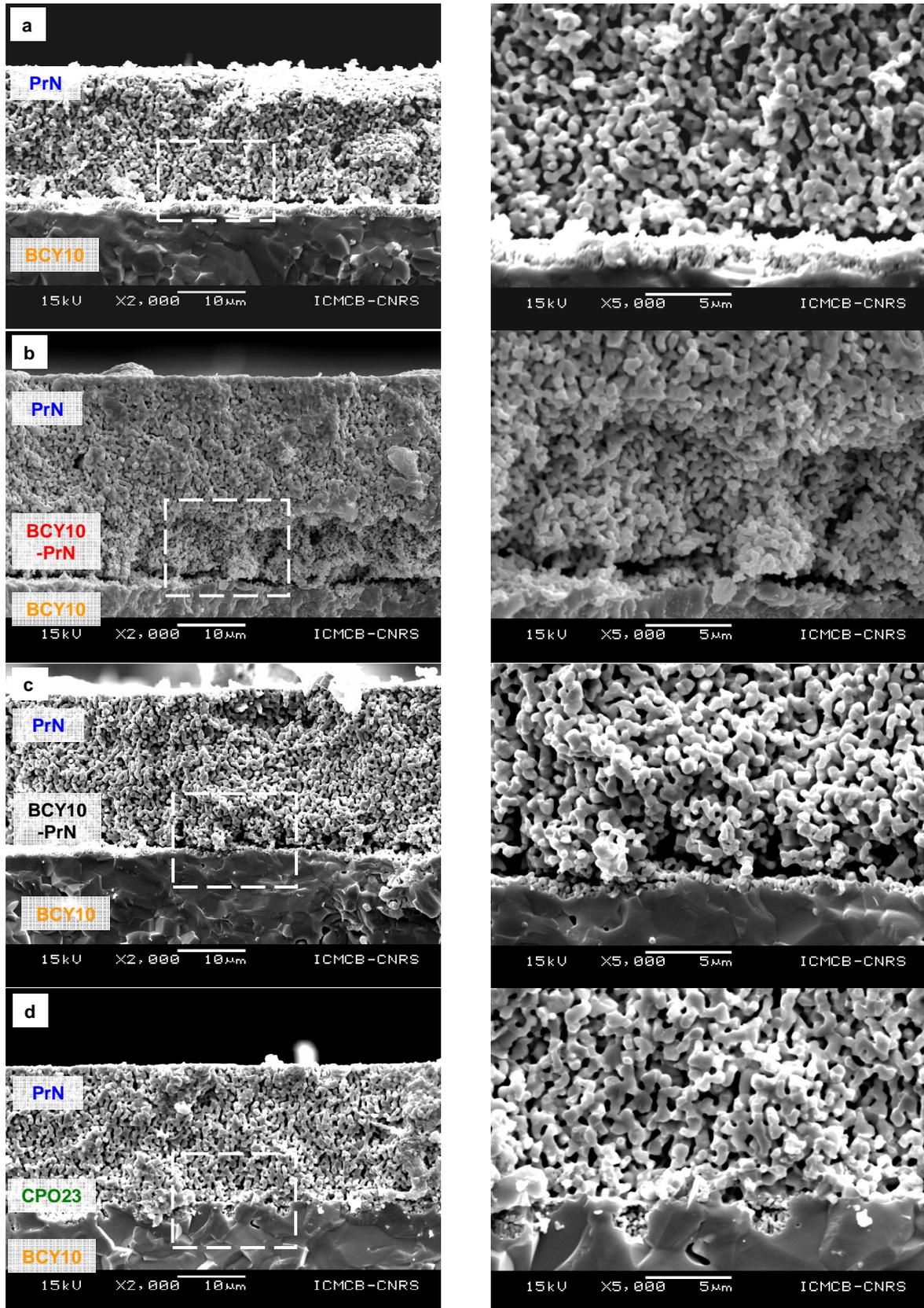


Fig. 13. Micrographie MEB après vieillissement intentiostatique des différentes architectures a) sans interface, b) interface BCY10-PrN cofrittées, c) interface BCY10-PrN frittée à 1350°C et d) interface CPO frittée à 1350°C.

4.3. Conclusion sur l'étude de l'interface Pr₂NiO_{4+δ} / BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}

L'utilisation d'une couche d'interface n'ayant pas permis d'améliorer les performances de l'électrode PrN (*cf.* annexe 2), nos travaux se sont portés sur l'amélioration de la tenue dans le temps de la couche de cathode. Suite à la caractérisation de la réactivité ayant lieu à haute température entre BCY10 et PrN, nous avons pu montrer que l'utilisation d'une couche de cérine dopée au praséodyme permettait d'améliorer la tenue mécanique de l'électrode tout en conservant des performances électrochimiques élevées. Au contraire, l'utilisation d'une couche composite BCY10-PrN (50/50 molaire) n'a pas permis de diminuer les dégradations au cours du temps. En se basant sur les travaux effectués dans le cas des cathodes de pile O²⁻-SOFC, l'optimisation du ratio BCY10-PrN de la couche composite semble une voie à explorer [10]. Un gradient de composition et/ou de porosité pourrait aussi permettre de limiter les pertes enregistrées dans le cas des couches composites.

La quantité de supports anode / électrolyte fournis durant le projet n'ayant pas été suffisant, nous n'avons pas pu tester ce type d'interfaces en mono-cellules.

5. Conclusion

Des mono-cellules ont été développées en collaboration avec le laboratoire AIME et la société CTI. Des densités de puissance comparables à celles reportées dans des travaux antérieurs ont été obtenues (165 mW.cm⁻² à 0.7 V et 600°C). Cependant, des problèmes de tenue dans le temps, dont l'une des causes est la mauvaise qualité de l'accrochage entre l'électrolyte BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} et Pr₂NiO_{4+δ}, ont été observés. Pour y remédier, nous avons tout d'abord étudié la réactivité se produisant entre ces deux composés lors du frittage à haute température. Il apparaît que BCY10 n'est pas stable et ségrège une cérine au sein de laquelle le praséodyme provenant de la couche de PrN diffuse. Bien qu'aucune amélioration des performances électrochimiques n'ait pu être obtenue par l'ajout d'une couche d'interface, nous avons montré que son utilisation pouvait atténuer les problèmes de délamination observés sous courant. Le dépôt d'une couche de cérine de composition proche de celle caractérisée lors de l'étude de la réactivité semble, dans ce but, particulièrement intéressant.

Références

- [1] C. Lalanne, G. Prosperi, J.-M. Bassat, F. Mauvy, S. Fourcade, P. Stevens, M. Zahid, S. Diethelm, J. Van herle, and J.-C. Grenier. *Journal of Power Sources* **185** (2008), pp. 1218–1224.
- [2] J. Dailly. *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC*. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1 (2008).
- [3] G. Taillades, J. Dailly, M. Taillades-Jacquín, F. Mauvy, A. Essouhmi, M. Marrony, C. Lalanne, S. Fourcade, D. Jones, J.-C. Grenier, and J. Rozière. *Fuel Cells* **10** (2010), pp. 166–173.
- [4] Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, and Z. Shao. *Journal of Power Sources* **193** (2009), pp. 400–407.
- [5] M. Jin, X. Zhang, Y. Qiu, and J. Sheng. *Journal of Alloys and Compounds* **494** (2010), pp. 359–361.
- [6] N. Zakowsky, S. Williamson, and J. Irvine. *Solid State Ionics* **176** (2005), pp. 3019–3026.
- [7] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara. *Solid State Ionics* **138** (2000), pp. 91–98.
- [8] G. Brauer and H. Gradinger. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **276** (1954), pp. 209–226.
- [9] Y.-U. B. S. Chung, Y.K.; Kwon. *Bull. Korean Chem. Soc.* **16** (1995), pp. 120–125.
- [10] V. Dusastre and J. A. Kilner. *Solid State Ionics* **126** (1999), pp. 163–174.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche d'oxydes conducteurs mixtes capables de fonctionner comme cathodes de piles à combustible H^+ -SOFC à des températures proches de 600°C . Bien que les densités de puissance reportées pour ce type de pile soient encourageantes, les développements technologiques en sont encore au stade des études préliminaires comparativement à la pile O^{2-} -SOFC. Deux difficultés principales freinent actuellement leur développement : la recherche d'un électrolyte de référence à la fois bon conducteur protonique et stable chimiquement et celle de matériaux de cathode présentant de faibles surtensions cathodiques. Notre travail s'est principalement focalisé sur la compréhension du mécanisme de réduction de l'oxygène $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ avec un examen particulier des propriétés de conduction ionique (O^{2-} / H^+) et électronique à haute température d'oxydes de structure dérivant de la perovskite. D'une manière générale, leur non-stœchiométrie en oxygène leur confère : 1) une conductivité électronique associée à la valence mixte du métal de transition, 2) une conductivité ionique par diffusion des ions O^{2-} via les lacunes ou les sites interstitiels d'oxygène et 3) la possibilité d'insérer de l'eau et donc d'être conducteurs protoniques H^+ . Cette conductivité triple potentielle complique l'étude de ces matériaux, spécialement la caractérisation de la conductivité protonique qui est particulièrement importante, celle-ci ne pouvant être dissociée de l'étude des autres phénomènes de conduction.

Sur la base d'un travail bibliographique, l'électrolyte présentant actuellement la conductivité protonique la plus élevée a été sélectionné : $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la détermination des nombres de transport ionique (O^{2-} et H^+) et électronique de cet électrolyte sous diverses atmosphères. Des mesures réalisées par spectroscopie d'impédance complexe en température et dans une large gamme de pressions partielles d'eau ont permis de dégager deux tendances lorsque la pression partielle d'eau augmente : 1) pour $T \leq 600^\circ\text{C}$, une augmentation de la concentration en défauts protoniques a été mise en évidence, entraînant une augmentation de la conductivité totale et du nombre de transport des ions majoritaires H^+ au détriment du nombre de transport des ions O^{2-} , 2) pour $T > 600^\circ\text{C}$ et $p(H_2O)$ faible, on atteint un domaine de température au-delà duquel la conductivité par ions O^{2-} est majoritaire. L'augmentation de $p(H_2O)$ induit alors une diminution de la concentration en lacunes et donc du nombre de transport ionique O^{2-} ,

provoquant une légère diminution de la conductivité totale. Par ailleurs, des mesures réalisées sous diverses $p(\text{O}_2)$ confirment l'existence d'une conductivité électronique de type p qui devient négligeable pour des valeurs de $p(\text{O}_2)$ inférieures à 10^{-5} bar.

Une étude par spectroscopie Raman en fonction de la température menée sous différentes $p(\text{H}_2\text{O})$ a permis d'étudier le phénomène de protonation dans ce matériau. Il semble que cette insertion intervienne jusqu'à une température proche de 650°C pour une $p(\text{H}_2\text{O})$ moyenne (0.03 bar H_2O), confirmant les calculs de concentration de défauts. Deux massifs de vibration OH ont pu être observés lors de cette hydratation. Le premier, localisé aux hauts nombres d'onde ($\omega \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$), est caractéristique de la majorité des protons qui sont probablement en rotation autour d'un oxygène. Le deuxième, situé à plus bas nombre d'onde ($\omega \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$), est la signature de protons localisés dans un environnement complexe (présence d'octaèdres CeO_6 et YO_6) pouvant former des liaisons OH-O ponctuelles avec les oxygènes les plus proches. Enfin, notons que les vibrations du réseau d'octaèdres ne sont que peu modifiées lors de la protonation.

A la suite d'une étude bibliographique, quatre matériaux de cathode ont été sélectionnés sur la base de leur conductivité électronique, leur écart à la stœchiométrie en oxygène ainsi que leurs propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène étudiés dans le cas des piles O^{2-} -SOFC: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Les données concernant la conductivité ionique O^{2-} étant partielles, nous avons cherché à la déterminer pour ces composés. Nous avons tout d'abord mesuré les coefficients de diffusion de l'oxygène D^* et d'échange de surface k pour les doubles perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ et Gd). L'obtention de pastilles denses et non fissurées s'est avérée difficile pour ces cobaltites qui possèdent un fort coefficient d'expansion thermique. Les mesures réalisées par la méthode d'échange isotopique ont donc été fortement perturbées. D'autres mesures par relaxation de conductivité électronique, moins impactées par les défauts microstructuraux des pastilles, ont ensuite été menées. Les coefficients D^* et k ainsi mesurés ne dépendent que très peu de la terre rare dans cette famille ($D^* \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $k \sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}/\text{s}$ à 600°C). Les valeurs sont cohérentes avec celles calculées par dynamique moléculaire par différents auteurs. Ces valeurs sont inférieures à celles du meilleur matériau $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, semblables à celles de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et supérieures à celles de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Les valeurs de conductivité ionique ont

ensuite pu être calculées à partir des données précédentes. Les doubles perovskites présentent des conductivités ioniques inférieures à celle de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et plus élevées que celle de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. La conductivité ionique de tous ces composés est supérieure à celle du matériau d'électrolyte conducteur O^{2-} de référence : $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$.

La conductivité protonique de ces matériaux conducteurs mixtes ne pouvant être mesurées directement, nous nous sommes ensuite focalisés sur l'emploi de méthodes de détermination indirectes. Par exemple, leur capacité d'insertion d'eau a été mesurée. L'hydratation semble nulle pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ dont la sous-stœchiométrie en oxygène est faible alors qu'elle est élevée pour les composés $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Cependant, ces deux derniers composés présentent une stabilité chimique faible sous atmosphère humidifiée et la formation de carbonate de baryum a été mise en évidence. Enfin, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ présente des propriétés d'hydratation faibles et les mesures réalisées par ATG ont montré que l'échange d'oxygène avec la phase gazeuse est fortement modifié sous forte $p(\text{H}_2\text{O})$. L'étude des étapes limitant la réaction de réduction de l'oxygène a montré que les matériaux possédant une forte non-stœchiométrie en oxygène associée à une certaine capacité d'insertion d'eau ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) sont caractérisés par une réponse électrochimique qui laisse supposer d'une conduction triple $\text{O}^{2-} / \text{H}^+ / \text{e}^-$. Au contraire, pour le composé $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ quasi stœchiométrique en oxygène, la réduction de l'oxygène semble limitée à l'interface électrolyte / électrode. Ses faibles performances électrochimiques peuvent ainsi vraisemblablement s'expliquer par l'absence de conduction protonique.

A partir des deux composés présentant les résistances de polarisation les plus faibles à 600°C , soit $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($R_p \sim 0.5 \Omega.\text{cm}^2$), nous avons essayé de moduler par substitution quelques paramètres physico-chimiques que nous avons jugé cruciaux afin d'étudier leur influence sur les performances électrochimiques. Par exemple, la substitution de Pr^{3+} par Sr^{2+} dans $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ provoque une diminution de la sur-stœchiométrie en oxygène qui s'accompagne d'une légère augmentation de la conductivité électronique, mais surtout d'une forte diminution de la variation de composition en oxygène en fonction de la température. Corrélativement, une augmentation de la résistance de polarisation d'électrode est mesurée lorsque le taux de Sr^{2+} augmente. En particulier, l'influence de $p(\text{H}_2\text{O})$ sur la partie basse fréquence BF de la résistance de polarisation disparaît, les propriétés

d'hydratation semblant devenir très faibles. On observe de plus une forte augmentation de la résistance moyenne fréquence MF sans doute associée à la formation de l'eau à l'interface électrolyte / électrode. Cette étude montre le rôle majeur joué par la sur-stœchiométrie en oxygène des composés de structure Ruddlesden-Popper sur le mécanisme de réduction de l'oxygène.

La substitution du cobalt par le fer dans $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ induit une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène et corrélativement de la conductivité électronique. Comme dans le cas des composés $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, lorsque le taux de substitution augmente, la résistance de polarisation augmente. Les propriétés d'hydratation semblent diminuer lorsque la concentration en lacunes d'oxygène diminue, ce qui se caractérise une nouvelle fois par l'absence d'évolution de la résistance BF en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$. Le proton n'est plus transféré depuis l'électrolyte vers la cathode, l'eau se forme à cette interface ce qui entraîne une forte augmentation de la résistance MF. Le comportement du composé le plus substitué $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ est ainsi similaire à celui de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ décrit précédemment.

Finalement, lorsque la conductivité électronique des matériaux de cathode est suffisante ($\sigma_e \geq$ quelques dizaines de S.cm^{-1}), la non-stœchiométrie en oxygène est le paramètre le plus influant, que le matériau soit sur- ou sous-stœchiométrique. En effet, dans ce cas, en plus des propriétés de diffusion de l'oxygène, l'insertion d'eau qui est à la base de la conduction protonique dans ces matériaux devient possible.

En perspectives à ce travail, certaines études permettraient de mesurer le niveau de conduction protonique dans ces composés. On peut ainsi envisager des mesures électriques à l'aide « d'électrodes bloquantes » ou de pointes d'un conducteur uniquement protonique, la conductivité totale mesurée pouvant alors être assimilée à la conductivité protonique du matériau. Une mesure de flux de perméation menée sur une céramique dense entre un gaz neutre sec et un gaz neutre humide permettrait également d'accéder indirectement à l'information. Enfin, l'obtention du coefficient de diffusion du proton par échange isotopique sous D_2O couplé à des mesures par SIMS permettrait également de confirmer qu'une diffusion du proton peut avoir lieu dans ces composés conducteurs mixtes.

Pour mieux comprendre les propriétés de diffusion anisotropes de l'oxygène des phases de Ruddlesden-Popper ou des doubles perovskites, des dépôts de couches minces épitaxiées selon l'axe c ou le plan ab , par ablation laser par exemple, sur un substrat conducteur O^{2-} peuvent être envisagés. Des mesures électrochimiques, de relaxation de

conductivité ou encore des échanges isotopiques pourraient ensuite être réalisés pour apporter des informations supplémentaires quant au mécanisme de réduction de l'oxygène dans ce type de composés. Des mesures sur monocristaux parfaitement orientés permettraient également d'obtenir de précieuses informations en ce sens.

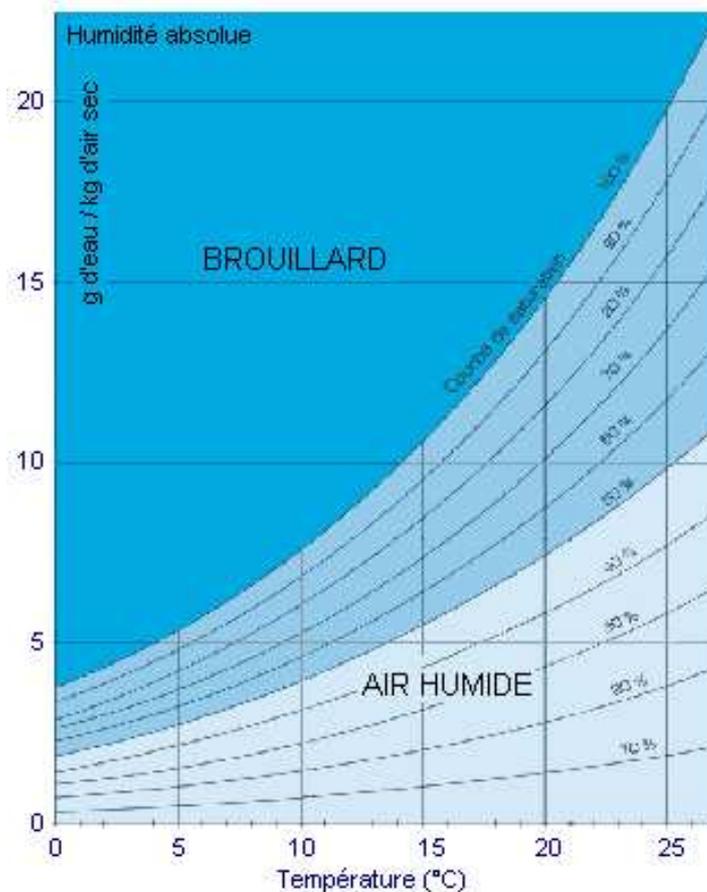
Finalement, en collaboration avec le laboratoire AIME et la société CTI, quelques mono-cellules ont été mises en forme et testées. Des densités de puissance comparables à celles reportées dans des travaux antérieurs ont été obtenues ($\sim 165 \text{ mW/cm}^2$ à 0.7 V à 600°C). Cependant, des problèmes de tenue dans le temps ont été observés ; ils s'expliquent en partie par la mauvaise tenue mécanique de la cathode sur l'électrolyte. Nous nous sommes donc intéressés à la caractérisation de la réactivité chimique se produisant à haute température entre $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Suite à ces travaux, nous avons proposé l'utilisation d'une couche d'interface afin de réduire ce problème.

Annexe 1

Obtention d'une $p(\text{H}_2\text{O})$ contrôlée

Plusieurs méthodes existent pour réaliser un mélange de gaz à taux de vapeur d'eau contrôlé. On peut notamment citer les mélanges H_2/O_2 qui permettent d'obtenir des pressions partielles d'eau très élevées. Nous avons choisi dans cette étude d'utiliser la technique de saturation d'un gaz vecteur dans un bain d'eau maintenu à température contrôlée. Pour chaque température de bain, si la surface d'échange et le temps de séjour sont suffisants, l'humidité relative du gaz est de 100%. La quantité d'eau emportée par quantité de gaz est alors donnée par des tables thermodynamiques et elle permet de remonter à la pression partielle d'eau contenue dans le gaz porteur. Le diagramme de Mollier donnant l'évolution de l'humidité absolue en fonction de la température ainsi que la correspondance avec la pression partielle d'eau sont reportés à la Figure 1.

La pression partielle d'eau peut être exprimée de diverses façons. On peut, comme cela est reporté à la Fig. 1, l'exprimer en pourcentage du gaz porteur mais elle peut aussi s'exprimer en bar, comme cela est fait dans cette thèse.



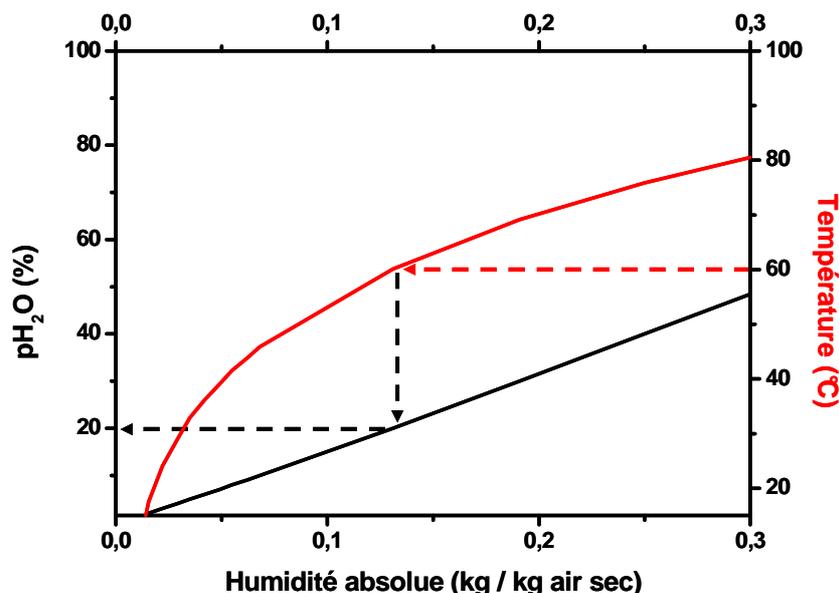


Fig. 1. Diagramme de Mollier humidité absolue vs. Température ainsi que pression partielle d'eau vs. humidité absolue.

Le montage utilisé lors des traitements d'hydratation ou des expériences électrochimiques est décrit de façon schématique à la Figure 2. Il a été réalisé à l'ICMCB par Sébastien Fourcade, en collaboration avec Laure Rocheron, et est constitué de deux voies d'amenée de gaz, une sèche et une autre bullant dans un bain d'eau thermostaté. Des débitmètres permettent de contrôler le rapport précis entre les deux gaz. Un capteur d'humidité mesure ensuite la quantité d'eau emporté par quantité de gaz, permettant de vérifier que la $p(\text{H}_2\text{O})$ souhaitée est obtenue. Afin d'éviter tout problème de condensation, la voie d'amenée de gaz humide ainsi que la sortie du montage est chauffée et calorifugée jusqu'à l'entrée du four de mesure, sous peine de voir la pression partielle d'eau limitée par la température du point froid. Enfin, pour ce type de système à deux voies, la pression partielle d'eau peut aussi être exprimée en pourcentage qui cette fois-ci représente le rapport des débits voie humide / voie sèche. La pression partielle d'eau doit alors être recalculée à partir de la $p(\text{H}_2\text{O})$ donnée par la température du bain d'eau pour pouvoir être exprimée en bar.

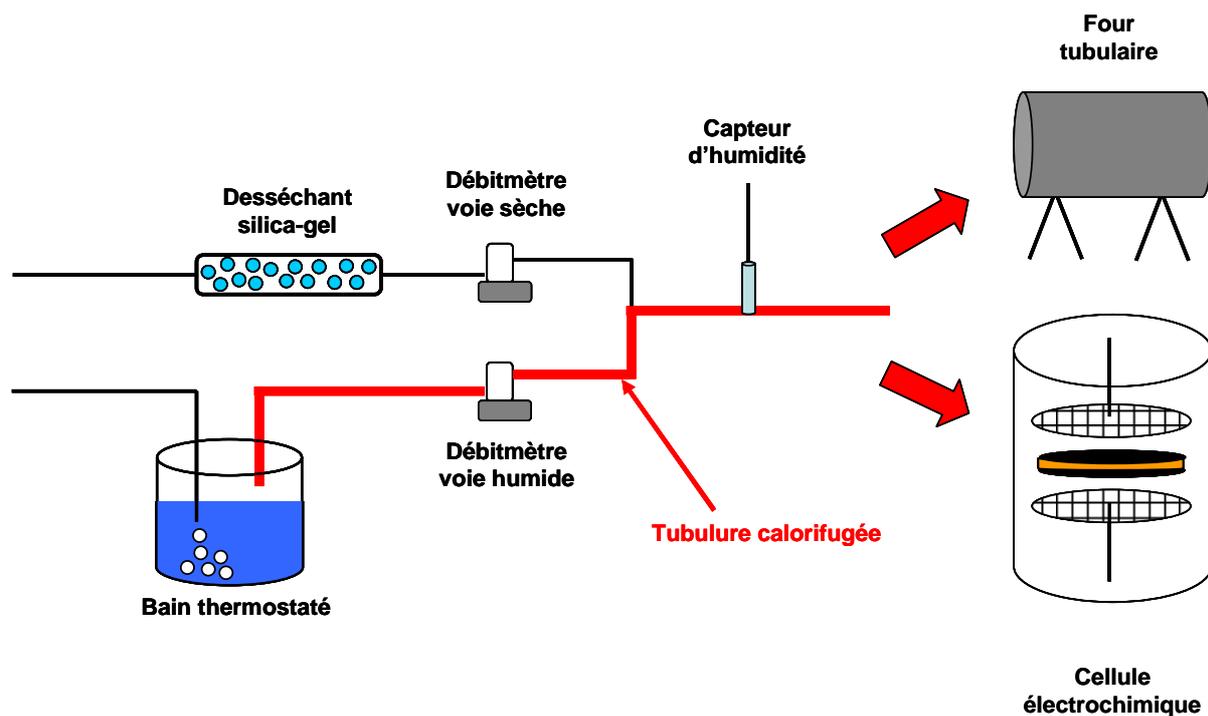


Fig. 2. Illustration du montage utilisé pour les expériences sous pressions partielles d'eau.

Annexe 2

Etude électrochimique de cathodes architecturées

L'ajout d'une interface déposée entre la couche d'électrode et l'électrolyte pourrait permettre d'améliorer les performances électrochimiques de la cathode. Nous avons à cet effet sélectionné des matériaux dont l'affinité chimique avec PrN et BCY10 pouvait être forte. Les différentes interfaces caractérisées ont été :

- un composite BCY10 / PrN (50/50 molaire)
- $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), qui en plus de contenir du baryum possède un point de fusion faible ce qui rend son frittage sur BCY10 aisé (*cf.* chap. 5).
- les composés identifiés au chapitre 5 pouvant être formés lors de la réactivité entre ces deux phases : $\text{Pr}_{1,6}\text{Ba}_{0,4}\text{NiO}_{4+\delta}$ (PrBN) et $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (CPO). Nous avons délibérément choisi un taux de substitution égal à 20% par analogie avec les composés $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ et $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ qui sont de très bons matériaux d'interface pour les cathodes de piles O^{2-} -SOFC.

Les différents traitements thermiques utilisés pour la mise en forme des couches d'interface sont regroupés au Tableau 1. Les valeurs de résistances de polarisation sont reportées sous forme de diagrammes d'Arrhenius à la Figure 1. La couche interfaciale a d'abord été frittée à une température permettant une bonne tenue mécanique (plusieurs essais ont été réalisés), puis la couche d'électrode PrN a été sérigraphiée et frittée à 1170°C pendant 1h.

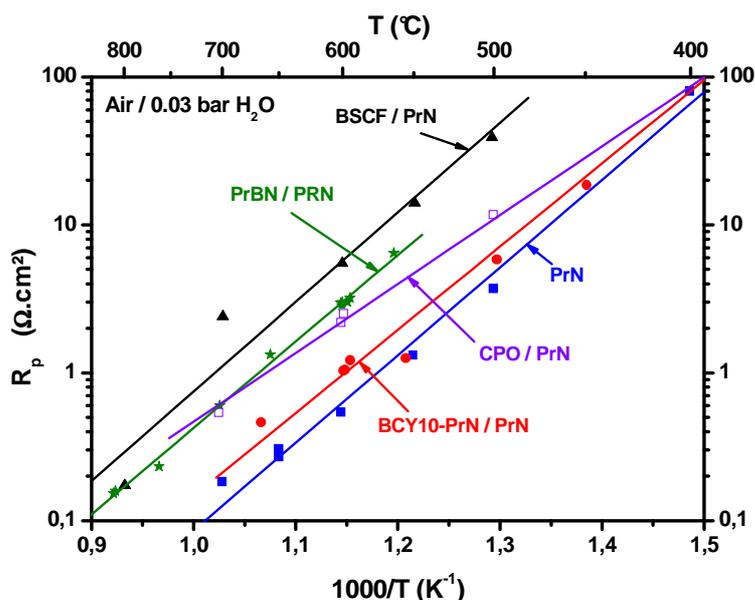


Fig. 1. Diagramme d'Arrhenius R_p vs $1000/T$ pour les différentes architectures étudiées.

| Interface | Traitement thermique (interface) | R_p à 600°C ($\Omega.cm^2$) | E_A (eV) |
|---|----------------------------------|---------------------------------|------------|
| Aucune | 1170°C / 1h | 0.5 | 1.25 |
| BCY10-PrN (50/50) | 1170°C / 1h | 1.0 | 1.12 |
| $Ce_{0.77}Pr_{0.23}O_{2-\delta}$ (CPO) | 1300°C / 2h | 2.5 | 0.92 |
| $Pr_{1.6}Ba_{0.4}NiO_{4+\delta}$ (PrBN) | 1170°C / 1h | 2.9 | 1.16 |
| $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) | 1000°C / 1h | 5.5 | 1.20 |

Tableau 1. Conditions de frittage et résistances de polarisation mesurées à 600°C pour les différentes architectures considérées.

Aucune interface ne permet d'améliorer les performances de PrN. Ainsi, une très forte augmentation de la résistance de polarisation est mesurée avec les couches d'interface BSCF et PrBN. L'augmentation est plus faible pour la couche de cérine CPO et les performances électrochimiques obtenues avec la couche composite sont quasi semblables à celles de PrN.

Actuellement, BCY10 possède la conductivité protonique la plus élevée reportée pour les matériaux d'électrolyte (*cf.* chapitre 1). De plus, nous avons montré au chapitre 5 que PrN possède probablement des propriétés de conduction protonique et que ses performances électrochimiques sont parmi les meilleures. Pour les piles O^{2-} -SOFC, une couche de cérine (généralement $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ ou $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$) est déposée entre l'électrolyte de référence 8YSZ et la cathode pour améliorer les performances électrochimiques de la cathode. Or, ces cérintes possèdent une conductivité O^{2-} plus élevée que celle de l'électrolyte 8YSZ (*cf.* chapitre 4) et une réactivité a lieu avec la cathode, améliorant la surface de contact. Il semble donc difficile d'adopter la même stratégie pour le couple BCY10 / PrN dans le cas des piles H^+ -SOFC car aucun matériau ne possède de conductivité protonique supérieure à celle de BCY10 à l'heure actuelle.

Malgré cela, l'utilisation d'une couche d'interface pourrait permettre d'améliorer la tenue mécanique de la cathode sur l'électrolyte. Pour étudier cet accrochage, des clichés en microscopie MEB ont été réalisés après mesures électrochimiques ; ils sont reportés à la Figure 2.

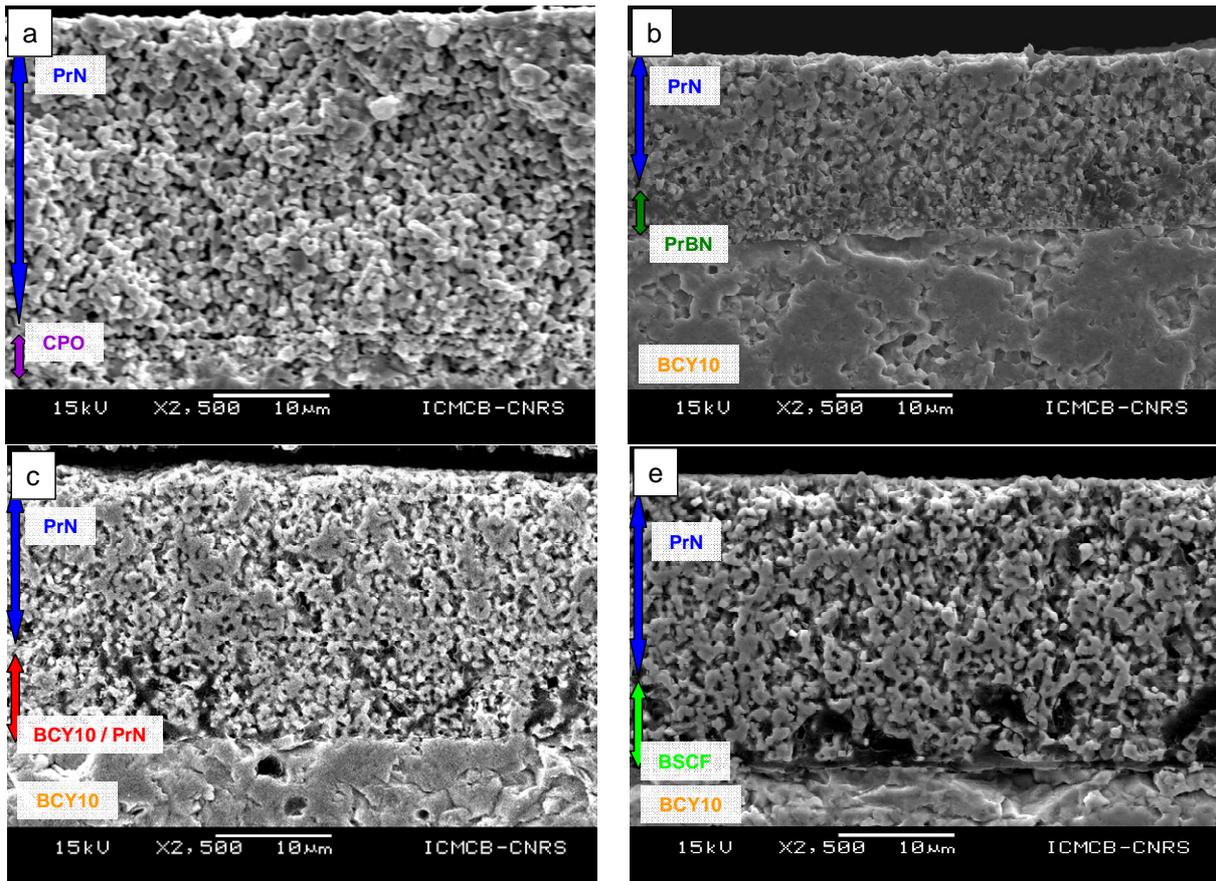


Fig. 2. Microscopie MEB des différentes interfaces étudiées entre $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Logiquement, l'utilisation des deux composés $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ et $\text{Pr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ identifiés lors des études de réactivité entre $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ devrait conduire au meilleur accrochage (Figs. 2.a et 2.b). Le frittage est également satisfaisant pour la couche composite (Fig. 2.c). En revanche, la couche d'interface BSCF n'est que partiellement frittée sur BYC10 (Fig. 2.d).

Les couches d'interface de types composite et CPO ont ainsi été retenues à partir de leurs propriétés électrochimiques et de la qualité de leur accrochage pour être étudiées lors de vieillissements sous courant (*cf.* chapitre 6).

