

Développement et optimisation de matériaux d'électrodes et d'électrolytes, pour cellules PCFC Paul Pers

▶ To cite this version:

Paul Pers. Développement et optimisation de matériaux d'électro
des et d'électrolytes, pour cellules PCFC. Chimie organique. Université Montpellier, 2015. Français. NNT: 2015
MONTS193. tel-02023218

HAL Id: tel-02023218 https://theses.hal.science/tel-02023218

Submitted on 18 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE Pour obtenir le grade de Docteur

Délivré par Université de Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale 459 Sciences Chimiques Balard Unité de recherche UMR 5253 équipe AIME Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Energie

Spécialité : Chimie des matériaux

Présentée par Paul PERS

Développement et optimisation de matériaux d'électrodes et d'électrolytes, pour cellules PCFC

Soutenue le 13 novembre 2015 devant le jury composé de

Mme Elisabeth Djurado, Pr, Université Grenoble Aples	Rapporteur
M. Olivier Joubert, Pr, Université de Nantes	Rapporteur
M. Mathieu Marrony, Dr, EIFER	Examinateur
M. Fabrice Mauvy, Pr, Université de Bordeaux	Examinateur
M Julian Dailly, Dr, EIFER	Examinateur
M. Jacques Rozière, Pr émérite, Université Montpellier	Examinateur
Mme Déborah Jones, DR, Université Montpellier	Président du Jury
M. Gilles Taillades, Pr, Université Montpellier	Directeur de Thèse



Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie de l'Université de Montpellier. Je tiens à remercier à double titre son directeur Deborah Jones de m'avoir permis d'intégrer son équipe afin de mener mon doctorat mais également pour m'avoir fait l'immense honneur de présider le jury.

J'adresse tous mes remerciements aux Professeurs Elisabeth Djurado et Olivier Joubert d'avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux. Merci pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail et pour leurs remarques pertinentes et constructives.

Je remercie également vivement les autres membres du jury, Dr Mathieu Marrony, Dr Julian Dailly, Pr Fabrice Mauvy et le Pr émérite Jacques Rozière, pour avoir examiné ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement mon directeur de thèse, Pr Gilles Taillades. Je suis très reconnaissant pour le temps qu'il m'a consacré, pour son suivi régulier. Je tiens par ailleurs à le remercier pour l'autonomie qu'il m'a laissé au cours de ces trois années et j'espère que nous arriverons à travailler ensemble encore de longues années.

Ce travail est en partie le fruit de collaboration réalisée dans le cadre du projet européen METPROCELL et je tiens donc à remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai été amené à travailler et à échanger dans le cadre de ce projet. J'espère que ce type de collaboration pourra se poursuivre dans l'avenir.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel de l'institut Charles Gerhardt (ICG) que j'ai côtoyé au cours de ces trois années.

Je remercie chaleureusement les thésards et post-doctorants que j'ai côtoyés, notamment, Vincent, Elia, Alexandra, Paul, les Nicolas, les Pierre, La Patronne et tant d'autre....

D'un point de vue plus personnel, cette thèse n'aurait abouti sans le soutien inestimable de mes amis proches et de ma famille que je remercie vivement.

 \ll La gentillesse est le langage qu'un sourd peut entendre et qu'un aveugle peut voir. \gg

Mark Twain

Table des matières

chapitre	1 : Generantes et état de l'art	••••
I.1 les dif	férentes technologies de pile à combustible	
I-1.1 H	istorique	
1.1.2 C	omparaison des différentes technologies de piles à combustible	
I.2 Princij	e de fonctionnement des PCFC et cahier des charges	••••
I.2.1 Pi	incipe de fonctionnement des PCFC	
1.2.2 C	ahier des charges des matériaux	
I.3 Les co	nducteurs protoniques à hautes températures	••••
I.3.1 D	ifférentes classes de conducteurs protoniques à hautes températures	
a)	Pérovskites ABO_3 de type II-IV, I-V, et III-III	
b)	Pérovskites complexes	
c)	Autres oxydes conducteurs protoniques	
1.3.2 St	ructure et conduction protonique dans les pérovskites A [″] B ^{/v} O₃substituées	
a)	Caractéristiques structurales	
b)	Formation et stabilité des défauts protoniques	
c)	Transport protonique	
1.3.3. C	érates et Zirconates de baryum substitués	
1.3.4 Sc	olutions solides de zirconates et cérates de baryum substituées	
a)	Microstructure et conductivité	
b)	Stabilité des solutions solides BaCe _{1-x} Zr _x O ₃	
c)	Co-substitution de BaCe _{1-x} Zr_xO_3 par l'ytterbium et l'yttrium	••••
1.3.5 M	latériaux d'électrodes	
1.3.5.1	Matériaux anodiques	
a)	Mécanisme d'oxydation de l'hydrogène sur des cermets Ni-électrolyte	
b)	Caractéristiques microstructurales des cermets Ni-électrolyte	
c)	Stabilité des matériaux anodiques	
d)	Influence de la microstructure sur les caractéristiques électrochimiques	••••
1.3.5.2	Matériaux cathodiques	
a)	Critères de sélection des matériaux cathodiques pour les piles de type PCFC	
b)	Les différentes classes des cathodes	
c)	Paramètres influençant les performances des cathodes	
1.3.6 Pe	erformances des cellules PCFC	
1.3.7 C	onclusion	
Chapitre	2 : Elaboration, mise en forme et caractérisations des électrolytes BZCY et BZCY	Yb
II.1 Elabo	ration et mise en forme des électrolytes	••••
1 1 0	rincine du procédé alveine-nitrate (GNP)	
a)	Svnthèse de BaZr _{0.1} Ce _{0.9} $Y_{0.1}O_{2.5}$	
b)	Synthèse des composés $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$	
11.1.2 I 	ijiuence a oxyaes ae metaux ae transition sur le jrittage de $BaZr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	
a) b)	Eldi uti i di l'anno de la densitá relative de RC7V dená aux exudes de Zins et de Nickel	••••
U)	iviesure de la defisite relative de dezi dope aux oxydes de zinc et de Nicker	••••

II.2 Mesu	re de la conductivité protonique des électrolytes	89 -
II.2.1 C	Conditions expérimentales	89 -
11.2.2 E	ffet de l'addition d'aides au frittage sur les propriétés électriques de BCZY	91 -
a)	Conductivité du système BaZr _{0.1} Ce _{0.8} Y _{0.1} O ₃₋₆ -MO	91 ·
D)	Conductivite du système Ba $Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}-ZnO$	93 -
III.3 Co	nclusion	96 -
Chapitre	3 : Optimisation des matériaux anodiques	99 -
III.1.Synt	hèses et caractérisations physico-chimiques des cermets	101 -
<i>III.1.1</i>	Voies d'élaborations des cermets	101 -
a) b)	Elaboration par le procédé mélange de poudre des cermets NiO-BZCY(Yb)	102 -
U) 111 1 2 1	Synthese par co-combustion des cermets	102 -
III.1.2 I	vise en jorne et reduction des cermets	- 105 -
111.1.3 1		100 -
III.2 Cara	ctérisations électriques et électrochimiques	108 -
III.2.1 I	Mesure de la résistivité par la méthode Van der Pauw sous vide dynamique	108 -
III.2.2 <i>)</i>	Analyse électrochimique par spectroscopie d'impédance	109 -
III.2.3 I	Etude détaillée du cermet Ni-BCZYYb par spectroscopie d'impédance complexe	113 -
a)	Variation de la polarisation totale en fonction de la température	115 -
b)	Effet de la pression partielle d'hydrogène	116 -
d)	Comparaison des cermets Ni-BCZYYb-MP et Ni-BCZY-FC	117 · 123 ·
III.4 Elabo	pration et caractérisation des cermets Ni-BCZY architecturés	124 -
.4.1	Elaboration d'une cellule symétrique architecturée	124 -
a)	Microstructure du cermet Ni-BCZY architecturée	125 -
b)	Caractérisations électriques	125 -
III.5 Co	nclusion	130 -
Chapitre	4 : Etudes des matériaux cathodiques	133 -
IV.1 Choi	x des matériaux cathodiques	135 -
IV.2 Mate	ériaux cathodiques à base de Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	 139 ·
IV.2.1	Synthèses et caractérisation structurale de Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	139
IV.2.2	Comparaison structurale des composites BZCY-BSCF	140 -
IV.2.3	Stabilité chimique des composites BSCF-BZCY	145 -
IV.2.4	Caractérisation des composites BSCF-BZCY par spectroscopie d'impédance compl	exe - 147
IV.3 Mate	ériaux cathodiques alternatifs	149 -
IV 3 1	Synthèse de SmBa $_{2}$ Sra $_{2}$ CO $_{4}$ = Fe $_{2}$ CO $_{4}$ et de Sm $_{2}$ Sra $_{2}$ CO $_{2}$ s	- 149
1/ 2 2	Réactivité et stabilité de SmBaa-Sra-Cou-Fea-O- a et Sma-Sra-CoO	- 151 -
11.3.2	$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{i$	- 101
IV.4 CC	ที่เป็นรายที่	155 -

Chapitre 5 : Développement de cellules PCFC performantes- 159 -

V.1 Config	urations et techniques d'élaboration des cellules	161 -
V.1.1 M	ises en formes de l'anode support	162 -
V1.2 De	scription du dispositif de pulvérisation	165 -
V.2 Optim	isation des procédés développés pour la réalisation de cellules	166 -
V2.1 Ob	tention de suspensions de poudres stables	166 -
V.2.2 Pr a)	océdés développés pour les anodes préfrittées Préfrittage	167 - 167 -
b)	Dépôt électrolytique	167 -
c) d)	Co-frittage de l'assemblage anode électrolyte Dépôt et accroche du matériau cathodique	168 - 169 -
V.2.3 Pr	océdés sur anodes crues	170 -
a)	Conditions de dépôt de l'électrolyte	170 -
b)	Utilisation des précurseurs de l'électrolyte	171 -
c) d)	Co-pressage de la demi-cellule crue Condition de frittage des anodes crues	1/1 - 172 -
V.3 Caract	érisations électriques et électrochimiques des cellules PCFC	174 -
V 3.1 De	escription du banc de mesure	175 -
V 3.1 De V3.2 Ce	escription du banc de mesure llules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF .	175 - 176 -
V 3.1 De V3.2 Ce a)	escription du banc de mesure llules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF . Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY	175 - 176 - 176 -
V 3.1 De V3.2 Ce a) b)	escription du banc de mesure Ilules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF . Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY Cellule 2 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/MP-BSCF-BZCY/BSCF	175 - 176 - 176 - 178 -
V 3.1 De V3.2 Ce a) b) c)	escription du banc de mesure Ilules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF . Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY Cellule 2 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/MP-BSCF-BZCY/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF	175 - 176 - 176 - 178 - 180 -
V 3.1 De V3.2 Ce a) b) c) V 3.3 Ce	escription du banc de mesure Ilules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF . Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY Cellule 2 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/MP-BSCF-BZCY/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF Ilules réalisées sur anode élaborées par coulage en bande	175 - 176 - 176 - 178 - 180 - 182 -
V 3.1 De V3.2 Ce a) b) c) V 3.3 Ce a)	escription du banc de mesure Ilules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF . Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY Cellule 2 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/MP-BSCF-BZCY/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF cellules réalisées sur anode élaborées par coulage en bande Cellule 4, Ni-BCZY/BZCY/ SSC-BZCYYb/SSC	175 - 176 - 176 - 178 - 180 - 182 - 183 -
V 3.1 De V3.2 Ce a) b) c) V 3.3 Ce a) b)	escription du banc de mesure Ilules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF . Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY Cellule 2 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/MP-BSCF-BZCY/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF Ilules réalisées sur anode élaborées par coulage en bande Cellule 4, Ni-BCZY/BZCY/ SSC-BZCYYb/SSC Cellule 5 : Ni-BCZY/BZCY/ SmBSCF-BZCYYb/SmBSCF	175 - 176 - 176 - 178 - 180 - 182 - 183 - 185 -
V 3.1 De V3.2 Ce a) b) c) V 3.3 Ce a) b) c)	escription du banc de mesure Ilules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF . Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY Cellule 2 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/MP-BSCF-BZCY/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF Cellules réalisées sur anode élaborées par coulage en bande Cellule 4, Ni-BCZY/BZCY/ SSC-BZCYYb/SSC Cellule 5 : Ni-BCZY/BZCY/ SmBSCF-BZCYYb/SmBSCF Cellule 6 : Ni-BCZY/BZCY/ FC-BZCYYb-BSCF/SmBSCF	175 - 176 - 176 - 178 - 180 - 182 - 183 - 185 - 189 -
V 3.1 De V3.2 Ce a) b) c) V 3.3 Ce a) b) c) V.4 Con	escription du banc de mesure Ilules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF . Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY Cellule 2 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/MP-BSCF-BZCY/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF Cellules réalisées sur anode élaborées par coulage en bande Cellule 4, Ni-BCZY/BZCY/ SSC-BZCYYb/SSC Cellule 5 : Ni-BCZY/BZCY/ SmBSCF-BZCYYb/SmBSCF Cellule 6 : Ni-BCZY/BZCY/ FC-BZCYYb-BSCF/SmBSCF Cellule 6 : Ni-BCZY/BZCY/ FC-BZCYYb-BSCF/SmBSCF	- 175 - - 176 - - 176 - - 178 - - 178 - - 180 - - 182 - - 183 - - 183 - - 185 - - 185 - - 189 - - 191 -
V 3.1 De V3.2 Ce a) b) c) V 3.3 Ce a) b) c) V.4 Con Conclusion	escription du banc de mesure Ilules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF . Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY Cellule 2 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/MP-BSCF-BZCY/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF Cellules réalisées sur anode élaborées par coulage en bande Cellule 4, Ni-BCZY/BZCY/ SSC-BZCYYb/SSC Cellule 5 : Ni-BCZY/BZCY/ SmBSCF-BZCYYb/SmBSCF Cellule 6 : Ni-BCZY/BZCY/ FC-BZCYYb-BSCF/SmBSCF cellule 6 : Ni-BCZY/BZCY/ FC-BZCYYb-BSCF/SmBSCF clusion	- 175 - - 176 - - 176 - - 178 - - 178 - - 180 - - 182 - - 183 - - 183 - - 185 - - 189 - - 191 - - 197 -
V 3.1 De V3.2 Ce a) b) c) V 3.3 Ce a) b) c) V.4 Con Conclusion Glossaire .	escription du banc de mesure Ilules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF . Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY/BSCF Cellule 2 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/MP-BSCF-BZCY/BSCF Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF cellules réalisées sur anode élaborées par coulage en bande Cellule 4, Ni-BCZY/BZCY/ SSC-BZCYYb/SSC Cellule 5 : Ni-BCZY/BZCY/ SmBSCF-BZCYYb/SmBSCF Cellule 6 : Ni-BCZY/BZCY/ FC-BZCYYb-BSCF/SmBSCF clusion	175 - 176 - 176 - 178 - 180 - 182 - 183 - 183 - 185 - 189 - 191 - 197 - 201

Introduction

Dans les prochaines décennies, la demande énergétique mondiale devrait augmenter du fait de l'accroissement de la population et de l'augmentation du revenu moyen par habitant dans le monde. Il est difficile de prédire le rythme de cette évolution, mais la diminution des réserves fossiles va conduire au développement de solutions de remplacement de ces ressources non renouvelables pour aller vers un panel énergétique basé principalement sur des ressources renouvelables. Dans un futur proche, avec une électricité produite essentiellement par des moyens renouvelables, qui sont par essence aléatoires, variables et intermittents, la question du stockage de l'électricité deviendra une question majeure. Ainsi, il est apparu dans la littérature le concept de « power-to-gas » qui consiste en la transformation des excédents d'électricité d'origine renouvelable en dihydrogène. Dans ce cadre, l'hydrogène est produit pour des applications industrielles, mobiles et stationnaires avec l'utilisation de piles à combustible (PAC).

L'hydrogène et la pile à combustible pourraient ainsi constituer une solution adaptée afin de gérer au mieux l'énergie en fonction de la demande, la modularité et la flexibilité du stockage et du déstockage permettant de fournir de l'électricité sans production de dioxyde de carbone et de gérer les creux et pics de consommation.

Le développement de la filière à hydrogène repose donc en partie sur les technologies de piles à combustible (PAC) que l'on peut classer en deux grandes catégories en fonction de leur température de fonctionnement.

Le domaine des basses températures (25 < T < 200°C) qui utilise un électrolyte polymère à conduction protonique PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell) et des métaux nobles. Cette catégorie de pile peut viser tous les types d'applications (transport, stationnaire, nomade, miniaturisation). Une des principales limites de ce type de pile provient de la nécessité d'utiliser de l'hydrogène pur et des catalyseurs à base de métaux nobles.

Le domaine des hautes températures (700 < T < 1000°C) concerne des technologies qui utilisent un électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) à conduction anionique (O^{2-}). Le rendement de ces systèmes peut atteindre 85% en cogénération. Cependant, dans cette gamme de température, le vieillissement des matériaux et les réactions chimiques entre les constituants représentent deux difficultés indéniables.

Introduction

Quoi qu'il en soit, ces deux technologies sont matures. Les recherches portent actuellement sur des améliorations techniques portant sur la compacité, le rendement énergétique, la stabilité dans le temps, le fonctionnement sur de nombreux cycles ainsi que la baisse du coût de production.

Depuis 2000, un nouveau type de pile à combustible à membrane céramique et à conduction protonique (Protonic Ceramic Fuel Cell, PCFC) suscite un intérêt croissant. Cette technologie combine les avantages des PEMFC et des SOFC. En effet la gamme de température de fonctionnement des PCFC (400-600°C) permet de s'affranchir de catalyseurs nobles, offre la possibilité d'utiliser des interconnecteurs moins couteux et conduit à un faible vieillissement des cellules. De plus la formation de l'eau à la cathode évite la dilution du combustible à l'anode.

Plusieurs verrous technologiques freinent cependant, le développement de cette technologie. En ce qui concerne l'électrolyte, le principal problème est de trouver le compromis entre la stabilité chimique et une conductivité suffisante. Il est à noter qu'il n'existe que très peu de cathodes ayant à la fois une haute conductivité protonique et électronique pour permettre de bonnes performances. Enfin, rares sont les études qui ont porté sur la stabilité et la robustesse de cette technologie que ce soit à l'échelle du laboratoire ou au stade préindustriel.

C'est dans ce contexte que se situe ce travail de thèse qui s'est déroulé dans le cadre d'un projet européen METPROCELL (décembre 2011 – Mai 2015) en collaboration avec huit laboratoires et entreprises :

TECNALIA (Espagne)	TOPSOE FC (Danemark)
EIFER (Allemagne)	ICMCB (CNRS Bordeaux)
MARION TECH (France)	CERPOTECH (Norvège)
Risø DTU (Danemark)	Höganäs (Suède)

Les objectifs de ce projet étaient :

- Le développement d'électrolytes et de matériaux électrodes performants pour les PCFCs.
- L'évaluation des procédés d'élaboration sans étape de frittage basés sur les technologies de projection thermique et de dépôt électrochimique en phase vapeur (EVD).
- La prospection d'un large éventail de techniques d'élaboration de cellules de tailles préindustrielles comme la sérigraphie, le coulage en bande et la pulvérisation de suspension.
- L'évaluation du potentiel des cellules anode support et métal support.
- La démonstration que la technologie PCFC peut être concurrentielle face aux SOFC ainsi que la validation d'un stack.
- L'évaluation de la technologie PCFC en mode électrolyseur.

La contribution de l'équipe AIME de l'ICGM à ce projet a essentiellement porté sur la formulation et la conception de matériaux anodiques, cathodiques et électrolytiques performants puis sur l'élaboration et les caractérisations de cellules.

Ces travaux de thèse seront développés selon cinq chapitres.

Après un rappel historique sur les piles à combustible ainsi qu'une description du principe de fonctionnement des PCFCs, le premier chapitre est dédié à un état de l'art critique des différents matériaux et des performances des cellules qui a permis de définir un cahier des charges pour les différents constituants.

Cette analyse a conduit à la sélection de deux électrolytes $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb) et $BaZr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCY) qui font l'objet du second chapitre. L'étude de ces matériaux électrolytiques a porté sur leur comportement au frittage et leur conductivité. Le système $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$ qui, comme nous le verrons, présente un comportement électrique particulier, a fait l'objet d'une étude structurale.

Introduction

Le troisième chapitre concerne l'étude des composites Ni-électrolyte utilisés en tant que matériaux anodiques. Ces matériaux composites ont été élaborés par plusieurs voies de synthèse et caractérisés d'un point de vue microstructural et électrique. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance complexe sous différentes pressions partielles en hydrogène a permis de caractériser et d'analyser les différentes contributions. Suite à cette étude, des électrodes architecturées ont été élaborées et caractérisées afin d'augmenter l'efficacité des réactions catalytiques.

Le quatrième chapitre traite des matériaux cathodiques. L'objectif a été de sélectionner des matériaux performants et stables sous atmosphère oxydante contenant du dioxyde de carbone. Pour ce travail, une cathode de référence $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) puis deux matériaux alternatifs, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (SSC) et $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ (SmBSCF) ont été retenues. La première partie de ce chapitre porte sur le développement d'une nouvelle méthode de synthèse de matériaux composites co-combustion. Différentes caractérisations ont permis de comparer les propriétés des poudres obtenues par cette voie de synthèse à celles élaborées par mélange mécanique. La seconde partie de ce chapitre présente une analyse de la réactivité des trois matériaux cathodiques avec les électrolytes ainsi qu'une comparaison des différentes formulations et voies d'élaborations.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la conception et à la caractérisation de différentes monocellules. Dans le but d'élaborer des cellules performantes et afin de développer un procédé utilisable industriellement, une alternative aux procédés classiques, qui consiste au dépôt par pulvérisation de suspension de couche électrolytique et cathodique, a été développée et optimisée.

La conclusion met en perspective les avancées réalisées dans le cadre de ce travail.

Chapitre 1 : Généralités et état de l'art

Après une brève comparaison des différents types de pile à combustible et l'énoncé du principe des PCFC, ce chapitre présente un état de l'art le plus complet possible sur les matériaux utilisés et les performances électrochimiques disponibles dans la littérature.

I.1 les différentes technologies de pile à combustible

I-1.1 Historique

La découverte de la pile à combustible remonte à 1839 lorsque Sir William Grove a montré dans son article publié dans Philosophical Magazine [1], la possibilité de produire un courant électrique en faisant réagir l'hydrogène et l'oxygène sur des électrodes de platine, dans une solution d'acide sulfurique. Le premier prototype d'une puissance de 1KW a été développé un siècle plus tard par Francis T. Bacon [2].

En 1900, la mise en évidence des propriétés de conduction anionique de la zircone [3] a permis le développement des piles à combustible à électrolyte solide (SOFC). La première pile à combustible avec la zircone stabilisée comme électrolyte a été élaborée en 1937 par E. Baur et H. Preis [4]. Ce matériau est encore largement utilisé de nos jours.

Dans les années 60, trois autres technologies de pile à combustible ont fait leur apparition :

- Les piles à combustible à sels fondus (MCFC) qui ont été initialement développées pour pallier les limitations liées à la conductivité des électrolytes solides à conduction par ions oxydes.
- Les piles à combustible utilisant l'acide phosphorique (PAFC) comme électrolyte.
- Les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) dont le développement a été initié par la découverte en 1962 par la société américaine Dupont de Nemours, d'un polymère perfluoré sulfoné appelé Nafion ayant une conductivité protonique élevée.

Ce n'est que dans les années 1980, suite aux travaux de Iwahara *et al.* [5] que la possibilité de mettre en œuvre des piles à combustible à oxydes conducteurs protoniques (PCFC) a été envisagée. Ces auteurs ont été les premiers à montrer que les matériaux de type SrCeO₃ ou BaCeO₃ présentaient une conductivité protonique suffisante en présence de vapeur d'eau.

Depuis, sur la base de ces travaux, de nombreuses autres applications comme les capteurs d'hydrogène [6], les membranes séparatives [7], la production d'ammoniaque [8] et l'électrolyse [9][10][11] ont été développées à partir de ces électrolytes.

Comme présentée sur la Figure 1, le nombre de publications parues dans le domaine des piles à combustible à électrolytes solides se sont clairement intensifiées depuis les années 2000.



Figure 1 : Evolution du nombre de publications dans le domaine des PCFC (données extraites de la base Science Direct avec les mots clés « protonic ceramic fuel cell »).

I.1.2 Comparaison des différentes technologies de piles à combustible

Il est ainsi possible classer les piles à combustible en six catégories suivant la nature de l'électrolyte, la température de fonctionnement et la puissance générée (Figure 2).



Figure 2 : Domaine de fonctionnement et puissances générées par les différents types de PAC. (AFC : Alkaline Fuel Cell, DMAFC : Direct Methanol Alkaline Fuel Cell, PAFC : Phosphoric (or Sulfuric) Acid Fuel Cell, PCFC : Protonic Ceramic Fuel Cell, MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell, SOFC : Solid Oxide Fuel Cell).

Les technologies basses températures (AFC, PEMFC, et DMFC) sont actuellement les plus matures et commercialisées. Elles sont plutôt dédiées aux applications portables ou embarquées en raison de leur rapidité en démarrage. Au contraire, les PACs hautes températures (SOFC, MCF, PCFC) sont plutôt dédiées aux applications stationnaires, leur rendement peut dépasser 85% (60% rendement électrique + 25% par récupération de chaleur).

Actuellement, les recherches sont essentiellement axées sur les PEMFC et les SOFC qui présentent un fort potentiel dans le cadre du développement du vecteur hydrogène.

Les PEMFC, offrent de nombreux avantages. Leur compacité, leur structure tout solide et leur insensibilité au CO₂ contribuent également à faire de ces systèmes une technologie très attractive.

Néanmoins, un certain nombre d'inconvénients inhérents à la température de fonctionnement des PEMFC posent aujourd'hui problème. Tout d'abord, l'emploi de catalyseurs précieux (platine) nécessaires aux réactions d'électrodes induit un coût élevé. Ensuite, la sensibilité du platine au monoxyde de carbone et au soufre nécessite de l'hydrogène pur comme combustible et interdit par conséquent l'utilisation d'un gaz de reformage. La gestion de l'eau présente sous forme liquide est délicate et peut conduire à une réduction de l'activité catalytique et à une dégradation des matériaux d'électrode.

Les recherches se concentrent sur l'emploi de nouveaux catalyseurs moins onéreux à base de fer, de cobalt et sur l'utilisation de polymères fonctionnant à des températures supérieures comme le polybenzimidazole (PBI) afin de simplifier la gestion de l'eau et d'augmenter les cinétiques réactionnelles [12][13].

Les SOFC nécessitent de hautes températures de fonctionnement (800-1000°C) afin d'atteindre des conductivités anioniques suffisantes.

Cette technologie permet d'envisager le reformage interne de combustibles fossiles [14]. En revanche, de telles conditions opératoires posent des problèmes de stabilité des matériaux à long terme.

Les recherches actuelles tendent à abaisser la température de fonctionnement pour minimiser la dégradation des matériaux et pour permettre l'utilisation d'interconnecteurs moins coûteux. D'autres axes de recherches consistent en la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, l'optimisation des microstructures, l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrolytes et surtout le développement de cathodes ayant de bonnes performances à des températures de 700-900°C.

De manière générale, les recherches se sont orientées vers l'augmentation de la température de fonctionnement pour PEMFC et la diminution de la température de fonctionnement des SOFC. C'est dans ce contexte qu'une nouvelle famille de PAC à céramique conductrice protonique (PCFC) a été développée. Elle fonctionne dans une gamme de température intermédiaire (400-600 °C (Figure 3).

Les PCFC conservent la conduction protonique des PEMFC mais ne nécessitent pas l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs des réactions d'électrodes. La conduction protonique atteint un niveau suffisant pour des températures moins élevées que les SOFC classiques, évitant le vieillissement accéléré des matériaux. L'emploi d'un gaz de reformage est, de plus, possible (Figure 3).



Figure 3 : Positionnement de la technologie PCFC.

Le Tableau 1 résume les caractéristiques de chacun des types de pile à combustible.

<u>Type de pile</u>	<u>Temperature de</u> fonctionnement	Electrolyte/Porteur de charge	<u>Combustibe/Catalyseur</u>	<u>Rendement</u> <u>électrique</u>	Application
Alkaline Fuel Cell AFC	60-90°C	solution KOH/OH	H ₂ /Pt	50-60%	transport, spatial, stationnaire Gamme : 1 - 100 kW
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell PEMFC	80-180°C	Membrane polymère (Nafion) PBI PolyBenzImidazole H ⁺	H ₂ /Pt	40-50%	Portable, Transport, Stationnaire Gamme : 10 mW – 1 MW
Direct Methanol / Ethanol Fuel Cell DMFC / DEFC	60-180 °C	Membrane polymère (Nafion) PBI PolyBenzImidazole H ⁺	CH ₃ OH/C ₂ H ₅ OH/Pt-M	30-50%	Portable Gamme : 10 mW – 1 MW
Phosphoric Acid Fuel Cell PAFC	150-220°C	Acide phosphorique H_3PO_4/H_3O^{+}	H ₂ /Pt	40-55%	Stationnaire Gamme : 200 kW - 10 MW
Protonic Ceramic Fuel Cell PCFC	400-600°C	oxyde perovskite BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{2,95} / H^{*}	H ₂ /Ni	>60%*	en dévelloppement stationnaire Gamme : 1 kW - 10 MW
Molten Carbonate Fuel Cell MCFC	600-700°C	carbonates fondus $Li_2CO_3 K_2CO_3$ dans $LiAlO_2 / CO_3^{2-}$	H ₂ /Ni	>60%*	Stationnaire Gamme : 500 kW - 10 MW
Solid Oxide Fuel Cell SOFC	600-1000°C	Céramique Zr _{0,85} Y _{0,15} O _{1,93} YSZ / O ²⁻	H ₂ , CO,CH ₄ /Ni	>70%*	Stationnaire Gamme : 1 kW - 10 MW

Tableau 1 : Caractéristiques des différents types de pile à combustible.

*Avec conversion de l'énergie thermique dégagée

I.2 Principe de fonctionnement des PCFC et cahier des charges

I.2.1 Principe de fonctionnement des PCFC

Comme indiqué dans la partie précédente, il existe deux technologies de piles à combustible à électrolytes céramiques : les SOFC et les PCFC ou H⁺-SOFC.

La pile SOFC possède une membrane anionique alors que dans le cas de la PCFC, l'électrolyte est un conducteur protonique. Le principe de fonctionnement de ces deux systèmes est donc différent.

Les piles à combustible à conduction protonique sont des dispositifs électrochimiques qui convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique tout en dégagent de la chaleur. Chaque cellule élémentaire est composée de trois couches : une anode alimentée en combustible (hydrogène, méthane...), un électrolyte solide conducteur protonique et une cathode alimentée en comburant (air).

Les électrodes sont exposées à un flux de gaz, elles doivent donc être perméables à ces gaz et posséder une structure poreuse ainsi qu'une conductivité électronique élevée. Ces caractéristiques peuvent être difficiles à obtenir simultanément et nécessitent une optimisation de la microstructure. En ce qui concerne l'électrolyte, il doit être imperméable aux gaz, présenter une haute conductivité protonique et une conductivité électronique négligeable.

La pile à combustible à conduction protonique est ainsi le siège de deux ½ réactions d'oxydoréduction :

• L'anode est le siège de l'oxydation de l'hydrogène en protons (H⁺)

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- (1)$$

• A la cathode, l'oxygène est réduit, selon la réaction (2):

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$
 (2)

Comme illustrée sur la Figure 4, les protons traversent l'électrolyte et les électrons circulent vers la cathode via un circuit externe, générant un courant électrique. L'eau est formée à la cathode (2).

Le fonctionnement d'une pile à combustible est donc basé sur la réaction chimique globale de combustion de l'hydrogène dans l'oxygène qui produit simultanément eau, électricité et chaleur (Figure 4).

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(3)$$



Figure 4 : a) Représentation schématique d'une cellule élémentaire d'une PCFC b) Tension théorique des PCFCs [15].

D'un point de vue thermodynamique et dans les conditions standards de température et de pression (25 °C et 1 bar), l'énergie libre de Gibbs relative à la réaction (3) (-237,2 kJ.mol⁻¹) permet de calculer le potentiel standard d'une pile à combustible hydrogène-oxygène.

$$\Delta E^{0} = -\frac{\Delta G^{0}}{nF} = \frac{237,2 \times 10^{3}}{2 \times 96500} = 1,229 \,\,\text{V} \,\,\text{(4)}$$

Où *n* est le nombre d'électrons échangés et *F* la constante de Faraday (96 500 C.mol⁻¹).

A 600 °C, l'énergie libre de Gibbs prend pour valeur -199,6 kJ.mol⁻¹, l'eau formée se trouvant sous forme vapeur, et la tension fournie devient égale à 1,034 V.

La force électromotrice de la cellule E_T est donnée par la relation de Nernst

$$E_T = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} + \frac{RT}{nF} Ln\left(\frac{P_{H_2} * P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}\right)$$
(5)

Les valeurs de E_{τ} sont présentées dans le tableau 4b pour les températures allant de 200 à 1000 °C.

Cependant, en plaçant la cellule dans les conditions d'utilisation, des phénomènes liés au fonctionnement des électrodes et à la résistance de la cellule apparaissent. Ces contributions diminuent la tension observée aux bornes de la pile.

La tension réelle peut alors s'écrire:

$$U(i) = fem - Ri - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{conc,a} - \eta_{conc,c}$$
(6)

La chute ohmique (R_i) est liée à la résistivité de l'électrolyte, des électrodes, des interfaces et du dispositif de mesure.

$$R = R_{\acute{e}lectrolyte} + R_{cathode} + R_{anode} + R_{interfaces} + R_{dispositif}$$
(7)

Les surtensions anodiques et cathodiques peuvent être décomposées en polarisations d'activation (η_{act}) et de concentration (η_{conc}).

La polarisation d'activation est liée aux cinétiques des réactions et au transfert de charges des matériaux électrochimiquement actifs vers le conducteur ionique. Celle-ci est fortement dépendante de la température et des matériaux utilisés, de la concentration des réactifs, ainsi que de la microstructure des électrodes. Elle est généralement observée pour de faibles densités de courant.

La polarisation dite de concentration, est associée au transport de matière dans des électrodes, cette chute de tension apparaît aux fortes densités de courant. L'allure schématique d'une courbe de polarisation est présentée Figure 5.



Figure 5 : Courbe de polarisation théorique d'une SOFC, V =f(J).

I.2.2 Cahier des charges des matériaux

Les performances des piles de type PCFC sont directement liées aux propriétés de leurs matériaux constitutifs, et plus particulièrement aux propriétés de conduction.

La nature et les performances de l'électrolyte ont un large impact sur les performances des PCFCs. Pour des performances optimales, l'électrolyte doit présenter un niveau de conductivité protonique suffisant de l'ordre de ~10⁻² S.cm⁻¹ à 600°C et un être un isolant électronique afin d'éviter le court-circuit de la cellule. Sa microstructure doit être dense afin d'éviter la diffusion et le mélange des gaz qui entraîneraient une diminution de l'OCV. Enfin, l'électrolyte doit être stable vis-à-vis des matériaux d'électrodes et des différentes atmosphères auquel il est soumis particulièrement sous dioxyde de carbone.

Les électrodes doivent posséder une conductivité électronique élevée ($\sigma_{e-} > 100 \text{ S.cm}^{-1}$) et présenter de bonnes performances électrochimiques pour les réactions d'électrodes, l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode. Ces performances sont caractérisées par les résistances spécifiques de surface ou ASR (Area Specific Resistance). Plus l'ASR d'une électrode est faible, plus les surtensions aux électrodes sont faibles et plus les cinétiques des diverses réactions électrochimiques sont rapides. De plus tous les composants de la pile doivent présenter un coefficient de dilatation thermique compatible afin d'éviter toutes contraintes mécanique.

Le Tableau 2 récapitule tous les niveaux de performances auxquels doivent satisfaire les piles PCFC pour devenir concurrentielles vis à vis des autres technologies de PAC.

	Electtrolyte	Anode	Cathode
6 (ionique)	10 ⁻² S/cm	10 ⁻² S/cm	10 ⁻² mS/cm
6 (électronique)	0	1000S/cm	50mS/cm
stabilité (atm)	CO2, O2, H2	H ₂ S, H ₂ O	CO2,H20
microstructure	Dense	Poreux	Poreux
ipaisseur de couche	10µm	300-800µm	15-40 μm
ASR		<0,1 Ω.cm ²	<0,5Ω.cm ²

Tableau 2 : Caractéristiques recherchées pour l'électrolyte, l'anode et la cathode d'une pile PCFC.

La Figure 6 présente la courbe de polarisation calculée pour une PCFC présentant les caractéristiques électriques et électrochimiques détaillées dans le tableau précédent. Ces valeurs doivent permettre d'atteindre des densités de puissance de l'ordre de 450 mW.cm⁻² lors d'un fonctionnement autour de 0,6 V.



Figure 6 : Courbe de polarisation théorique d'une cellule élémentaire avec les caractéristiques du cahier des charges à 600 °C et sous H₂ (3 % H₂O) / air.

Les différentes classes de matériaux susceptibles de présenter ces caractéristiques sont présentées dans les parties suivantes.

I.3 Les conducteurs protoniques à hautes températures

I.3.1 Différentes classes de conducteurs protoniques à hautes températures

a) Pérovskites ABO3 de type II-IV, I-V, et III-III

La forte conductivité protonique des oxydes de formulation $A^{II}B^{IV}O_3$ a été mise en évidence dès les années 1980 par Iwahara [5]. Les éléments alcalino-terreux comme le baryum, le strontium ou le calcium occupent le site A. En ce qui concerne le site B, on retrouve fréquemment le cérium, le zirconium voire l'étain. La création de lacunes en oxygène, indispensable à la conduction protonique, est obtenue par substitution du site B par des éléments trivalents ou pentavalents tel que Y, Yb, In, Eu, Sm, Gd, Nb. Un seul composé de type $A^{I}B^{V}O_{3}$ est mentionné dans la littérature (KTaO₃). Le site B peut être substitué par les ions Co²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, et Fe³⁺[16][17]. Ces composés présentent une conductivité de l'ordre de 10⁻⁴ S.cm⁻¹ à 500°C.

En ce qui concerne le type $A^{III}B^{III}O_3$, la littérature fait état de matériaux avec le lanthane La^{3+} sur la position A et du Sc^{3+} , Y^{3+} , In^{3+} , Er^{3+} sur le site B [18][19]. La substitution pour obtenir la conduction protonique se fait sur le site A par le strontium, le baryum, le calcium ou le magnésium. Mais ces matériaux présentent une conduction protonique inférieure à 10^{-3} S.cm⁻¹ à 600°C sous hydrogène humidifié.

b) <u>Pérovskites complexes</u>

Pour les pérovskites plus complexes de type $A_2(BB')O_6$ et $A_3BB_2O_9$, c'est le rapport B/B', B ayant une valence différente de B', qui permet d'obtenir une sous stœchiométrie en oxygène. Le composé le plus étudié de cette famille est $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$ (BCN18) qui présente une bonne stabilité chimique et une conductivité de l'ordre de 10^{-3} S.cm⁻¹ [20][21][22] à 600°C.

c) Autres oxydes conducteurs protoniques

Au cours des 15-20 dernières années, un grand nombre d'autres matériaux à haute conductivité protonique a été étudié.

On peut citer les pyrochlores $A^{III}_2 B^{IV}_2 O_7$ (La₂Zr₂O₇) [23][24], les oxydes de terres rares Ln₂O₃ [25], ainsi que des dérivés de brownmillerite Ba₂In₂O₅ [26][27]. Bien que la stabilité de ces composés soit généralement bonne, leur conductivité protonique se situe entre 10⁻³ et 10⁻² S.cm⁻¹ à 600°C.

Récemment un nouveau type d'électrolyte a été proposé. Il s'agit d'un matériau très utilisé comme cathode dans le domaine des batteries lithium-ion. R. Lan *et al*. [28] ont effectué la substitution de LiCoO₂ par de l'aluminium afin de diminuer la conductivité électronique et ont mesuré une conductivité de 0.1 S.cm⁻¹ à 500°C. La Figure 7 présente le schéma d'insertion des protons sous hydrogène du matériau préalablement délithié.



Figure 7 : Schéma d'insertion du proton en présence d'hydrogène [28].

Ces résultats devront être confirmés et ouvrent de nouvelles perspectives par l'étude d'une classe de matériaux de structure bidimensionnelle.

A partir des données de la littérature, Kreuer [29] a rapporté les conductivités protoniques des différentes matériaux en fonction de la température (Figure 8).



Figure 8 : Conductivité protonique des grains des différents conducteurs protoniques [29].

Cette revue des différentes classes de conducteurs protoniques montre que les composés à structure pérovskite de type $A^{II}B^{IV}O_3$ sont actuellement les matériaux les plus adaptés en tant qu'électrolyte pour PCFC.

En particulier les cérates et les zirconates de baryum atteignent des conductivités de 10⁻² S.cm⁻¹ à 600°C. Les caractéristiques structurales et les propriétés de ces matériaux sont présentées en détail dans la partie suivante.

I.3.2 Structure et conduction protonique dans les pérovskites A^{II}B^{IV}O₃ substituées

a) Caractéristiques structurales

La pérovskite $CaTiO_3$ a été découverte en 1839. Puis, avec les premières pérovskites synthétiques, ce nom a été étendu à une large classe de composés de même stœchiométrie. Cette structure peut être obtenue avec une très large gamme de cations bivalents et trivalents qui confèrent à cette classe de matériaux des propriétés très différentes (supraconducteur, catalyseur, diélectrique, ferromagnétique, piézoélectrique et optique) [30][31].

 ABO_3 présente une symétrie idéalement cubique que l'on peut décrire par un enchaînement d'octaèdres BO_6 liés par les sommets, les atomes A étant placés dans les sites laissés vacants par les octaèdres appelés cages pérovskites et de coordinence 12 (Figure 9).



Figure 9 : Structure pérovskite cubique idéale et orthorhombique.

Cependant, en fonction des éléments constituant la pérovskite, la symétrie cubique est souvent abaissée. Le facteur de tolérance de Goldschmidt t permet de prédire la structure cristallographique de ces composés en utilisant la formule suivante.

$$t = \frac{\left(R_A + R_O\right)}{\sqrt{2}\left(R_B + R_O\right)} \tag{8}$$

Dans cette formule R_A et R_B sont les rayons ioniques des cations occupant respectivement les sites A et B, et R_o est le rayon ionique de l'oxygène.

Il est ainsi possible de distinguer 4 cas :

- t > 1 ; distorsion hexagonale (ex : BaTiO₃, NaNbO₃)
- 0,95 < t < 1 ; structure cubique (ex : $BaZrO_3$, $LaMnO_3$)
- 0,9 < t < 0,95 ; distorsion quadratique (ex : BaCeO₃, KNbO₃)
- t < 0,9 ; distorsion orthorhombique (ex : PbTiO₃, GdFeO₃)

La stabilité de ces structures est fonction de l'ionicité des liaisons métal-oxygène. Cette grandeur peut être évaluée à partir de la différence d'électronégativité entre les cations et les ions oxygènes du matériau considéré.

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \tag{9}$$

La structure pérovskite est généralement plus stable thermiquement si elle comporte des liaisons présentant un caractère ionique. Cependant un caractère basique peu nuire à la stabilité chimique vis-à-vis des gaz acides.

b) Formation et stabilité des défauts protoniques

Tous les matériaux en sous-stœchiométrique en oxygène peuvent présenter une conduction protonique (H⁺), une conduction ionique (O²⁻) et même une conductivité mixte protonique et anionique suivant la température et l'atmosphère. La symétrie de la structure et l'ionicité des liaisons ont une influence significative sur la conductivité protonique qui est généralement observée à des températures inférieures à 700°C. Cette conductivité est liée à la présence de lacunes anioniques.

En plus des lacunes existant de manière intrinsèque dans le matériau (défaut de Schottky et Frenkel), la création de lacunes en oxygène extrinsèques dans le réseau cristallin de la pérovskite se fait par la substitution d'un ion tétravalent par un ion trivalent sur le site B-sites (Ce/Zr).

Cette substitution peut être notée suivant la notation de Kröger-Vink :

$$B_B^{\chi} + 1/2 \ O_o^{\chi} + 1/2 \ M_2 O_3 \leftrightarrow M_B' + 1/2 \ V_o^{-} + BO_2$$
 (10)

Sous atmosphère humide, la réaction principale est l'adsorption dissociative de l'eau sur les lacunes en oxygène pour former des défauts protoniques conduisant à la formation de deux entités hydroxyles capables de libérer deux protons pouvant sauter d'un atome d'oxygène à un autre (11). Les protons incorporés peuvent aussi provenir des molécules d'hydrogène (12), si le composé présente un élément réductible.

$$H_2 O + V_0^{\bullet \bullet} + O_0^x \Leftrightarrow 2OH_0^{\bullet} \quad (11)$$

$$H_2 + 2O_0^x \Leftrightarrow 2OH_0^{\bullet} + 2e^{-1}$$
 (12)

L'incorporation d'une molécule d'eau dans un matériau sous-stœchiométrique en oxygène est donc à l'origine de la formation de deux défauts protoniques comme présentée sur la Figure 10.



Figure 10 : Représentation de la formation de deux défauts protoniques.

Ainsi, l'un des paramètres pertinents pour discuter de la formation des défauts protoniques est l'enthalpie d'hydratation.

Kreuer suggère que l'enthalpie d'hydratation sera d'autant plus négative que la différence d'électronégativité entre les cations et les ions oxydes sera élevée [32]. Cette différence d'électronégativité entraîne une basicité du matériau qui favorise les liaisons OH au sein de la structure. Norby *et al.* [33] ont montré une corrélation linéaire entre la différence
d'électronégativité X_{B^-A} et l'enthalpie d'hydratation. Il existe également une corrélation entre le facteur de tolérance des pérovskites (écart à la symétrie cubique) et l'enthalpie d'hydratation [34]. D'une manière générale, l'enthalpie d'hydratation pour les pérovskites diminue selon l'ordre titanate, nobiate, zirconate et cérate pour le site B, et calcium strontium et baryum pour le site A.

Expérimentalement, la formation de ces défauts protoniques a été caractérisée par différentes techniques. Ainsi, la diffraction des neutrons [35][36], les techniques spectroscopiques [37][38] ou la thermogravimétrie (ATG) [29][39] ont permis de quantifier les prises en eau au sein de ces oxydes. A titre d'exemple, la Figure 11 présente la prise en masse de BCY sous atmosphère humide à 600°C [40].



Figure 11 : L'absorption de vapeur d'eau sur une pastille de BCY à 600 ° C sous azote humidifié (3% H₂O, 97% N₂) [40].

Cette prise de masse correspond à un taux d'occupation des lacunes d'environ 50%.

c) Transport protonique

On peut distinguer deux principaux mécanismes pour expliquer le transport des protons. Le premier mécanisme met en jeu une espèce « porteuse » dite véhicule (H_30^+, NH_4^+, OH^-) . Ce mécanisme est surtout rencontré dans les liquides ou dans des matériaux organiques [41].

Le second mécanisme dit de Grotthuss [42] propose une première étape constituée d'une diffusion rotationnelle du proton et d'une réorientation autour d'un oxygène dans le plan perpendiculaire à l'axe B-O-B. Cette étape est rapide avec une faible énergie d'activation ($E_a < 0,1$ eV) [29][43][44].

L'étape relative au transfert du proton d'un site accepteur au site adjacent serait limitante. Selon ce modèle, la dynamique du sous-réseau d'oxygène joue un rôle important sur la migration du proton.

En effet, la liaison OH ne peut se rompre que lorsque la distance OH-O est momentanément assez faible lors de la distorsion du réseau d'octaèdres. Il a été montré que la diminution de la symétrie par rapport à la symétrie cubique est plutôt défavorable à la diffusion du proton [39]. Par exemple, la symétrie orthorhombique conduit à deux sites cristallographiques distincts pour l'oxygène avec des énergies d'activation différentes ce qui entraîne une augmentation de l'énergie d'activation totale.

Le dopant de la pérovskite représente aussi un facteur important pour la mobilité du proton. Il peut soit faciliter la mobilité soit agir comme un piège à la diffusion en fixant le porteur de charge sur un site accepteur [45].



Figure 12 : Illustration du mécanisme de Grotthuss.

I.3.3. Cérates et Zirconates de baryum substitués

Le cérate de Baryum (BaCeO₃) substitué par un cation trivalent présente des conductivités parmi les plus élevées de l'ordre de 10⁻² S.cm⁻¹ en présence d'hydrogène humidifié à 600°C. Sa structure cristallographique orthorhombique a été identifiée par Jacobson [46]. La substitution modérée du cérate baryum ne modifie pas la structure cristallographique [47]. Les éléments utilisés pour le dopage de cette pérovskite sont quasiment tous des lanthanides et quelques éléments trivalents du tableau périodique tel que Y[48], Sc[48], Tm[49], Yb[47], Lu[49], In[48], Pr[50], Nd[51], Sm[52], Eu[53], Gd[54], Tb[54], Dy[55], Ho[56] et Er [57]. L'influence de la teneur en substituant sur la conductivité des matériaux à base de BaCe_{1-x}Dy_xO₃ est présentée sur la Figure 13.



Figure 13 : Conductivité protonique des matériaux de type BaCe_{1-x}Dy_xO_{3-δ} à 600°C sous hydrogène humidifié (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) [55].

La conductivité atteint systématiquement un maximum pour des taux de substitution proche de 0.2. Au-delà de 20%, il a été montré la possibilité d'apparition de phases secondaires telles que Y_2O_3 ou BaY_2O_4 qui limite la mobilité des défauts protoniques [58][59][60].

Bien que les composés à base $BaCeO_3$ aient des conductivités élevées, leur forte basicité conduit à une importante réactivité vis à vis des gaz acides comme le CO_2 et le SO_3 . Cette réactivité provoque en particulier la formation de carbonates, de sulfates de baryum et de cérine. Une exposition prolongée dans une atmosphère contenant ces gaz conduirait à une décomposition de l'électrolyte.

Dans les années 1990, Iwahara *et al.* ont montré une conductivité protonique sous hydrogène pour BaZrO₃[61]. BaZrO₃ présente une structure cristallographique cubique de groupe d'espace Pm-3m. Cette structure, de par sa haute symétrie, est plus favorable pour la mobilité des défauts protoniques [62][39]. Ces composés présentent potentiellement une conductivité élevée mais Iwahara *et al.* ont synthétisé BaZrMO₃ (M=Y, Ga, In, Dy, Nd) avec une conductivité inférieure de 50% par rapport aux meilleurs composés à base de baryum cérate. Ceci s'explique par le caractère très réfractaire du zirconium qui impose des températures de frittage très élevées entre 1500 et 1800°C pour obtenir une densification suffisante. Ces hautes températures peuvent induire une évaporation de l'oxyde de Baryum BaO et la formation de phases secondaires au niveau des joints de grain. Ces phases secondaires ont été observées dans le cas de substitution par l'yttrium et le scandium [63].

La taille des grains de ces matériaux étant généralement faible, on observe une très forte contribution de la résistivité des joints de grains sur la conductivité totale. Les zirconates étant moins basiques que les cérates, ils ont une excellente stabilité chimique vis-à-vis du dioxyde de carbone.

I.3.4 Solutions solides de zirconates et cérates de baryum substituées

Les propriétés des zirconates et des cérates de baryum peuvent être combinées en formant des solutions solides de type $BaCe_{1-x}Zr_xO_3$. Cette approche est largement rapportée dans la littérature et permet d'atteindre un bon compromis pour l'obtention de composés stables chimiquement avec des conductivités supérieures à $BaZr_{1-x}M_xO_3$ [64][65][66][67].

Il est encore possible d'augmenter la stabilité chimique de ces solutions solides par substitution partielle sur les sites A et B de la pérovskite comme dans le cas de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Ce_{0.6}Zr_{0.2}Gd_{0.1}Y_{0.1}O_3$ [68].

a) Microstructure et conductivité

En 1997, Wienströer *et al.* ont proposé les premiers des solutions solides de type BaCe_{0.9-x}Zr_xNd_{0.1}O_{2.95} (x compris entre 0 à 0,9). Les structures cristallographiques de ces solutions solides sont orthorhombiques [64]. Fabbri *et al.* ont étudié plus précisément par diffraction des rayons X les changements structuraux dans le cas des solutions solides de BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.2}O_{2.95} avec x allant de 0 à 0.8 [69]. Pour 0<x<0.2, les composés sont de symétrie orthorhombiques puis rhomboédriques pour 0.2<x<0.6 et enfin cubiques pour x supérieur à 0.6. L'augmentation de la teneur en zirconium conduit à une diminution du volume de maille accompagnée d'une augmentation de la symétrie. Ceci est en accord avec la valeur des rayons ioniques de Zr⁴⁺ (0,72Å) et de Ce⁴⁺ (0,87Å). Katahira *et al.* ont étudié les composés BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{2.95} et ont abouti aux mêmes conclusions [66]. Concernant la microstructure, l'augmentation de la concentration de zirconium implique une augmentation de la température de frittage pour une densification satisfaisante, ce qui influence largement la microstructure. Les images MEB (Figure 14) montrent que la taille des grains varie d'environ 10 µm à 1 µm avec l'augmentation de la quantité de zirconium. La diminution de la taille des grains augmente la surface des joints de grain et diminue la conductivité totale (Figure 15).

Page - 37 -



Figure 14 : Images MEB BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3- δ} avec x = 0.8 (a), x = 0.5 (b), x = 0.3 (c), x = 0.0 (d) [69].

Les conductivités mesurées sous H₂ humidifié entre 350 et 750 °C sont rapportées Figure 15. Les valeurs à 700 °C diminuent de $1,47 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹ pour la composition x = 0.0, à 5,68 × 10⁻³ S.cm⁻¹ pour x = 0.8. Ces résultats sont cohérents avec l'analyse par microscopie électronique à balayage (Figure 14) qui présente une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de teneur en Zirconium. L'énergie d'activation augmente avec la concentration en zirconium de 0,39 eV pour l'échantillon ne contenant pas de zirconium à 0,61 eV pour x = 0,8. Ceci peut être expliqué par la diminution du volume de maille et la modification de composition des joints de grains [70][71]. Il a été constaté une augmentation de l'énergie d'activation sous air humidifié qui est interprétée par l'apparition de conductivités anionique et électronique [72].



Figure 15 : Conductivités total mesurées a) sous hydrogène humidifié b) sous air [69].

D'autres études similaires ont été réalisées avec les substitutions par l'Erbium [57], le Scandium [73], l'Yttrium [74][75][76], le Néodyme [77], l'Indium [78] et le Gadolinium [79].

Ly *et al.* [78], ont synthétisé les échantillons $BaCe_{0.45}Zr_{0.45}Ln_{0.1}O_3$ (Ln = Y, In, Gd, Sm) par voie solide. Les pastilles céramiques denses ont été obtenues pour des températures de frittage de l'ordre de 1600-1650°C. La conductivité diminue de 10 à 5 mS.cm⁻¹ (800°C, sous air) selon l'ordre : Y> Gd> Sm>In.

Une des exigences les plus importantes de l'électrolyte pour des applications électrochimiques est son imperméabilité. Les températures de frittage des composés de type BaCe_{1-x}Zr_xO₃ et BaZrO₃ sont de l'ordre de 1500°C à 1800°C et peuvent entraîner des problèmes de mise en forme des cellules PCFC. Pour cela, la possibilité d'utiliser des oxydes d'éléments de transition pour diminuer les températures de frittage[80][81] a été démontrée. Il convient de noter que l'introduction de métaux de transitions dans les matériaux à base de BaCeO₃ peut être effectuée de deux manières différentes: soit par la substitution partielle de l'un des éléments de base soit par l'ajout d'oxydes.

P. Babilo *et al.* [82] ont étudié une vaste gamme d'oxyde dans le cas de BZY. La Figure 16 détaille l'effet de ces oxydes sur le frittage de BZY. Seuls les oxydes de nickel, de cuivre et plus particulièrement de zinc sont efficaces. Les oxydes de cuivre et de nickel produisent des phases secondaires et ont été écartés de l'étude. L'oxyde de zinc permet d'augmenter la densité relative du matériau de 60% à 88% à 1300°C pendant 4 heures. Cependant la conductivité totale est légèrement diminuée.



Figure 16 : Effet des oxydes de transition sur le frittage de BZY [82].

Beaucoup d'autres publications rapportent l'utilisation d'aide au frittage et démontrent des effets sur la conductivité [83] et sur la stabilité chimique [84].

b) Stabilité des solutions solides BaCe_{1-x}Zr_xO₃

De façon générale, les solutions solides cérate-zirconate de baryum présentent deux domaines de stabilité chimique vis-à-vis du dioxyde de carbone. Le Tableau 3 détaille les intervalles de décomposition et de stabilité sous atmosphère contenant 100% de dioxyde de carbone pour des températures supérieures ou égales à 600°C. On peut noter que la quantité minimum de Zirconium pour obtenir un composé stable dans ces conditions est de 20% molaire. Ces conditions sont volontairement plus agressives que lors du fonctionnement en pile.

Tableau 3 : Stabilité sous dioxyde carbone des composés BaCe_{0.9-x}Zr_xMO₃ avec 0<x<0.75 [85].

System	Interval of decomposition, x	Interval of stability, x
$BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$	$0 \leq x \leq 0.4$	$0.5^a \leq x \leq 0.8$
$BaCe_{0.9-x}Zr_xNd_{0.1}O_{3-\delta}$	$0 \leq x \leq 0.1$	$0.2 \leq x \leq 0.9$
$BaCe_{0.9-x}Zr_xGd_{0.1}O_{3-\delta}$	$0 \leq x \leq 0.3$	$0.4 \leq x \leq 0.9$
BaCe _{0.85-x} Zr _x Er _{0.15} O _{3-δ}	$0 \leq x < 0.2$	$0.2 \leq x \leq 0.85$
$BaCe_{0.77-x}Zr_{x}Gd_{0.2}Cu_{0.03}O_{3-\delta}$	$0 \leq x \leq 0.2$	$0.3 \leq x \leq 0.6$
$BaCe_{0,8-x}Zr_{x}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	$0 \leq x \leq 0.3$	$0.5^a \leq x \leq 0.8$
$Ba(Ce_{1-x}Zr_{x})_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\delta}$	$0 \leq x < 0.75$	$0.75 \leq x \leq 1$
$BaCe_{0.8-x}Zr_xNd_{0.2}O_{3-\delta}$	$0 \leq x < 0.4$	$0.4 \leq x \leq 0.8$
$BaCe_{0.8-x}Zr_{x}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	$0 \leq x \leq 0.4$	$0.4 \leqslant x \leqslant 0.8$

^a According to XRD data, at x = 0.5 small amount of BaCO₃ was observed.

En 2006, C. Zuo *et al.* ont montré que le composé $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZCY) est chimiquement stable à 500 °C sous 2% de dioxyde de carbone et 15% d'eau [86]. Les données de diffraction des rayons X des échantillons n'ont montré aucune dégradation après 7 jours sous cette atmosphere. Il est important de noter que ces paramètres sont plus proches des conditions d'utilisations d'une pile PCFC.

Les composés de type $BaCe_{1-x}Zr_xO_3$ sont soumis à de très hautes températures lors des frittages. Ces températures peuvent entraîner des réactions secondaires avec le substrat et une perte de baryum par sublimation. Archana *et al.* [86] ont montré la décomposition partielle de $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ à partir de 1400°C lors du frittage sur un substrat en alumine et mis en évidence la sublimation de l'oxyde de baryum et une réaction secondaire avec l'alumine formant $BaAl_2O_4$. Il en résulte une diminution de la conductivité totale.

Pour pallier ces réactions secondaires, les auteurs ont proposé avec succès de protéger l'électrolyte lors du frittage avec un lit de poudre de BCY. Armin *et al.* ont évalué plus précisément la perte de baryum en fonction de la température et du temps de frittage (Figure 17). Une couche protectrice ne permet pas d'éviter totalement la perte de baryum au-delà de 1400°C mais réduit considérablement les réactions secondaires. Ces auteurs ont aussi étudié, l'alumine, la zircone et l'oxyde de cérium comme support de frittage. Cependant tous ces substrats réagissent avec l'électrolyte pour former des phases secondaires. Seule une enceinte en platine comme support a été proposée pour éviter ces réactions. Il existe encore peu d'études sur cette problématique bien qu'il soit important de trouver un support inerte vis-à-vis des composés BaCe_{1-x}Zr_xO₃ avec un coût moindre que celui du platine.

L'oxyde de magnésium pourrait répondre à cette problématique. De plus Traversa *et al.* ont montré qu'un dépôt de BZY par ablation laser pulsé sur ce support conduit à une nette augmentation de la conductivité des grains de BZY de l'ordre de 0,11 S cm⁻¹ à 500°C. Ce résultat est expliqué par le bon accord des paramètres de maille entre BZY (a = 4,19 Å) et l'oxyde de magnésium (a = 4,21 Å) [87].



Figure 17 : Perte de baryum en fonction de la température de frittage du composé BZCYYb avec et sans couche protectrice [88].

c) <u>Co-substitution de BaCe_{1-x}Zr_xO₃ par l'ytterbium et l'yttrium</u>

Dans la littérature, plusieurs terres rares ont été introduites dans le site B des solutions solide de type $BaCe_{1-x}Zr_xO_3$. Très peu de matériaux électrolytiques chimiquement stables peuvent concurrencer les conducteurs anioniques traditionnels tels que YSZ et GDC dans le domaine IT-SOFC (450°C-750°C).

En 2009 Yang *et al.* ont développé $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb) [89]. La cosubstitution par Y³⁺ et Yb³⁺ sur le site B de $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}M_xO_{3-\delta}$ conduit à une conductivité ionique élevée de l'ordre de 10⁻² S.cm⁻¹ à 550°C , supérieure à celles YSZ et GDC dans la gamme de température des PCFC (450°C-750°C)(Figure 18). Comme présenté sur la

Figure 19, l'évolution des conductivités de ces matériaux est particulière. Il est observé une augmentation de la conductivité pour x <0.1 puis une diminution pour 0.1 < x < 0.2.



Figure 18 : a) Conductivité comparée de BZCYYb, BZCY, GDC et YSZ sous air humidifié [90].



Figure 19 : conductivité de $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2-x}Yb_xO_{3-\delta}$ sous air humidifié avec 0<x<0.2 à différentes températures [90].

Yang *et al.* ont montré par diffraction des rayons X qu'en plus d'une excellente conductivité, BZCYYb présentait une bonne stabilité chimique vis-à-vis du dioxyde de carbone $(50\%CO_2/H_2\%)$ et vis-à-vis du sulfure de dihydrogène (50ppm) pendant plusieurs heures à 750°C.

L'effet d'une co-substitution sur le site B n'est pas encore complètement comprise, mais les données expérimentales montrent sans ambiguïté que la conductivité est augmentée par rapport à une mono-substitution en quantité molaire équivalente, de l'ytterbium ou de l'yttrium.

Depuis, plusieurs études ont été menées sur la conductivité BZCYYb [91][92][93][94]. S Wang *et al.* ont considéré l'effet de la température de frittage de l'électrolyte [95]. Ils ont observé un net gain de conductivité pour des températures de frittage de 1350°C et 1400°C qui peut être expliqué par une augmentation de la taille des grains et par une composition des joints de grains qui serait plus favorable.

Zhen Shi *et al.* ont également étudié la co-substitution pour le matériau BaZr_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3- δ} (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2). Contrairement à la solution solide BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3- δ} qui atteint un maximum de conductivité pour x =0.1, la conductivité diminue avec l'augmentation de la quantité d'ytterbium sous atmosphère réductrice humidifiée (Figure 20) [96].



Figure 20 : Conductivité totale de BaZr_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ} sous hydrogène (2%H₂O) [96].

Ce résultat souligne le caractère singulier du système BZCYYb. Une simple explication basée sur un effet synergique lors de la co-substitution n'est pas suffisante. Une caractérisation structurale approfondie couplée à des mesures de prise en eau et une analyse de la composition des joints de grains pourraient éventuellement permettre d'expliquer ce comportement.

I.3.5 Matériaux d'électrodes

I.3.5.1 Matériaux anodiques

L'anode est le compartiment de la pile où a lieu l'oxydation du combustible. Les matériaux utilisés doivent être électrochimiquement actifs vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène ou d'un hydrocarbure. Parmi les matériaux potentiels, il est possible de distinguer les métaux ou alliages métalliques, les conducteurs mixtes (H⁺/e⁻) à base d'oxydes et les composites métal-matériau électrolytique ou cermets. Depuis une décennie, pour des raisons liées aux performances électriques, à l'activité électro-catalytique et des raisons de compatibilité avec l'électrolyte et de coût, ce sont exclusivement les matériaux composites formés d'un métal et d'une phase céramique conductrice protonique qui sont utilisés. L'utilisation de cermets permet la création d'un squelette céramique assurant la tenue mécanique des cellules. L'oxyde joue aussi le rôle d'inhibiteur vis-à-vis du murissement des grains du catalyseur. Enfin l'association des réseaux interconnectés de la phase céramique et de la phase métallique augmente les zones réactionnelles dites de « point triple » et garantit une bonne qualité de l'interface anode-électrolyte. En effet, l'oxydation de l'hydrogène fait intervenir trois phases différentes.

Le catalyseur assure l'oxydation de l'hydrogène et le transport des électrons, la phase céramique conductrice protonique assure le transport des protons à la cathode. Bonanos *et al.* ont étudié l'activité catalytique de Au, Pt, Ag et Ni à l'interface métal-conducteur protonique et montrent qu'elle décroit selon l'ordre : Ni>Pt>Au>Ag (à 800°C avec une pression partielle d'hydrogène de 9% [97]).

a) Mécanisme d'oxydation de l'hydrogène sur des cermets Ni-électrolyte

Le mécanisme simplifié d'oxydation de l'hydrogène, illustré Figure 21, peut être décrit selon huit étapes élémentaires localisées à la surface du Ni, à la surface du conducteur protonique ou sur les zones de triple contact (TPB) :

Réactions localisées à la surface du Nickel :

- (1) Adsorption :
- (2) Diffusion de H $_{Ni}$ vers le TPB

Réactions localisées à la surface de l'electrolyte :

- (3) Adsorption :
- (4) Diffusion de H_{electrolyte} vers le TPB

Réactions de transfert de charges au TPB :

- (5) Ionisation de H à la surface de électrolyte
- (6) Ionisation de H et transfert de charges
- (7) Transfert électronique
- (8) Split over

 H_{2g} +2 [] _{Ni} <-> 2 H _{Ni}

H_{2g} +2 [] electrolyte <-> 2 H electrolyte

 $\begin{array}{l} H \ _{\acute{e}lectrolyte} \ <-> \ H^{^+} \ _{\acute{e}lectrolyte} \ + \ e \ _{\acute{e}lectrolyte} \\ H \ _{Ni} \ + \ \left[\ \right] \ _{\acute{e}lectrolyte} \ <-> \ H^{^+} \ _{\acute{e}lectrolyte} \ + \ e \ _{Ni} \\ e \ _{\acute{e}lectrolyte} \ <-> \ e \ _{Ni} \\ H \ _{Ni} \ <-> \ H \ _{\acute{e}lectrolyte} \end{array}$



Figure 21 : Illustration simplifiée de la réaction d'oxydation de l'hydrogène, dans le cas d'une anode de Ni (a) ou d'un cermet composite Ni-électrolyte (b) [98].

La détermination de l'étape limitante peut se faire par analyse des spectres d'impédance mesurés sous différentes pressions partielles d'eau et/ou d'hydrogène. Dans le cas des SOFC, l'analyse des résistances de polarisation sous différentes pressions partielles d'hydrogène a été faite par Mizusaki *et al.* [99]. Ces auteurs ont proposé une équation de type Buttler-Volmer (équation 12) qui prédit des dépendances en pH^{-1/2} et pH₂0⁻¹ pour expliquer les résistances de polarisation.

$$\sigma = \frac{dJ}{dE} = \frac{2F}{RT} \left[kk_{eq} p H_2 O + \frac{k'}{2} (K_{eq} p H_2)^{1/2} \right] \quad avec \ K_{eq} \ H_2 + \frac{1}{2} O2 \iff H_2 O (13)$$
$$R_p \propto p H_2^{-1/2} \quad R_p \propto p H_2 O^{-1} (14)$$

Page - 45 -

Cette équation est applicable lorsque le transfert de charge constitue l'étape limitante d'une réaction et qu'il n'y a pas de limitation par le transport de matière. Ils attribuent la diminution de la polarisation à l'adsorption dissociative ou à la diffusion de l'hydrogène à la surface du nickel qui sont thermodynamiquement favorisées pour de fortes pH₂.

Au contraire, Primdhal et Mogensen [100] ont proposé un modèle considérant que la diffusion des gaz au sein du cermet est limitante et que les étapes à la surface du nickel sont rapides.

Dans ce cas les relations décrivant les polarisations prévoient des variations en pH2⁻¹ et pH20⁻¹

$$Rp \propto pH_2^{-1}$$
 $Rp \propto pH_2O^{-1}$ (15)

Ces relations seront utilisées pour interpréter les résultats obtenus dans ce travail.

b) Caractéristiques microstructurales des cermets Ni-électrolyte

Outre une bonne activité électrocatalytique, le matériau anodique doit posséder un certain nombre de propriétés :

- une conductivité électronique élevée afin d'assurer le collectage du courant
- une conductivité ionique (H⁺) élevée pour le transfert des protons vers l'électrolyte
- une très bonne stabilité mécanique avec un coefficient d'expansion thermique (CET)
 compatible avec les autres éléments de la cellule élémentaire
- une porosité élevée pour la diffusion du gaz combustible
- une zone de point triple gaz réactif / électrolyte / électrode $(H_2/H^+/e^-)$ étendue.

La conductivité électronique est assurée par la phase métallique qui doit être de plusieurs centaines de Siemens par centimètre, afin de minimiser les pertes ohmiques. Pour cela, la création d'un réseau percolant et continu de grain de nickel est nécessaire. La valeur minimale de 33% en volume de nickel est généralement admise (théorie de percolation) [101]. Ce seuil de percolation dépend de la microstructure et du procédé de fabrication de l'anode et doit être optimisé [102][103]. De la même façon, la phase céramique doit percoler afin d'assurer le transport protonique dans tout le volume de l'électrode.

Ainsi, l'utilisation de cermet avec le matériau électrolytique comme phase céramique permet de minimiser les différences des coefficients d'expansion thermique de l'anode et de l'électrolyte et ainsi éviter les délaminations et fissurations dues aux contraintes thermomécaniques [104]. Le coefficient d'expansion thermique du nickel est de 13,3 x 10^{-6} K⁻¹, celui de BCY variant de 10 à 12 x 10^{-6} K⁻¹.

Ce matériau doit enfin présenter une porosité interconnectée de 30% à 40% en volume afin d'étendre la zone réactionnelle [101]. Cette porosité est en partie générée lors de la réduction de l'oxyde de nickel. Dans la mesure où elle est insuffisante, il est possible d'employer des agents porogènes tel que l'amidon, le carbone graphitique et certains polymères qui présentent des températures de décomposition élevées [105][106].

c) <u>Stabilité des matériaux anodiques.</u>

L'un des inconvénients de l'utilisation de nickel comme catalyseur est sa faible tolérance aux sulfures qui se traduit par la formation de sulfures de nickel. Cette réaction entraîne une diminution de l'activité catalytique vis-à-vis de l'hydrogène. De plus, lors d'une utilisation en reformage interne, le nickel a tendance à catalyser la réaction de formation de carbone (craquage). Pour pallier ces contraintes, l'utilisation de cuivre ou de phases bimétalliques telles que NiCo, NiCu ou NiFe ont été envisagées [107].

La seconde problématique concerne la possibilité d'agglomération du nickel en fonctionnement. Dans le domaine des SOFC, il a été montré que l'ajout d'additif comme l'oxyde de titane ou l'utilisation d'alliages peuvent permettre de limiter ce phénomène [104].

Récemment le cermet anodique Ni-BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃₋₆ (Ni-BZCYYb) a fait l'objet de plusieurs recherches. En effet l'électrolyte BZCYYb, comme vu précédemment, montre une bonne stabilité sous atmosphère réductrice contentant du dioxyde de carbone. Lei Yang *et al.* ont utilisé un cermet à base de nickel associé à l'électrolyte BZCYYb pour l'élaboration d'une pile et ont testé le reformage interne du propane ainsi que la stabilité aux sulfures [90]. En milieu sec, la stabilité du système n'est pas excellente pour les deux atmosphères. En revanche, lors de l'introduction de vapeur d'eau, le cermet présente une grande stabilité vis-à-vis de H₂S et du propane pendant plusieurs dizaines d'heures (Figure 22) contrairement aux cermets de type Ni-BCY ou Ni-BZCY [108]. Il a été supposé que l'adsorption dissociative de l'eau à la surface de BCZYYb facilite l'oxydation H₂S en SO₂.



Figure 22 : Stabilité des cermets Ni-BZCYYb/BZCYYb et Ni-BZCYYb/SDC sous atmosphère contenant 50 ppm de H₂S [89].

d) Influence de la microstructure sur les caractéristiques électrochimiques

Peu de travaux dans la littérature a concerné l'étude des corrélations entre la microstructure et les propriétés électrochimiques des anodes Ni-conducteur protonique [109][110][111]. Pourtant l'optimisation de l'architecture des cermets est décisive pour l'élaboration de piles à combustible compétitives.

Traversa *et al.* [112] ont étudié l'effet de la composition de cermets Ni-BZY préparés par un procédé de co-combustion. Les performances électrochimiques sont optimales pour le rapport 50-50.

La valeur de la résistance spécifique de surface (ASR) mesurée à partir d'un dispositif symétrique est de 0,37 Ω cm² à 600°C sous 20% d'hydrogène humidifié. Ces auteurs ont également comparé ces matériaux à ceux obtenus par mélange mécanique de poudres.

Ces derniers présentent une dispersion moins fine des composants du cermet ainsi que des particules de nickel de plus grande taille, ce qui se traduit par des ASR relativement plus importantes (Figure 23).



Figure 23 : Dépendance des ASR de polarisation des anodes élaborées par co-combustion et mélange de poudre en fonction de la température [112].

Les recherches réalisées au laboratoire AIME sur l'étude microstructurale de différents cermets et sur les propriétés électrochimiques induites montrent des résultats similaires. Dans le cadre de la thèse de P. Battocchi [113], trois types de cermets ont été élaborés par mélange de poudre (MP), flash-combustion (FC) et imprégnation (I).

Les résultats des mesures électriques sur ces cermets montrent une corrélation directe entre la surface active mesurée par chimisorption d'hydrogène et les microstructures. Les ASR de polarisation diminuent avec l'augmentation de la surface active et la dispersion du nickel (Tableau 4)

Tableau 4 : Récapitulatif des ASR et des surfaces spécifiques des anodes réalisés par FC, MP et I.

	MP	FC]
S [m²/g] à 600°C	16	18	21
ASR [Ω.cm ²] à 600°C	0,32	0,28	0,09



Figure 24 : Images MEB (e[°] rétrodiffusés) en coupe transversale de pastilles Ni-BCY10 synthétisées par la voie MP (a), FC (b) et I (c).

L'intérêt de l'utilisation d'une anode architecturée a aussi été démontré. Ces anodes sont constituées d'une première couche très poreuse utilisant 20% en masse d'amidon comme porogène (permettant une bonne diffusion de l'hydrogène) puis d'une seconde couche sans agent porogène (permettant de maximiser le nombre de points triples). Cette configuration a permis de diviser par deux l'ASR de polarisation (0,13 Ω .cm²) [114] et confirme l'importance d'une grande porosité pour optimiser les performances des anodes bien que l'hydrogène présente un excellent coefficient de diffusion. L'épaisseur de l'anode support et la microstructure peuvent donc jouer un rôle important sur les propriétés électrochimiques.

I.3.5.2 Matériaux cathodiques

a) Critères de sélection des matériaux cathodiques pour les piles de type PCFC

Il est généralement admis que la nature et les propriétés des matériaux cathodiques déterminent les performances globales. En effet, la plus forte chute ohmique au sein d'une pile à combustible est localisée à cette électrode, siège de la réduction électrochimique de l'oxygène accompagnée de formation d'eau.

A l'instar de l'anode, la cathode doit présenter une porosité importante pour permettre l'accès du comburant et l'évacuation de la vapeur d'eau formée. Le matériau cathodique doit donc posséder de bonnes stabilités chimique et mécanique vis-à-vis de l'atmosphère oxydante (air) et de la vapeur d'eau, ainsi qu'une compatibilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte. Le matériau cathodique doit également avoir une activité électrocatalytique élevée pour la réduction de l'oxygène, des conductivités ioniques et électroniques importantes et un coefficient d'expansion thermique compatible avec ceux des autres constituants de la pile.

b) Les différentes classes des cathodes

Les matériaux cathodiques sont des conducteurs mixtes (MIEC) et peuvent être classés en trois catégories :

1. Les conducteurs mixtes électronique-anionique

(MIEC, La_{0.5}Sr_{0.5}CoFeO_{3-δ}[115])

2. Les conducteurs mixtes électronique-protonique

(MIEC, $BaZr_{0.4}Pr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}[116]$)

3. Les conducteurs triples électronique-anionique-protonique

(MIEC, Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}[117])

D'une manière générale le mécanisme de fonctionnement des différentes cathodes peut être décomposé en six étapes qui se produisent à la surface du catalyseur, aux zones de triple contact et/ou à la surface du conducteur protonique.

- Réactions localisées à la surface du catalyseur :

-	(1) Adsorption :	O_{2g} +2 [] _{catalyseur} <-> 2 O _{catalyseur}
-	(2) Diffusion de O _{catalyseur} vers le TPB	

- Réactions de transfert de charges au TPB :

-	(3) Ionisation et transfert de charge	O _{catalyseur} + [] électrolyte<->O ²⁻ électrolyte + e catalyseu
-	(4) Transfert électronique	e électrolyte <-> e catalyseur

(5) Split over

O catalyseur <-> O électrolyte

- Réactions localisées à la surface du conducteur protonique :

 $O_{catalyseur} + 2 H^+_{porteur protonique} <-> H_2O$ (6) Recombinaison

C'est un mécanisme complexe faisant intervenir quatre espèces : les protons, les ions oxygènes, les électrons et l'eau. Les performances des cathodes et les résistances de polarisations cathodiques sont dépendantes des pressions partielles de vapeur d'eau et d'oxygène et peuvent être décrites de la manière suivante :

$$Rp_{e} \alpha (pO_{2})^{-m} \cdot (pH_{2}O)^{-n}$$
 (16)

Où m et n correspondent aux ordres de réactions.

Le détail des étapes élémentaires impliquées dans la réaction cathodique sont présentées dans le Tableau 5. En effet, la réaction cathodique « simplifiée » se fait en deux étapes, par la réduction de l'oxygène à la surface des grains du matériau d'électrode, puis par la formation de l'eau par recombinaison des ions oxydes, des protons et des électrons.

		$Rp_e \alpha (pO_2)^{-m}$.	(pH₂0) ⁻ⁿ
	Etapes élémentaires	m	n
Adsorption de l'oxygène	$O_{2(g)} \to O_{2(ads)}$	1	0
Dissociation de l'oxygène	$O_{2(ads)} \rightarrow 2O_{(ads)}$	1/2	0
Transfert de charge	$O_{(ads)}$ +2 e ⁻ + V_o \rightarrow O_o^x cathode	1/4	0
Transfert protonique	$OH_{o \text{ électrolyte}} + O_{o \text{ cathode}}^{x} \rightarrow O_{o \text{ électrolyte}}^{x} + OH_{o \text{ cathode}}$	0	1/2
Formation d'eau	$20H_{o}^{}_{cathode} \rightarrow H_2O_{(ads) +}V_{o}^{}_{cathode +}O_{o}^{x}_{cathode}$	0	1
Désorption d'eau	$H_2O_{(ads)} \rightarrow H_2O(g)$	0	1

Tableau 5 : Etapes élémentaires de la réaction à la cathode [118].

Classiquement, en spectroscopie d'impédance complexe, deux contributions sont observées pour ces systèmes. La contribution à moyenne fréquence, indépendante de la pression partielle d'oxygène et fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, est attribuée aux transferts de charge. La contribution basse fréquence qui dépend de la pression partielle d'oxygène correspondrait à l'adsorption dissociative de l'oxygène et à la diffusion des espèces adsorbées.

La localisation des différentes réactions varie suivant le type de cathode utilisée (Figure 25).



Figure 25 : Mécanismes réactionnels des différents types de cathode a) purement électronique, b) triple conduction, c) composite [119].

Concernant les conducteurs mixtes électronique-anionique, la formation de l'eau se fait uniquement à l'interface électrode-électrolyte. Dans cette configuration, les performances sont généralement modestes. Les principaux matériaux MIEC à conduction anionique et électronique sont : La_{0.5}Sr_{0.5}CoFeO_{3-δ} [120], La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} [121], SmBaCuCoO_{5+δ} [122], GdBaCo₂O_{5+δ} [123], PrBaCuFeO_{5+δ} [124], Ln₂NiO₄ [125] et Sr_{0.5}Sm_{0.5}CO_{3-δ} [126]. D'autres matériaux cathodiques ayant une activité catalytique suffisante pour les PCFC et IT-SOFC ont été développés ces dernières années comme Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ} [127], GdBaFeNiO_{5+δ}[128] et La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3+δ} [129]. Les ASR à 600°C en configuration symétrique varient de 6 à 0,13 Ω .cm² pour ces matériaux. Ce type de formulation est généralement utilisé sous forme d'un composite avec le matériau d'électrolyte afin d'augmenter les zones de point triple.

En ce qui concerne les MIECs à conduction protonique et électronique, la réaction d'électrode se produit sur toute l'interface gaz/cathode. Ce sont généralement des pérovskites à base de baryum substituées par un élément tel que le praséodyme et le bismuth (BaCe_{0.8-} $_{v}Pr_{y}Gd_{0.2}O_{3-\delta}$ [130], BaCe_{0.5}Bi_{0.5}O_{3- δ} [131] et BaCe_{0.4}Fe_{0.4}Sm_{0.2}O_{3- δ}). Une résistance spécifique surfacique de 0,47 Ω .cm² a été mesurée à 800°C en système symétrique sous air pour BaCe_{0.8-} $_{x}Pr_{x}Gd_{0.2}O_{2.9}$. Ces composés ont a priori une conductivité électrique de type p, mais une conductivité protonique encore insuffisante. Par contre ces cathodes ont une meilleure compatibilité chimique et thermique avec des électrolytes à base de BaCeO₃.

Dans le cas idéal des conducteurs triples (H^+ , e^- , O^2^-), la réaction ne se produit pas seulement à l'interface catalyseur/électrolyte comme dans le cas des MIEC (O^{2-} , e^-), mais dans tout le volume de l'électrode.

Mauvy *et al.* ont montré, par des mesures sous différentes pressions partielles d'eau, que l'incorporation d'eau induisait une conductivité protonique dans le cas de $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ et $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ [118][132]. Ces résultats sur BSCF ont été confirmés par d'autres auteurs, Poetzsch *et al.* ont estimé la conductivité protonique de 0,9 à 3. 10⁻⁴ Scm⁻¹ pour le composé $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ [133][134]. Ces valeurs de conductivité protonique restent modestes et impliquent l'utilisation de composites. Le composé $NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ a été synthétisé et également caractérisé comme étant un conducteur dit triple en pile [119]. Ce matériau est une double pérovskite de formulation $AA'B_2O_{5+\delta}$ pour laquelle A est un lanthanide trivalent, A' peut être du baryum ou du strontium et B sont des métaux de transition. J. Kim *et al.* [143] ont rapporté avec BZCYYb de bonnes performances en (0,69 W.cm⁻² à 600°C) et une résistance de polarisation faible de 0,285 Ω .cm² à 600°C.

c) Paramètres influençant les performances des cathodes

Le traitement thermique permet l'accrochage des différentes cathodes à la surface de l'électrolyte et constitue un point important. En effet, de faibles écarts sur la température de frittage peuvent significativement influencer l'interface cathode/électrolyte et la morphologie des cathodes. Généralement, plus les températures d'accroche sont élevées, meilleure est l'adhésion. Il existe cependant deux phénomènes nuisant aux performances électrochimiques à prendre en compte. Tout d'abord, la diffusion possible dans l'électrolyte des cations d'éléments de transition à partir des électrodes peut entraîner la formation de phases secondaires ainsi que le grossissement des grains des matériaux catalytiques. Le second phénomène est la diminution de la porosité qui peut être résolue par l'ajout d'agents porogènes.

A titre d'exemple, la Figure 26 présente les travaux de Lei Yang *et al.* qui ont fait varier la température d'accrochage de la cathode BZCY-SSC entre 900°C et 1100°C [135]. Ces différences de performance ont été expliquées par une mauvaise adhésion à 900°C et une réactivité avec l'électrolyte à haute température.



Figure 26 : Densité de courant mesurée des cellules pour un potentiel de 0,7 V à différentes températures [135].

Comme dans le cas des anodes, les performances des cathodes peuvent être améliorées en optimisant la microstructure ou en élaborant des architectures à deux couches (composite électrolyte-cathode/cathode). F. Mauvy *et al.* [135] ont comparé une architecture simple, formée des matériaux cathodiques BSCF et PrN et des électrodes architecturées utilisant un composite à l'interface de l'électrolyte et une couche collectrice de courant formée du matériau cathodique simple. Comme illustrée sur la Figure 27, les résistances de polarisation cathodique sont nettement améliorées par l'utilisation de la cathode architecturée passant de 0,60 Ω .cm² à 0,19 Ω .cm² pour la cathode de type BSCF. Ces résultats montrent clairement que l'utilisation d'un composite et d'une couche collectrice de courant permet de diminuer fortement les résistances de polarisation cathodique, y compris pour un matériau présentant une conductivité protonique.



Figure 27 : Arrhenius des résistances de polarisation pour les cathodes simple et architecturé de PrN et sous air humide (0,20 bar H₂O) [136].

I.3.6 Performances des cellules PCFC

L'objectif de cette partie est de présenter un état de l'art sur les performances des PCFC ayant comme électrolyte BZCY et BZCYYb.

Iwahara *et al.* ont été les premiers à avoir effectué des tests en mono-cellule PCFC en 1988 [137]. Depuis un grand nombre de publications est disponible. Les matériaux électrolytiques BZCY et BZCYYb peuvent être considérés comme les compositions les plus prometteuses pour atteindre de hautes performances électriques tout en ayant une relativement bonne stabilité chimique. Le Tableau 6 donne un large aperçu des conditions de mise en forme des monocellules et des performances de cellules utilisant ces deux électrolytes à 600°C.

La plupart des piles rapportées sont élaborées dans la configuration planaire par copressage co-frittage de l'anode et de l'électrolyte. Cette technique permet de mettre en forme de façon aisée des anodes support et des couches minces pour des cellules de petite taille (inférieure à 30 mm de diamètre). La technique de coulage en bande est encore peu exploitée mais permet la conception d'anode support de plus grande surface. Quelques travaux rapportent des résultats en configuration tubulaire[138][139].

L'anode est, dans tous les cas, constituée d'un cermet Ni-électrolyte, dans la proportion 60/40 en masse, qui joue le rôle de support. Il est intéressant de noter que, de plus en plus, les recherches mettent en évidence l'importance d'une anode architecturée constituée de multicouches. En particulier Xiuling Zhang *et al.* ont montré que l'utilisation de grains de nickel nanométrique dans la couche active anodique permettait d'augmenter sensiblement les performances électriques des monocellules Ni-BCZY/BCZY/GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O₅₊₆-BZCY7. La puissance maximum obtenue lors de ce travail est de 489 mW.cm² avec une faible résistance de polarisation de 0,12 Ω .cm² à 650 °C [140].

Les couches minces électrolytiques sont généralement déposées par co-pressage, sérigraphie, pulvérisation ou spin-coating. L'épaisseur des couches minces est comprise entre 10 et 65 µm. La tendance est clairement à la diminution de l'épaisseur afin de minimiser la résistance ohmique. Concernant la cathode, les techniques de mise en forme les plus employées sont la sérigraphie, le spray ou la simple application à l'aide d'un pinceau.

Les cathodes composites obtenus par la combinaison d'un conducteur protonique céramique pur et un conducteur mixte ionique-électronique (MIEC) semblent représenter une des meilleures solutions pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques (>300mW.cm²). Les résistances de polarisation des différentes monocellules sont répertoriées dans le Tableau 6.

On peut noter une grande diversité de cathodes employées avec des tendances relativement difficiles à extraire. Cependant, les résistances de polarisation les plus faibles sont observées pour les cathodes composites de type $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ -BZCY ou les valeurs de polarisation sont de 0,168 et 0,35 Ω .cm² [141][135].

D'autres cathodes prometteuses sont les doubles pérovskites $LnABO_{5+\delta}$, ou LSF et LSCF, qui conduisent à des densités de puissance généralement supérieures à 300 mW.cm². Seule la cathode simple, composée de $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$, dépasse les 300 mW/cm². Ce résultat laisse à penser que $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ pourrait présenter une conduction protonique sous forte pression partielle d'eau [106]. Cette cellule a été préparée par coulage en bande et co-frittage anode-électrolyte (1300°C/8 heures) avec un dépôt cathodique par pulvérisation thermique.

On peut noter que la résistance ohmique des cellules est généralement la contribution la plus importante supérieure à la polarisation. Cette résistance est due à l'épaisseur et à la conductivité ionique de l'électrolyte mais également à la conductivité électronique des cathodes et aux qualités des interfaces électrode/électrolyte (délamination, fissure, phase secondaire).

Si l'on considère des tranches de puissance, la majorité des piles PCFC offre des densités de puissance entre 200 et 300 mW.cm² comme le détaille la Figure 28. Ces résultats sont encore un peu modestes pour concurrencer les IT-SOFC. Avec la découverte d'électrolyte tel BZCYYb qui présente une conductivité protonique plus élevée, il est possible que cette technologie devienne plus attractive.

En Yoon .H et Kim .J *et al.* ont obtenu des densités de puissance de 690 mW.cm⁻² et 450 mW.cm⁻² avec BCZYYb comme electrolyte et respectivement LSCF et NdBSCF comme cathodes [142][143].



Figure 28 : Représentation du pourcentage de publication en fonction des gammes de densités de puissance pour les cellules utilisant BZCY et BZCYYb.

Les problématiques de mise à l'echelle et de durabilité sur de longues périodes sont encore peu étudiées [144][145]. J. Dailly *et al.* [146] et J. Kim *et al.* [143] ont toutefois réalisé des tests sur de longues periodes (1000 h et 500 h respectivement) sans diminution significative des performances.

[réf]	Anode	Electrolyte	Cathode	Mise en forme	Surface		P _{max}	ASR
	<u>[70 mass.]</u>	e [μπι]	[// IIId55.]	co-pressage	- [em]	[V]	funw.cui 1	$\Omega = 1.17$
[147]	NiO-BZCY7 (66:34)	BZCY7	$BaCe_{0.4}Pr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCPY4)	co-frittage - 1350°C	0,182	1,01	148	pol = 0,70
	porogene	65		serigraphie- 1200°C				tot = 1,87
	NiO-BZCY7			co-pressage				Ω = 0,67
[131]	(60:40)(20)	BZCY7	ВаСе _{0.5} Ві _{0.5} О _{3-б} (ВСВ)	co-frittage 1350°C	0,237	0,99	127	pol = 1,6
	NiO-BZCY7 (50:50)	25		peinture 1000°C				tot = 2,27
		BZCY7-		pressage				Ω = 0,29
[1 40]	NiO-BZCY7	ZnO	DCCE	pulvérisation	0.20	1.04	221	pol = 1,27
[148]	(50:50)	20	BSCF	sérigraphie	0,28	1,04	231	tot = 1,56
				co-pressage				Ω = 0,63
[1/0]	NIO-BZCY7 (60:40) (20)	BZCY7	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} -	co-frittage 1400°C		1 04	267	pol = 0,56
[143]	NiO-BZCY7 (60:40) (50 μm)	20	(60:40)	peinture 1000°C		1,04		tot = 1,19
				Co-pressage				Ω = 0,57
[150]	NiO-BZCY (60:40)	BZCY7	BSCF-Ag (97:3)	co-frittage 1450°C	0,48	1	243	pol = 0,38
		25		spray 950°C				tot = 0,95
[151]	NiO-BZCY7 (60:40)	BZCY7	Ba _{0,5} Sr _{0,5} FeO _{3-δ} - Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{2-δ}	co-pressage co-frittage 1250°C	-	1,07	315	$\Omega = 0,42$ pol = 0,32
		20	(70-30)	peinture 1000°C				tot = 0,74
	NiO-BZCY7 (60:40) porogène (20)	BZCY7	Pa Sr Fo Cu O	pressage				$\Omega = 0,67$
[152]		20	BZCY7 (60:40)	co-frittage 1400°C	-	1,07	190	tot = 1,38
				sérigraphie 900°C				
	NiO-BZCY7	D70V7	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3+\delta}$	Co-pressage				Ω = 0,98
[153]	(60:40) porogène (20)	BZCY7	SDC	co-frittage 1350°C		1	268	pol = 0,51
	NiO-BZCY7 (60:40)	25	(60:40)	peinture 1000°C				tot = 1,56
	NiO-BZCY7	07017		pressage 1000°C				Ω = 0,756
[154]	(65:35) porogène (20)	BZCY7	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Fe _{0.9} MO _{0.1} O _{3-δ}	centrifuge	0,5	1,06	153	pol = 0,71
		35	BZCY (70 :30)	1400°C				tot = 1,47
[155]	NiO-B7CV7	BZCY7	$Ba_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$	co-pressage co-frittage	_	1 05	300	Ω = 0,53 pol = 0,57
[133]	ΝΙΟ-ΒΖϹΥ /	30	(BSCN)	pulvérisation 1000°C		1,00	500	tot = 1,1

Tableau 6 : Performances des cellules élémentaires PCFC à base de BZCY7 et BZCYYb à 600°C.

[Anode	Electrolyte	Cathode	Mise en	Surface	осv	P _{max}	ASR
[rei]	[% mass.]	e [µm]	[% mass.]	forme	[cm²]	[V]	[mW.cm ⁻²]	[Ω.cm ²]
[156]	NiO-BZCY7 (60:40) porogène (20)	BZCY7	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Zn _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} (BSZE)-BZCYZ	co-pressage co-frittage 1400°C	-	1,06	277	Ω = 0,575 pol = 0,375
	NiO-BZCY7 (60:40)	10		peinture 1000°C				tot = 0,95
[157]	NiO-BZCY7	BZCY7	$BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$	-	-	-	290	Ω = - pol = 0,42
		40						tot = -
[158]	(60:40) porogène (20)	BZCY7	YBaCo₃ZnO _{7+δ}	co-pressage co-frittage 1350°C	0,237	1	143	Ω = 1 pol = 0,7
	NiO-BZCY7 (50:50)	15		peinture 1000°C				tot = 1,7
				co-pressage				Ω = 0,75
[159]	(60:40) porogène	BZCY7	Ba _{0.95} La _{0.05} FeO ₃ -BZCY7 (70:30)	co-frittage 1400°C	-	1,03	152	pol = 0,33
	(20)	15		peinture 1000°C				tot = 1,08
	NiO-BZCY7 (60:40) porogène (20)	:Y7) ne BZCY7		co-pressage	ž			Ω = 0,49
[160]			LaNi _{0.6} Fe _{0.4} O ₃ -BZCY7 (LNF)	co-frittage 1350°C	0,237	1,02	232	pol = 0,62
	NiO-BZCY7 (50:50)	15		peinture 1000°C				tot = 1,11
[135]	NiO-BZCY7 (66:34) porogène	BZCY7	Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃₋₆ - BZCY7 (70:30)	co-pressage co-frittage 1350°C	-	1,05	445	pol = 0,168
		65	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	peinture 1000°C				
		BZCY7	$Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$	co-pressage				Ω = 0,52
[161]	NiO-BZCY7	ZCY7	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$	1100°C	0,23	0,9	276	pol = 0,68
		13	(60:40)	peinture				tot = 1,2
		DZCVZ		pressage				Ω = 0,38
		BZCY7		pulvérisatio n				pol = 0,35
[141]	NiO-BCY10 (65:35)(20)	20	Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} -BZCY (70 :30)	co-frittage 1400°C	-	1,05	350	tot = 0,73
				spray 1000°C				
			$Sm_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{5+\delta}$	co-pressage				Ω = 1,08
[162]	(60:40) porogène	BZCY7	B7CY7 (70-30)	co-frittage 1350°C	-	1,07	176	pol = 0,65
	(20)	20	B2017 (70-30)	peinture 950°C				tot = 1,73

[ráf]	Anode	Electrolyte	Cathode	Mise en forme	Surface	οςν	P _{max}	ASR
[iei]	[% mass.]	e [µm]	[% mass.]	Mise en forme	[cm²]	[V]	[mW.cm ⁻²]	[Ω.cm ²]
	NiO-BZCY7 (60:40)	B7CV7		coulage en bande				Ω = 0,37
[106]	porogène (20)		Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} SSC	pressage à chaud 1300°C	-	1,05	747	pol = 0,13
	NiO-BZCY7 (60:40)	17		ESD				tot = 0,5
	NiO-BZCY7			co-pressage				Ω = 0,45
[163]	(60:40) porogène (20)	BZCY7	SmBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O _{5+δ} (SBSC)	co-frittage 1400°C	-	1,05	245	pol = 0,77
	NiO-BZCY7 (60:40)	15		peinture 1000°C				tot = 1,19
		BZCY7		enduction centrifuge				
	NiO-BZCY7	52017	$La_{0.7}Sr_{0.2}FeO_{2.5}$	pressage1100°C				Ω = 0,54
[164]	(65:35) porogène (20)		(LSF)- BZCY7-Ag 10%	enduction	0,32	1,13	360	pol = 0,34
	, 0 (- <i>j</i>	-		centrifuge1400°C				tot = 0,88
				peinture 900°C				
	NiO-BZCY7	BZCY7						Ω = 0,99
[139]			LSCH-BZCY/	Tubulaire	2,07	1,09	321	pol = 0,06
	NiO-BZCY7	10						tot = 1,05
	NiO-BZCY7] (60:40) porogène (20)	BZCY7	Lao -Sro -FeO- s	co-pressage				
[129]			$(LSF)-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$	1250°C	0,236	1,05	407	—
		13	(300) (70.30)	peinture 950°C				
		DZCVZ						Ω = 0,88
[165]	NiO-BZCY7 (60:40)	CY7 BZCY7	LaSr ₃ Co _{1.5} Fe _{1.5} O _{10-δ} - BZCY (70:30)	co-frittage 1150°C	0,21	0,98	262	pol = 0,68
		12						tot = 1,56
				co-pressage				Ω = 0,54
[166]	NiO-BZCY7 (60:40)	BZCY7	$GdBaCuFeO_{5+\delta}$	co-frittage 1400°C		1,1	122	pol = 1,41
	porogène (20)	35		peinture 1000°C				tot = 1,95
		B7CV7		pressage				Ω = 0,53
	NiO-BZCY7	DZCI7	D-D-C-F-C	trempage				pol = 0,76
[124]	(60:40) porogène (20)	15	PrbacuFeO _{5+δ} (PBCF)	co-frittage 1400°C	0,237	1,03	201	tot = 1,29
				peinture 950°C				

[ráf]	Anode	Electrolyte	Cathode	Mise on forme	Surface	οςν	P _{max}	ASR
lieij	[% mass.]	e [µm]	[% mass.]		[cm ²]	[V]	[mW.cm ⁻²]	[Ω.cm ²]
				coulage en bande				Ω = 0,75
[167]	NiO-BZCY7 (60:40)	BZCY7	SmBaCo₂O₅₊ _δ (SBCO)	sérigraphie 1400°C	-	1,06	148	pol = 0,75
		25		sérigraphie 1000°C				tot = 1,50
	NiO-BZCY7			co-pressage				Ω = 0,7
[168]	(60:40) porogène (20)	BZCY7	LaBaCuCoO _{5+x} (LBCC)	co-frittage 1400°C	-	1,02	276	pol = 0,41
	NiO-BZCY7 (60:40)	20		peinture 950°C				tot = 1,11
	NiO-BZCY7			co-pressage				Ω = 0,64
[169]	(60:40) porogène (20)	BZCY7	GdBa _{0,5} Sr _{0,5} Co ₂ O _{5+δ} - BZCY (60:40)	co-frittage 1400°C	-	1,03	253	pol = 0,39
	NiO-BZCY7 (50:50)	20		peinture 1100°C				tot = 1,03
	NiO-BZCY7			co-pressage				Ω = 0,68
[122]	porogène	BZCY7	SmBaCuCoO _{5+δ} (SBCC)	co-frittage 1350°C	0,237	1,03	152	pol = 1,33
	NiO-BZCY7	30		peinture 1000°C				tot = 2,01
	NiO-BZCY7	570/7		co-pressage				Ω = 0,6
[170]	(60:40) porogène (20)	BZC17	GdBaCoFeO _{5+δ} (GBCF)	co-frittage 1400°C	-	1,02	228	pol = 0,49
	NiO-BZCY7 (60:40)	20		peinture 1000°C				tot = 1,09
	NiO-BZCY7 (60:40) porogène (20)	BZCY7	PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O _{5+δ} (PBSC)	co-pressage	-			Ω = 0,5
[171]				co-frittage 1400°C		1,03	216	pol = 0,68
	NiO-BZCY7 (60:40)	20		peinture 1000°C				tot = 1,18
		570/7		coulage (anode)				Ω = 1
	NiO-BZCY7	BZCY7	GdBaCo ₂ O ₅₊₆	spray (electrolyte)				pol = 0,6
[172]	(60:40)		(GBC)	co-frittage-1400°C	-	1,03	146	tot = 1,6
		10		sérigraphie-975°C				
	ΝίΟ-ΒΖϹΥΖ		PBCO-BZCY (50-50)	co-pressage				
[173]	porogène	BZCY7	PBCO-BZCY (75-25)	co-frittage 1350°C	0,24	-	285	-
	NiO-BZCY7	20	PBCO-BZCY (50-50)	peinture 1000°C				
			PrBaCo₂O5 _{+δ}					

[réf]	Anode	Electrolyte	Cathode	Mise en forme	Surface	οςν	P _{max}	ASR
	[% mass.]	e [µm]	[% mass.]		[cm²]	[V]	[mW.cm ⁻²]	[Ω.cm ²]
	NiO-BZCY7	P7CV7	$GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$	co-pressage				Ω = 0,45
[140]	porogène	BZC17	D7CV7 (75-25)	co-frittage 1350°C	0,24	1	335	pol = -
	NiO-BZCY7	20	B2C17 (73.23)	peinture 1000°C				tot = -
				co-pressage				Ω =
[174]	NiO- BZCYYb	BZCYYb	$BaPr_{0,2}In_{0,2}O_{3\cdot\delta}$	co-frittage 1400°C	0,3	1,1	306	pol = 0,49
	(60:40)	15		peinture 950°C				tot =
	NiO-			co-pressage				Ω = 0,73
[175]	BZCYYb (60:40)	BZCYYb	$Ba_{0,9}Co_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$	co-frittage 1400°C	-	1,1	193	pol = 0,76
	graphite (20)	15		peinture 950°C				tot =1,049
				pressage 800°C				Ω = 0,2
[142]	NiO- BZCYYb (65:35)	BZCYYb	LSCF-BZCYYb (70:30)	enduction centrifuge 1400°C	0,75	1,1	450	pol = 0,23
		10		sérigraphie 1000°C				tot = 0,43
				pressage				Ω = 0,128
[119]	NiO- BZCYYb	BZCYYb	NdBSCF	depot suspension	-	1	690	pol = 0,284
	(65:35)	14,7		co-frittage 1400°C				tot = 0,41
	NiO-			co-pressage				Ω = 0,58
[176]	(60:40) (20)	BZCYYb	PrBaFe₂O _{5+δ} (PBFO)	co-frittage 1400°C	-	1	1 179	pol = 0,86
	NiO- BZCYYb (50:50)	15		peinture 950°C		-		tot = 1,44
	NiO-							Ω = 0,74
[177]	(65:35) porogène	BZCYYb	LSCF-BZCYYb (70:30)	micro- tubulaire	0,65	1	260	pol = 0,33
	(20)	25		1400°C				tot = 1,07
	NiO-	BZCYYb						Ω = 0,32
[138]	BZCYYb		LSCF-BZCYYb	Tubulaire	1	1	530	pol = 0,29
	(00.40)	12		1400°C				tot =0,61
	NIC	BZCVVh		co-pressage				Ω = 0,6
[178]	BZCYYb (60:40)		$PrBaCo_2O_{5+\delta}$	co-trittage 1400°C	-	1	223	pol = 0,56
	(201.0)	15		peinture 950°C				tot =1,16

-

I.3.7 Conclusion

L'objectif du premier chapitre de ce mémoire était de faire un état de l'art des matériaux utilisés dans le domaine des PCFC afin d'établir un cahier des charges et de sélectionner un certain nombre de formulations.

Parmi les différentes classes de conducteurs protoniques, les composés à structure pérovskite de type $A^{II}B^{IV}O_3$ sont actuellement les matériaux les plus adaptés en tant qu'électrolyte pour PCFC. En particulier, BZCY et BZCYYb présentent un bon compromis en terme de stabilité chimique et de conductivité protonique. Plus particulièrement BZCYYb qui a récemment reçu une attention croissante, présente non seulement une conductivité ionique très élevée mais également une excellente stabilité chimique sous CO_2 et en milieu réducteur. Outre la conductivité protonique, l'épaisseur de la couche électrolytique est primordiale afin de minimiser la résistance ohmique de l'assemblage et peut être réalisé par pulvérisation de suspension.

La conception de pile à combustible performante implique également la mise en œuvre d'électrodes optimisées. Au niveau anodique, le matériau sélectionné doit présenter activité électrocatalytique, des conductivités ioniques et électronique élevées et une forte porosité. Les matériaux décrit dans la littérature sont exclusivement sont composites conducteur protonique - Nickel de microstructure contrôlée. Il est généralement admis que la nature et les propriétés des matériaux cathodiques déterminent les performances globales de la cellule PCFC. Notre choix s'est porté sur BSCF, dans la continuité des travaux déjà menés au laboratoire. Il nous a semblé intéressant par la suite de mener des recherches sur les doubles pérovskites, qui présentent a priori les meilleures conductivités protoniques et sur la cathode SSC, très performant dans le domaine des SOFC basse température. L'analyse des performances en pile montre clairement l'intérêt d'utiliser des composites électrolytes - matériau cathodique afin d'augmenter les zones réactionnelles. Cette stratégie permet également d'avoir des coefficients d'expansion thermique compatibles entre eux afin d'éviter toutes les contraintes mécaniques qui peuvent être générées lors de la mise en forme des cellules et ainsi éviter des délaminations.

Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, ce cahier des charges implique l'élaboration de nouveaux matériaux performants, la diminution de l'épaisseur et de la température de frittage de l'électrolyte et l'optimisation de la microstructure des électrodes.

- W.R. Grove, XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum, Philos. Mag. Ser. 3. 14 (1839) 127–130.
- [2] M. boudellal, "La pile à combustible Structure Fonctionnement Applications", Dunod/L'Usine Nouvelle, 2007, 304 pages.
- [3] N. W, Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen, Zeitschrift Für Elektrotechnik Und Elektrochemie. 6 (1899) 41–43.
- [4] E. Baur, H. Preis, Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern, Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angew. Phys. Chemie. 43 (1937) 727–732.
- [5] H. Iwahara, H. Ucchida, S. Tanaka, High temperature type proton conductor based on SrCeO3 and its application to solid electrolyte fuel cells, Solid State Ionics. 9-10 (1983) 1021–1025.
- [6] A. Kalyakin, G. Fadeyev, A. Demin, E. Gorbova, A. Brouzgou, A. Volkov, Application of Solid oxide protonconducting electrolytes for amperometric analysis of hydrogen in H₂+N₂+H₂O gas mixtures, Electrochim. Acta. 141 (2014) 120–125.
- [7] H. Iwahara, Hydrogen pumps using proton-conducting ceramics and their applications, Solid State Ionics. 125 (1999) 271–278.
- [8] Z. Li, R. Liu, Y. Xie, S. Feng, J. Wang, A novel method for preparation of doped Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-δ}: Application to ammonia synthesis at atmospheric pressure, Solid State Ionics. 176 (2005) 1063–1066.
- S. Uhm, Y.D. Kim, Electrochemical conversion of carbon dioxide in a solid oxide electrolysis cell, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 672–679.
- [10] G. Wu, K. Xie, Y. Wu, W. Yao, J. Zhou, Electrochemical conversion of H₂O/CO₂ to fuel in a proton-conducting solid oxide electrolyser, J. Power Sources. 232 (2013) 187–192.
- [11] M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, J. Power Sources. 203 (2012) 4–16.
- [12] F. Jaouen, V. Goellner, M. Lefèvre, J. Herranz, E. Proietti, J.P. Dodelet, Oxygen reduction activities compared in rotating-disk electrode and proton exchange membrane fuel cells for highly active FeNC catalysts, Electrochim. Acta. 87 (2013) 619–628.
- [13] H. Cho, E. Hur, D. Henkensmeier, G. Jeong, E. Cho, H.J. Kim, et al., meta-PBI/methylated PBI-O-O blend membranes for acid doped HT PEMFC, Eur. Polym. J. 58 (2014) 135–143.
- [14] V.N. Nguyen, L. Blum, R. Peters, Operational behavior and reforming kinetics over Ni/YSZ of a planar type prereformer for SOFC systems, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 7131–7141.
- [15] G. Chiodelli, L. Malavasi, Electrochemical open circuit voltage (OCV) characterization of SOFC materials, Ionics (Kiel). 19 (2013) 1135–1144.
- [16] W. Lee, A. Nowick, L. Boatner, Protonic conduction in acceptor-doped KTaO₃ crystals, Solid State Ionics. 18-19 (1986) 989–993.
- [17] S.G. Kang, D.S. Sholl, First principles studies of proton conduction in KTaO3., J. Chem. Phys. 141 (2014) 024707.
- [18] A.Y. Stroeva, V.P. Gorelov, A. V. Kuz'min, E.P. Antonova, S. V. Plaksin, Phase composition and conductivity of $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ (x = 0.01–0.20) under oxidative conditions, Russ. J. Electrochem. 48 (2012) 509–517.

- [19] A.Y. Stroeva, V.P. Gorelov, A. V. Kuz'min, V.B. Vykhodets, T.E. Kurennykh, Effect of scandium sublattice defectiveness on ion and hole transfer in LaScO3-based proton-conducting oxides, Russ. J. Electrochem. 47 (2011) 264–274.
- [20] K. Liang, A. Nowick, High-temperature protonic conduction in mixed perovskite ceramics, Solid State Ionics. 61 (1993) 77–81.
- [21] A. Nowick, High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures, Solid State Ionics. 77 (1995) 137–146.
- [22] S. Wang, F. Zhao, L. Zhang, K. Brinkman, F. Chen, Doping effects on complex perovskite Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-δ} intermediate temperature proton conductor, J. Power Sources. 196 (2011) 7917–7923.
- [23] V. Besikiotis, S. Ricote, M.H. Jensen, T. Norby, R. Haugsrud, Conductivity and hydration trends in disordered fluorite and pyrochlore oxides: A study on lanthanum cerate–zirconate based compounds, Solid State Ionics. 229 (2012) 26–32.
- [24] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara, Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature, Solid State Ionics. 86-88 (1996) 685–689.
- [25] Y. Larring, Protons in rare earth oxides, Solid State Ionics. 77 (1995) 147–151.
- [26] V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, F. Taullelle, J. Rodriguez carvajal, Characterization of perovskite systems derived from Ba2In2O5Part II: The proton compounds Ba₂In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{4+2x}(OH)_y [0≤x≤1; y≤2(1-x)], Solid State Ionics. 170 (2004) 25–32.
- [27] M. Benamira, M. Letilly, E. Quarez, O. Joubert, A. Le Gal La Salle, Optimization of SOFC anode/electrolyte assembly based on Baln_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85} (BIT07)/Ni-BIT07 using an interfacial anodic layer, J. Power Sources. 251 (2014) 66–74.
- [28] R. Lan, S. Tao, Novel proton conductors in the layered oxide material Li xlAl0.5Co0.5O2, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 0–5.
- [29] K.D. Kreuer, P Roton -C Onducting O Xides, Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 333–359.
- [30] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure a review of its role in ceramic science and technology, Mater. Res. Innov. 4 (2000) 3–26.
- [31] S. Keav, S. Matam, D. Ferri, A. Weidenkaff, Structured Perovskite-Based Catalysts and Their Application as Three-Way Catalytic Converters—A Review, Catalysts. 4 (2014) 226–255.
- [32] K. Kreuer, Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskitetype oxides, Solid State Ionics. 125 (1999) 285–302.
- [33] T. Norby, M. Wideroe, R. Glockner, Y. Larring, Hydrogen in oxides., Dalton Trans. (2004) 3012–8.
- [34] T.S. Bjørheim, A. Kuwabara, I. Ahmed, R. Haugsrud, S. Stølen, T. Norby, A combined conductivity and DFT study of protons in PbZrO₃ and alkaline earth zirconate perovskites, Solid State Ionics. 181 (2010) 130–137.
- [35] K. Knight, Powder neutron diffraction studies of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} and BaCeO₃ at 4.2 K: a possible structural site for the proton, Solid State Ionics. 127 (2000) 43–48.
- [36] K. Nomura, H. Kageyama, Neutron diffraction study of LaScO₃-based proton conductor, Solid State Ionics. 262 (2014) 841–844.
- [37] T. Hibino, Characterization of proton in Y-doped SrZrO₃ polycrystal by IR spectroscopy, Solid State Ionics. 58 (1992) 85–88.

- [38] M. Glerup, Vibrational spectroscopy on protons and deuterons in proton conducting perovskites, Solid State Ionics. 148 (2002) 83–92.
- [39] K. Kreuer, Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskitetype oxides, Solid State Ionics. 125 (1999) 285–302.
- [40] M. Jacquin, Y. Jing, A. Essoumhi, G. Taillades, D.J. Jones, J. Rozière, Flash Combustion Synthesis and Characterisation of Nanosized Proton Conducting Yttria-doped Barium Cerate, 248 (2007) 243–248.
- [41] M. Barboiu, Y. Le Duc, A. Gilles, P.-A. Cazade, M. Michau, Y. Marie Legrand, An artificial primitive mimic of the Gramicidin-A channel., Nat. Commun. 5 (2014) 4142.
- [42] H. Iwahara, Proton conducting ceramics and their applications, Solid State Ionics. 86-88 (1996) 9–15.
- [43] F. Shimojo, K. Hoshino, H. Okazaki, First-Principles Molecular-Dynamics Simulation of Proton Diffusion in Sc-Doped SrTiO₃, J. Phys. Soc. Japan. 66 (1997) 8–10.
- [44] W. Münch, G. Seifert, K. Kreuer, J. Maier, A quantum molecular dynamics study of the cubic phase of BaTiO₃ and BaZrO3, Solid State Ionics. 97 (1997) 39–44.
- [45] Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J.C. Lucio-Vega, C.P. Grey, et al., Proton trapping in yttriumdoped barium zirconate., Nat. Mater. 12 (2013) 647–51.
- [46] A.J. Jacobson, B.C. Tofield, B.E.F. Fender, The structures of BaCeO₃, BaPrO₃ and BaTbO₃ by neutron diffraction: lattice parameter relations and ionic radii in O-perovskites, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 28 (1972) 956–961.
- [47] S. Yamaguchi, Thermal lattice expansion behavior of Yb-doped BaCeO₃, Solid State Ionics. 162-163 (2003) 23– 29.
- [48] H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, T. Ishihara, Relation Between Electrical Conductivity and Chemical Stability of BaCeO₃ Based Proton Conductors with Different Trivalent Dopants, Electrochem. Solid-State Lett. 10 (2007) B77.
- [50] M. Wang, L. Qiu, Mixed Conduction in BaCe_{0.8}Pr_{0.2}O_{3-δ} Ceramic, Chinese J. Chem. Phys. 21 (2008) 286–290.
- [51] N. V. Sharova, V.P. Gorelov, Characteristics of Proton-Conducting Electrolytes $BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.16$) in Moist Air, Russ. J. Electrochem. 41 (2005) 1001–1007.
- [52] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO₃, J. Power Sources. 181 (2008) 207–213.
- [53] N. Maffei, L. Pelletier, J.P. Charland, A. McFarlan, An ammonia fuel cell using a mixed ionic and electronic conducting electrolyte, J. Power Sources. 162 (2006) 165–167.
- [54] N.I. Matskevich, T.A. Wolf, The enthalpies of formation of $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$ (RE=Eu, Tb, Gd), J. Chem. Thermodyn. 42 (2010) 225–228.
- [55] W.B. Wang, J.W. Liu, Y.D. Li, H.T. Wang, F. Zhang, G.L. Ma, Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped BaCeO3 ceramics at intermediate temperature, Solid State Ionics. 181 (2010) 667–671.
- [56] M.-Y. Wang, L.-G. Qiu, G.-L. Ma, Ionic Conduction in Ba_{0.95}Ce_{0.8}Ho_{0.2}O_{3-δ}, Chinese J. Chem. 25 (2007) 1273– 1277.

- [57] J. Yin, X. Wang, J. Xu, H. Wang, F. Zhang, G. Ma, Ionic conduction in BaCe_{0.85-x}Zr_xEr_{0.15}O_{3-δ} and its application to ammonia synthesis at atmospheric pressure, Solid State Ionics. 185 (2011) 6–10.
- [58] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Sano, A Solid Oxide Fuel Cell Using Y-Doped BaCeO₃ with Pd-Loaded FeO Anode and Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO₃ Cathode at Low Temperatures, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1503.
- [59] A. Kruth, G.C. Mather, J.R. Jurado, J.T.S. Irvine, Anomalous variations of unit cell parameters with composition in proton conducting, ACeO₃-type perovskite solid solutions, Solid State Ionics. 176 (2005) 703–712.
- [60] F. Giannici, A. Longo, F. Deganella, A. Balerna, A. Arico, A. Martorana, Local environment of Barium, Cerium and Yttrium in BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} ceramic protonic conductors, Solid State Ionics. 178 (2007) 587–591.
- [61] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates, Solid State Ionics. 61 (1993) 65–69.
- [62] S. Yamanaka, M. Fujikane, T. Hamaguchi, H. Muta, T. Oyama, T. Matsuda, Thermophysical properties of BaZrO₃ and BaCeO₃, J. Alloys Compd. 359 (2003) 109–113.
- [63] M. Shirpour, G. Gregori, L. Houben, R. Merkle, J. Maier, High spatially resolved cation concentration profile at the grain boundaries of Sc-doped BaZrO3, Solid State Ionics. 262 (2014) 860–864.
- [64] S. WIENSTROER, Investigation of the influence of zirconium substitution on the properties of neodymiumdoped barium cerates, Solid State Ionics. 101-103 (1997) 1113–1117.
- [65] K.H. Ryu, S.M. Haile, Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃–BaZrO₃ solid solutions, Solid State Ionics. 125 (1999) 355–367.
- [66] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃, 138 (2000) 91– 98.
- [67] C.-S. Tu, R.R. Chien, V.H. Schmidt, S.C. Lee, C.-C. Huang, Temperature-dependent structures of protonconducting BaZr_{0.8-x}Ce_xY_{0.2}O_{2.9} ceramics by Raman scattering and x-ray diffraction., J. Phys. Condens. Matter. 24 (2012) 155403.
- [68] R. Kannan, K. Singh, S. Gill, T. Fürstenhaupt, V. Thangadurai, Chemically stable proton conducting doped BaCeO₃-no more fear to SOFC wastes., Sci. Rep. 3 (2013) 2138.
- [69] E. Fabbri, A. Depifanio, E. Dibartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa, Tailoring the chemical stability of BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O₃₋₆ protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs), Solid State Ionics. 179 (2008) 558–564.
- [70] K.H. Ryu, S.M. Haile, Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃ –BaZrO₃ solid solutions, 125 (1999) 355–367.
- [71] A. Mitsui, Evaluation of the activation energy for proton conduction in perovskite-type oxides, Solid State Ionics. 22 (1987) 213–217.
- [72] W. Wang, A. V. Virkar, Ionic and electron-hole conduction in BaZr_{0.93}Y_{0.07}O_{3-δ} by 4-probe dc measurements, J. Power Sources. 142 (2005) 1–9.
- [73] A. Azad, J. Irvine, Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovksites $Ba(Ce,Zr)_{1-x} Sc_x O_{3-\delta}$, Solid State Ionics. 178 (2007) 635–640.
- [74] S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, W.G. Coors, Conductivity study of dense BaCe_xZr_{0.9-x}Y_{0.1}O_{3-δ} prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 7954–7961.
- [75] S. Ricote, N. Bonanos, M.C. Marco de Lucas, G. Caboche, Structural and conductivity study of the proton conductor BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-δ} at intermediate temperatures, J. Power Sources. 193 (2009) 189–193.

- [76] Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao, Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $BaZr_vCe_{0.8-v}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (0.0 $\leq y \leq 0.8$) for fuel cell applications, J. Power Sources. 193 (2009) 400–407.
- [77] S.J. Zhan, X.F. Zhu, W.P. Wang, W.S. Yang, Stability and Transport Conductivity of Perovskite Type BaZr_xCe_{0.8-} _xNd_{0.2}O_{3-δ}, in: Adv. Mater. Res., 2012: pp. 404–407.
- [78] J. Lv, L. Wang, D. Lei, H. Guo, R.V. Kumar, Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskite proton conductors BaCe_{0.45}Zr_{0.45}M_{0.1}O₃₋₆ (M=In, Y, Gd, Sm), J. Alloys Compd. 467 (2009) 376–382.
- [79] D.A. Medvedev, E. V. Gorbova, A.K. Demin, B.D. Antonov, Structure and electric properties of BaCe_{0.77-x}Zr_x Gd_{0.2}Cu_{0.03}O₃₋₆, Russ. J. Electrochem. 47 (2011) 1404–1410.
- [80] T.S. Zhang, S.H. Chan, L.B. Kong, P.T. Sheng, J. Ma, Synergetic effect of NiO and SiO₂ on the sintering and properties of 8mol % yttria-stabilized zirconia electrolytes, Electrochim. Acta. 54 (2009) 927–934.
- [81] H. Wang, R. Peng, X. Wu, J. Hu, C. Xia, Sintering Behavior and Conductivity Study of Yttrium-Doped BaCeO₃ -BaZrO₃ Solid Solutions Using ZnO Additives, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 2623–2629.
- [82] P. Babilo, S.M. Haile, Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 2362–2368.
- [83] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, a. Demin, P. Tsiakaras, Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate, Solid State Ionics. 179 (2008) 887–890.
- [84] C. Zhang, H. Zhao, N. Xu, X. Li, N. Chen, Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor Ba_{1.03}Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3-δ} synthesized via citrate–nitrate method, Int. J. Hydrogen Energy. 34 (2009) 2739–2746.
- [85] D. Medvedev, a. Murashkina, E. Pikalova, a. Demin, a. Podias, P. Tsiakaras, BaCeO₃: Materials development, properties and application, Prog. Mater. Sci. 60 (2014) 72–129.
- [86] A. Subramaniyan, J. Tong, R.P. O'Hayre, N.M. Sammes, Sintering studies on 20 mol % yttrium-doped barium cerate, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 1800–1804.
- [87] D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, A. Tebano, S. Sanna, High proton conduction in grainboundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition., Nat. Mater. 9 (2010) 846–52.
- [88] A. Vahid, Mohammadi, Z. Cheng, Fundamentals of Synthesis, Sintering Issues, and Chemical Stability of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} Proton Conducting Electrolyte for SOFCs, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) F803-F811
- [89] L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}, Science. 326 (2009) 126–9.
- [90] L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ}., Science. 326 (2009) 126–129.
- [92] X. Zhou, L. Liu, J. Zhen, S. Zhu, B. Li, K. Sun, Ionic conductivity, sintering and thermal expansion behaviors of mixed ion conductor BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} prepared by ethylene diamine tetraacetic acid assisted glycine nitrate process, J. Power Sources. 196 (2011) 5000–5006.
- [93] S. Wang, L. Zhang, L. Zhang, K. Brinkman, F. Chen, Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics, Electrochim. Acta. 87 (2013) 194–200.

- [94] Y. Liu, L. Yang, M. Liu, Z. Tang, M. Liu, Enhanced sinterability of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} by addition of nickel oxide, J. Power Sources. 196 (2011) 9980–9984.
- [95] S. Wang, F. Zhao, L. Zhang, F. Chen, Synthesis of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} proton conducting ceramic by a modified Pechini method, Solid State Ionics. 213 (2012) 29–35.
- [96] Z. Shi, W. Sun, W. Liu, Synthesis and characterization of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} proton conductor for solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 245 (2014) 953–957.
- [97] D. Kek, Effect of electrode material on the oxidation of H₂ at the metal–Sr_{0.995}Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2.970} interface, Solid State Ionics. 131 (2000) 249–259.
- [98] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa, Electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells, Sci. Technol. Adv. Mater. 11 (2010) 044301.
- [99] J. Mizusaki, Preparation of Nickel Pattern Electrodes on YSZ and Their Electrochemical Properties in H₂-H₂O Atmospheres, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2129.
- [100] M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, Structure/Performance Relations for Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 475.
- [101] W.. Zhu, S. Deevi, A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells, Mater. Sci. Eng. A. 362 (2003) 228–239.
- [102] T. Suzuki, Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, M. Awano, Impact of anode microstructure on solid oxide fuel cells., Science. 325 (2009) 852–5.
- [103] A. V Virkar, J. Chen, C.W. Tanner, J. Kim, The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells q, 131 (2000) 189–198.
- [104] D. Skarmoutsos, F. Tietz, P. Nikolopoulos, Structure ± Property Relationships of Ni / YSZ and Ni /(YSZ + TiO 2) Cermets, (2001) 243–248.
- [105] G. Taillades, P. Batocchi, A. Essoumhi, M. Taillades, D.J. Jones, J. Rozière, Engineering of porosity, microstructure and electrical properties of Ni–BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} cermet fuel cell electrodes by gelled starch porogen processing, Microporous Mesoporous Mater. 145 (2011) 26–31.
- [106] S.H. Nien, C.S. Hsu, C.L. Chang, B.H. Hwang, Preparation of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} Based Solid Oxide Fuel Cells with Anode Functional Layers by Tape Casting, Fuel Cells. 11 (2011) 178–183.
- [107] M. Li, B. Hua, J. Pu, B. Chi, L. Jian, Electrochemical performance and carbon deposition resistance of M-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (M = Pd, Cu, Ni or NiCu) anodes for solid oxide fuel cells., Sci. Rep. 5 (2015) 7667.
- [108] C. Zuo, S. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, Effect of Zr-doping on the chemical stability and hydrogen permeation of the Ni-BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃₋₆ mixed protonic-electronic conductor, Chem. Mater. (2006) 4647–4650.
- [109] N. Nasani, D. Ramasamy, A.D. Brandão, A. a. Yaremchenko, D.P. Fagg, The impact of porosity, pH₂ and pH₂O on the polarisation resistance of Ni–BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃₋₆ cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs), Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 21231–21241.
- [110] N. Narendar, G.C. Mather, P.A.N. Dias, D.P. Fagg, The importance of phase purity in Ni-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O₃₋₆ cermet anodes – novel nitrate-free combustion route and electrochemical study, RSC Adv. 3 (2013) 859–869.
- [111] N. Narendar, R. Devaraj, P. a N. Dias, I. Antunes, J. Perez, D.P. Fagg, Electrochemical behaviour of Ni-BZO and Ni-BZY cermet anodes for PCFCs A comparative study, Int. J. Hydrogen Energy. 154 (2014).
- [112] E. Traversa, Anodic Powders for Proton-Conducting SOFCs Prepared by a Combustion Method, 158 (2011).
- [113] P. Batocchi, Pile à combustible à céramique conductrice protonique : developpement, optimisation des matériaux, réalisation de cellules élémentaires PCFC opérant dans le domaine de température 400-600 °C, Université Montpellier2. (2012).
- [114] M. Taillades, P. Batocchi, A. Essoumhi, G. Taillades, D.J. Jones, J. Rozière, Development of Multilayer Anodes for Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cells, in: ECS Trans., ECS, 2009: pp. 2193–2200.
- [115] J. Chen, F. Liang, D. Yan, J. Pu, B. Chi, S.P. Jiang, et al., Performance of large-scale anode-supported solid oxide fuel cells with impregnated La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}+Y₂O₃ stabilized ZrO₂ composite cathodes, J. Power Sources. 195 (2010) 5201–5205.
- [116] E. Fabbri, I. Markus, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa, Tailoring mixed proton-electronic conductivity of BaZrO₃ by Y and Pr co-doping for cathode application in protonic SOFCs, Solid State Ionics. 202 (2011) 30–35.
- [117] H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro, Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes, J. Memb. Sci. 262 (2005) 20–26.
- [118] A. Grimaud, F. Mauvy, J.M. Bassat, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony, et al., Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as H⁺-SOFC Cathodes, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) B683.
- [119] J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, M. Liu, Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells., ChemSusChem. 7 (2014) 2811–5.
- [120] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa, High-performance composite cathodes with tailored mixed conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells using proton conducting electrolytes, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 4984.
- [121] D. Marinha, J. Hayd, L. Dessemond, E. Ivers-Tiffée, E. Djurado, Performance of La,SrCo,FeO_{3- δ} double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell, J. Power Sources. 196 (2011) 5084–5090.
- [122] Z. Zhu, Z. Tao, L. Bi, W. Liu, Investigation of SmBaCuCoO_{5+δ} double-perovskite as cathode for protonconducting solid oxide fuel cells, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 1771–1774.
- [123] N.S. Tsvetkova, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov, Investigation of GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6- δ} (x = 0, 0.2) Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 243 (2013) 403–408.
- [125] J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J.C. Grenier, M. Marrony, Perovskite and A₂MO₄-type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells, Electrochim. Acta. 55 (2010) 5847–5853.
- [126] M. Liu, J. Gao, X. Liu, G. Meng, High performance of anode supported BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O₃₋₆ (BZCY) electrolyte cell for IT-SOFC, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 13741–13745.
- [128] Z. Yang, Z. Ding, J. Xiao, H. Zhang, G. Ma, Z. Zhou, A novel cobalt-free layered perovskite-type GdBaFeNiO_{5+δ} cathode material for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 220 (2012) 15–19.
- [129] W. Sun, Z. Zhu, Y. Jiang, Z. Shi, L. Yan, W. Liu, Optimization of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} -based proton-conducting solid oxide fuel cells with a cobalt-free proton-blocking La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} composite cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 9956–9966.

- [130] R. Mukundan, P.K. Davies, W.L. Worrell, Electrochemical Characterization of Mixed Conducting BaCe 0.8-yPryGd_{0.2}O_{2.9} Cathodes, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A82.
- [131] Z. Tao, L. Bi, L. Yan, W. Sun, Z. Zhu, R. Peng, A novel single phase cathode material for a proton-conducting SOFC, Electrochem. Commun. 11 (2009) 688–690.
- [133] D. Poetzsch, R. Merkle, J. Maier, Proton conductivity in mixed-conducting BSFZ perovskite from thermogravimetric relaxation, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 16446.
- [134] S.-Y. Jeon, D.-K. Lim, I.-H. Kim, B. Singh, S.-J. Song, Effectiveness of Protonic Conduction in Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆ Cathode in Intermediate Temperature Proton-Conducting Ceramic-Electrolyte Fuel Cell, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) F754–F760.
- [135] L. Yang, C. Zuo, S. Wang, Z. Cheng, M. Liu, A novel composite cathode for low-temperature SOFCs based on oxide proton conductors, Adv. Mater. 20 (2008) 3280–3283.
- [136] P. Batocchi, F. Mauvy, S. Fourcade, M. Parco, Electrical and electrochemical properties of architectured electrodes based on perovskite and A₂MO₄-type oxides for Protonic Ceramic Fuel Cell, Electrochim. Acta. 145 (2014) 1–10.
- [137] H. Iwahara, High temperature proton conducting oxides and their applications to solid electrolyte fuel cells and steam electrolyzer for hydrogen production, Solid State Ionics. 28 (1988) 573–578.
- [138] M. Liu, C. Chen, M. Leu, Y. Bai, L. Yang, E. Xie, Anode-supported tubular SOFCs based on $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Y_{b_{0.1}}O_{3-\delta}$ electrolyte fabricated by dip coating, Electrochem. Commun. 13 (2011) 615–618.
- [139] S.H. Min, R.-H. Song, J.G. Lee, M.-G. Park, K.H. Ryu, Y.-K. Jeon, et al., Fabrication of anode-supported tubular BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3.6} cell for intermediate temperature solid oxide fuel cells, Ceram. Int. 40 (2014) 1513–1518.
- [140] X. Zhang, Y. Qiu, F. Jin, F. Guo, Y. Song, B. Zhu, A highly active anode functional layer for solid oxide fuel cells based on proton-conducting electrolyte BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O₃₋₆, J. Power Sources. 241 (2013) 654–659.
- [141] M. Liu, J. Gao, X. Liu, G. Meng, High performance of anode supported BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}(BZCY) electrolyte cell for IT-SOFC, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 13741–13745.
- [142] N.T.Q. Nguyen, H.H. Yoon, Preparation and evaluation of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYYb) electrolyte and BZCYYb-based solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 231 (2013) 213–218.
- [143] J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, Triple-Conducting Layered Perovskites as Cathode Materials for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells, (2014) 1–5.
- [144] J. Dailly, M. Marrony, G. Taillades, M. Taillades-Jacquin, A. Grimaud, F. Mauvy, Evaluation of proton conducting BCY10-based anode supported cells by co-pressing method: Up-scaling, performances and durability, J. Power Sources. 255 (2014) 302–307.
- [145] M. Marrony, M. Ancelin, G. Lefevre, J. Dailly, Elaboration of intermediate size planar proton conducting solid oxide cell by wet chemical routes: A way to industrialization, Solid State Ionics. 275 (2015) 97–100.
- [146] J. Dailly, M. Marrony, BCY-based proton conducting ceramic cell: 1000 h of long term testing in fuel cell application, J. Power Sources. 240 (2013) 323–327.
- [147] C. Zuo, S. Zha, M. Liu, BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} as an Electrolyte for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells, Adv. 18 (2006) 3318–3320.

- [148] B. Guan, Z. Lü, G. Wang, B. Wei, W. Li, X. Huang, A Performance Study of Solid Oxide Fuel Cells With BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} Electrolyte Developed by Spray-Modified Pressing Method, Fuel Cells. 12 (2012) 141–145.
- [149] B. Lin, H. Ding, Y. Dong, S. Wang, X. Zhang, D. Fang, Intermediate-to-low temperature protonic ceramic membrane fuel cells with Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O₃₋₆ composite cathode, J. Power Sources. 186 (2009) 58–61.
- [150] Y. Lin, R. Ran, Z. Shao, Silver-modified Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as cathodes for a proton conducting solid-oxide fuel cell, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 8281–8288.
- [151] W. Sun, Z. Shi, S. Fang, L. Yan, Z. Zhu, W. Liu, A high performance BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} -based solid oxide fuel cell with a cobalt-free Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} composite cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 7925–7929.
- [152] L. Zhao, B. He, Y. Ling, Z. Xun, R. Peng, G. Meng, et al., Cobalt-free oxide Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} for protonconducting solid oxide fuel cell cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 3769–3774.
- [153] Y. Ding, Y. Chen, X. Lu, B. Lin, Preparation and characterization of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ}-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} compose cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 9830–9835.
- [155] Y. Lin, R. Ran, D. Chen, Z. Shao, A novel $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ cathode for protonic solid-oxide fuel cells, J. Power Sources. 195 (2010) 4700–4703.
- [156] H. Ding, B. Lin, X. Liu, G. Meng, High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Zn_{0.2}O_{3.6} -delta perovskite cathode, Electrochem. Commun. 10 (2008) 1388–1391.
- [157] Y. Lin, W. Zhou, J. Sunarso, R. Ran, Z. Shao, Characterization and evaluation of BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 484–497.
- [158] H. Wang, Z. Tao, W. Liu, Electrochemical characterization of YBaCo₃ZnO_{7+δ} as a stable proton-conducting SOFCs cathode, Ceram. Int. 38 (2012) 1737–1740.
- [159] L. Yan, H. Ding, Z. Zhu, X. Xue, Investigation of cobalt-free perovskite Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-δ} as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 196 (2011) 9352–9355.
- [160] Z. Zhu, J. Qian, Z. Wang, J. Dang, W. Liu, High-performance anode-supported solid oxide fuel cells based on nickel-based cathode and BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte, J. Alloys Compd. 581 (2013) 832–835.
- [161] W. Sun, Y. Wang, S. Fang, Z. Zhu, L. Yan, W. Liu, Evaluation of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} -based proton-conducting solid oxide fuel cells fabricated by a one-step co-firing process, Electrochim. Acta. 56 (2011) 1447–1454.
- L. Yang, C. Zuo, M. Liu, High-performance anode-supported Solid Oxide Fuel Cells based on BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}
 BZCY) fabricated by a modified co-pressing process, J. Power Sources. 195 (2010) 1845–1848.
- [163] H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng, A novel layered perovskite cathode for proton conducting solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 195 (2010) 775–778.
- [164] G.-H. Zhou, X.-Z. Fu, J.-L. Luo, K.T. Chuang, a R. Sanger, Ag modified LSCF as cathode material for protonic conducting SOFCs, Mater. Technol. 28 (2013) 3–8.
- [165] W. Sun, Z. Tao, Z. Shi, L. Yan, Z. Zhu, W. Liu, Fabrication of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}-Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1,150 °C, Fuel Cells. 10 (2010) 1108–1113.
- [166] X. Zhang, J. Zhou, Y. Wang, Novel layered perovskite GdBaCuFeO_{5+δ} as a potential cathode for protonconducting solid oxide fuel cells, Ionics (Kiel). 19 (2013) 941–945.

- [167] B. Lin, Y. Dong, R. Yan, S. Zhang, M. Hu, Y. Zhou, In situ screen-printed BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered SmBaCo₂O_{5+δ} cathode, J. Power Sources. 186 (2009) 446– 449.
- [168] Y. Ling, B. Lin, L. Zhao, X. Zhang, J. Yu, R. Peng, et al., Layered perovskite LaBaCuMO_{5+δ} (M=Fe, Co) cathodes for intermediate-temperature protonic ceramic membrane fuel cells, J. Alloys Compd. 493 (2010) 252–255.
- [169] H. Ding, X. Xue, GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} layered perovskite as promising cathode for proton conducting solid oxide fuel cells, J. Alloys Compd. 496 (2010) 683–686.
- [170] H. Ding, X. Xue, Novel layered perovskite GdBaCoFeO_{5+ δ} as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 4311–4315.
- [171] H. Ding, X. Xue, Proton conducting solid oxide fuel cells with layered PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} perovskite cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 2486–2490.
- [172] B. Lin, S. Zhang, L. Zhang, L. Bi, H. Ding, X. Liu, Prontonic ceramic membrane fuel cells with layered GdBaCo₂O_{5+δ} cathode prepared by gel-casting and suspension spray, J. Power Sources. 177 (2008) 330–333.
- [173] C. Yang, Q. Xu, A functionally graded cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 212 (2012) 186–191.
- [174] Z. Wang, M. Liu, W. Sun, D. Ding, Z. Lü, M. Liu, A mixed-conducting BaPr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ} cathode for protonconducting solid oxide fuel cells, Electrochem. Commun. 27 (2013) 19–21.
- [175] Y. Ling, X. Zhang, S. Wang, L. Zhao, B. Lin, X. Liu, A cobalt-free SrFe_{0.9}Sb_{0.1}O_{3-δ} cathode material for protonconducting solid oxide fuel cells with stable BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} electrolyte, J. Power Sources. 195 (2010) 7042–7045.
- $\begin{array}{ll} \mbox{[176]} & \mbox{H. Ding, X. Xue, BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta} \mbox{ electrolyte-based solid oxide fuel cells with cobalt-free PrBaFe_2O_{5+\delta} \\ \mbox{ layered perovskite cathode, J. Power Sources. 195 (2010) 7038-7041.} \end{array}$
- [177] L. Zhao, X. Zhang, B. He, B. Liu, C. Xia, Micro-tubular solid oxide fuel cells with graded anodes fabricated with a phase inversion method, J. Power Sources. 196 (2011) 962–967.
- [178] H. Ding, Y. Xie, X. Xue, Electrochemical performance of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} electrolyte based protonconducting SOFC solid oxide fuel cell with layered perovskite PrBaCo₂O_{5+δ} cathode, J. Power Sources. 196 (2011) 2602–2607.

Chapitre 2 : Elaboration, mise en forme et caractérisations des électrolytes BZCY et BZCYYb

Ce chapitre présente l'élaboration et la caractérisation des matériaux électrolytiques. Suite à l'étude bibliographique, présentée au chapitre 1, les électrolytes $BaZr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O_{3-6}$ et $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-6}$ ont été retenus pour ce travail. Ces deux matériaux présentent en effet le meilleur compromis entre conductivité et stabilité chimique.

La première partie de ce chapitre concerne l'élaboration de ces matériaux complexes par le procédé glycine-nitrate. Une partie importante du travail a ensuite portée sur la diminution de la température de frittage de ces électrolytes par utilisation d'aides au frittage. Cette stratégie a un triple objectif :

- Eviter la décomposition et/ou la réactivité de l'électrolyte avec les matériaux d'électrodes
- Maintenir la porosité de l'anode lors de l'étape de co-frittage des demi-cellules anodeélectrolyte
- Envisager l'utilisation de supports métalliques comme alternative à la technologie anode support.

La dernière partie de ce chapitre concerne la caractérisation électrique des matériaux élaborés par spectroscopie d'impédance complexe.

II.1 Elaboration et mise en forme des électrolytes

Classiquement les céramiques sont élaborées par réactions en phase solide. Cette méthode conduit à des tailles de grain de l'ordre du micron et nécessite plusieurs étapes de broyage-calcination afin d'obtenir des matériaux homogènes. Depuis plusieurs décennies, des alternatives permettent de synthétiser des poudres nanométriques par le procédé sol-gel [1], la méthode Pechini modifiée [2], la co-précipitation [3] ou encore le procédé nitrate-glycine [4]. Parmi ces procédés, notre choix s'est porté sur la combustion de complexes organométalliques (procédés glycine-nitrate ou GNP). Cette voie de synthèse permet de produire des particules nanométriques homogènes en composition, permettant une bonne aptitude au frittage.

II.1.1 Principe du procédé glycine-nitrate (GNP)

La synthèse par la méthode GNP a été utilisée avec succès pour l'élaboration de divers oxydes et céramiques complexes comme l'oxyde de zinc [5], des composites cérine/alumine [6] et des pérovskites complexes comme BCY et BZY [4][7]. Hwang *et al.* ont choisi la glycine entre différents combustibles pour son prix, son pouvoir complexant et sa chaleur de combustion. Les groupements amine (-NH₂) et carboxylique (-COOH) de la glycine forment des complexes avec les ions métalliques, favorisant l'homogénéité des cations en solution et empêchant la ségrégation des d'éléments avant la réaction de combustion. Le choix des nitrates métalliques comme comburant est motivé par leur excellente solubilité dans l'eau et leur fort pouvoir oxydant. La glycine de formule NH₂CH₂COOH se comporte comme un réducteur. L'optimisation des rapports carburant/comburant ou réducteur/oxydant est indispensable car elle permet d'élever la température de flamme favorisant ainsi la réactivité et augmentant la cristallinité des composés. Dans le cadre du projet CONDOR, lors de l'optimisation de la synthèse de la pérovskite BCY10, la quantité de combustible et la température d'ignition ont été respectivement fixés à la stœchiométrie multiplié par deux 2,5 et à 600 °C [8]. Les mêmes conditions ont été employées pour les synthèses des matériaux électrolytiques lors de ce projet.

a) Synthèse de BaZr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3- δ}

Pour la synthèse de $BaZr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-6}$, les nitrates de baryum ($Ba(NO_3)_2$), d'yttrium ($Y(NO_3)_3.6H_2O$), de cérium ($Ce(NO_3)_3$) et de zirconium ($ZrO(NO_3)_2$) sont solubilisés dans de l'eau selon un ordre de solubilité croissant. La glycine qui joue les rôles de complexant, de gélifiant et de carburant pour la combustion est alors ajoutée. La solution est portée à ébullition sur une plaque chauffante (250°C) jusqu'à l'obtention d'un gel. Celui-ci est placé dans un four à 600°C pour initier la combustion qui, produit les gaz CO_2 , H_2O et N_2 . Ces gaz sont normalement les plus stables d'un point de vue thermodynamique mais d'autres produits de réactions sont envisageables, comme les NOx et le monoxyde de carbone. Les poudres obtenues mènent à des cendres de très faible densité qui sont ensuite portées à 900°C pendant 10 heures pour l'obtention du composé monophasique.

Dans le cas de BZCY l'équation bilan de la réaction sans le facteur 2.5 est :

$$Ba(NO_3)_{2(aq)} + 0.9 \ Ce(NO_3)_{3(aq)} + 0.1 \ ZrO(NO_3)_{2(aq)} + 0.1 \ Y(NO_3)_{3(aq)} + \frac{8}{3} \ H_2NCH_2COOH_{(s)}$$

$$BaZr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O_{2.95(s)} + \frac{16}{3}CO_{2(g)} + \frac{23}{6}N_{2(g)} + \frac{20}{3}H_2O_{(g)}$$

Pour déterminer la structure et la pureté des composés préparés, des diffractogrammes de rayons X ont été réalisés sur un diffractomètre Philips X'Pert (rayonnement CuK α) dans la gamme angulaire de 15 ° à 90° en 2 θ avec un pas de 0,033 °. Comme présentée sur la Figure 29 a, à 600°C après la combustion, la poudre obtenue est formée de carbonate de baryum et d'oxydes de cérium, yttrium et de zirconium. Après un recuit à 900°C, le composé monophasique obtenu présente une structure orthorhombique avec les paramètres de maille : a = 8,772 (3) Å, b = 6,249(2) Å et c = 6,221(3) Å (Figure 29 b).



Figure 29 : Diffractogrammes de rayons X du matériau BaZr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} après la combustion (a), après recuit 10h à 900°C (b).

Dans le même système que celui étudié dans ce travail (BaZr_xCe_{1-x}Y_{0.1}O_{3- δ}), Katahira *et al.* [9] ont rapporté des compositions monophasiques de symétrie orthorhombique pour 0.0 $\leq x \leq$ 0.2 et de symétrie cubique pour des valeurs de x comprises entre 0.3 et 0.9. Le tableau 7 permet une comparaison des résultats avec la littérature. On peut constater que l'augmentation de la concentration en zirconium conduit à une diminution linéaire de la valeur des paramètres de maille et à une augmentation de la symétrie de la solution solide.

Tableau 7 : Paramètres de maille du système Ba Zr $_{x}$ Ce _{1-x} Y _{0.1} O _{3-δ} .								
Composé	symétrie	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [ų]	Masse volumique ρ [g.cm ³]	Synthèse	[réf]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O_{3\cdot\delta}$	Orthorhombique	8,772(3)	6,249(2)	6,221(3)	341,012	6,24	GNP	ce travail
$BaZr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O_{3\cdot\delta}$	Orthorhombique	8,72	6,19	6,21	334,77	-	EDTA combustion	[11]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O_{3\cdot\delta}$	Orthorhombique	8,73	6,17	6,21	335	-	Solide- solide	[9]
$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	Orthorhombique	8,77	6,22	6,22	339	6,3	Solide- solide	[9]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	Cubique	4,21	4,21	4,21	74,6	6,15	Solide- solide	[12]

Cette diminution des paramètres reflète la substitution du Zr^{4+} par le Ce^{4+} , dont les rayons ioniques en coordinence 6 sont respectivement de 0,87 Å et de 0,72 Å [10].

Ces paramètres structuraux obtenus pour BZCY sont proches de ceux rapportés dans la littérature et démontrent que la synthèse par GNP permet l'élaboration de matériaux complexes monophasés.

b) Synthèse des composés BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ}

Comme indiqué dans le chapitre 1, les premiers travaux sur le système BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3- $\delta}$} (BZCYYb) sont apparus dans la littérature en 2010. En particulier, Lei Yang *et al.* ont synthétisé les composés BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3- $\delta}$ avec (x = 0 à 0,2) et montré que ces matériaux présentaient une conductivité ionique élevée et une excellente stabilité [13]. Les auteurs ont expliqué les valeurs élevées de la conductivité par un effet synergique entre les deux dopants trivalents sur le site B.}

Les voies de synthèse décrites dans la littérature pour l'élaboration de BZCYYb sont essentiellement la réaction en phase solide [13][14][15][16], la méthode Pechini modifiée [17] et la combustion glycine-nitrate[18][16]. Lors de ce travail, les composés de type BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-_xYb_xO_{3-δ} ont également été synthétisés par la voie de combustion en partant des précurseurs (nitrates métalliques) utilisés lors de la synthèse du BZCY. Il a été ajouté de l'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) pour une meilleure complexation et homogénéité des précurseurs. Le rapport molaire d'EDTA, agent complexant/cation est de un.} Comme présentés sur les différents diffractogrammes de la figure 30, les composés élaborés présentent une structure pérovskite de symétrie orthorhombique et des traces de carbonates de baryum après un recuit à 900°C (Figure 30).

Après ce recuit, les tailles des cristallites calculées à partir de la formule de Scherrer [19] sont de l'ordre de 30 nanomètres pour toutes les compositions.



Figure 30 : Diffractogrammes des rayons X de BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3- $\delta}$ avec (x = 0 à 0,2) a) BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3- δ}, b) BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.15}Yb_{0.05}O_{3- δ}, c) BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3- δ}, d) BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.05}Yb_{0.15}O_{3- δ}, e) BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Yb_{0.2}O_{3- δ}.}

L'analyse des diffractogrammes par la méthode de Rietveld (Logiciel Jana) a permis de déterminer les paramètres structuraux de ces phases (Tableau 8).

Tableau 8 : Paramètres de mailles des composés de BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2-x} Yb _x O _{3- δ} avec (x = 0 à 0,2).								
Composition	a[Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]				
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_2O_{3-\delta}$	6,207(3)	6,151(3)	8.791(3)	335,655				
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.15}Yb_{0.05}\ O_{3\text{-}\delta}$	6,177(2)	6,158(2)	8,848(2)	336,382				
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3\cdot\delta}$	6,192(3)	6,170(3)	8,819(2)	336,965				
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.05}Yb_{0.15} O_{3-\delta}$	6,176(2)	6,148(3)	8,835(4)	335,472				
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$	6,193(2)	6,112(4)	8,758(3)	331,526				

En première analyse, on peut remarquer que les paramètres de maille et le volume molaire ne varient pas de façon linéaire comme il était possible de le prévoir à partir des rayons ioniques de l'yttrium ($R^{III} = 0,9$ Å) et de l'ytterbium ($R^{III} = 0,868$ Å) mais passe par un maximum pour x = 0,1. Afin de compléter cette analyse, les paramètres de maille en pseudo-cubique, les paramètres de maille moyens ainsi que les écarts types ont été calculés (Tableau 9).

х	<i>a</i> ₁ [Å]	a ₂ [Å]	a ₃ [Å]	ā[Å]	σ [Å]
0	4,389	4,349	4,395	4,378	0,0239
0.05	4,368	4,354	4,424	4,382	0,0364
1	4,378	4,363	4,410	4,384	0,0237
0.15	4,367	4,347	4,418	4,377	0,0362
0.2	4,379	4,322	4,379	4,360	0,0329

Tableau 9 : Paramètres pseudo-cubique et écarts type.

On peut remarquer une valeur minimale de l'écart type pour la composition x =0,1, qui présente donc la structure la plus symétrique.

Une approche intéressante pour compléter cette analyse des données cristallographiques consiste à calculer le volume libre, défini comme la différence entre le volume de maille et le volume occupé par les ions. Il est à noter que l'état d'hydratation des poudres n'a pas été correctement contrôlé. Ces données, calculées en considérant les rayons ioniques de Shannon (RY³⁺ = 0,9 Å, RYb³⁺= 0,868 Å, RCe⁴⁺= 0,87 Å, RZr⁴⁺= 0,72 Å, RO²⁻= 1,4 Å, RBa²⁺ = 1,61 Å), sont représentées sur la Figure 31.



Figure 31 : Variation des volumes de maille speudo-cubique, des ions et du volume libre de la famille BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3- δ}.

On peut remarquer que le volume libre augmente avec la substitution en ytterbium jusqu'à un maximum pour la composition $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$.

La composition $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ est donc caractérisée par un plus grand volume libre qui peut favoriser la dynamique du sous-réseau d'oxygène et jouer un rôle important sur la migration du proton. De plus $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ présente la plus grande symétrie.

Ces caractéristiques pourraient expliquer le maximum de conductivité observé pour cette composition. Des études structurales complémentaires des matériaux hydratés pourraient permettre de mieux comprendre ce phénomène.

II.1.2 Influence d'oxydes de métaux de transition sur le frittage de $BaZr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3\cdot\delta}$

a) <u>Etat de l'art</u>

D'après la littérature, les températures de frittage nécessaires pour obtenir une densification satisfaisante pour $BaZr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ sont de l'ordre de 1500°C [20][21][22]. De telles températures peuvent induire une évaporation du baryum ou une diffusion sur le support d'alumine formant $BaAl_2O_4$ et conduisant à la diminution de la conductivité protonique [23]. Cette température de frittage peut être diminuée d'une centaine de degrés en utilisant des poudres nanométriques mais demeure relativement élevée (1440°C).

Ainsi, une diminution significative des températures de frittage passe par l'utilisation d'aides au frittage. Comme l'ont montré plusieurs auteurs, l'ajout d'une faible quantité d'oxyde de métaux de transition comme aide au frittage permet d'améliorer sensiblement la densification des pérovskites [7][24][25].



Figure 32 : Densités Relatives obtenues après frittage en fonction des additifs pour BaZr_{0.3}Ce_{0.6}Y_{0.1}O_{3-δ} à 1450°C pendant 12 heures [25].

S. Nikodemski *et al.* [25] ont montré une corrélation entre le rayon ionique des métaux de transitions et la densité relative obtenue à 1450°C pendant 12 heures pour BaZr_{0.3}Ce_{0.6}Y_{0.1}O₃₋₆. Selon cette étude, les oxydes de Nickel, de Cuivre, de Cobalt et de Zinc sont les plus efficaces. Amsif *et al.* [26] ont aussi étudié l'effet des oxydes de nickel, cuivre, fer, cobalt et de zinc sur l'électrolyte BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O₃. Ils observent une réduction significative de la température de frittage qui se situe entre 1000 et 1200°C selon l'oxyde utilisé. D'après cet auteur, les conductivités des électrolytes diminuent légèrement avec l'ajout de ces différents oxydes à 1200°C.

Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté sur les oxydes de nickel et de zinc dont les rayons ioniques (72pm) sont au centre de la gaussienne tracée sur la Figure 32.

D'un point de vue expérimental, l'ajout de l'oxyde métallique s'est fait par broyage mécanique.

b) Mesure de la densité relative de BCZY dopé aux oxydes de Zinc et de Nickel

Pour la confection de pastilles, une masse de 0,5 g de poudre est broyée avec ou sans additif (2% en mole) puis placée dans une matrice cylindrique de 13 mm de diamètre. Les échantillons sont ensuite pressés à 4 tonnes à l'aide d'une presse hydraulique uni-axiale. Le frittage est réalisé sous charge pour éviter toute déformation des pastilles. La rampe de traitement thermique est présentée sur la Figure 33.





Figure 33 : Cycle thermique du frittage des matériaux pérovskites.

Après frittage, le taux de compacité (τ), défini comme le rapport entre les masses volumiques expérimentales et théoriques est calculé.

Les résultats présentés sur la Figure 34 montrent que l'oxyde de Zinc, permet d'atteindre des taux de densification supérieurs à 92% pour une température de frittage de 1200°C.

A cette même température, BCZY non dopé présente un taux de densification de 81%. Ainsi l'utilisation d'oxyde de zinc permet de diminuer la température de frittage de plus de 200°C.



Figure 34 : Comparaison des taux de densification en fonction de la température avec et sans ZnO 2% mole.

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par A.K. Baral *et al.* [27] qui ont montré un frittage à 1200°C pour BaCe_{0.35}Zr_{0.5}Y_{0.15}O_{3- δ} dopé à l'oxyde de zinc.

Le Tableau 10 présente les taux de densification obtenus à 1200°C et montre que les deux oxydes permettent d'atteindre des densifications comparables.

Matériaux	Température de frittage	t _f (h)	ρ _{théorique} (g.cm ⁻³)	$\rho_{apparente}$ (g.cm ⁻³)	τ (%)
BZCY	1450	10	6,24	5,85	94
BZCY	1200	10	6,24	5,03	81
BZCY-NiO	1200	10	6,24	5,85	94
BZCY-ZnO	1200	10	6,24	5,70	92

Tableau 10 : Conditions de Frittage et taux de densification des matériaux synthétisés.

c) Caractérisation microstructurale de BZCY et BZCYYb

Une observation au microscope électronique à balayage (MEB, FEI Quanta 200) a permis d'étudier la morphologie des poudres après synthèse et des échantillons après frittage (Figure 35) afin de confirmer les observations macroscopiques.

Comme on peut le voir sur la Figure 35a, la méthode GNP produit une poudre homogène et finement dispersée avec une structure dite « spongieuse». Ces caractéristiques favorables au frittage sont typiques de cette méthode [4]. Les micrographies des pastilles frittées sont représentées sur les Figure 35 b à f. Dans le cas de BZCY sans additif fritté à 1450 °C (Figure 35 b et c), le composé présente des grains d'une taille comprise entre 5 et 10 microns. Cependant à cette température, la surface du matériau réagit avec le support en alumine (Figure 35 b). Des analyses par diffraction de rayon X ont permis de mettre en évidence la présence des phases BaAl₂O₄ et CeO₂. Le composé BZCY fritté à 1200°C présente des grains de petites tailles et une porosité importante et interconnectée (Figure 35 d), en accord avec le taux de densification mesuré (81%). A contrario, les deux composés dopés présentent une microstructure dense (t >90%) avec une très faible porosité fermée à 1200°C. Ce taux de densification est satisfaisant pour les applications ultérieures désirées (Figure 35 e et f). Si l'on compare l'effet des différents additifs, l'oxyde de zinc (Figure 35 e) favorise le grossissement des grains par rapport à l'oxyde de nickel (Figure 35 f). Plus précisement, les matériaux frittés avec les oxydes de nickel sont caractérisés par une taille de grains de l'ordre de 0,5 micron. Alors que l'oxyde de zinc, conduit à des grains de l'ordre de 3 microns. Enfin, dans cas du nickel, les grains de cet oxyde sont encore visibles après frittage et s'incorporent très peu dans le matériau. Dans le cas de l'utilisation de l'oxyde de Zinc ce phénomène n'est pas observé.



Figure 35 : Images MEB(e- rétrodiffusés) a) poudre BZCY 900°C, b et c) BZCY 1450°C, d) BZCY 1200°C, e) BZCY-ZnO et f) BZCY-NiO.

Compte tenu de ce résultat, seule l'addition de ZnO a été étudiée dans le cas du système BCZYYb. Il est intéressant de noter que, sans additifs, BZCYYb est densifié à 94% à 1400°C et présente donc une meilleure aptitude au frittage que BCZY. L'utilisation de 2% de ZnO permet d'obtenir un matériau dense à 94,5% à 1300°C.

La Figure 36 présente la variation des masses volumiques expérimentales et du taux de densification de cette famille de matériaux avec l'ajout de 2% molaire de ZnO.



Figure 36 : Masses volumique expérimentales et taux de densification des composés $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta} - ZnO$ avec (x = 0 à 0,2).

Les taux de densification sont tous satisfaisants et du même ordre de grandeur soit environ 93% à 1300°C avec ZnO. Le composé $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ présente le plus fort taux de densification. Bien que significatif, l'effet de ZnO est plus modéré dans le cas de ce système avec une diminution de la température de frittage d'une centaine de degrés.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB, FEI Quanta 200) a permis de confirmer la densification de tous les échantillons à 1300°C avec 2 % de ZnO.

Dans le cas de la synthèse de BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y₂O₃₋₆ sans EDTA (Figure 37 a), les analyses d'image en mode électrons rétrodiffusés et les analyses EDX ont permis d'identifier une ségrégation de l'oxyde d'yttrium entre les grains de BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y₂O₃₋₆. L'utilisation d'EDTA lors de la préparation du gel précurseur permet d'éviter ce phénomène (Figure 37 b). Cette observation montre l'importance de l'optimisation des conditions opératoires lors de la synthèse des pérovskites complexes substituées.

La taille des grains est difficilement discernable sur ces clichés MEB. Il semble que la tendance soit à une diminution de la taille des grains lorsque la teneur en Yb augmente.



Figure 37 : Imageries MEB en électrons rétrodiffusés de a) BZCY2 sans EDTA, b) BZCY2, c) BZCY15Yb05, d) BZCYYb, e) BZCY05Yb15, f) BZCYb2.

II.2 Mesure de la conductivité protonique des électrolytes

II.2.1 Conditions expérimentales

La caractérisation électrique a été réalisée par spectroscopie d'impédance complexe avec deux électrodes métalliques symétriques. Cette spectroscopie consiste à enregistrer la réponse en courant lors de l'application d'une perturbation de tension sinusoïdale de fréquence variable et de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire. Elle fut pour la première fois appliquée pour analyser les électrolytes solides à conduction ionique (YSZ) par Bauerle en 1969. L'intérêt de la spectroscopie d'impédance réside dans la possibilité d'isoler les différentes contributions du processus lorsque les fréquences de relaxation des processus sont suffisamment distinctes. Ainsi les contributions peuvent être séparées et modélisées par des circuits équivalents (R : résistance, L : inductance, C : capacité).

Pour les modélisations, il est souvent utilisé un élément dit « élément à phase constante » (CPE Constant Phase Element) qui permet de simuler des demi-cercles qui ne sont pas centrés sur l'axe des réels. L'expression de son impédance est donnée par la relation :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{lpha}}$$
 (17)

Lorsque α varie de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance pure à une capacité idéale et l'angle de décentrage du demi-cercle ($\beta = n\pi/2$) passe de 0 à 90°. La valeur de 0,5 correspond à une impédance de Warburg.

La conductivité ionique des matériaux a donc été étudiée dans la gamme de température 350°C à 600°C sous 5% hydrogène humidifié avec la voie d'impédance d'un potentiostat/galvanostat BioLogic SP-150 sur des pastilles denses avec des électrodes d'argent. Les mesures ont été effectuées à courant nul (I = 0), avec une tension alternative d'amplitude 50 mV et pour des fréquences comprises entre 1 MHz et 100 mHz. La pression partielle d'eau $p(H_2O)$ est contrôlée en faisant barboter le gaz dans l'eau à température ambiante. Dans le cas de l'étude de la conductivité ionique d'un électrolyte, il est théoriquement possible d'identifier les réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes (Figure 38):

- La contribution aux hautes fréquences est attribuée à la conductivité du cœur des grains de l'électrolyte R_B , cette contribution est caractérisée par une capacité de l'ordre 10^{-11} 10^{-12} F.
- Aux moyennes fréquences, la contribution est relative aux joints de grains R_{JG} , cette contribution a des capacités caractéristiques de l'ordre de $10^{-8} 10^{-9}$ F.
- Les basses fréquences reflètent le phénomène d'électrode avec des capacités inférieures à 10⁻⁶ F.



Figure 38 : Diagramme en spectroscopie d'impédance complexe théorique.

Dans la gamme de fréquence explorée dans ce travail, les contributions relatives aux grains et aux joints de grains ne sont généralement visibles qu'aux basses températures. A haute température, il devient en effet difficile de distinguer clairement les deux contributions. La résistance électrique totale de l'électrolyte est la somme de ces deux contributions. A partir des résistances obtenues, les conductivités totales ont été calculées en considérant les paramètres géométriques de l'échantillon à l'aide de la formule suivante (σ en S.cm⁻¹) :

$$\sigma = rac{e}{R_{tot} imes S}$$
 (18)

Avec e l'épaisseur de la pastille (en cm) et S la surface des électrodes (en cm²)

II.2.2 Effet de l'addition d'aides au frittage sur les propriétés électriques de BCZY

a) <u>Conductivité du système BaZr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O₃₋₆-MO</u>

Le logarithme de la conductivité des électrolytes dopé par ZnO et NiO est tracé en fonction de 1000/T (K^{-1}) sur la Figure 39. Ce diagramme permet de calculer les énergies d'activation grâce à l'équation d'Arrhenius:

$$\sigma = A \exp(-\frac{Ea}{RT})$$
 (19)

Où A est le facteur pré-exponentiel et Ea l'énergie d'activation associée au mécanisme de transport.

Par comparaison, la Figure 39 présente également la variation de la conductivité de BCZY sans additifs et frittée à 1500°C.



Figure 39 : Conductivité des pérovskites en fonction de la température sous Ar/H₂ 5% humidifié.

La conductivité du BZCY sans additif est de 4×10^{-3} S.cm⁻¹ à 600 °C et son énergie d'activation de 0,55 eV. Ce résultat est légèrement différent de ceux rapportés de la littérature. H. Iwahara *et al.* ont obtenu une conductivité de l'ordre de à 10^{-2} S.cm⁻¹ avec une énergie d'activation de 0.34 eV. La température de 1700°C de frittage peut expliquer cette différence [9]. Concernant les matériaux avec aide au frittage, BZCY-NiO et BZCY-ZnO, les conductivités sont respectivement de 2×10^{-3} et 7×10^{-3} S.cm⁻¹. Leurs énergies d'activation sont de 0,56 et 0,51 eV respectivement. Ces valeurs sont typiquement obtenues pour des matériaux où la conduction protonique domine sous atmosphère réductrice. La faible variation de ces énergies d'activation indique que le mécanisme de conduction reste le même.

Ainsi, la conductivité totale est améliorée avec le ZnO, contrairement au cas de l'oxyde de nickel qui entraîne une diminution de la conductivité. M. Amsif *et al.* ont obtenu une conductivité d'environ 8 mS.cm⁻¹ [11], très similaire à celles obtenues dans ce travail pour BZCY-ZnO fritté à 1300°C.

Il est possible de proposer une explication de ces variations à partir de l'analyse des deux contributions observées sur les diagrammes d'impédance présentés sur la Figure 40. La variation de la taille des grains et donc de la surface des joints de grains rend toutefois cette analyse délicate.

Dans le cas du matériau sans additif fritté à 1500°C, la contribution relative aux joints de grains représente environ 30% de la conductivité totale.

Dans le cas des matériaux dopés à l'oxyde de zinc, la contribution relative aux grains est du même ordre de grandeur. En revanche, la seconde contribution est beaucoup plus faible. Comme il a été observé par microscopie électronique, l'addition de ZnO conduit à une augmentation de la taille des grains, ce qui a pour conséquences une diminution de la contribution des joints de grains et une augmentation de la conductivité totale. Cet effet de taille, difficilement quantifiable, a déjà été observé dans la littérature pour Ba_{1.03}Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O₃ ou la taille des grains augmente de la centaine de nanomètre au micron avec 2% molaire de ZnO à 1300°C [28] mais ne semble pas pouvoir expliquer la forte diminution de cette contribution. L'hypothèse d'une accumulation de Zn aux joints de grains formant une phase conductrice est probable.

Dans le cas du matériau BCZY-NiO, la résistance des grains est beaucoup plus élevée. Ce résultat peut être expliqué par l'incorporation partielle de Ni dans la pérovskite sur le site B conduisant à une formulation du type Ba_{1-x}Ce_{0.9-y}Ni_yY_{0.1}O_{3- δ}.

La substitution partielle des cations de nickel sur le site B de la pérovskite pourrait créer des pièges à protons et augmenter la résistance.

Dans ce domaine, les interprétations présentes dans la littérature sont contradictoires. L'incorporation du nickel dans BCY a été identifiée par R. Costa *et al.* qui rapportent une amélioration de la conductivité des joints de grain et du cœur du matériau [29]. Par contre Yong Liu *et al.* montrent une diminution de la conductivité dans le cas de l'électrolyte BZCYYb avec l'ajout de NiO comme aide au frittage à 1350°C [15]. La conductivité de BZCYYb-NiO-1350°C est de l'ordre de 14 mS.cm⁻¹ alors que celle de BZCYYb-1550°C est de 20 mS.cm⁻¹. Cette diminution a été attribuée à la présence de BaY₂NiO₅ et NiO aux joints de grains ainsi qu'à l'apparition d'une conductivité électronique.



Figure 40 : Diagramme d'impédance complexe de BZCY, BZCY-ZnO, BZCY-NiO à 350°C sous Ar/H₂ humidifié.

b) <u>Conductivité du système BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ}-ZnO</u>

La Figure 41 présente les résultats de conductivités obtenus sur le système $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-6}$ -ZnO. Tous les matériaux présentent un comportement thermiquement activé avec des énergies d'activation comprises entre 0,53 et 0,59 eV pour x compris entre 0 et 0.2.



Figure 41 : Dépendance de la conductivité en fonction de la température de BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ} avec (x = 0 à 0,2) sous Ar/H₂ 5% humidifié.

Comme le montrent les Figure 42 a et b, la variation de la conductivité n'est pas monotone mais passent par un maximum alors que les énergies d'activation présentent un minima pour $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ à 0,53 eV (Figure 42 a et b).

En comparaison, les énergies d'activation dans la littérature pour $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ varient entre 0,36 eV à 0,77 eV [18][17][30]. Cet écart peut être expliqué par les diverses méthodes de préparation qui peuvent conduire à des microstructures ainsi qu'à des compositions de joints de grains différentes.





Figure 42 : Conductivités (a) et energies d'activation (b) du système BZCY_{2-x}Yb_xO_{3-δ} en fonction de la composition sous hydrogène humidifié a différentes températures.

Ainsi, les conductivités mesurées pour $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0 à 0,2), sous hydrogène (5%) humidifié à différentes températures, augmentent avec la concentration en ytterbium, atteignant un maximum de 14 mS.cm⁻¹ à 600°C pour x=0.1 en ytterbium.

Les conductivités rapportées dans la littérature sous hydrogène humidifié pour $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ varient de 0,047S.cm⁻¹ [18] à 600°C à environ 0,015 S.cm⁻¹ à 550°C [17][15][30][31].

Les valeurs de conductivité mesurées dans ce travail sont très légèrement inférieures aux résultats de la littérature obtenus sur des échantillons frittés à plus hautes températures. S Wang [17] a montré une forte influence de la température de frittage sur la conductivité totale. En effet, comme illustré sur la Figure 43, la conductivité à 600°C sous hydrogène varie en fonction de la température de frittage de l'électrolyte (de 1350°C à 1400°C) de 10 à 18 mS.cm⁻¹ respectivement à 600°C.



Figure 43 : Courbe de type Arrhenius de BZCYYb sous hydrogène [17].

III.3 Conclusion

Les électrolytes sélectionnés ont été synthétisés avec succès par le procédé GNP. Après optimisation des conditions, cette voie de synthèse a permis d'élaborer des matériaux nanométriques et parfaitement cristallisés.

L'un des objectifs de ce travail sur les électrolytes était de minimiser la température de frittage afin de limiter la décomposition et la réactivité avec les électrodes mais également dans l'optique de maintenir une porosité suffisante de l'anode support lors de l'élaboration des demicellules. L'oxyde de zinc s'est avéré être l'agent d'aide au frittage le plus approprié, permettant de diminuer les températures de frittage de 200°C pour BZCY et d'une centaine de degrés pour le système BZCYYb.

D'un point de vue électrique l'utilisation de l'oxyde de zinc a permis d'améliorer significativement la conductivité protonique de BZCY.

L'étude du système BZCYYb (0<x<0,2) a confirmé le comportement particulier qui se traduit par un maximum de conductivité pour x = 0,1. L'analyse des données de diffraction des rayons X a montré que BZCYYb présentait à la fois la structure la plus symétrique et le volume libre le plus important de la série. Ces particularités structurales pourraient en partie expliquer la très haute conductivité (14 mS.cm⁻¹) de cette composition.

BZCY et BZCYYb possèdent les caractéristiques électriques requises pour l'élaboration de PCFC performantes et la morphologie des poudres élaborées est adaptée pour la réalisation de couches mince électrolytiques, comme nous le verrons dans le chapitre 5. La réactivité de ces deux matériaux vis-à-vis des matériaux d'électrodes a été étudiée et sera présentée dans le chapitre 4.

- [1] R. Cervera, Y. Oyama, S. Yamaguchi, Low temperature synthesis of nanocrystalline proton conducting $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ by sol-gel method, Solid State Ionics. 178 (2007) 569–574.
- [2] V. Igarwa, M. Liu, Preparation of barium cerate-based thin films using a modified Pechini process, J. Mater. Sci. 32 619–625.
- [3] J. Brzezińska-Miecznik, K. Haberko, M.M. Bucko, Barium zirconate ceramic powder synthesis by the coprecipitation–calcination technique, Mater. Lett. 56 (2002) 273–278.
- [4] M. Jacquin, Y. Jing, A. Essoumhi, G. Taillades, D.J. Jones, J. Rozière, Flash Combustion Synthesis and Characterisation of Nanosized Proton Conducting Yttria-doped Barium Cerate, 248 (2007) 243–248.
- [5] C.-C. Hwang, T.-Y. Wu, Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method, Mater. Sci. Eng. B. 111 (2004) 197–206.
- [6] N. Balagopal, K.G.K. Warrier, A.D. Damodaran, Alumina-ceria composite powders through a flash combustion technique, J. Mater. Sci. Lett. 10 (1991) 1116–1118.
- [7] P. Babilo, S.M. Haile, Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 2362–2368.
- [8] P. Batocchi, Batocchi, Pile à combustible a céramique conductrice protonique: développement, optimisation des matériau, réalisation de cellules élémentaires PCFC opérant dans le domaine de température 400-600°C, université montpellier2. (2012).
- K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃, Solid State ionics. 138 (2000) 91–98.
- [10] B.Y.R.D. Shannon, M. H, N.H. Baur, O.H. Gibbs, M. Eu, V. Cu, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides, *Acta Cryst.* (1976). A32, 751-767
- [11] M. Amsif, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, P. Núñez, The effect of Zn addition on the structure and transport properties of BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-δ}, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 1553–1562.
- [12] S. Ricote, N. Bonanos, M.C. Marco de Lucas, G. Caboche, Structural and conductivity study of the proton conductor BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-δ} at intermediate temperatures, J. Power Sources. 193 (2009) 189–193.
- [13] L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO₃₋₆., Science. 326 (2009) 126–129.
- [14] B. Mirfakhraei, F. Ramezanipour, S. Paulson, V. Birss, V. Thangadurai, Effect of Sintering Temperature on Microstructure, Chemical Stability, and Electrical Properties of Transition Metal or Yb-Doped BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}M_{0.1}O_{3-δ} (M = Fe, Ni, Co, and Yb), Front. Energy Res. 2 (2014) 1–10.
- [15] Y. Liu, L. Yang, M. Liu, Z. Tang, M. Liu, Enhanced sinterability of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} by addition of nickel oxide, J. Power Sources. 196 (2011) 9980–9984.
- [16] A. VahidMohammadi, Z. Cheng, Fundamentals of Synthesis, Sintering Issues, and Chemical Stability of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} Proton Conducting Electrolyte for SOFCs, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) F803–F811.
- [17] S. Wang, F. Zhao, L. Zhang, F. Chen, Synthesis of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} proton conducting ceramic by a modified Pechini method, Solid State Ionics. 213 (2012) 29–35.
- [18] X. Zhou, L. Liu, J. Zhen, S. Zhu, B. Li, K. Sun, lonic conductivity, sintering and thermal expansion behaviors of mixed ion conductor BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} prepared by ethylene diamine tetraacetic acid assisted glycine nitrate process, J. Power Sources. 196 (2011) 5000–5006.
- [19] A. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, Phys. Rev. 56 (1939) 978–982.

- [20] T. Pagnier, G. Lucazeau, Raman Spectroscopy of Perovskite-Type BaCeZrO₃, 227 (1999) 220–227.
- [21] L. Yang, C. Zuo, M. Liu, High-performance anode-supported Solid Oxide Fuel Cells based on $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ BZCY fabricated by a modified co-pressing process, J. Power Sources. 195 (2010) 1845–1848.
- [22] B. Lin, Y. Dong, R. Yan, S. Zhang, M. Hu, Y. Zhou, In situ screen-printed BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered SmBaCo₂O_{5+δ} cathode, J. Power Sources. 186 (2009) 446– 449.
- [23] A. Subramaniyan, J. Tong, R.P. O'Hayre, N.M. Sammes, Sintering Studies on 20 mol% Yttrium-Doped Barium Cerate, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 1800–1804.
- [24] A. V. Orlov, O.A. Shlyakhtin, A.L. Vinokurov, A. V. Knotko, Y.D. Tret'yakov, Preparation and Properties of Fine BaCeO₃ Powders for Low-Temperature Sintering, Inorg. Mater. 41 (2005) 1194–1200.
- [25] S. Nikodemski, J. Tong, R. O'Hayre, Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics, Solid State Ionics. 253 (2013) 201–210.
- [26] M. Amsif, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, P. Núñez, Effect of sintering aids on the conductivity of BaCe_{0.9}Ln_{0.1}O_{3-δ}, J. Power Sources. 196 (2011) 9154–9163.
- [27] A.K. Baral, Reduction in sintering temperature of stable proton conductor BaCe_{0.35}Zr_{0.5}Y_{0.15}O_{3-δ} prepared by sol–gel method and its transport properties, Solid State Ionics. 272 (2015) 107–111.
- [28] C. Zhang, H. Zhao, N. Xu, X. Li, N. Chen, Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor Ba_{1.03}Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3-δ} synthesized via citrate–nitrate method, Int. J. Hydrogen Energy. 34 (2009) 2739–2746.
- [29] R. Costa, N. Grünbaum, M.-H. Berger, L. Dessemond, a. Thorel, On the use of NiO as sintering additive for BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ}, Solid State Ionics. 180 (2009) 891–895.
- [30] S. Wang, L. Zhang, L. Zhang, K. Brinkman, F. Chen, Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics, Electrochim. Acta. 87 (2013) 194–200.
- $[31] N.T.Q. Nguyen, H.H. Yoon, Preparation and evaluation of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta} (BZCYYb) electrolyte and BZCYYb-based solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 231 (2013) 213–218.$

Chapitre 3 : Optimisation des matériaux anodiques

L'élaboration des anodes performantes nécessite la percolation de la phase métallique, la percolation de la phase céramique et une porosité suffisante. En effet il est clairement montré dans la littérature que les performances des électrodes ne sont pas seulement déterminées par les propriétés intrinsèques des matériaux mais aussi par leur microstructure qui conditionne la densité des zones de triple contact. Dans la continuité du projet CONDOR au cours duquel l'élaboration des cermets avait été réalisée suivant deux procédés (mélange de poudre et cocombustion) avec l'électrolyte BCY, ce travail porte sur la transposition des méthodes d'élaboration aux composés électrolytiques BZCY(Yb). Suite à l'étude effectuée sur les matériaux électrolytiques, nos travaux ont également porté sur la mise en œuvre et la caractérisation de cermets formés à 1200°C.

Ces cermets ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance complexe sous différentes pressions partielles en hydrogène afin de mesurer les résistances de polarisation. Les différentes contributions ont fait l'objet d'une analyse approfondie afin de déterminer la ou les étapes limitantes de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Ces résultats ont conduit à l'élaboration d'anodes bicouches.

III.1.Synthèses et caractérisations physico-chimiques des cermets

III.1.1 Voies d'élaborations des cermets

Dans ce travail, les composites Ni-Electrolyte ont été élaborés selon deux voies de synthèse :

- Par mélange mécanique des poudres d'oxyde de nickel et de l'électrolyte (MP)
- Par synthèse directe des matériaux biphasiques par combustion (FC)

Des cermets de composition 60% NiO et 40% massique du matériau électrolytique ont ainsi été synthétisés puis mis en forme. Le choix de cette composition est basé sur des travaux antérieurs menés à l'ICGM-AIME sur le système NiO-BCY [1] qui ont montré que cette composition permettait la percolation de la phase métallique. Le Tableau 11 présente l'ensemble des matériaux anodiques élaborés et caractérisés dans ce travail.

Cermet	Composition anodique	Synthèse	Broyage	Température [°C]
1	BCZY-NiO (40-60)	MP	Manuel	1450
2	BCZY-NiO (40-60)	FC	Manuel	1350
3	BCZY-NiO (40-60)	FC	Manuel	1200
4	BCZY-NiO (40-60)-20%wt porogène	FC	Manuel	1200
5	BZCY-NiO (40-60)	MP	Manuel	1200
6	BZCYYb-NiO (40-60)	MP	Planétaire	1300

Tableau 11 : Récapitulatif des matériaux synthétisés et températures de frittage des cermets.

a) Elaboration par le procédé mélange de poudre des cermets NiO-BZCY(Yb)

La voie de synthèse par mélange de poudres consiste à broyer mécaniquement de la poudre du matériau électrolyte obtenue par combustion avec une poudre d'oxyde de nickel commerciale (NiO, Aldrich). Comme le montre le diagramme suivant, le procédé développé comprend 2 étapes de broyage réalisées manuellement ou mécaniquement à l'aide d'un broyeur de type Fritsch premium line avec un bol en agathe et des billes de 5 mm de diamètre.



Figure 44 : Procédé d'élaboration des cermets par mélange de poudres.

Cette méthode a été utilisée pour les cermets NiO-BCZY et NiO-BCZYYb. Les températures de mise en forme sont données dans le Tableau 11.

b) Synthèse par co-combustion des cermets NiO-BZCY(Yb)

Les cermets à base de BCZY(Yb) ont également été synthétisés par le procédé glycinenitrate. La première étape de cette synthèse consiste à solubiliser les précurseurs de BCZYYb (nitrates de Baryum, cérium, zirconium, yttrium et ytterbium), le nitrate de nickel (Ni(NO₃)₂.6H₂O, Aldrich) et la glycine dans de l'eau ultra pure en respectant le rapport massique 60 % NiO-40 % d'électrolyte.

Comme dans le cas de la synthèse des électrolytes présentée au chapitre 2, la solution aqueuse des précurseurs est ensuite concentrée sur une plaque chauffante puis introduite dans un four à 600 °C pendant une heure afin d'initier la combustion. Un recuit de la poudre obtenue est finalement réalisé à 900 °C pendant trois heures afin d'obtenir le système biphasé NiO-BZCY(Yb). D'un point de vue expérimental, la synthèse par cette voie ne comporte donc qu'une seule étape.

Figure 45 : Procédé d'élaboration des cermets en une étape par combustion.

L'amidon de maïs a été utilisé comme agent porogène dans le cas du cermet 4. P. Battochi, a en effet montré que l'utilisation d'amidon de maïs comme porogène était adapté pour les cermets de type co-combustion [1]. Ce type d'amidon génère une microstructure homogène avec une porosité connectée supplémentaire et conduit à des matériaux avec de hautes conductivités électroniques. La synthèse de ce cermet est identique à celle décrite précédemment, l'ajout de 20%wt d'amidon de maïs étant réalisé par broyage manuel après la synthèse.

III.1.2 Mise en forme et réduction des cermets

Afin de caractériser ces matériaux, deux mises en forme différentes ont été mises en œuvre. Les mesures de résistivité électrique ont nécessité la réalisation de simples pastilles de 13 mm de diamètre par pressage uniaxial. (Ø = 13 mm, 295 MPa, 1200-1300 °C / 10 h). Des cellules symétriques (Ø = 30 mm) cermet/électrolyte (60 µm) /cermet ont été élaborées par copressage et co-frittage afin d'effectuer les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'étape préalable à ces caractérisations consiste en la réduction de l'oxyde de nickel. Cette étape (équation 20) est réalisée soit *in-situ* dans la cellule de mesure soit dans un tube de quartz sous courant gazeux selon la réaction :

$$NiO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Ni_{(s)} + H_2O_{(g)}$$
 (20)

Les conditions de réduction utilisées (700°C, 10h) sont celles déterminées à partir des résultats obtenus par Réduction Thermo-Programmée (TPR) des cermets NiO-BCY [1].

Cette technique de mesure permet de quantifier l'hydrogène consommé en fonction de la température. Elle a permis de déterminer que la réduction du NiO se produisait entre 300 et 600°C, quelle que soit la voie de synthèse utilisée (Figure 46).



Figure 46 : Analyse par Réduction Thermo-Programmée des cermets Ni-BCY élaborés par mélange de poudres (MP) et combustion (b) [1].

La Figure 47 présente les diffractogrammes des rayons X obtenus pour NiO-BCZY (60:40) NiO-BCZYYb (60:40) avant et après réduction du NiO à 700°C.



Figure 47 : Diffractogrammes des rayons X des cermets a) NiO-BCZY, b) NiO-BCZYYb, c) Ni-BCZYYb.

Tous les pics de diffraction de rayon X peuvent être attribués aux phases de types pérovskites et à la phase NiO avant réduction. Après réduction à 700°C, l'oxyde de nickel est totalement réduit.

On peut noter que la phase BaYNiO₂, mise en évidence par Nasani Narendar *et al.* [2] lors de la synthèse de Ni-BZY par le procédé nitrate n'est pas observée dans ce travail.

La réduction de l'oxyde de nickel génère une porosité du fait de l'importante différence de volume molaire entre l'oxyde de nickel (11,14.10 ⁻⁶ m³·mol⁻¹) et le nickel (6,59.10 ⁻⁶ m³·mol⁻¹). Cette variation volumique de 40.8% permet d'augmenter la porosité qui résulte de la mise en forme du matériau. Dans le cadre de ce travail, la porosité a été estimée à partir de la mesure des masses volumiques apparentes. Après réduction, la porosité des cermets est comprise entre 22 et 48% (Tableau 12) en accord avec la porosité requise pour le bon fonctionnement en pile. Dans des conditions comparables, les anodes élaborées par combustion sont moins poreuses du fait de l'utilisation de poudres fines qui augmente l'aptitude au frittage. Cette même tendance a été rapportée par Yu *et al.* qui ont étudié la microstructure et les propriétés électriques de cermets Ni-YSZ en fonction de la taille de particules des poudres initiales [3].

L'analyse des valeurs (Tableau 12) montre également que la diminution de la température de frittage permet d'augmenter significativement la porosité qui passe de 22 à 34% pour les cermets NiO-BCZY élaborés par combustion à 1350°C et 1200°C. L'ajout de 20% massique d'agent porogène en masse permet d'augmenter la porosité d'environ 10%.

Enfin, comme attendu, la diminution des températures de mise en forme modifie les propriétés mécaniques des cermets. Ainsi, la tenue mécanique des cermets "hautes températures" est suffisante pour la réalisation de monocellules alors que seules les anodes 3 et 6 présente une tenue mécanique suffisante.

rableau 12 : composition, voles de synthese , tende medanique et porosite des termets etabores.								
Cermet	Composition anode	Synthèse	broyage	Température	Tenue mécanique	Porosité estimée		
1	BCZY-NiO (40-60)	MP	Manuel	1450	+++	38%		
2	BCZY-NiO (40-60)	FC	Manuel	1350	+++	22%		
3	BCZY-NiO (40-60)	FC	Manuel	1200	+	34%		
4	BCZY-NiO (40-60)-20%wt porogène	FC	Manuel	1200	-	45%		
5	BZCY-NiO (40-60)	MP	Manuel	1200	-	48%		
6	BZCYYb-NiO (40-60)	MP	Planétaire	1300	++	39%		

Tableau 12 : Composition, voies de synthése , tenue mécanique et porosité des cermets élaborés.
III.1.3 Etude microstructurale

Les morphologies des cermets ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un microscope (SEM, FEI Quanta 200) équipé d'une sonde de microanalyse et d'imagerie X (analyse EDS) sur des cellules symétriques cermet/électrolyte/cermet et sur de simples pastilles. Cette analyse permet de comparer la microstructure des cermets en fonction des conditions de synthèse et de mise en forme utilisées.



Figure 48 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) des cermets Ni-BCZY, (a) FC-Ni-BCZY-1350°C, (b) FC-Ni-BCZY 1200°C, (c) MP-Ni-BCZY 1450°C et (d) MP-BCZY-1200°C.

La Figure 48 présente une micrographie MEB des cermets élaborés dans ce travail après l'étape de réduction. Sur ces micrographies, obtenues en mode rétrodiffusé, les phases métalliques et céramiques apparaissent en gris et blanc respectivement. Cette forte différence de contraste permet d'évaluer la distribution des deux phases.

Les cermets de type flash combustion sont caractérisés par une répartition et une distribution de taille très homogène et des tailles de grains de Ni et de BCZY inférieures au micron. Dans le cas du cermet mélange de poudres, les deux phases sont réparties de façon moins homogène. Plus particulièrement, les cermets élaborés par broyage manuel présentent des agglomérats de grains de nickel de tailles variées (1 à 10 μ m).

Compte tenu de ces résultats obtenus sur des pastilles, trois cermets ont été sélectionnés et caractérisés d'un point de vue électrique. Il s'agit du composite BZCY-NiO (3) synthétisé par co-combustion à 1200°C et des composites BZCYYb-NiO (6) et BZCY-NiO (1) élaborés par mélange de poudres à 1300 et 1450°C. Ces composés présentent des caractéristiques microstructurales répondant au cahier des charges des matériaux anodiques.

Ainsi, des cellules symétriques anode-électrolyte-anode ont été élaborées par copressage et co-frittage. La Figure 49 présente les micrographies MEB de ces cellules symétriques après l'étape de réduction.



Figure 49 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) des cellules symétriques Ni-BZCY(Yb)/BCZY(Yb)-(ZnO)/Ni-BCZY(Yb).

La voie co-combustion (Figure 49 a) conduit à des particules de Ni dont la taille est de l'ordre du micron ainsi qu'a une excellente répartition des différentes phases.

Dans le cas des cermets obtenus par mélange de poudres (Figure 49 b et c), la taille des particules de Ni est comprise entre 2 et 5 microns dans le cas du broyage planétaire (Figure 49 b) alors que qu'un simple broyage manuel conduit à de larges agglomérats moins bien dispersés (Figure 49 c).

La porosité semble par ailleurs plus importante que dans le cas des mélanges de poudres, en accord avec les mesures présentées précédemment.

Les électrodes sont planes et présentent une excellente interface avec les couches électrolytiques denses et homogènes de soixante microns avec de larges grains bien définis. Ces micrographies confirment l'intérêt de l'utilisation de l'oxyde de zinc comme aide au frittage des couches électrolytiques.

III.2 Caractérisations électriques et électrochimiques

Dans cette partie seront présentées les caractérisations électriques en courant continu et par impédance des matériaux élaborés.

III.2.1 Mesure de la résistivité par la méthode Van der Pauw sous vide dynamique

Les mesures de résistivité électrique (p) ont été réalisées par la méthode de Van der Pauw [4][5], ou méthode des quatres points, sous vide pour éviter toute ré-oxydation du cermet. Cette méthode consiste à appliquer un courant entre deux contacts consécutifs et à mesurer la tension entre les deux autres contacts. On obtient ainsi les résistances Rab.cd et Rac.bd qui permettent de calculer la résistivité à partir de la relation :



Dans cette équation e est l'épaisseur (m), ρ la résistivité électrique (Ω .m) et F un facteur de correction compris entre 0 et 1 qui tient compte de l'aspect asymétrique de l'échantillon.

Comme détaillé sur la Figure 50, tous les cermets présentent un comportement métallique entre 50°C et 600°C, avec une diminution de la conductivité sous l'effet de la température. Ce comportement indique que la phase nickel a percolé. Sur ces courbes, l'accident à 350°C correspond à la température de Curie du nickel (transition ferromagnétique – paramagnétique)[6].



Figure 50 : Conductivités des cermets mesurés par ma méthode de Van der Paw.

Quantitativement, les cermets élaborés à hautes températures présentent des conductivités élevées supérieures à 1000 S.cm⁻¹ à 600°C. Ces résultats sont en accord avec les données de Batocchi et al. obtenus sur des cermets de type Ni-BCY dans les mêmes conditions [1]. Seul le cermet basse température élaboré par co-combustion présente une conductivité > 1000 mS.cm⁻¹. Le cermet mélange de poudre présente une conductivité électrique de 300 mS.cm⁻¹. Cette diminution est liée à l'importante porosité qui ne favorise pas la percolation de la phase métallique. La conductivité électronique est donc largement dépendante de la voie d'élaboration, de la microstructure ainsi que de la température de mise en forme.

III.2.2 Analyse électrochimique par spectroscopie d'impédance

L'étude du comportement électrique des cermets sous différentes atmosphères peut permettre une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels de l'électrode et ainsi déterminer le ou les processus limitant(s). Ces caractérisations ont été réalisées par spectroscopie d'impédance complexe dans la gamme de fréquences 1 MHz - 0,01 Hz avec un signal d'amplitude 50 mV. Les mesures ont été effectuées sur des cellules symétriques cermet/electrolyte/cermet pour des températures comprises entre 400 et 600° C en fonction des pressions partielles de l'hydrogène (pH₂) avec des débits de gaz de 200 ml/min. La Figure 51 présente à titre d'exemple le diagramme d'impédance obtenu à 600°C, sous 5% d'hydrogène, sur la cellule symétrique FC-Ni-BCZY/BCZY-ZnO/FC-Ni-BCZY. Sur ce diagramme, l'intersection à haute fréquence avec l'axe réel représente la résistance ohmique (R_{ohm}) de la cellule symétrique, correspond idéalement à la résistance de l'électrolyte.

L'intersection à basse fréquence qui correspond à la résistance totale de la cellule et la différence de résistance entre les intersections haute fréquence et basse fréquence est la de résistance de polarisation (Rp).



Figure 51 : Diagrammes d'impédance complexe de FC-Ni-BZCY 600°C sous 5% de H₂ humide (3%H₂O).

Le Tableau 13 présente les valeurs des résistances ohmiques, des résistances de polarisation et des résistances totales des trois cermets étudiés par impédance à 600°C sous 5% et 100% de H₂ humidifié et sous hydrogène pur humidifié.

La résistance spécifique (ASR) des anodes a été calculée à partir des diagrammes d'impédance complexe à l'aide de la relation (22) :

$$ASR = \frac{(Rp*S)}{2}$$
(22)

Avec S, la surface géométrique d'électrode, le facteur 2 prend en considération le fait que les cellules sont symétriques.

Tableau 13 : ASR Ohmiques, de polarisation et totaux.								
	5	% H ₂ - 600°C	100% H ₂ - 600°C					
Composition Anodique	R _{ohm} [Ω.cm ²]	R _{pol} [Ω.cm ²]	$R_{ohm}[\Omega.cm^2]$	R _{pol} [Ω.cm²]				
1-MP-Ni-BZCY/BZCY-1450	2,77	1,2	2,4	0,17				
6-MP-Ni-BZCYYb/BZCYYb- ZnO-1300	0,81	0,41	0,55	0,049				
3-FC-Ni-BZCY/BZCY-ZnO-1200	1,16	0,87	1,15	0,07				

Théoriquement, les résistances ohmiques mesurées sont la somme des résistances de l'électrolyte, du cermet, des interfaces électrolyte-électrodes et du dispositif de mesure. Compte tenu des résultats présentés en début de chapitre la résistance des électrodes et des interfaces peuvent être considérées comme négligeables. En effet, un simple calcul, en considérant les résultats des mesures quatre pointes (1000 S.cm⁻¹ à 600°C) permet d'évaluer la contribution des électrodes à 10⁻⁴ Ohm. D'autre part, compte tenu des observations microstructurales par microscopie électronique, les interfaces des cellules symétriques sont d'excellente qualité et ne devraient pas contribuer à la résistance ohmique.

Le Tableau 14 permet de comparer les conductivités mesurées sur des électrolytes massifs (sous 5%H₂) aux conductivités calculées à partir des résistances ohmiques.

Compo	Conductivité calculée [mS.cm ⁻¹]			
·		σ 5%H ₂	σ 100%H ₂	
P7CV 1450°C	Cermet 1 symétrique	2,16	2,5	
BZCY 1450 C	Pastille	5	-	
	Cermet 3 symétrique	5,2	5,4	
B2CT 1200-2110 C	Pastille	7	-	
B7CW/h 7n0 1200°C	Cermet 6 symétrique	7	11	
B2C110-1300 C	Pastille	14	-	

 Tableau 14 : Conductivités calculées des électrolytes des systèmes symétrique et des pastilles à 600°C.

Sous 5 % de H₂, les valeurs de conductivité obtenues sur les échantillons massifs et sur les cellules symétriques réalisées par co-combustion sont proches et confirment que les résistances ohmiques mesurées sont attribuables à la couche électrolytique. Dans le cas des cermets mélange de poudre, les conductivités calculées sont tout de même inférieures. On peut supposer que cette différence est liée à la microstructure des cermets, la répartition et l'épaisseur des deux phases pouvant induire des résistances de contact. Enfin l'augmentation de la conductivité en fonction de la pression partielle d'hydrogène est observée pour les électrolytes conducteurs protoniques et peut s'expliquer par une augmentation du nombre de porteurs de charges.

Les valeurs d'ASR de polarisation (Tableau 13) diminuent sensiblement en fonction de la pression partielle d'hydrogène pour atteindre les valeurs de 0,07 Ω .cm² pour l'anode FC-Ni-BZCY, de 0,05 Ω .cm² pour MP-Ni-BZCYYb et de 0,17 Ω .cm² pour MP-Ni-BZCY sous hydrogène humidifié.

Il est intéressant de souligner les forts écarts constatés dans le Tableau 13 pour les basses pressions partielles en hydrogène et la plus faible dispersion des résistances de polarisations sous hydrogène pur. Cette observation sera discutée dans la partie suivante.

Les valeurs mesurées sont comparables à celles obtenues au laboratoire dans le cadre de la thèse de P.Batocchi sur des cermets Ni-BCY [1] et sont relativement basse par rapport à celles disponibles dans la littérature pour des cermets de type Ni-conducteur protonique.

En Effet, G. Mather et V. Agarwal ont rapporté des ASR de polarisation supérieurs à 1 Ohm.cm² pour des cermets Ni-SrCYb et Ni-BCG [7][8]. Ces auteurs ont montré la présence de phases parasites isolantes riches en strontium dans le cas de Ni-SrCYb et la diffusion du nickel au sein de la phase électrolytique pour le cermet Ni-BCG. Cette diffusion semble diminuer la conductivité ionique et pourrait expliquer les grandes résistances de polarisation.

Seung-Wook *et al.* [9] ont quant à eux étudié le comportement des cermets anodiques Ni-électrolyte avec les matériaux de référence des SOFC (YSZ et SDC). Les valeurs de polarisation sous hydrogène humidifié à 600°C sont de l'ordre de 1,8 Ω .cm² pour le cermet contenant YSZ et 0,01 Ω .cm² pour le cermet Ni-SDC. Les énergies d'activation de ces deux types cermets sont nettement différentes (0,49 eV pour SDC et 0,92eV pour YSZ). Ces différences de comportement sont attribuées à la conductivité anionique plus élevée de SDC ainsi qu'au caractère MIEC de SDC sous hydrogène, avec lesquels les réactions légèrement sont différentes. En effet, la formation de groupement OH_{ads} peut se produire à la surface de la cérine et le transfert de charge est nettement amélioré grâce à la conductivité du matériau électrolytique.

III.2.3 Etude détaillée du cermet Ni-BCZYYb par spectroscopie d'impédance complexe

La Figure 52 présente trois diagrammes caractéristiques obtenus sur une cellule symétrique Ni-BZCYYb/BZCYYb-ZnO/Ni-BZCYYb à 450, 550 et 600°C sous 5% d'hydrogène humidifié.



Figure 52 : Diagrammes d'impédance complexe de FC-Ni-BZCYYb à 450, 550 et 600°C sous 5% de H2 humide (3%H₂O).

En première analyse et selon la température de mesure, trois contributions de polarisation notées BF, MF et HF peuvent être observées sur les diagrammes. La contribution HF est difficile à distinguer aux hautes températures alors que la contribution BF n'est pas observable aux basses températures.

Afin de modéliser les réponses enregistrées, il est nécessaire d'utiliser un circuit équivalent constitué d'une inductance, d'une résistance en série et de 3 circuits associant une résistance et un élément à phase constante, dit « R-CPE », pour les trois contributions de polarisation.



Figure 53 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des spectres d'impédance.

Les circuits R-CPE ont été largement utilisés pour les anodes SOFC car les arcs de cercle ne sont pas parfaitement centrés sur l'axe Z' [10][11][12][13][14][15]. L'impédance d'un CPE est donnée par la relation (23) qui comporte deux paramètres: une pseudo-capacité Q (F.s^{1- α}) et un exposant α paramètre de décentrage. Lorsque $\alpha = 1$, le CPE est un condensateur idéal et une résistance pure quand $\alpha = 0$.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}}$$
 (23)

Il est possible, à partir de ces deux paramètres, de remonter aux capacités et aux fréquences de relaxation caractéristiques en utilisant les expressions (24) et (25).

$$F = \frac{1}{2\pi R C_{eq}}$$
 (24) $C_{eq} = R^{(1-\alpha)/\alpha} * Q^{1/\alpha}$ (25)

L'objectif de ce travail est d'attribuer à chaque arc de cercle un processus lié à l'oxydation anodique de l'hydrogène. D'une façon générale, l'oxydation de l'hydrogène peut être limitée par:

- l'adsorption de l'hydrogène sur les surfaces
- la diffusion des espèces en surfaces
- La réaction chimique aux zones de point triple
- le transport des électrons et des protons
- la diffusion du gaz dans le cermet

a) Variation de la polarisation totale en fonction de la température

L'analyse des diagrammes d'impédance mesurés en fonction de la température et des pressions partielles en hydrogène peut permettre de proposer une attribution aux différentes contributions. Cette étude détaillée a été menée sur le cermet Ni-BCZYYb qui présente les plus faibles résistances de polarisation.

Comme présenté sur la la Figure 54, l'augmentation de la température de mesure se traduit par une diminution significative de la résistance de polarisation totale, quelle que soit la pression partielle en hydrogène. Cette contribution est thermiquement activée avec une énergie d'activation constante de l'ordre de 0,6 eV.



Figure 54 : Evolution de la polarisation totale en fonction de la température.

En première analyse, le fait que l'énergie d'activation soit constante dans toute la gamme de pressions pourrait indiquer que la même contribution est limitante dans toute la gamme de température étudiée et quelle que soit la pression partielle en hydrogène.

Ce résultat est en accord avec les travaux de Wenping Sun *et al.* [16] et de Satoshi Akoshima *et al.* [17] qui ont étudié les interfaces de Pt/BZCYYb et Pt-BCY respectivement. Dans le cas de l'interface Pt-BZCYYb, l'énergie d'activation calculée de l'ordre de 0,62 eV est elle aussi quasiment constante en fonction de la pression partielle en hydrogène.

b) Effet de la pression partielle d'hydrogène

Les Figures 55 et 56 illustrent la diminution de la polarisation totale en fonction de la pH₂. Cette résistance est très fortement dépendante de la pression partielle d'hydrogène passant de 0,41 Ω .cm² pour une atmosphère contenant 5% d'hydrogène à 0,049 Ω .cm² sous hydrogène pur humidifié.







Figure 56 : Dépendance des résistances de polarisations totale en fonction des différentes pressions partielles d'hydrogène à différentes températures.

On peut noter que, quelle que soit la température, la résistance de polarisation présente une dépendance du type ASRtot = $(pH_2)^{-n}$, avec un exposant n relativement constant de l'ordre de 0,7.

Comme mentionné dans la partie précédente, les diagrammes d'impédance complexe montrent également une légère diminution de la résistance ohmique avec l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène, ce qui traduit une augmentation de la conductivité de l'électrolyte (Figure 57).



Figure 57 : Evolution de la conductivité calculée à partir de la résistance ohmique en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

c) Attribution des différentes contributions de polarisation

Afin de permettre une attribution des trois contributions, les valeurs de capacité correspondant aux différentes contributions des cermets ont été calculées. Elles sont de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} F pour les contributions hautes fréquences (C₁), de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} F pour les réponses moyennes fréquences (C₂) et de 0,1 à 1F pour les réponses basses fréquences (C₃).

D'après la littérature [18], ces valeurs sont respectivement attribuables à aux phénomènes de transfert de charge (C_1 , HF), aux réactions de surface (C_2 , MF) et à la diffusion des gaz (C_3 , BF).



Figure 58 : Variation thermique des effets capacitifs du système symétrique Ni-BZCYYb/BZCYYb-ZnO/Ni-BZCYYb.

La Figure 59 présente la variation des fréquences de relaxation en fonction de la température. L'évolution des fréquences de relaxation en température est indépendante des caractéristiques géométriques de l'échantillon et peut ainsi constituer une « signature » des différentes contributions observées.



Figure 59 : Variation des fréquences de relaxations des différentes contributions en fonctions de la température.

Les valeurs et la variation en fonction de la température des fréquences sont similaires à celles publiées par Traversa *et al.* dans le cas de l'anode Ni-BZY préparée par flash combustion [19] et rapportées sur la Figure 59. La forte augmentation de la fréquence F₂ est caractéristique de l'augmentation de la cinétique des phénomènes associés aux réactions de surface et confirme l'attribution de la contribution 2.

Comme présenté sur la Figure 60 a, à 600°C, la contribution 2 prédomine par rapport aux contributions 1 et 3 pour des pressions partielles comprises entre 0,2 et 1. La contribution 1 ne dépend que très faiblement de la pH₂ alors que les contributions 2 et 3 ont des dépendances très différentes en fonction de pH₂. En effet, R2 varie autour de pH₂^{0.6} alors que R3 dépend linéairement de la pression partielle en hydrogène (Figure 60 b)



Figure 60 : a) Evolution des ASR des différentes contributions en fonctions de la pression partielle d'hydrogène b) Variation des contributions R2 et R3 en fonction log(pH₂).

D'après Bonanos *et al.* la réaction relative la deuxième contribution s'effectue en deux étapes : tout d'abord l'adsorption de l'hydrogène moléculaire puis la réaction d'oxydation de l'hydrogène formant deux H⁺ et deux électrons.

$$H_{2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} H_{2,ads} \underset{k'_2}{\overset{k'_1}{\longleftrightarrow}} 2H^+ + 2e^- (26)$$

Le développement mathématique proposé par Bonanos est basé sur l'expression de la surtension d'électrode qui obéit à la loi de Nernst :

$$\eta = \frac{RT}{F} * \ln \frac{\theta}{\theta_{eq}}$$
 (27)

Dans cette expression, θ est le taux de recouvrement. Dans le cas où la diffusion de l'hydrogène moléculaire, il s'écrit suivant l'équation (28) alors que dans le cas de l'adsorption dissociative il s'écrit suivant l'équation (29).

$$\theta_{eq,diff} = \frac{K_1}{K_2} P H_2$$
 (28); $\theta_{eq,diss} = \frac{K_{1_1}}{K_{2_2}} \sqrt{P H_2}$ (29)

Ces deux expressions permettent d'exprimer les résistances de polarisation suivantes selon les deux équations suivantes :

$$Rp_{diff} = \frac{RT}{F^2 K_1 P_{H_2}} (27) ; Rp_{diss} = \frac{RT}{F^2 K'_1 \sqrt{PH_2}} (30)$$

L'exposant n de la contribution 2 peut être nommé « ordre de réaction d'oxydation de l'hydrogène » [20] qui devrait prendre la valeur n = 0,5 si l'étape limitante était relative à l'adsorption et la dissociation de l'hydrogène à la surface du nickel. La valeur 1 indiquerait que le processus limitant est la diffusion de l'hydrogène moléculaire dans la zone des TPB.

Les valeurs expérimentales obtenues entre 400 et 600°C sont proches de 0,6 indique que ces deux étapes sont limitantes. Ainsi la seconde contribution (MF) est bien liée aux réactions d'adsorption et de dissociation de l'hydrogène à la surface du nickel.



La Figure 61 présente la variation des 3 contributions représentée en coordonnées d'Arrhenius sous 5% d'hydrogène humidifié.

Figure 61 : Variation des 3 contributions en fonction des températures.

La contribution R1 est thermiquement activée avec une énergie d'activation de 0,52 eV proche des valeurs rencontrées pour la conduction protonique dans BCZYYb. Cette caractéristique est généralement attribuée et associée au transfert de charge électrode/électrolyte et à la diffusion du proton dans la phase électrolytique. On peut noter que cette contribution est fortement liée à la microstructure des anodes tout comme dans le cas des SOFC de type Ni-YSZ [21].

La contribution R2 a une énergie d'activation de l'ordre de 0,8 eV. Cette énergie d'activation est fortement liée au métal employé comme l'ont montré D. Kek *et al.* avec des mesures à trois électrodes sur SCY associée au nickel (0,73eV), de l'or (0,60 eV), du platine (0,70 eV) et de l'argent (1 eV) [20].

La troisième contribution relative à la diffusion de l'hydrogène est rarement rencontrée dans la littérature. Elle est uniquement présente dans le cas des anodes dites à hautes performances avec des ASR < $0,1 \ \Omega.cm^2$ sous hydrogène, est relativement peu activée [22][23][25]. Les caractéristiques de la contribution 3, à savoir une fréquence d'environ 1 à 10 Hz et une très faible dépendance en fonction de la température, permettent de l'attribuer à des phénomènes liés à la diffusion de l'hydrogène dans le cermet.

Ces problèmes de diffusion peuvent être dus à une alimentation en gaz insuffisante ou à un manque de porosité du cermet.

Afin de d'interpréter plus précisément l'origine de cette contribution, le flux et la composition du mélange gazeux ont été modifiés. Dans notre cas, cette variation de flux n'a eu aucun effet sur l'impédance R3 mesurée, éliminant ainsi la possibilité d'une mauvaise alimentation en gaz de notre système.

Mogensen *et al.* ont proposé une méthode simple pour confirmer la présence de limitations liées à la diffusion. Ces auteurs ont montré que la polarisation liée à la diffusion gazeuse était inversement proportionnelle au coefficient de diffusion du mélange gazeux [23][24] :

$$R_D = \frac{\eta_D}{i} = \frac{RT}{2F} \times \frac{d}{p} \times \frac{1}{X_{H2} \times D_{H2,mix}}$$
(31)

Ainsi l'utilisation d'hélium comme gaz vecteur doit conduire à une diminution de cette contribution d'un facteur 2 à 3. La Figure 62 montre bien que la résistance de polarisation R3 est réduite d'un facteur 2,5 dans le mélange dilué par l'hélium, comme le prévoit l'équation précédente et confirme l'attribution de cette contribution.



Figure 62 : Diagrammes d'impédance complexe sous 5% d'hydrogène et 95% d'hélium ou d'azote.

Ainsi, cette étude par spectroscopie d'impédance montre que, dans les conditions de fonctionnement, la contribution R2 attribuée aux réactions à la surface du nickel est dominante. Sous hydrogène pur, la contribution liée à la diffusion de gaz est presque négligeable (10 m Ω .cm²) mais elle domine par contre à basse pression partielle d'hydrogène.

Ce dernier résultat démontre que la porosité du cermet Ni-BCZYYb synthétisé par mélange de poudres et élaboré à 1300°C présente une microstructure adaptée.

d) Comparaison des cermets Ni-BCZYYb-MP et Ni-BCZY-FC

La même démarche expérimentale a été appliquée à l'étude du cermet Ni-BCZY élaboré à 1200°C par co-combustion. Les diagrammes d'impédance mesurés présentent les mêmes caractéristiques avec trois contributions attribuables aux mêmes phénomènes que dans le cas du cermet Ni-BCZYYb. Rappelons que ces deux cermets ont des microstructures sensiblement différentes. Le cermet obtenu par combustion présente une meilleure distribution des 2 phases et une porosité légèrement inférieure. Le diagramme de la Figure 63 présente les répartitions des différentes contributions pour les deux types d'anode étudiées à 600°C sous hydrogène pur humidifié.





La différence majeure se situe au niveau des contributions hautes fréquences (R1) relative aux transferts de charges. Nous avons vu dans la partie précédente que cette contribution était régit par la conductivité protonique de la phase céramique. Ainsi, il est cohérent que cette contribution soit inférieure dans le cas de BCZYYb qui est plus conducteur (14 mS.cm⁻¹) que BCZY (5 mS.cm⁻¹).

La contribution associée aux réactions de surface (R2) est quasiment identique pour les deux anodes. Bien que les grains de nickel de l'anode obtenue par le procédé mélange de poudres soient d'une taille supérieure, leur porosité intrinsèque observée au MEB pourrait compenser la surface catalytique active et expliquer cette faible différence.

Dans les deux cas, il persiste toujours une contribution de faible intensité liée à la diffusion des gaz (R3). Afin de conserver de bonnes propriétés mécaniques et de favoriser la diffusion gazeuse, un cermet bi-couche a donc été élaboré et caractérisé.

III.4 Elaboration et caractérisation des cermets Ni-BCZY architecturés

Plusieurs études en pile ont montré l'effet d'anode architecturée sur les performances [25][27][26]. A titre d'exemple, Traversa E *et al.* ont comparé deux cellules constituées de Ni-BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3- δ}/BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3- δ}/BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3- δ}/BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3- δ}/Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.9}Ti_{0.1}O_{3- δ}-BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3- δ} avec des cermets simples et bi-couche. Une première couche support a été élaborée avec 20% en masse de porogène, la seconde couche dite « active » sans porogène étant constituée du cermet (20 µm). Cette optimisation conduit à une augmentation non négligeable des densités de puissance de 138 à 194 mW/cm².

Notre choix s'est donc porté sur un système bi-couche afin de dissocier les fonctions diffuseur et collecteur de courant de la zone électrochimiquement active. Ainsi, une cellule symétrique, constituée d'une première couche dont la porosité a été augmentée par l'ajout d'un porogène et d'une couche active de 100 µm élaborée par combustion, a été mise en œuvre.

III.4.1 Elaboration d'une cellule symétrique architecturée

La cellule, cermet-porogène/cermet/électrolyte-ZnO/cermet/cermet-porogène (\emptyset = 30 mm) a été élaborée par co-pressage successif des différentes couches et co-frittage à 1200°C afin d'effectuer les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique. Une simple pastille de diamètre \emptyset = 13 mm fritté à 1200°C a été réalisée pour les mesures de conductivité électronique.

a) Microstructure du cermet Ni-BCZY architecturée

La Figure 64 présente la microstructure des pastilles FC-Ni-BZCY élaborées à 1200°C avec ou sans porogène ainsi que la cellule symétrique architecturée. D'après ces micrographies, l'ajout de 20%wt d'amidon de maïs ne change pas la répartition des phases électrolytiques et anodiques mais crée une porosité interconnectée supplémentaire qui devrait faciliter la diffusion du combustible. La micrographie de la cellule symétrique permet d'évaluer les épaisseurs des couches actives et de l'électrolyte respectivement à 100 et 60 µm.



Figure 64 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) d'une cellule symétrique Ni-BZCY(20)-NiBZCY/BZCY-ZnO/NiBZCY-Ni-NBZCY(20).

b) Caractérisations électriques

La conductivité électronique du matériau poreux Ni-BCZY 20P a été mesurée par la méthode des 4 pointes. L'utilisation du porogène conduit à une diminution de la conductivité d'un facteur 3. Cette diminution a également été observée dans le cas des cermets Ni-BCY lors de la thèse de P.Batocchi et peut être expliquée par l'ouverture de la porosité qui entraîne une rupture partielle du réseau percolé de Nickel.



Figure 65 : Conductivités des cermets mesurés par ma méthode de Van der Paw.

Afin de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de porogène et d'évaluer l'effet du manque de porosité sur les propriétés électrochimiques des anodes, la cellule architecturée a été placée sous différentes atmosphères.

La Figure 66 présente les diagrammes d'impédance obtenus à 450, 550 et 600°C sur la cellule symétrique architecturée Ni-BCZY/BCZYYb/Ni-BCZY sous 5% H₂ humidifié. Sur ces diagrammes, comme sur ceux décrits précédemment, on retrouve une résistance ohmique (R_{ohm}) et une résistance de polarisation (Rp). Le profil des réponses obtenues est identique à celui des cellules symétriques simples. Il est à noter que l'on peut encore distinguer les trois contributions sous faible pression partielle en hydrogène.



Figure 66 : Diagrammes d'impédance complexe du système symétrique architecturé FC-Ni-BZCY à 450, 550 et 600 °C sous 5% de H₂ humide (3%H₂O).

La dépendance des résistances de polarisation en fonction de la température et des pressions partielle d'hydrogène est quasiment identique aux anodes précédentes avec des énergies d'activation qui varient de 0,62 à 0,64 eV (Figure 67).



Figure 67 : Evolution de la polarisation totale en fonction de la température.

On peut noter que quelle que soit la température, la résistance de polarisation présente une dépendance du type ASRtot = $(pH2)^{-n}$, avec un exposant n relativement constant de l'ordre de 0,7 (Figure 68).



Figure 68 : Dépendance des résistances de polarisations totale en fonction des différentes pressions partielles d'hydrogène à différentes températures.

Le Tableau 15 compare la variation de la résistance de polarisation entre les cermets simples et architecturés en fonction de la pression partielle d'hydrogène. L'anode architecturée permet de diviser par 2,8 la résistance de polarisation pour une atmosphère contenant 5% d'hydrogène et par 2 sous hydrogène pur humidifié. Cette nette amélioration des ASR montre que le contrôle de la porosité des cermets est un point important pour l'amélioration des performances anodiques.

Tableau 15 : ASR Ohmiques et de polarisations.								
	5% H ₂	- 600°C	100% H ₂ - 600°C					
Composition Anode	R _{ohm} [Ω.cm²]	R _{pol} [Ω.cm²]	R _{ohm} [Ω.cm ²]	R _{pol} [Ω.cm²]				
FC-Ni-BZCY/BZCY-ZnO-1200	1,16	0,87	1,15	0,07				
FC-20%wt-Ni-BZCY/BZCY-ZnO-1200	0,89	0,31	0,785	0,032				



Figure 69 : Diagramme d'impédance complexe de FC-NiO/BZCY à 500°C sous 5% et 25% d'hydrogène humidifié.

La résistance de polarisation R3 est encore visible pour la pression partielle d'hydrogène de 5% (Figure69). A plus haute concentration cette contribution n'est quasiment plus visible et peut être négligée. Il est à noter que la couche active est encore de 100µm. Il est raisonnable de penser qu'avec une couche active inférieure de l'ordre de 50 à 20µm cette contribution peut être éliminée même avec une faible concentration en hydrogène. Plusieurs auteurs[27][28] ont en effet évalué l'épaisseur optimale des couches actives à 20 µm.

Dans ces conditions, où la limitation par le transport de masse est négligeable, il est possible d'utiliser l'équation de type Buttler-Volmer, proposé par Mizusaki, pour expliquer la diminution de la polarisation [29].

$$\sigma = \frac{dJ}{dE} = \frac{2F}{RT} \left[kk_{eq} p H_2 O + \frac{k'}{2} \left(K_{eq} p H_2 \right)^{1/2} \right] \quad (32) \quad avec \quad K_{eq} \quad H_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow H_2$$
$$\frac{1}{Rp} \propto p H_2^{1/2}$$

La Figure 70 confirme sans ambiguïté la variation définie par cette équation.



Figure 70 : Vérification de l'équation de de type Buttler-Volmer proposé par Mizusaki ; $1/R = f(pH_2^{1/2})$.

III.5 Conclusion

Le premier objectif de cette partie était d'élaborer des anodes support électriquement performantes et mécaniquement stables en optimisant la microstructure des composites Niconducteur protoniques.

Les cermets Ni-BZCY(Yb) ont été élaborés par co-combustion ou par mélange de poudre, mis en forme à des températures comprises entre 1200°C et 1450°C et caractérisés d'un point de vue microstructural et électrique. La méthode par co-combustion des précurseurs de l'oxyde de nickel et de l'électrolyte a permis d'obtenir, en une seule étape, des matériaux biphasiques présentant une bonne distribution des deux phases. La microstructure des cermets réalisés par mélange de poudre est plus grossière mais présente des porosités supérieures. D'un point de vue électrique les matériaux élaborés présentent des conductivités électroniques comprises entre 300 et 1500 S.cm⁻¹ à 600°C, qui confirment la percolation des phases métalliques.

Ainsi, dans la continuité des travaux présentés dans le second chapitre qui montrent la possibilité de densifier BZCY et BZCYYb respectivement à 1200°C et 1300°C, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer des cermets présentant des propriétés mécaniques et électriques suffisantes et une microstructure adaptée. Les cermets Ni-BZCYYb 6-MP-1300 et Ni-BZCY 3-FC-1200 ont fait l'objet d'une étude poussée par spectroscopie d'impédance complexe afin de déterminer la ou les étapes limitantes de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Ce travail a permis d'attribuer les trois contributions observées au transfert de charge, aux réactions de surface et à la diffusion des espèces gazeuses. Dans les deux cas, la contribution limitante est attribuable aux réactions de surface. Contrairement à ce qu'a laissé envisager l'étude microstructurale, la meilleure dispersion du nickel dans le cas de la synthèse par co-combustion ne mène pas à une diminution de cette contribution. Par contre, comme attendu, la contribution liée au transfert de charge diminue sensiblement dans le cas de BZCYYb par rapport à BZCY. La troisième contribution demeure faible (< $10 \, m\Omega.cm^2$) pour les deux cermets.

La mise en œuvre d'un cermet bicouche constitué d'une première couche poreuse facilitant la diffusion de l'hydrogène et permettant la collecte de courant, puis d'une couche active a permis de diminuer sensiblement l'ASR de polarisation pour atteindre des valeurs de $0,032 \ \Omega.cm^2$ à 600°C sous hydrogène pur.

- [1] P. Batocchi, Pile à combustible a céramique conductrice protonique: développement, optimisation des matériau, réalisation de cellules élémentaires PCFC opérant dans le domaine de température 400-600°C, université montpellier2. (2012).
- [2] N. Narendar, G.C. Mather, P.A.N. Dias, D.P. Fagg, The importance of phase purity in Ni–BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} cermet anodes – novel nitrate-free combustion route and electrochemical study, RSC Adv. 3 (2013) 859–869.
- [3] J.H. Yu, G.W. Park, S. Lee, S.K. Woo, Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni-YSZ cermet for SOFC anode, J. Power Sources. 163 (2007) 926–932.
- [4] Van der Pauw, L.J., A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. Philips Research Reports, 1958. 13: p. 1-9.
- [5] W. Wang, A. V. Virkar, Ionic and electron-hole conduction in BaZr_{0.93}Y_{0.07}O_{3-δ} by 4-probe dc measurements, J.
 Power Sources. 142 (2005) 1–9.
- [6] U. Anselmi-Tamburini, Electrical properties of Ni/YSZ cermets obtained through combustion synthesis, Solid State Ionics. 110 (1998) 35–43.
- [7] G. Mather, Synthesis and characterisation of Ni–SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3- δ} cermet anodes for protonic ceramic fuel cells, Solid State Ionics. 158 (2003) 333–342.
- [8] V. Agarwal, Electrochemical Properties of BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃ Electrolyte Films Deposited on Ni-BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃
 Substrates, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1035.
- S.W. Baek, J. Bae, Anodic behavior of Y₂O₃-ZrO₂/NiO cermet using an anode-supported electrode, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 689–705.
- [10] M. Benamira, M. Letilly, E. Quarez, O. Joubert, A. Le Gal La Salle, Optimization of SOFC anode/electrolyte assembly based on BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85} (BIT07)/Ni-BIT07 using an interfacial anodic layer, J. Power Sources. 251 (2014) 66–74.
- [11] N. Nasani, D. Ramasamy, A.D. Brandão, A. a. Yaremchenko, D.P. Fagg, The impact of porosity, pH₂ and pH₂O on the polarisation resistance of Ni–BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs), Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 21231–21241.
- [12] M. Zunic, L. Chevallier, A. Radojkovic, G. Brankovic, Z. Brankovic, E. Di Bartolomeo, Influence of the ratio between Ni and $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ on microstructural and electrical properties of proton conducting Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta} anodes, J. Alloys Compd. 509 (2011) 1157–1162.
- [13] E.J.L. Schouler, Electrocatalysis and Inductive Effects at the Gas, Pt/Stabilized Zirconia Interface, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 1045.
- [14] S. Jiang, An electrode kinetics study of H₂ oxidation on Ni/Y₂O₃ZrO₂ cermet electrode of the solid oxide fuel cell, Solid State Ionics. 123 (1999) 209–224.
- [15] M. Chen, B.H. Kim, Q. Xu, B.G. Ahn, D.P. Huang, Effect of Ni content on the microstructure and electrochemical properties of Ni–SDC anodes for IT-SOFC, Solid State Ionics. 181 (2010) 1119–1124.
- [17] S. Akoshima, M. Oishi, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, Reaction kinetics on platinum electrode / yttrium-doped barium cerate interface under H_2 – H_2O atmosphere, Solid State Ionics. 181 (2010) 240–248.
- [18] E. Traversa, Anodic Powders for Proton-Conducting SOFCs Prepared by a Combustion Method, 158 (2011).

- [19] L. Bi, E. Fabbri, Z. Sun, E. Traversa, BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-NiO Composite Anodic Powders for Proton-Conducting SOFCs Prepared by a Combustion Method, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) B797.
- [21] A. Ringuede, D. Bronine, J.R. Frade, Ni_{1-x}Co_x/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells, 48 (2002) 437–442.
- [22] S Primdahl, Nickel/yttria-stabilised zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells, thèse University of Twente (1999).
- [23] S. Primdahl, Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2827.
- [24] A. Mohammed Hussain, J.V.T. Høgh, T. Jacobsen, N. Bonanos, Nickel-ceria infiltrated Nb-doped SrTiO₃ for low temperature SOFC anodes and analysis on gas diffusion impedance, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 4309– 4318.
- [25] L. Bi, E. Fabbri, E. Traversa, Effect of anode functional layer on the performance of proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFCs), Electrochem. Commun. 16 (2012) 37–40.
- [26] L. Chevallier, M. Zunic, V. Esposito, E. Di Bartolomeo, E. Traversa, A wet-chemical route for the preparation of Ni–BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} cermet anodes for IT-SOFCs, Solid State Ionics. 180 (2009) 715–720.
- [27] H. Moon, S. Kim, E. Park, S. Hyun, H. Kim, Characteristics of SOFC single cells with anode active layer via tape casting and co-firing, Int. J. Hydrogen Energy. 33 (2008) 2826–2833.
- [28] M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, Structure/Performance Relations for Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 475.
- [29] J. Mizusaki, Preparation of Nickel Pattern Electrodes on YSZ and Their Electrochemical Properties in H₂-H₂O Atmospheres, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2129.

Chapitre 4 : Etudes des matériaux cathodiques

Le développement de matériaux cathodiques spécifiques aux PCFC est l'un des points clés pour le développement de PCFC performantes. La cathode est en effet considérée comme l'élément limitant, les densités de puissance. Cette électrode doit être stable chimiquement et thermiquement sous atmosphère très oxydante, présenter une bonne activité électrocatalytique, être conductrice et poreuse. Enfin, comme dans le cas des matériaux anodiques, son CET doit être compatible avec ceux des autres éléments de la cellule.

Ce cahier des charges drastique rend le choix des matériaux cathodiques important.

IV.1 Choix des matériaux cathodiques

Compte tenu de la littérature, notre choix s'est porté sur trois matériaux dont deux pourraient présenter une conduction triple $(Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta} \text{ et } SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta})$ et une qui est développée pour les O²⁻-SOFC basses températures Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}.

Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆ (BSCF) avait été choisi comme matériaux de référence lors des projets ANR TECTONIC et CONDOR et fera l'objet de travaux complémentaires. Cette phase a été utilisée pour la première fois par Z. Shao *et al.* pour les piles à conduction anioniques basses températures IT-SOFC Lors de cette étude, des densités de puissance de l'ordre de 1 W/cm² ont été obtenues [1]. Ce matériau semble cependant réagir avec les électrolytes contenant du Baryum utilisé pour les PCFC. En effet Y. Lin et Y. Yoo ont observé un enrichissement de BSCF en Baryum par diffusion lors de l'étude des composites BSCF-BCY et BSCF-BZCY [2] [3].

Les doubles pérovskites de formulation $LnABO_{5+\delta}$ font l'objet de nombreux travaux et semblent prometteuses pour une utilisation dans le domaine de température des PCFC [4][5][6][7]. Notre attention s'est portée sur la formulation SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+ δ} qui a été synthétisée par la voie combustion de nitrates (GNP). Le choix du samarium sur le site A a été motivé par le fait que la présence de cet élément conduit à une diminution du coefficient d'expansion thermique par rapport aux doubles pérovskites contenant du praséodyme et du néodyme. A titre d'exemple les CET de NdBaCo₂O_{5+δ} et de SmBaCo₂O_{5+δ} sont respectivement de 23.10⁶ K⁻¹ et de 20.80 10⁶ K⁻¹ [8][9] alors que les coefficients d'expansion thermique des électrolytes de type BZCM (M =Y, YYb) sont proches de 10.10⁶ K⁻¹ [10][11]. Cependant cette substitution par le samarium entraine une baisse de l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxygène et de la conductivité qui peut être compensée par la substitution du baryum par du strontium.

Concernant le site B, le cobalt confère des valeurs élevées du CET liées à la transition bas spin (t_{2g}^{6}) et haut spin $(t_{2g}^{4}e_{g}^{2})$ des ions Co³⁺, qui provoque l'expansion du réseau des ions Co³⁺ (0,545 Å BS et 0,610 Å HS). Afin de limiter ces variations, une méthode efficace consiste en la substitution des ions cobalt avec des ions de métaux de transition tels que Fe, Cu, Ni et Sc [12][13][14]. Par exemple pour les composés NdBaCo_{2-x}Fe_xO₅₊₆, les CET diminuent avec l'augmentation de la teneur en Fe, de 21,5 10⁻⁶ K⁻¹ pour x=0 à 20,0 10⁻⁶ K⁻¹ pour x=1 [15].

D'un point de vue électrocatalytique, la substitution par le fer (pour x = 0,5) permet d'augmenter le coefficient d'échange K (2,2 à 2,85x 10^{-7} cm s⁻¹) et le coefficient de diffusion de l'oxygène D* (0,75 à 1,73x 10^{-8} cm² s⁻¹) [7]. Par contre, une plus forte substitution en fer diminue fortement la concentration en lacunes d'oxygène et abaisse la conductivité du matériau. Pour x = 0,5, la conductivité de SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} est de l'ordre de 250 S/cm [7][16]. Très récemment Jun. A *et al.* ont étudié cette cathode, SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} associée à GDC, et ont mesuré des résistances de polarisation 0,081 Ω .cm² à 600 °C, proches de celles obtenues sur PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ}-GDC (0,0685 Ω .cm²).

C'est pour ces différentes raisons que notre choix s'est porté sur le matériau $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ qui présente un compromis entre performances et compatibilité en terme de CET. D'un point de vue cristallographique, cette classe de matériau peut être orthorhombique ou quadratique en fonction des substitutions apportées (Tableau 16). La substitution du baryum par le strontium sur le site A et du cobalt par le fer sur le site B conduit plutôt à des structures quadratiques.



Figure 71 : Structure des pérovskites de type $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ a) orthorhombique b) quadratique [17].

[ref]	Composition	СЕТ 10 ⁻⁶ К ⁻¹	Symétrie	Groupe d'espace	5+δ	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [ų]	Conduct ivité S/cm	ASR [Ω.cm²] 600°C
[18]	$NdBaCo_2O_{5+\delta}$	23,1	quadratique	P4/mmm	5,7	-	-	-	-	-	-
[18]	$SmBaCo_2O_{5+\delta}$	20,8	orthorhombique	Pmmm	5,6	3,88	7,83	7,56	230,2	-	-
[19]	$GdBaCo_2O_{5+\delta}$	-	orthorhombique	Pmmm	-	-	-	-	-	-	-
[12]	$PrBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+\delta}$	20,6	quadratique	P4/mmm	-	3,90	-	7,63	116,6	-	-
[12]	$NdBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5*\delta}$	19,4	quadratique	P4/mmm	-	3,90	-	7,62	116	-	-
[12]	$SmBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+\delta}$	16,6	orthorhombique	Pmmm	-	3,91	3,88	7,57	116	-	-
[20]	$PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$	-	quadratique	P4/mmm	-	3,87	-	7,75	-	-	0.056
[21]	$SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$	-	quadratique	P4/mmm	5,6	3,86	-	7,58	113,4	1000	0,14
[13]	$SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$	12,8	quadratique	P4/mmm	5,7	3,86	-	7,60	113,8	300	0,2
[22]	$SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$	13,7	quadratique	P4/mmm	-	3,86	-	7,58	113,4	1000	0,141
[22]	$SmBaCo_{1.6}Fe_{0.6}O5_{+\delta}$	21,2	quadratique	P4/mmm	5,6	3,90	-	7.61	116,1	300	-

Tableau 16 : Caractéristiques structurales des matériaux cathodiques de type LnABO₅₊₆.

Ces structures sont constituées d'un empilement ordonné de séquences [Ba(Sr)O]-[Co(Fe)O₂]-[SmO]-[Co[Fe]O₂]-[Ba(Sr)O₂] similaire à celui observé dans le cas des cuprates supraconducteurs [5]. Cette structure en couches présente des canaux qui favorisent le transport rapide des ions oxygène comme illustré sur la Figure 72.



Figure 72 : Illustration schématique de la structure de PrB_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} avec des canaux de diffusion de l'oxygène [6].

Les PCFCs, utilisant Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3- δ} (SSC) comme cathode, présentent les meilleures performances rapportées dans la littérature (Tableau 5 ; Chapitre 1). Par exemple S. H. Nien *et al.* ont obtenu un maximum de densité de puissance de 747mW/cm² à 600°c avec une cellule NiO-BZCY7/BZCY7/SSC [23]. Ce matériau de structure orthorhombique a été également très utilisé dans le domaine des IT- SOFC. Yoo *et al.* rapportent des densités supérieures à 1W/cm² avec des cellules Ni-GDC/GDC/SSC_{1-x}Nb_x-GDC (x = 0, 0.05 et 0.1) [24].

Lors de l'analyse des données de la littérature, il apparaît clairement que la formulation et la microstructure de la cathode permettent une amélioration sensible des performances.

Une première voie, consiste en la réalisation de cathodes composites MIEC-conducteur protonique. En effet l'emploi de matériaux cathodiques composites lors de tests en cellule élémentaire PCFC a été largement rapporté dans la littérature. A titre d'exemple : le composite BZCY7-BSCF avec un ratio massique de 2:3 [25], Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O₃₋₆ associé à BZCY7 [26], ou BZCY7-SSC avec un ratio massique de 3:7 [27] ont été étudiés. Selon les données de la littérature, on peut considérer que le pourcentage massique compris entre 60 et 70% du matériau de la cathode est suffisant pour former des chemins de conduction des ions oxygènes, des protons et des électrons afin d'obtenir de bonnes performances. De toute évidence, ce rapport dépend de la taille des particules, de la densité des matériaux et du processus d'élaboration [4][27][28].

Une seconde voie consiste à l'élaboration de cathodes bicouches, la première couche est un composite, la seconde est constituée d'une couche collectrice du matériau cathodique. Cette voie est encore peu explorée dans le cas des conducteurs protoniques mais semble prometteuse pour compenser la diminution de la conductivité électrique des composites [29][30].

Au cours de ce travail trois composites ont été élaborés par mélange mécanique des deux phases (BSCF-BZCY, SSC-BZCYYb, et SmBSCF-BZCYYb). Le composite BSCF-électrolyte a également été élaboré par co-combustion. En effet BSCF et BCZY ont des températures de formation différentes, ce qui peut rendre possible une synthèse en une seule étape. Cette voie de synthèse a déjà été explorée avec succès par N. Dai *et al.* pour la cathode composite Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆–Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} [31] et plus récemment pour le composite Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} [32].

IV.2 Matériaux cathodiques à base de Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆

Lors du projet ANR CONDOR, la température minimum de recuit pour l'obtention d'une phase BSCF pure était de 1100°C. Dans l'optique d'une diminution de la taille des grains et de l'augmentation de la surface spécifique, la première partie de ce travail a consisté à optimiser la synthèse par combustion de BSCF. La seconde partie porte sur l'élaboration de composites, et leur caractérisation structurale, électrochimique et des études de stabilité.

IV.2.1 Synthèses et caractérisation structurale de Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆

Dans la continuité de ces travaux, la synthèse de BSCF a été réalisée par le procédé GNP. Deux traitements thermiques ont permis l'obtention du matériau. Le premier est un traitement à 1100°C pendant 10 heures, le second consiste en de deux recuits successifs à 950°C pendant 10 heures avec un broyage manuel entre chaque recuit. Sur les diffractogrammes des rayons X des poudres recuites à 1100 et 950°C, tous les pics sont indexés dans le système cubique sans phases secondaire. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Liu *et al.* pour la synthèse de BSCF par un procédé glycine-nitrate [33]. Le paramètre a de la maille ainsi affiné (Tableau 17) est proche de la bibliographie (a = 3,856 Å). La diminution de la température recuit de la pérovskite de 1100°C à 950°C conduit à une diminution de la taille des cristallites de 80 nm à 25 nm, d'après les calculs réalisés en utilisant la formule de Scherrer.



Figure 73 : Diffractogrammes de rayons X du matériau BSCF calciné, a) 1100°C b) 950°C.

Cette diminution de la taille des cristallites a été confirmée par l'augmentation de la surface spécifique, déterminée par BET sur l'appareil Micromeretics ASAP 2020 (0,113m²/g pour BSCF-1100°C et 0,5649 m²/g pour BSCF-950°C). Ces résultats sont légèrement supérieurs à ceux obtenus pour BSCF synthétisé par un procédé de synthèse citrate-nitrate-EDTA calciné à 1000°C qui présente des valeurs de surface spécifique de 0,25–0,4 m²/g [34].

Tableau : 17 : Paramètre de maille de BSCF.								
Composition	symétrie	a[Å]	V [ų]	[Ref]				
BSCF-1100°C	cubique	3,986(4)	63,33	ce travail				
BSCF	cubique	3.983	63,19	[35]				
BSCF	cubique	3.985	63,28	[36]				

L'optimisation de la synthèse de BSCF a donc permis de diminuer sensiblement la taille des cristallites et permettra d'élaborer des composites avec une meilleure distribution des deux phases.

IV.2.2 Comparaison structurale des composites BZCY-BSCF

Comme mentionné précédemment, ce composite a été élaboré selon deux voies.

- Le mélange des poudres BSCF et BZCY de composition 70-30% en masse a été réalisé mécaniquement dans un broyeur Fritsch premium line avec un bol en agathe et des billes de 5 mm de diamètre à 500 tours par minute afin de désagglomérer les poudres et d'homogénéiser le mélange.

- Les synthèses par co-combustion FC-(BSCF-BZCY) de composition 70-30 et 60-40 %wt ont été réalisées, comme dans le cas des composés monophasiques, à partir du mélange stœchiométrique des nitrates métalliques et de glycine. Suite à la combustion, pour obtenir le composé bi-phasique souhaité, deux étapes de recuit ont été réalisées. La première étape consiste en un recuit à 900°C pendant dix heures pour la formation de BZCY. Un second traitement thermique à 950°C permet la formation de BSCF. Ces deux phases ont été identifiées après chaque recuit par analyse de diffraction des rayons X (Figure 74).



Figure 74 : Diffractogrammes de rayons X du composite FC-BSCF-BZCY calciné à 900°C a) puis à 950°C b).

La Figure 75 a) présente les diffractogrammes X des matériaux BSCF et BZCY et des deux composites de composition MP-BSCF-BZCY-70-30 et FC-BSCF-BZCY-60-40. Dans les deux cas, tous les pics relatifs à BSCF et BCZY sont présents, il apparaît aussi un pic à 30,6 Å d'une phase secondaire indéterminée. En comparant la synthèse par co-combustion à celle par mélange de poudre (Figure 74 b), un léger décalage des pics est observable. En effet les pics de diffraction de la phase électrolytique se décalent vers les grands angles alors que ceux de la phase BSCF se déplacent vers les petits angles. Ces déplacements traduisent un faible échange de cations entre les deux matériaux.




Figure 75 : Diffractogrammes de rayons X- 1) des matériaux a) BZCY, b) BSCF, c) FC-BSCF-BZCY-60-40, d) MP-BSCF-BZCY-70-30 et 2) FC-BSCF-BZCY-60-40 et MP-BSCF-BZCY-70-30.

Afin de mieux expliquer ces déplacements de pics, des analyses semi-quantitatives par EDX ont été faites (Tableau 18). Les résultats montrent l'incorporation de strontium (R^{II} 1,44 Å) et de cobalt (R^{IV} 0,53 Å) dans la phase BZCY. Les rayons ioniques de ces deux éléments étant inférieurs à ceux du baryum (R^{II} 1,57 Å) et du cérium (R^{IV} 0,87 Å), cet échange peut expliquer la diminution du volume de maille de BCZY et donc un déplacement vers les grands angles.

Tableau 10. Composition de DSCF et D2CT par analyse EDA du composite FC-DSCF-D2CT-00-40.								
			BSCF					
éléments	Fe	Со	Sr	Y	Zr	Ва	Ce	
% total atomique	4,65	14,32	7,99	1,12	1,02	16,4	3,64	
stœchiométrie	0,19	0,59	0,33	0,05	0,04	0,67	0,15	
stœchiométrie théorique	0,2	0,8	0,5	0	0	0,5	0	
			BZCY					
éléments	Fe	Со	Sr	Y	Zr	Ва	Ce	
% total atomique	1,01	3,91	2,86	0,25	1,18	13,3 3	9,08	
stœchiométrie	0,06	0,24	0,18	0,02	0,07	0,83	0,56	
stœchiométrie théorique	0	0	0	0,1	0,1	1	0,8	

Tableau 18 : Composition de BSCF et BZCY par analyse EDX du composite FC-BSCF-BZCY-60-40.

La substitution du cobalt peut apporter à l'électrolyte une conduction électronique, favorable à l'amélioration des réactions d'électrodes. Sun *et al.* ont montré que la substitution de cobalt à hauteur de 20%, permet à l'électrolyte $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ d'être aussi un conducteur électronique, avec une conductivité de l'ordre de 2 S.cm⁻¹ [37].

Une faible incorporation de cobalt et de strontium permet également une diminution de la basicité de l'électrolyte et peut augmenter la stabilité vis-à-vis du dioxyde de carbone.

Concernant BSCF il a été retrouvé de l'yttrium (R^{III} 0,9 Å) et du cérium (R^{IV} 0,87 Å), ces atomes ont des rayons ioniques supérieurs aux rayons ioniques des cations positionnés sur le site B de BSCF. Ces insertions conduisent donc à une légère augmentation du paramètre de maille (tableau 18).

Dans la littérature, il a été montré que l'incorporation jusqu'à 10% d'yttrium pouvait doubler la perméation de l'oxygène et donc la conductivité par ions oxydes de ce matériau [38]. L'effet de l'insertion du cérium n'a jamais été étudié mais il est raisonnable de penser qu'il devrait diminuer la conductivité de BSCF. Ces échanges entre phases demeurent faibles mais peuvent changer radicalement les propriétés des matériaux. Il est donc important de les caractériser électrochimiquement et d'étudier leur stabilité.

L'observation des microstructures a été réalisée par microscopie électronique à balayage, dans un premier temps sur des pastilles frittées à 1100°C puis sur des dépôts réalisés par spray ou par sérigraphie (Figure 76).







Figure 76 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) des cathodes frittées à 1100°C a) MP-BSCF-BZCY (70-30), b) FC-BSCF-BZCY (70-30), c) FC-BSCF-BZCY (60-40).

Sur ces micrographies obtenues en mode électrons rétrodiffusés, les phases cathodique et céramique apparaissent respectivement en gris et blanc.

Dans le cas du mélange de poudre (Figure 76 a), on observe la présence de gros grains de BSCF (5-10 μ m) et de particules de BCZY beaucoup plus fines (150-300 nm) alors que les

échantillons obtenus par co-synthèse sont constitués de grains de BSCF de tailles comprises entre 2,5 et 4 μm et des particules de BZCY de 500 nm (Figure 76 b et c).

Cette voie par co-combustion permet un mélange plus homogène et plus intime des deux phases. Dans le cas de la composition 70-30 la phase BCZY ne semble pas avoir percolée contrairement à la composition 60-40 dans laquelle on peut observer un réseau de la phase électrolyte. Le composite 60-40 obtenu par co-combustion présente une microstructure différente qui permet l'augmentation des zones de points triples et pourrait accroître les performances électrochimiques.

Les dépôts de composites ont été réalisés sur des pastilles de BZCY-ZnO (2%mol) (Ø = 32 mm, P = 160 MPa) frittées à 1200°C pendant dix heures. Les cathodes MP-BSCF-BZCY ont été déposées par L'ICMCB à Bordeaux sur une surface de 2 cm² par sérigraphie et traitées thermiquement à 1100°C.

Les deux cathodes FC-BSCF-BZCY ont été déposées par pulvérisation de suspensions constituées de 1.5% en masse des matériaux dans de l'isopropanol. La suspension avant dépôt a été agitée et mise sous ultrasons afin d'obtenir une bonne homogénéisation et une désagglomération des particules. Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation manuelle sur des pastilles chauffées à 150°C. Le traitement thermique réalisé pour l'accroche des cathodes est également à 1100°C pendant 2 heures.

Les micrographies des dépôts cathodiques réalisés par pulvérisation de suspension de la cathode FC-BSCF-BZCY (60-40) et par sérigraphie de la cathode MP-BSCF-BZCY (70-30) sont présentées Figure 77.



Figure 77 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) des dépôts a) FC-BSCF-BZCY (60-40) b) MP-BSCF-BZCY (70-30).

Les microstructures observées sont très similaires à celles décrites sur les cathodes massives. On peut noter que l'interface électrolyte-cathode est meilleure dans le cas du dépôt par pulvérisation.

IV.2.3 Stabilité chimique des composites BSCF-BZCY

D'une façon générale, les composés de type pérovskite contenant du baryum présentent une instabilité sous dioxyde de carbone qui entraine leur décomposition. Des tests de réactivité sous CO_2 à la température de fonctionnement ont été menés sur les matériaux MP-BSCF-BZCY (70-30) et FC-BSCF-BZCY (60-40).

Expérimentalement, les poudres des composites ont été placées dans un four tubulaire sous un mélange gazeux CO_2 (4%) / He (96%) à la température de 600 °C pendant 68 heures. L'analyse par diffraction de rayons X des poudres a été réalisée avant et après ce traitement thermique (Figure 78)



Figure 78 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux après traitement thermique sous CO₂ a) MP-BSCF-BZCY (70-30) et b) FC- FC-BSCF-BZCY (60-40).

L'analyse des diffractogrammes après traitement thermique sous CO_2 met en évidence la décomposition totale des deux phases BSCF et BZCY (Figure 78 a). Certains produits de cette décomposition ont pu être identifiés précisément comme étant des carbonates de strontium et de baryum et de l'oxyde de cobalt CO_3O_4 . Ces résultats sont en accord avec la littérature concernant BSCF qui se décompose en présence de CO_2 à partir de 450°C [39][40].

Au contraire, sur le diffractogramme du composite préparé par co-combustion, la phase BCZY n'est pas décomposée.

Il semblerait que l'incorporation de strontium et de cobalt rende la pérovskite BZCY moins basique et augmente donc la stabilité vis-à-vis du dioxyde de carbone. La phase BSCF n'est que partiellement décomposée après 68 heures avec une diminution de l'intensité des raies de diffraction ainsi que l'apparition de nouvelles phases. Il est possible que l'yttrium s'incorpore sur le site A de BSCF conduisant à une augmentation de la stabilité. En effet la substitution du site A par un ion trivalent tel que le lanthane permet une meilleure stabilité des pérovskites comme LSCF [41]. Des résultats récents montrent que la substitution partielle du site A de BSCF par le lanthane (La_{0.5}Ba_{0.25}Sr_{0.25}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆) augmente significativement la stabilité de cette pérovskite vis-à-vis du dioxyde de carbone ainsi que la conductivité électronique [42].

Suite à ces résultats, une étude de stabilité dans des conditions plus proches des conditions d'utilisation d'une cathode a été entreprise. La poudre de la cathode FC-BZCY-BSCF a été placée dans un four tubulaire chauffé à 600°C en faisant circuler de l'air ambiant humidifié (1L/min). Cet essai permet de voir en plus de la stabilité sous atmosphère contenant une faible quantité de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, la stabilité du mélange composite sur long terme sous atmosphère oxydante. Sous air, la littérature fait état d'une transition de phase avec la formation de phase hexagonale moins conductrice que la phase cubique. Il est donc important de connaitre l'influence des faibles substitutions sur la stabilité structurale de BSCF [43].

La Figure 79 présente les diffractogrammes obtenus après 24, 48, 68, 140, 200 et 500 heures sous air ambiant humidifié. Il est à noter qu'aucune formation de carbonate, qu'aucun décalage significatif des pics n'est détectée après 500 heures. BSCF de structure hexagonale ne se forme pas contrairement à ce qui a été observé par Kim J *et al.* après 100 heures dans les mêmes conditions [42].



Figure 79 : Diffractogrammes de rayons X du composite FC-BSCF-BZCY (60-40) après traitement thermique sous air humidifié pendant 500 heures.

Ainsi les échanges cationiques entre BCZY et BSCF conduisent à une meilleure stabilité chimique et empêchent la transition de phase cubique-hexagonale.

IV.2.4 Caractérisation des composites BSCF-BZCY par spectroscopie d'impédance complexe

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été effectuée avec un potentiostat/galvanostat BioLogic SP-150 pour des fréquences variant de 1 MHz à 0,1 Hz. Les spectres d'impédance ont été enregistrés à courant nul, pour une tension alternative d'amplitude 10 mV, sous air humidifié (3 % d'eau) et dans la gamme de température de 500 à 700 °C. Tout comme les anodes symétriques, les spectres d'impédance sont caractérisés par une résistance ohmique R_{Ω} et une résistance de polarisation Rp.

Les diagrammes étant de mauvaise qualité, ils n'ont pas été modélisés par des circuits équivalents et seule la polarisation totale sera discutée. A titre d'exemple les diagrammes d'impédance complexes à 700°C sont présentés Figure 80 pour les trois cathodes synthétisées.



Figure 80 : Diagrammes d'impédance complexe à 700°C sous air humidifié de FC-BSCF-BZCY (70-30), b) FC-BSCF-BZCY (60-40), c) MP-BSCF-BZCY (70-30).

Les ASR de polarisation calculées à partir des résistances de polarisation mesurées à 600°C (ASR = $R_{pol} \times S / 2$) sont respectivement égales à 0,78, 1,32, 0,7 Ω .cm² sous air humidifié pour MP-BSCF-BZCY-70-30, FC-BSCF-BZCY-70-30 et FC-BSCF-BZCY-60-40. Cette différence observée entre les deux cathodes de composition 70-30 peut être et attribuée à la non percolation de la phase électrolytique observée sur les clichés MEB du composite obtenu par cocombustion. Les composites FC-BSCF-BZCY-70-30 et FC-BSCF-BZCY-60-40 présentent des ASR sensiblement inférieures à celles mesurées par Lin et al. sur une cellule BSCF/BZCY/BSCF (1,2 Ω.cm²) [44]. Dans une étude réalisée récemment, Batocchi et al. ont obtenu des valeurs d'ASR relativement plus basses de 0,4 Ω .cm² sur une cathode architecturée BSCF-BCY/BSCF. Ces résultats peuvent être expliqués par l'utilisation d'un matériau électrolytique plus conducteur et par l'utilisation d'une couche collectrice de courant [30]. Bien que la synthèse réalisée par cocombustion conduise à une microstructure théoriquement plus adaptée, les résistances de polarisation obtenues ne sont pas améliorées. Les énergies d'activation des ASR de polarisation pour les trois cathodes sont similaires et de l'ordre de 0.8 eV en accord avec la littérature (Figure 81) [30]. La faible variation des énergies d'activation permet de dire que l'échange cationique au sein des deux phases n'a pas d'effet significatif sur le mécanisme de réduction de l'oxygène.



Figure 81 : Dépendance des résistances de polarisation en fonction de la température de FC-BSCF-BZCY (70-30), FC-BSCF-BZCY (60-40), MP-BSCF-BZCY (70-30).

Ces premiers résultats devront être complétés par une analyse plus détaillée des cathodes réalisées par co-combustion et mélange de poudres en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et de la pression partielle d'oxygène. Toutefois, les résistances de polarisation mesurées permettent d'envisager l'utilisation de ces composites, comme matériaux de cathode PCFC.

IV.3 Matériaux cathodiques alternatifs

Dans la perspective d'obtenir des cathodes composites plus performantes, deux stratégies ont été adoptées. La première voie a consisté en l'introduction de BZCYYb dont la conductivité protonique est supérieure à celle de BZCY comme électrolyte pour l'élaboration des composites. Dans un second temps, deux matériaux cathodiques alternatifs, potentiellement plus stables et plus performants, ont été synthétisés.

IV.3.1 Synthèse de SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+ δ} et de Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3- δ}

SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+ δ} et de Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3- δ} ont été synthétisés par la voie combustion décrite précédemment. En ce qui concerne SmBSCF, un recuit à 900°C pendant 10 heures a permis d'obtenir un composé monophasique. Cependant pour obtenir une parfaite structure ordonnée double pérovskite un recuit supplémentaire à 1100°C est nécessaire et conduit à la phase quadratique.



Figure 82 : Diffractogrammes de rayons X du matériau SmBSCF calciné a) 900°C b) 1100°C.

Cette phase est iso-structurale du composé SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} étudié par Areum Jun *et al.*, qui cristallise dans le groupe d'espace P4/mmm [13]. Le Tableau 19 indique les paramètres de mailles et le volume d'une maille élémentaire des composés SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} [13] et SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ}. Les paramètres et les volumes de maille sont directement liés à la taille des rayons ioniques des cations substituant le site B. Le fer III ayant un rayon ionique plus important que le cobalt III, il est cohérent de trouver des paramètres de mailles légèrement supérieurs pour SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} substitué par le fer. Les paramètres de maille obtenus dans ce travail sont très proches de ceux rapportés par Jun. A *et al.* qui ont également élaborés SmBSCF et confirment que le procédé GNP est performant pour les synthèses complexes

référence	Composition	Symétrie	Groupe d'espace	a [Å]	c [Å]	V [ų]
[13]	$SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$	quadratique	P4/mmm	3,867	7,585	113,457
[7]	$SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$	quadratique	P4/mmm	3,866	7,616	113,809
ce travail	$SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$	quadratique	P4/mmm	3,869(2)	7,608(1)	113,885

Tableau 19 : Paramètres de maille de SmBan sSra sCo2Osas et SmBan sSra sCo1 sFea sOsas

Après un recuit à 800°C, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ cristallise dans le système orthorhombique, en accord avec les données de référence (Fiche JCPDS 00-053-0112)(Figure 83).



Figure 83 : Diffractogrammes de rayons X du matériau SSC calciné à 800°C 10 heures.

IV.3.2 Réactivité et stabilité de SmBa $_{0.5}$ Sr $_{0.5}$ Co $_{1.5}$ Fe $_{0.5}$ O $_{5+\delta}$ et Sm $_{0.5}$ Sr $_{0.5}$ CoO $_{3-\delta}$

Il est possible, que des réactions entre l'électrolyte et le matériau de cathode génèrent des phases isolantes non souhaitées à l'interface, qui perturbent le transport ionique et électronique. Pour cette raison, les mélanges composites cathode-BZCYYb ont été finement broyés et portés à la température utilisée pour l'accroche des cathodes (1050°C, 2 heures).

La Figure 84 suivante présente les diffractogrammes des composites avant et après ce traitement.





Figure 84 : Diffractogrammes de rayons X des composites a) SSC-BZCYYb et b) SmBSCF-BZCYYb à 1050°C pendant deux heures.

L. Yang *et al.* ont montré que BZCY7 et SSC réagissait à 1100°C produisant des phases additionnelles telles que $BaCoO_3$ et $Sm_2Zr_2O_7$ [45][46]. Dans le cas de l'électrolyte BZCYYb, cette même réactivité est visible mais semble moins marquée.

D'après la littérature $BaCoO_3$, est un excellent MIEC (O^{2-}/e^{-}) et $SmZr_2O_7$ est un conducteur protonique. Ces réactions entre la phase électrolytique et la phase cathodique sont d'après les auteurs potentiellement non néfastes pour les réactions d'électrode du fait des propriétés de conduction des composés formés.

Dans le cas de la cathode à base de SmBSCF, seule la cérine a été identifiée comme produit secondaire de la réaction entre les phases. L'hypothèse la plus probable concernant les autres raies de diffraction non indexées, serait la formation d'oxyde à base de baryum. Cette réactivité sera discutée dans le chapitre suivant lors de l'utilisation de cette cathode en test en pile.

Un obstacle à l'utilisation de matériaux cathodiques pour l'application sur le long terme est la stabilité sous atmosphère oxydante contenant du dioxyde de carbone présent dans l'air lors de l'alimentation de la cathode. Les poudres des matériaux cathodiques ont été soumises à un traitement thermique à 600°C sous flux de 4% de dioxyde de carbone humidifié et sous air humidifié contenant environ 400ppm de dioxyde de carbone. La formation de carbonates ou la décomposition en oxydes de départ a été évaluée par DRX (Figure 85).



Figure 85 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux a) SSC et b) SmBSCF sous 4% de dioxyde de carbonehélium pendant 68 heures.

L'analyse des diffractogrammes après traitement thermique sous 4% CO₂ met en évidence une faible décomposition des matériaux SmBSCF et SSC après 68 heures. Les phases principales sont toujours largement majoritaires, les pics principaux ayant seulement perdu 2% d'intensité. Les nouvelles raies de diffraction ont été identifiées comme étant, BaSrCO₃, de l'oxyde de cobalt et de fer ainsi qu'une pérovskite de type SmCoO₃.

Afin de se rapprocher des conditions de fonctionnement le protocole décrit précédemment a été utilisé concernant la stabilité sous air de SmBSCF et SSC, les diffractogrammes sont présentées sur la Figure 86.



Dans ces conditions aucun pic de diffraction supplémentaire n'est observé, les composés restent stables chimiquement à faible teneur en dioxyde de carbone. Ces résultats sont encourageants pour l'utilisation de ces matériaux cathodiques en conditions réelles.

IV.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour principal objectif de sélectionner des matériaux cathodiques performants, stables vis à vis de l'électrolyte et sous dioxyde de carbone.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude montrent que BSCF peut être élaboré à plus basse température avec pour conséquence la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation de la surface spécifique. Tout comme pour l'architecture anodique, notre choix s'est porté sur des composites afin d'augmenter la densité les zones réactionnelles, d'obtenir des CET les plus proches possible et d'améliorer l'interface électrolyte-cathode. Les cathodes composites électrolyte-BSCF ont été élaborées selon deux voies, la première par un mélange classique des poudres, la seconde par co-combustion. L'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence un changement de paramètre de maille avec la voie combustion traduisant un échange cationique entre les phases du composite. L'analyse EDX a montré que le strontium et le cobalt étaient présents dans la phase électrolytique et que le matériau cathodique contenait de l'yttrium et du cérium. Les microstructures obtenues par ces deux voies de synthèses sont radicalement différentes, les composites réalisés par combustion présentent une microstructure plus fine avec une plus grande dispersion des deux phases. Cependant l'analyse par spectroscopie d'impédance complexe n'a pas montré une nette augmentation des performances électrochimiques des composite FC. L'étude sur la réactivité et sur la stabilité de BSCF a montré que les échanges cationiques entre BCZY et BSCF conduisent à une meilleure stabilité chimique et empêchent la transition de phase cubique-hexagonale. Le composite BZCY-BSCF élaboré par co-combustion présente toutes les caractéristiques requises pour une cathode.

L'objectif du travail sur les matériaux cathodiques alternatifs (SSC et SmBSCF) a été de déterminer leur stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte BZCYYb et du dioxyde de carbone. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les deux matériaux cathodiques réagissent faiblement avec BZCYYb. Concernant la stabilité envers le dioxyde de carbone, les deux matériaux présentent une réactivité en milieu fortement concentré mais une excellente stabilité sur 500 heures sous air ambiant humidifié. Bien que ces matériaux ne soient pas totalement inertes envers l'électrolyte et le dioxyde de carbone, les résultats de cette étude et les données de la littérature montrent que ces composites sont des candidats prometteurs en tant que matériau cathodique dans les PCFC.

- Z. Shao, S.M. Haile, A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells., Nature. 431 (2004) 170–3.
- [2] Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, Evaluation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as a potential cathode for an anode-supported proton-conducting solid-oxide fuel cell, J. Power Sources. 180 (2008) 15–22.
- [3] Y. Yoo, N. Lim, Performance and stability of proton conducting solid oxide fuel cells based on yttrium-doped barium cerate-zirconate thin-film electrolyte, J. Power Sources. 229 (2013) 48–57.
- [4] S. Park, S. Choi, J. Shin, G. Kim, A collaborative study of sintering and composite effects for a PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O₅₊₆ IT-SOFC cathode, RSC Adv. 4 (2014) 1775.
- [5] Y. Lin, R. Ran, C. Zhang, R. Cai, Z. Shao, Performance of PrBaCo₂O₅ as a proton-conducting solid-oxide fuel cell cathode., J. Phys. Chem. A. 114 (2010) 3764–72.
- [6] S. Choi, S. Yoo, J. Kim, S. Park, A. Jun, S. Sengodan, PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO₅₊₆., Sci. Rep. 3 (2013) 2426.
- [7] A. Jun, S. Yoo, Y.-W. Ju, J. Hyodo, S. Choi, H.Y. Jeong, Correlation between fast oxygen kinetics and enhanced performance in Fe doped layered perovskite cathodes for solid oxide fuel cells, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 15082–15090.
- [8] J.H. Kim, Y. Kim, P.A. Connor, J.T.S. Irvine, J. Bae, W. Zhou, Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite SmBaCo₂O_{5+d}, a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 194 (2009) 704–711.
- [9] T.V. Aksenova, L.Y. Gavrilova, A.A. Yaremchenko, V.A. Cherepanov, V.V. Kharton, Oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and high-temperature electrical properties of layered NdBaCo₂O5_{+δ} and SmBaCo₂O_{5+δ}, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 1288–1292.
- [10] X. Zhou, L. Liu, J. Zhen, S. Zhu, B. Li, K. Sun, Ionic conductivity, sintering and thermal expansion behaviors of mixed ion conductor BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} prepared by ethylene diamine tetraacetic acid assisted glycine nitrate process, J. Power Sources. 196 (2011) 5000–5006.
- [11] Z. Zhu, Z. Tao, L. Bi, W. Liu, Investigation of SmBaCuCoO_{5+ δ} double-perovskite as cathode for protonconducting solid oxide fuel cells, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 1771–1774.
- [12] X. Che, Y. Shen, H. Li, T. He, Assessment of LnBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O₅ (Ln = Pr, Nd, and Sm) double-perovskites as cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, J. Power Sources. 222 (2013) 288–293.
- [13] A. Jun, J. Shin, G. Kim, High redox and performance stability of layered SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells., Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 19906–12.
- [14] X. Li, X. Jiang, H. Xu, Q. Xu, L. Jiang, Y. Shi, Scandium-doped PrBaCo_{2-x}Sc_xO₆₋₆ oxides as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 12035–12042.
- [15] Y.N. Kim, J.H. Kim, a. Manthiram, Effect of Fe substitution on the structure and properties of $LnBaCo_{2-x}Fe_xO_5(Ln = Nd and Gd)$ cathodes, J. Power Sources. 195 (2010) 6411–6419.
- [16] Ś. Konrad, Correlation between crystal and transport (Ln-selected lanthanides, Y), Solid State Ionics. 262 (2015) 645-649.
- [17] L. Mogni, F. Prado, C. Jiménez, A. Caneiro, Oxygen order disorder phase transition in layered GdBaCo₂O_{5+δ} perovskite : Thermodynamic and transport properties, Solid State Ionics. 240 (2013) 19–28.
- [18] T.V. Aksenova, L.Y. Gavrilova, A. A. Yaremchenko, V. A. Cherepanov, V.V. Kharton, Oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and high-temperature electrical properties of layered NdBaCo₂O_{5+δ} and SmBaCo₂O_{5+δ}, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 1288–1292.

- [19] A. Chang, S. Skinner, J. Kilner, Electrical properties of GdBaCo₂O_{5+x} for ITSOFC applications, Solid State Ionics. 177 (2006) 2009–2011.
- [20] S. Choi, S. Yoo, J. Kim, S. Park, A. Jun, S. Sengodan, Highly efficient and robust cathode materials for lowtemperature solid oxide fuel cells: PrBa0.5Sr0.5Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ-}, Sci. Rep. 3 (2013) 2426.
- [21] A. Jun, J. Kim, J. Shin, G. Kim, Optimization of Sr content in layered SmBa_{1-x}Sr_xCo₂O₅ perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 18381–18388.
- [22] N.E. Volkova, L.Y. Gavrilova, V. a. Cherepanov, T.V. Aksenova, V. A. Kolotygin, V.V. Kharton, Synthesis, crystal structure and properties of SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ}, J. Solid State Chem. 204 (2013) 219–223.
- [23] S.H. Nien, C.S. Hsu, C.L. Chang, B.H. Hwang, Preparation of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} Based Solid Oxide Fuel Cells with Anode Functional Layers by Tape Casting, Fuel Cells. 11 (2011) 178–183.
- [24] S. Yoo, T.-H. Lim, J. Shin, G. Kim, Comparative characterization of thermodynamic, electrical, and electrochemical properties of $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Nb_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0.05, and 0.1) as cathode materials in intermediate temperature solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 226 (2013) 1–7.
- [25] B. Lin, H. Ding, Y. Dong, S. Wang, X. Zhang, D. Fang, Intermediate-to-low temperature protonic ceramic membrane fuel cells with Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} -BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O₃ composite cathode, J. Power Sources. 186 (2009) 58–61.
- [26] H. Ding, B. Lin, X. Liu, G. Meng, High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-delta} perovskite cathode, Electrochem. Commun. 10 (2008) 1388–1391.
- [27] L. Yang, C. Zuo, S. Wang, Z. Cheng, M. Liu, A novel composite cathode for low-temperature SOFCs based on oxide proton conductors, Adv. Mater. 20 (2008) 3280–3283.
- [28] L. Zhao, B. He, Y. Ling, Z. Xun, R. Peng, G. Meng, Cobalt-free oxide Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} for protonconducting solid oxide fuel cell cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 3769–3774.
- [29] C. Yang, Q. Xu, A functionally graded cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 212 (2012) 186–191.
- [30] P. Batocchi, F. Mauvy, S. Fourcade, M. Parco, Electrical and electrochemical properties of architectured electrodes based on perovskite and A₂MO₄-type oxides for Protonic Ceramic Fuel Cell, Electrochim. Acta. 145 (2014) 1–10.
- [31] N. Dai, Z. Wang, Z. Lou, Y. Yan, J. Qiao, J. Peng, One-step synthesis of high performance Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells using a self-combustion technique, J. Power Sources. 217 (2012) 519–523.
- [32] W. Jiang, B. Wei, Z. Lv, Z.H. Wang, L. Zhu, Y.Q. Li, Performance and stability of co-synthesized Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} composite oxygen electrode for solid oxide electrolysis cells, Int. J. Hydrogen Energy. 40 (2015) 561–567.
- [33] B. Liu, Y. Zhang, L. Zhang, Oxygen reduction mechanism at Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cathode for solid oxide fuel cell, Int. J. Hydrogen Energy. 34 (2009) 1008–1014.
- [34] K. Wang, R. Ran, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, J. Ahn, Properties and performance of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta} + Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ composite cathode, J. Power Sources. 179 (2008) 60–68.
- [35] W. Zhou, R. Ran, Z.P. Shao, H.X. Gu, W.Q. Jin, N.P. Xu, Significant impact of nitric acid treatment on the cathode performance of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite oxide via combined EDTA–citric complexing process, J. Power Sources. 174 (2007) 237–245.

- [36] I.-M. Hung, C.-Y. Liang, C.-J. Ciou, R.-Z. Song, Z.-Y. Lai, Effect of pH value on the synthesis and characterization of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} powders prepared by the citrate–EDTA complexing method, J. Mater. Sci. 45 (2010) 3824–3832.
- [37] L. Yang, S. Wang, X. Lou, M. Liu, Electrical conductivity and electrochemical performance of cobalt-doped BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 2266–2270.
- [38] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock, J.C. Diniz da Costa, Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation, Sep. Purif. Technol. 81 (2011) 88–93.
- [39] A. Yan, B. Liu, Y. Dong, Z. Tian, D. Wang, M. Cheng, A temperature programmed desorption investigation on the interaction of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite oxides with CO_2 in the absence and presence of H_2O and O_2 , Appl. Catal. B Environ. 80 (2008) 24–31.
- [40] A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, Investigation of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ based cathode IT-SOFC. I. The effect of CO_2 on the cell performance, Appl. Catal. B Environ. 66 (2006) 64–71..
- [41] P. Briault, M. Rieu, R. Laucournet, B. Morel, J.P. Viricelle, Catalytic study of SOFC electrode materials in engine exhaust gas atmosphere, J. Mater. Sci. 48 (2013) 7184–7195.
- [42] J. Kim, S. Choi, A. Jun, H.Y. Jeong, J. Shin, G. Kim, Chemically stable perovskites as cathode materials for solid oxide fuel cells: La-doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}., ChemSusChem. 7 (2014) 1669–75.
- [43] C. Niedrig, S. Taufall, M. Burriel, W. Menesklou, S.F. Wagner, S. Baumann, et al., Thermal stability of the cubic phase in Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆ (BSCF)1, Solid State Ionics. 197 (2011) 25–31.
- [44] Y. Lin, R. Ran, Z. Shao, Silver-modified $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ as cathodes for a proton conducting solid-oxide fuel cell, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 8281–8288.
- [45] T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, Y. Takita, La-Doped BaCoO₃ as a Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a LaGaO₃ Base Electrolyte, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A823.
- [46] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara, Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature, Solid State Ionics. 86-88 (1996) 685–689.

Chapitre 5 : Développement de cellules PCFC performantes

Ce cinquième chapitre concerne la mise en forme, la caractérisation et le test de monocellules élaborées à partir des matériaux développés dans ce travail. La réalisation d'une pile à combustible performante nécessite le choix de matériaux de microstructure optimisée compatibles entre eux, avec une mise en œuvre de procédés adaptés et des conditions de test maitrisées (Figure 87).



Figure 87 : Les différents paramètres influençant les performances.

V.1 Configurations et techniques d'élaboration des cellules

Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté sur la technologie planaire, selon laquelle la cellule est constituée d'un empilement plan de chaque élément de la pile. La tenue mécanique est assurée par une couche support dont l'épaisseur peut varier de 200 microns à 1 millimètre. Théoriquement, l'électrolyte, la cathode et l'anode peuvent servir de support, mais la configuration anode support est la plus utilisée car le réseau de nickel permet une haute conductivité électrique qui conduit à une perte ohmique négligeable.



Figure 88 : Les différentes configurations en géométrie planaire.

Cette configuration planaire nécessite d'associer une technique de mise en forme de l'anode support (simple pressage ou coulage en bande) et une technique d'élaboration des couches minces électrolytiques et cathodiques.

V.1.1 Mises en formes de l'anode support

Lors de ce travail, deux types d'anode ont été utilisées pour l'élaboration de cellules complètes. Les échantillons élaborés au laboratoire ont été réalisés par pressage des composites NiO-électrolyte sous forme de pastilles (diamètre 40 mm, épaisseur 0,8 mm). Le second type d'anode a été préparé par coulage en bande par l'équipe «d'EIFER » en Allemagne.

Le mode opératoire adopté par EIFER, illustré sur la Figure 89, consiste à préparer une suspension anodique à partir d'un mélange de $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (40%wt), de l'oxyde de nickel (60%wt) et d'un dispersant dans un solvant mixte butan-2-one-éthanol. La suspension est ainsi agitée pendant vingt-quatre heures avec l'ajout des liants et des plastifiants avant d'être déposée par coulage en bande sur un substrat en polyéthylène. Ce support anodique peut être ensuite traité thermiquement pendant quelques heures afin d'améliorer ses propriétés mécaniques.



Figure 89 : Procédé d'élaboration d'anode par coulage en bande (EIFER).

Les techniques usuellement utilisées pour la mise en forme des couches minces d'électrolytes et d'électrodes sont présentées sur le Tableau 20. Il existe de nombreuses techniques en phase vapeur, ou en phase liquide qui utilise des procédés physiques ou chimiques.

<u>Techniques de</u> <u>dépôt</u>	<u>Microstructures</u>	<u>Vitesses de dépôt</u> <u>Epaisseurs</u>	<u>Caractéristiques</u>	Réf
		Phase vapeur		
Thermal spray	Lamellaire	100-500 μ m.h ⁻¹	Vitesse de dépôt élevé, haute température	[2]
EVD/CVD	Colonnaire	$0,1-50 \ \mu m.h^{-1}$	Utilisation gaz corrosifs, haute température	[3]
PVD (magnetron sputtering)	Colonnaire	$0,25$ -2,25 μ m.h ⁻¹	Température de dépôt faible Faible vitesse de dépôt	[4]
		Phase solide		
Coulage en bande	Polycristalline	25-200 μm	Technologie robuste, fissures possibles, additifs	[5]
Slip casting et slurry coating	Polycristalline	25-200 μm	Technologie robuste, fissures possibles, additifs	[6]
Sérigraphie	Polycristalline	10-100 μm	Technologie robuste, fissures possibles, additifs	[7]
Pressage	Polycristalline	10-100 μm	Limitante en surface	
Pulvérisation	Polycristalline	5-50 μm	Technologie robuste Optimisation délicate	[8] [9] [10]

Tableau 20 : Différentes techniqu	es de c	lépôt po	ur la mise	en forme de	cellules PCFC [1].
-----------------------------------	---------	----------	------------	-------------	--------------------

Dans l'optique de la réalisation de demi-cellules performantes et d'une augmentation d'échelle, le procédé de pulvérisation de suspension qui est une alternative au procédé classique de coulage en bande ou sérigraphie pour le dépôt électrolytique a été mis en œuvre dans ce travail.

Cette technique, encore peu utilisée dans le domaine des piles à combustible, est applicable aux configurations tubulaires et planaires. Elle est peu coûteuse avec notamment un faible coût d'investissement de départ et permet d'envisager le dépôt de couches minces de surfaces adaptées aux applications industrielles.

Ce procédé de pulvérisation de poudre en suspension (Wet Powder Spraying, WPS) est une technique de dépôt utilisable pour l'élaboration de couches denses ou poreuses. Ainsi l'anode [11], la cathode [12] et des couches minces denses d'électrolytes [13][14][15] peuvent être déposées. Le principe de cette technique est basé sur la vaporisation d'une suspension idéalement colloïdale par de l'air comprimé pour former un jet de fines gouttelettes sur un substrat poreux ou dense chauffé au-dessus du point d'ébullition du solvant (100-350°C).

La température du substrat conditionne le taux et la vitesse d'évaporation de la phase liquide et influence l'homogénéité et la compacité du dépôt de particules. Outre cette température du substrat, l'obtention d'un dépôt de qualité requiert l'optimisation de plusieurs paramètres :

- la composition de la suspension (viscosité, concentration en poudre, additifs, taille des particules),
- le diamètre de la buse et la distance entre la buse et le substrat
- la vitesse de dépôt dont l'optimisation permet une homogénéité des couches sans agglomération des particules et sans fissures.

Dans le domaine des piles à combustible à oxyde solide à conduction protonique, cette technique a été utilisée pour le dépôt de cathodes [16][17]. Yoo *et al.* [10] ont été l'un des premiers à utiliser cette technique pour l'élaboration d'une couche d'électrolyte pour les PCFC, avec une suspension à base d'un mélange eau/éthanol. L'épaisseur de l'électrolyte était de l'ordre de 10 microns avec un OCV de 1,12–1,13 V à 600 °C très proche du potentiel de Nernst théorique. Ces auteurs ont également montré de très bonnes performances en pile de l'ordre de 493 mW/cm² à 600°C avec une cathode composite BSCF-BZCY déposée par pulvérisation. Dans d'autres travaux, Shi *et al.* [18] ont obtenu une couche mince de l'électrolyte ScSZ de 4 micromètres d'épaisseur conduisant à des performances de 418 mW/cm² à 600 °C. Cette technique est déjà utilisée dans l'industrie naissante des SOFC pour le dépôt de couches protectrices sur métal par l'entreprise SOFCMAn [19]. Récemment, dans le cas des piles à conduction anionique, des cellules de tailles préindustrielles (16*16 cm²) ont été élaborées par coulage en bande et par pulvérisation de suspension pour les couches active anodique et électrolytique [20]. Ces résultats confirment que le choix de cette technique peut représenter une bonne alternative pour une mise à l'échelle des PCFCs.

V1.2 Description du dispositif de pulvérisation

Le dispositif de pulvérisation de suspension utilisé pour les dépôts électrolytiques au laboratoire est produit par l'entreprise Nadetech Innovations (ND-SP Precision Spray Coater). Ce dispositif est composé d'une alimentation en gaz pressurisé et d'une buse de 1 mm de diamètre (Figure 90). La buse est alimentée en suspension par un système à pousse seringue qui permet une grande précision pour sur le débit de la suspension. Le système est capable de former des gouttelettes d'un diamètre de dix micromètres. Cette technique permet aussi de pulvériser des liquides à haute viscosité ce qui pourrait rendre possible l'élaboration d'anodes supports par ce procédé. Le système est monté sur trois axes permettant de couvrir des dimensions de 900*900mm avec une hauteur de buse réglable.



Figure 90 : Dispositif de pulvérisation de suspension humide Nadatech innovation.

Le système est piloté par un logiciel qui permet de configurer tous les paramètres lors de la réalisation de dépôts: hauteur de la buse, vitesse de déplacement, débit de solution, surface de pulvérisation, segmentation, nombre de couches, pression du gaz vecteur.

Une plaque chauffante a été rajoutée au dispositif pour contrôler l'évaporation du solvant qui est l'un des paramètres critiques. Une évaporation mal contrôlée peut entrainer de nombreux défauts macroscopiques. S'il y a évaporation complète du solvant avant contact avec le substrat, des agrégats non homogènes apparaissent en surface. Au contraire, une évaporation trop lente entraine une accumulation de poudre en bordure de l'empreinte de la pulvérisation. L'homogénéité des dépôts est optimisée par un réglage simultané des paramètres de pulvérisation et de la composition de la suspension.

V.2 Optimisation des procédés développés pour la réalisation de cellules

La mise au point du procédé de mise en forme des demi-cellules a nécessité un long travail d'optimisation des conditions de traitement thermique des anodes supports et du cycle de frittage des demi-cellules. Compte tenu du comportement thermomécanique très différent des anodes pressées et coulées, deux procédés ont été développés en parallèle. Ces deux procédés utilisent les mêmes suspensions de poudres et diffèrent essentiellement par le nombre d'étapes lors du traitement thermique.

V2.1 Obtention de suspensions de poudres stables

Le solvant utilisé pour les suspensions des particules peut être un liquide organique, une solution aqueuse, un mélange des deux avec ou sans additif. Le choix du solvant est déterminé de manière à obtenir une dispersion stable, avec une température d'ébullition suffisamment basse pour qu'il puisse être facilement évaporé lors de la pulvérisation sur le substrat chauffé. Les solutions utilisées ont été préparées dans 100 mL d'isopropanol avec une charge solide de 1g de poudre électrolytique et de ZnO. Il a été remarqué que les grains de la poudre de ZnO doivent être également de taille nanométrique pour obtenir une homogénéité de la suspension permettant une densification uniforme du dépôt lors du frittage. La suspension est tout d'abord maintenue sous agitation puis sous ultrasons afin de désagglomérer les particules.



Figure 91 : La suspension électrolytique.

Les suspensions obtenues dans ces conditions ne décantent pas et demeurent stables pendant plusieurs heures (Figure 91).

V.2.2 Procédés développés pour les anodes préfrittées

Le premier procédé consiste à préfritter l'anode afin d'obtenir une tenue mécanique suffisante permettant le dépôt de l'électrolyte par pulvérisation de suspension. Il s'en suit une étape de cofrittage de la demi-cellule (anode-électrolyte). La cathode est ensuite déposée par pulvérisation et traitée thermiquement pour l'accroche sur l'électrolyte.

a) Préfrittage

Pour les assemblages Ni-BaZr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O_{$3-\delta$}/électrolyte élaborés au laboratoire AIME, le procédé consiste au pressage de la poudre composite sous 8 tonnes (40 mm de diamètre, 800 μm d'épaisseur) et d'un préfrittage à 1100°C selon le profil présenté sur la Figure 92.





Figure 92 : Cycle thermique relatif au préfrittage des anodes pressées.

Les cermets utilisés pour les tests en piles sont élaborés par co-combustion avec une composition 60-40.

b) Dépôt électrolytique

Pour éviter tout choc thermique des substrats, l'anode est chauffée progressivement de la température ambiante jusqu'à la température optimisée pour les dépôts (250°C). Les conditions optimisées pour la pulvérisation sont rapportées sur le Tableau 21 pour l'obtention d'une couche électrolytique de 9-10 microns.

Paramètre	Pression bar	Débit mL/heure	Vitesse mm/min	Hauteur mm	Segmentation mm	Nombre de couches
Anode préfritté	1-2	80-160	700	60	2	10

Ces paramètres permettent un dépôt d'épaisseur et de composition contrôlées et uniforme.

Suivant le nombre de passages et donc la quantité de poudre déposée, l'épaisseur évolue de façon linéaire, la Figure 93 illustre bien un doublement de l'épaisseur de 9 à 20 microns pour respectivement 10 et 20 passages.



Figure 93 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) des dépôts électrolytiques après co-frittage a) 10 couches, b) 20 couches.

Les images MEB montrent également une excellente densification et une parfaite adhérence de l'électrolyte sur le support anodique

c) <u>Co-frittage de l'assemblage anode électrolyte</u>

L'étape de frittage est ensuite réalisée sous charge pour éviter toute déformation suivant le profil de température présenté Figure 94.



Temps [h]

Figure 94 : Cycle thermique relatif au co-frittage anode électrolyte.

d) Dépôt et accroche du matériau cathodique

Le dispositif de pulvérisation de suspension utilisé pour les dépôts cathodiques au laboratoire est un simple aérographe. Ce dispositif est composé d'une alimentation en gaz pressurisé et d'une buse de 0,5 mm diamètre. La buse est alimentée en suspension par gravité à l'aide d'un réservoir.

Toutes les poudres des matériaux cathodiques et les composites électrolyte-cathode ont été broyés mécaniquement. Cette étape permet de désagglomérer les poudres des matériaux cathodiques et d'obtenir des suspensions des composites stables.

Les suspensions cathodiques utilisées contiennent 1,5% en masse des matériaux dans de l'isopropanol. La suspension avant dépôt est agitée et mise sous ultrasons afin d'obtenir une bonne homogénéisation et une désagglomération des particules (Figure 95). La température de chauffage du substrat est de 150°C. Celle-ci a été choisie afin d'éviter toute dégradation du masque de téflon et afin d'obtenir un dépôt plus poreux grâce à l'évaporation plus lente du solvant. Le traitement thermique réalisé pour l'accroche des cathodes après dépôt a été soit de 1050°C soit de 1100°C pendant 2 heures.



Figure 95 : Suspension cathodique.

La Figure 96 présente des photographies prises à chaque étape de ce procédé. L'utilisation d'une anode support préfrittée à 1100°C (Figure 96 a) de 40 mm de diamètre a bien permis le dépôt des couches minces homogènes sur toute la surface par pulvérisation de suspension (Figure 96 b). Après l'étape de frittage (1300 °C), la demi-cellule reste plane, sans fissure, et présente un retrait d'environ 18% (Figure 96 c). Comme le montre la photographie après le dépôt du matériau cathodique, la cellule finale a un diamètre de 33 mm avec une surface cathodique effective de 2 cm² (Figure 96 d).



Figure 96 : Photographie à chaque étape d'élaboration des cellules. a) anode préfrittée, b) dépôt BZCY, c) cofrittage, d) cellule complète.

V.2.3 Procédés sur anodes crues

Le second procédé utilise directement le support anodique qui est réalisé par coulage en bande pour le dépôt électrolytique. Ce procédé est d'autant plus intéressant qu'il permet un pressage de l'électrolyte ce qui augmente la compacité initiale de la couche électrolytique et favorise le frittage. Le second avantage de cette technique tient à l'économie sur les coûts de fabrication puisqu'il limite le nombre d'étapes de traitement thermique à deux (co-frittage anode-électrolyte puis accrochage de la cathode).

a) Conditions de dépôt de l'électrolyte

Une analyse thermogravimétrique a permis de déterminer la température maximale de chauffage du substrat lors du dépôt électrolytique. La Figure 97, illustre qu'à partir de 200°C, l'anode perd rapidement ses composants organiques ce qui détériore sévèrement sa tenue mécanique en rendant ainsi le dépôt impossible. La température choisie pour le dépôt par pulvérisation de suspension est de 150°C ce qui permet l'évaporation du solvant sans trop détériorer la composition et la résistance mécanique de l'anode crue.





Page - 170 -

b) Utilisation des précurseurs de l'électrolyte

Des premiers essais réalisés avec des poudres traitées à 900°C ont conduit à l'apparition de fissures macroscopiques après frittage (Figure 98 a). Ces défauts ont été attribués à la décomposition des pérovskites due à la grande quantité de dioxyde de carbone produit lors du frittage par la décomposition des produits organiques. Notre stratégie a été d'utiliser des poudres n'ayant reçu qu'un traitement thermique à 600°C. Comme il a été montré au chapitre 2, à cette température les pérovskites ne sont pas formées et les poudres contiennent les différents éléments sous forme d'oxydes et de carbonate de baryum finement dispersés. Ce choix permet d'effectuer aussi un frittage réactif très efficace (Figure 98 b).



Figure 98 : Photographies des demi-piles élaborées par pulvérisation de suspensions frittées à 1400°C a) avec BZCY (900°C) b) avec les précurseurs de BZCY (600°C).

Le tableau 23 présente les paramètres de dépôt optimisés.

Paramètre	Pression bar	Débit mL/heure	Vitesse mm/min	Hauteur mm	Segmentation mm	Nombre de passages
Anode préfritté	1-2	80-160	700	60	2	10

Tableau 22 : Paramètres de dépôts par pulvérisations de suspensions.

c) <u>Co-pressage de la demi-cellule crue</u>

Le pressage est réalisé à l'aide de deux plaques planes en inox (Figure 99). Un revêtement polymère anti-électrostatique a été placé sur la plaque qui est en contact avec l'électrolyte afin d'éviter toute adhésion. Le co-pressage est réalisé à 0,1 tonne par centimètre carré pendant 2 minutes.



Figure 99 : Exemple d'une demi-cellule après pressage.

d) Condition de frittage des anodes crues

L'étape de frittage est dans ce cas plus complexe du fait de la présence de produits organiques. L'élimination des liants, dispersants et plastifiants présents dans la demi-cellule crue est effectuée par décomposition thermique jusqu'à 600°C et à 0,5°C/min. Cette rampe de température a été choisie pour éviter tout risque de fissuration. Le plateau à 950°C permettent la formation du matériau électrolytique et le plateau à 1100°C permet une première consolidation de l'anode.

Le profil de température (Figure 100 a) présente des montées en température beaucoup plus lentes (0,5°/min) que pour le premier procédé sur anodes préfrittées (5°/min).



Figure 100 : a) Cycle thermique du co-frittage anode électrolyte b) configuration de frittage.

Dans le premier chapitre, il a été vu que lors du frittage, le composé BZCYYb réagit avec l'alumine et que le baryum s'évapore par sublimation à partir de 1400°C [21]. Pour pallier ces inconvénients, un procédé alternatif au lit de poudre a été choisi. La Figure 100 b) détaille la configuration utilisée lors du frittage qui est constituée d'une plaque d'alumine, d'une mousse de

nickel, de deux demi-cellules, d'une autre mousse de nickel et d'une plaque d'alumine. Dans ce dispositif les plaques d'alumine servent de support et de charge pour éviter les déformations. Les mousses de nickel facilitent l'évacuation des gaz provenant de la décomposition des composés organiques et permet une meilleure compatibilité chimique avec les anodes. Les demi-cellules sont disposées de telle sorte que les électrolytes soient directement en contact. Les analyses par diffraction des rayons X ont confirmé l'intérêt de ce choix avant et après frittage (Figure 101), après frittage la pérovskite est parfaitement cristallisée sans phase secondaire.



Figure 101 : Diffractogrammes de rayon X avant et après frittage à 1400°C.

De bons résultats ont été obtenus pour des demi-cellules de taille (4 × 4 cm²) produites par ce procédé. Fort de ces résultats, des essais sur de plus grandes surfaces ont été effectués afin d'élaborer des cellules utilisables pour un stack (9cm*9cm).

Une seule cellule de cette taille a pu être obtenue sans fissures. Cependant, la cellule n'étant pas ressortie complètement plane, elle n'a pas fait l'objet de caractérisations en pile.

V.3 Caractérisations électriques et électrochimiques des cellules PCFC

Après une bréve description du banc de mesures, cette partie présente les performances obtenues sur 6 cellules dont les architectures sont présentées dans le Tableau 23.

	Anode	Electrolyte	Cathode	Température de frittage Demi-pile/Cathode
Cellule 1	FC-BCZY-NiO (40-60) 1100°C	BCZY-ZnO-2% pulvérisation de suspension	BSCF (60)- BZCY (40) FC Pulvérisation de suspension	1300/1100°C
Cellule 2	FC-BCZY-Ni (40-60) 1100°C	BCZY-ZnO-2% pulvérisation de suspension	Bicouche MP-BSCF (70) –BZCY (30)/BSCF Pulvérisation de suspension	1300/1100°C
Cellule 3	FC-BCZY-Ni (40-60) 1100°C	BCZYYb-ZnO-2% pulvérisation de suspension	Bicouche MP-BSCF-BZCYYb-60-40/BSCF Pulvérisation de suspension	1300/1050°C
Cellule 4	MP-BCZY-Ni (60-40) EIFER	BCZY-ZnO-4% pulvérisation de suspension	Bicouche SSC-BZCYYb/ SSC Pulvérisation de suspension	1400/1050°C
Cellule 5	MP-BCZY-Ni (60-40) EIFER	BCZY-ZnO4% pulvérisation de suspension	Bicouche SmBSCF-BZCYYb/SmBSCF Pulvérisation de suspension	1400/1050°C
Cellule 6	MP-BCZY-Ni (60-40) EIFER	BCZY-ZnO-4% pulvérisation de suspension	Bicouche FC-BSCF-BZCYYb/SmBSCF Pulvérisation de suspension	1400/1050°C

Tableau 23 : Récapitulatif des procédés d'élaborées des cellules au sein du laboratoire.

Les deux premières piles sont constituées d'une anode support NiO-BZCY élaborées par pressage et de l'électrolyte fritté à 1300°C. Ces deux configurations permettent de vérifier l'effet de l'architecture de la cathode de référence BSCF.

La cellule trois se différencie par la nature de l'électrolyte. L'utilisation de l'électrolyte BZCYYb plus conducteur, devrait conduire à de meilleurs performances. Les cellules 4, 5 et 6 ont été élaborées à partir de supports obtenus par coulage en bande. Elles se différencient par la nature des matériaux cathodiques.

V 3.1 Description du banc de mesure

Le banc d'essai utilisé pour les caractérisations des cellules au laboratoire est produit par l'entreprise Fiaxcell. Ce dispositif fonctionne sans étanchéité et qui offre la possibilité d'utiliser des cellules de différentes dimensions (Ø 30 à 80 mm) est illustré à la Figure 102.

Lors du montage, la cellule à tester est positionnée entre deux collecteurs de courant constitués d'une mousse de nickel du côté d'anodique et d'une grille d'or côté cathodique. L'ensemble cellule-collecteurs est placé entre des feutres en alumine qui permettent la diffusion des gaz, le serrage est assuré par l'intermédiaire de ressorts.



- A et O Entrée combustible
- B Entrée thermocouple
- C Tige métallique
- E-I- Plaque métallique
- F- Feutre en alumine
- G- collecteur de courant en or
- H- cellule
- J Fil collecteur de courant nickel
- K- Mousse de nickel

Figure 102 : Dispositif de mesures des cellules (FIAXELL) [22].

Après l'assemblage, le dispositif est placé dans un four de type KITTEC SQUADRO. Le contrôle des flux de gaz est réalisé avec des débitmètres à flotteur. Les débits sont typiquement de 200ml/min côté anode et environ trois fois plus côté cathodique. La réduction des cermets se déroule in-situ lors de la montée en température de 80°C par heure jusqu'à 730°C sous Ar/H₂ (5%).

Les résistances des cellules élémentaires ont été déterminées à l'OCV par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans l'intervalle 1 MHz - 1 Hz et pour une tension alternative d'amplitude 100 mV.

L'évolution de la tension des mono-cellules en fonction de l'intensité imposée a été enregistrée, donnant ainsi accès aux courbes de polarisation. Toutes les mesures ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat BioLogic SP-150. Les assemblages ont généralement été testés entre 600 et 700 °C.

V3.2 Cellules utilisant des anodes supports pressées et des cathodes à base de BSCF

Cette première étude avait pour objectif d'optimiser les cellules anode support élaborées par co-combustion avec des cathodes à base de BSCF. La cellule 1 peut être considérée comme la cellule de référence avec une architecture de cathode simple constituée du composite FC-BZCY-BSCF. La stratégie a ensuite consisté à mettre en œuvre une cathode bi-couche afin d'améliorer le collectage du courant. L'électrolyte BZCYYb, plus conducteur que BZCY a été utilisé pour la cellule 3.

a) <u>Cellule 1 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/FC-BSCF-BZCY</u>

La cellule 1 atteint des densités de puissance de 140, 176 et 193 mW.cm⁻², respectivement à 600, 650 et 700 °C (Figure 103 a). Les valeurs de l'OCV diminuent fortement avec l'augmentation de la température, passant de 1,01 V à 600°C à 0,92 V à 700°C. Cette diminution pourrait être due à la présence d'oxyde de zinc qui est susceptible d'amener une part de conductivité électronique. Cependant cette tendance n'a pas été observée pour les autres cellules, l'hypothèse d'un mauvais montage de la cellule est privilégiée.

Les images MEB (Figure 103 b) montrent une bonne densification de l'électrolyte déposé par pulvérisation de suspension (7 microns) avec un peu de porosité fermée. Les deux électrodes présentent une porosité suffisante, les interfaces électrodes - électrolyte sont satisfaisantes.

D'un point de vue électrique (Figure 103), les résistances ohmiques obtenues à l'OCV sont de 1,14, 0,93 et 0,79 Ω .cm² et les polarisations sont évaluées à 0,49, 0,24 et 0,1 Ω .cm² pour 600, 650 et 700°C.

Ces valeurs des résistances de polarisation sont assez proches de celles mesurées en configuration symétrique sous air (chapitre 4) qui étaient par exemple de $0,7 \Omega.cm^2$ à 600°C.



Figure 103 : a) Courbes de polarisation Courbes J-V et J-P b) Images MEB (e- rétrodiffusés) en coupe transversale c) Diagrammes en spectroscopie d'impédance complexe de la cellule 1.

Ainsi, la contribution majeure pour cette cellule est la résistance ohmique. Comme nous l'avons vu dans le chapitre dédié aux matériaux cathodiques, lors de la synthèse du composite FC-BZCY-BSCF par co-combustion, il se produit de la diffusion d'éléments de la phase électrolytique vers BSCF. Cette diffusion peut avoir pour conséquence une diminution de sa conductivité électronique.
De plus, le fait d'utiliser une simple cathode composite n'est pas optimal pour la collecte de courant. Nous verrons que l'ajout d'une couche cathodique collectrice de courant permet de baisser nettement cette valeur de résistance ohmique.

Par rapport à la littérature sur les piles à bases de BCZY, les performances de cette cellule sont relativement modestes. Par contre, les valeurs des résistances de polarisation se situent dans une bonne moyenne comme le montre la Figure 104 qui illustre les résultats relevés dans la littérature à 600°C pour des cellules à base BZCY.

Ces premiers résultats démontrent sans ambiguïté la nécessité de diminuer les résistances ohmiques.





b) Cellule 2 : Ni-BZCY/BCZY-ZnO/MP-BSCF-BZCY/BSCF

La cellule 2 est donc composée d'une cathode bi-couche MP-BSCF-BZCY/BSCF. La Figure 105 présente l'évolution des resistances obtenues par impedance complexe. Les valeurs des résistances de polarisation (0,42-0,19 et 0,07 Ω .cm² à 600, 650 et 700°C) sont inférieures à celles obtenues en configuration symétrique sous air au chapitre 4 et proches de celles mesurées pour la cellule 1. Les valeurs de résistances ohmiques (0,67, 0,54 et 0,45 Ω .cm² à 600, 650 et 700°C) sont nettement plus faibles avec l'utilisation d'une cathode bicouche, cependant elles sont encore élevées du fait de la conductivité relativement faible de BSCF et d'une microstructure mal contrôlée. Cette diminution de la résistance ohmique conduit à une augmentation des densités de puissance de 190, 305 et 400 mW.cm⁻², respectivement à 600, 650 et 700 °C. D'un point de vue microstructural, les images MEB obtenues après les tests électrochimiques montrent plusieurs défauts de type porosité fermée au niveau de de l'électrolyte et révèlent que le traitement thermique de la couche cathodique a conduit à un grossissement important des grains de BSCF de la couche collectrice de courant.



Figure 105 : Cellule 2 a) Courbes de polarisation Courbes J-V et J-P b) Images MEB (e- rétrodiffusés) en coupe transversale c) Diagrammes en spectroscopie d'impédance complexe.

D'un point de vue électrique, plusieurs études rapportent que la température de traitement de BSCF est essentielle pour l'obtention de faibles résistances ohmiques et de polarisation. Y. Lin *et al.* ont montré que les résistances de polarisation du composite BCY-BSCF étaient minimales pour un traitement thermique de 900°C. Ces auteurs ont corrélé ces résultats à la réactivité entre BSCF et BCY [23]. En effet, plus la température est élevée plus la cathode BSCF réagit avec l'électrolyte de type BZCY entrainant un enrichissement en Ba du matériau cathodique et un appauvrissement de l'électrolyte ainsi qu'un grossissement des grains de BSCF. Cette réactivité entre les phases a peu d'influence sur la cinétique de réduction de l'oxygène. Mais pourrait limiter le transfert des protons de l'électrolyte vers l'électrode.

Dans le même ordre d'idée, Park *et al.* ont montré une diminution de la résistance de polarisation de BSCF de 1,5 à 0,6 Ω .cm² pour des traitements thermiques respectifs de 1000°C et 950°C [24]. Dans ce travail la diminution de la résistance de polarisation est liée à une modification de la microstructure.

Ainsi une diminution de la température d'accroche semble être un paramètre clé afin d'améliorer les propriétés électrochimiques des cathodes. Il faut noter cependant que la diminution du traitement thermique pourrait diminuer l'adhésion sur la couche électrolytique.

Dans la suite de ce travail, la température d'accrochage utilisée est de 1050°C, cette température correspond à un compromis afin de diminuer les résistances de polarisation et de conserver une interface de qualité.

c) <u>Cellule 3 : Ni-BZCY/BCZYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF</u>

L'analyse des résultats encourageants obtenus sur les piles précédentes montre la nécessité de diminuer les valeurs des résistances totales. Le changement de l'électrolyte et l'abaissement de la température d'accroche cathodique constituent des stratégies intéressantes. En effet, la conductivité protonique BZCCYb est deux fois supérieure à celle de BZCY et devrait permettre une nette diminution de la résistance ohmique de la couche électrolytique [25][26].

De plus la nature de l'électrolyte dans la composition de la couche cathodique peut considérablement améliorer les performances. Lors de l'étude de Küngas *et al.* [27], qui ont comparé deux cathodes composites, LSF associée à de la zircone stabilisée par l'yttrium (YSZ 8%) et LSF avec de la zircone stabilisée par du scandium (ScSZ 10%), ont montré que la résistance de polarisation des électrodes composites diminue lorsque la conductivité de l'électrolyte augmente. A titre d'exemple les résistances de polarisation à 973 K obtenues sont de 0,06 Ω .cm² pour la cellule ScSZ le plus conducteur et de 0,14 Ω .cm² pour la cellule YSZ. La cellule 3 a été donc élaborée avec BZCYYb comme électrolyte et une cathode bi-couche MP-BSCF/BSCF-BZCYYb traitée cette fois à 1050°C. Comme attendu, la cellule 3 présente des résistances ohmiques deux fois inférieures à celles la cellule (0,3, 0,263 et 0,231 Ω .cm²).

Les résistances de polarisation de 0,275, 0,16 et 0,086 Ω .cm² sont elles aussi largement améliorées avec l'introduction de BZCYYb et la diminution de la température d'accrochage de la cathode par rapport à la cellule 2 (0,42 Ω .cm² à 600°C). Cependant la résistance ohmique est encore loin de la valeur théorique calculée à partir de la conductivité de l'électrolyte et qui serait de 0,05 Ω .cm².

Compte tenu de la valeur très élevée de la conductivité des cermets et de la qualité des interfaces, ce simple calcul montre que la contribution de la cathode à la résistance ohmique est encore le facteur limitant malgré les améliorations apportées par l'utilisation d'une bi-couche et de BCZYYb. Les densités de puissance sont largement améliorées avec des valeurs de 420, 532 et 634 mW.cm⁻², respectivement à 600, 650 et 700 °C.



Figure 106 : a) Courbes de polarisation Courbes J-V et J-P b) Diagrammes en spectroscopie d'impédance complexe de la cellule 3.

D'un point de vue microstructural, les images MEB montrent cette fois une excellente densification de l'électrolyte avec de larges grains de 3 à 7 microns ainsi qu'une cathode poreuse

Page - 181 -

(Figure 107). Les interfaces entre chaque couche ne présentent pas de délamination, de fissures ou de phases secondaires. Les grains de BSCF la couche collectrice de courant présentent une taille inférieure à ceux observés pour la cellule 2, la diminution de la température de traitement thermique de 1100°C à 1050°C permet de diminuer la taille des grains de 3 à 1 microns.



Figure 107 : a) Images MEB (e- rétrodiffusés) en coupe transversale b) Images MEB (e- secondaires) en coupe transversale c) et d) Images MEB (e- secondaires) vue de dessus de l'électrolyte et de la cathode de la cellule 3.

V 3.3 Cellules réalisées sur anode élaborées par coulage en bande

Dans une perspective préindustrielle et dans le cadre des collaborations avec l'European Institute For Energy Research (EIFER) et l'entreprise Cerpotech, cette série de pile ont été développées avec des procédés de mise en forme par voie humide et à bas coût, le coulage en bande pour les anodes fournis par EIFFER et la pulvérisation de suspension pour le dépôt électrolytique et cathodique. La poudre électrolytique utilisée est BZCY fourni par l'entreprise Cerpotech qui produit ces matériaux par le procédé de pulvérisation pyrolytique. Cette technique de production de poudres permet d'élaborer des cristallites de tailles comprises entre 10 à 100 nanomètres très proche de celle obtenues par le procédé GNP utilisé lors de cette étude. Une étude sur l'aptitude au frittage avec l'oxyde de zinc et des mesures de conductivité ont montré que les propriétés des poudres étaient identiques à celles synthétisées au laboratoire par le procédé GNP.

La réalisation des cellules a donc été effectuée par le procédé de co-frittage direct de l'anode crue et de l'électrolyte contenant 4% de ZnO à 1400°C comme décrit dans la partie V.2.3. Pour cette seconde série de PCFC, notre choix s'est porté sur les cathodes alternatives présentées au chapitre 4 afin d'évaluer leurs performances.

Les composites cathodiques SSC/SSC-BZCYYb, SmBSCF/SmBSCF-BZCYYb et SmBSCF/FC-BSCF-BZCYYb ont été synthétisés et déposés par pulvérisation au laboratoire.

Suite aux précédents résultats la température d'accroche été abaissé à 1050°C pendant deux heures afin d'améliorer les performances en pile. En effet tout comme dans le cas de BSCF, plusieurs études montrent que la température optimale se situe aux alentours de 1000°C pour les composés à base de SSC [28] et les matériaux de type LnABO_{5+δ} [29].

a) <u>Cellule 4, Ni-BCZY/BZCY/ SSC-BZCYYb/SSC</u>

Les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance complexe mesurés à différentes températures pour cette cellule 4 sont rapportés sur la Figure 108. Les résultats permettent de déterminer des résistances ohmiques de 0,47, 0,38 et 0,308 Ω .cm² et des résistances de polarisation de 0,42, 0,177 et 0,1 Ω .cm² à 600, 650 et 700°C (Figure 108 a). Les densités de puissance atteignent 370, 467 et 529 mW.cm⁻² aux mêmes températures (Figure 108 b).



Page - 183 -



Figure 108 : a) Diagrammes en spectroscopie d'impédance complexe b) Courbes de polarisation Courbes J-V et J-P de la cellule 4.

Les valeurs de l'OCV diminuent cette fois de 1,117 V à 600°C à 1,07 V à 700°. Les images MEB, (Figure 109 a et b) montrent que l'électrolyte et la cathode ont des épaisseurs homogènes respectivement de 9 microns et 17 microns. L'analyse microstructurale a été complétée par une cartographie des éléments strontium et cérium Figure 109 c. Cette cartographie met en évidence une bonne dispersion des phases BZCYYb et SSC difficilement observable sur les images MEB en mode électrons rétrodiffusés. La seconde couche de SSC n'est pas visible après test, II semble que cette couche soit restée accrochée au collecteur de courant lors du démontage de la cellule.



Figure 109 : Images MEB a) e- rétrodiffusés et b) secondaire en coupe transversale c) Cartographie des éléments cérium et strontium de la cellule 4.

Les résultats présents dans la littérature avec SSC comme cathode sont assez disparates, avec des performances allant de 176 à 747 mW/cm² [28][30][31][32][33][34]. Cependant la plupart de des études montrent des densités de puissance très proches de cette cellule de l'ordre de 400mW/cm².

Au vu de ces résultats, la réactivité de SSC avec BZCYYb formant $BaCoO_3$ et $Sm_2Zr_2O_7$ vue dans le chapitre 3, qui sont respectivement un conducteur mixte (O^{2-} / e^{-}) et conducteur protonique ne semble pas être défavorable à la réaction d'électrodes et pourrait même améliorer l'interface cathodes électrodes.

L.Yang *et al.* ont publié des résultats similaires à ceux obtenus sur la cellule 4 avec une densité de puissance de 445 mW/cm² à 600°C [28]. Leur cellule NiO-BZCY7/BZCY7/SSC-BZCY7 a été élaborée par pressage et cofrittage (anode-électrolyte 25 microns), et le dépôt cathodique par peinture. M. Liu *et al.* [33] ont quant à eux réalisé une cellule en utilisant la procédé de pulvérisation de suspension pour les dépôts cathodique et électrolytique et obtiennent une densité de puissance de 350 mW/cm² à 600°C. La stabilité de cette cathode a été étudiée sur 150 heures et montre une augmentation des performances sur cette période. Ce résultat confirme la compatibilité de ce composite et permet d'envisager des essais de stabilité sur de plus longues périodes.

b) Cellule 5 : Ni-BCZY/BZCY/ SmBSCF-BZCYYb/SmBSCF

Les résultats obtenus avec cette cellule sont présentés dans le Tableau 24 et sur la Figure 110.

Tableau 24 : Récapitulatif des paramètres de la cellules 5.					
Température [°C]	осv [V]	R _{ohm} [Ω.cm²]	R _{pol} [Ω.cm²]	R [Ω.cm ²]	P max [mW/cm ²]
600	1,14	0,34	0,22	0,56	512
650	1,11	0,27	0,11	0,48	632
700	1,08	0,22	0,065	0,285	766

Cette cellule présente de plus faibles résistances ohmiques et de polarisation que les cellules précédentes ce qui conduit à des densités de puissances très élevées de 512, 632 et 766 mW.cm⁻², respectivement à 600, 650 et 700 °C.



Figure 110 : a) Courbes de polarisation J-V et J-P b) Diagrammes d'impédance complexe de la cellule 5.

Les images obtenues par MEB (Figure 111 a et b) montrent la vue en coupe de la cellule de structure Ni-BCZY/BCZY/SmBSCF-BCZYb/SmBSCF. La qualité des interfaces et la parfaite densification de l'électrolyte (13 μ m) conduisent à des valeurs d'OCV très proches des valeurs théoriques.



Page - 186 -



Figure 111 : Images MEB a) e- rétrodiffusés et b) secondaire en coupe transversale de la cellule 5 c) surface électrolytique, d) surface cathodique de la cellule 5.

La vue de dessus de l'électrolyte montre de large grains d'environ 5 microns sans défauts (Figure 111 c). L'homogénéité de la couleur de l'électrolyte ne met pas en évidence la formation de phase secondaire et confirme les analyses RX qui montrent que le procédé de frittage symétrique évite en bonne partie l'évaporation du baryum.

Une cartographie des différents éléments (Baryum, Cérium, Cobalt, Samarium et Yttrium, Figure 112) permet de visualiser la répartition des éléments et révèle clairement l'architecture bicouche de la cathode, qui est difficilement observable avec une simple analyse en mode électron secondaire. Bien que cette cellule n'ait pas fait l'objet d'une étude de stabilité sous courant, l'analyse post-mortem ne montre pas de ségrégation ou d'accumulation d'éléments aux interfaces au sein de l'électrolyte.





Figure 112 : Cartographie des éléments Baryum, Cérium, Cobalt et Samarium de la cellule 5.

Tout comme la cathode composée de SSC-BZCYYb, il a été montré dans le chapitre 4 que le matériau SmBSCF réagit avec l'électrolyte donnant des phases secondaires difficilement identifiables. Ces phases secondaires ne semblent pas défavorables à la réaction d'électrode au vu des résistances ohmiques et de polarisation les plus faibles enregistrées lors de cette étude. Pour appuyer cette hypothèse, Il faut préciser que dans le cas des SOFC anionique *S. Choi et al.* ont montré que NdBSCF présente une meilleure conductivité électronique et une meilleure activité catalytique que SmBSCF [36][37]. Pour comparaison J. Kim *et al.* ont élaboré une cellule de structure et de composition similaire, NiO-BZCYYb/BZCYYb/NdBSCF et n'ont pas montré de réactions entre l'électrolyte et la cathode [35]. Pourtant si l'on compare les résistances de polarisation, les valeurs obtenues par J. Kim sont supérieures (0,284 à 0,081 Ω .cm² de 600°C à 700°C) à celles obtenues avec notre cellule (0,22 à 0,065 Ω .cm²) pour ces même températures. Les résistances ohmiques obtenues par ces auteurs sont par contre inférieures de par l'utilisation de BZCYYb comme électrolyte (0,128 Ω .cm² à 600°C).

Plusieurs cathodes de type LnABO₅₊₆, que l'on peut présumer à conduction triple sont rapportées dans la littérature des piles à combustible à conduction protonique. Des densités de puissance de 245 mW/cm² pour SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O₅₊₆ [38], 216 mW/cm² pour PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O₅₊₆ [39], 152 mW/cm² pour SmBaCu_{0.5}Co_{1.5}O₅₊₆ [40], et 253 mW/cm² pour GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O₅₊₆-BZCY (60:40) [41], 335mw/cm² pour GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O₅₊₆-BZCY7 (75-25) [42] ont été obtenues. Ces deux derniers résultats confirment que l'utilisation de cathodes composites même avec des cathodes à conduction triple peut être pertinente.

c) Cellule 6 : Ni-BCZY/BZCY/ FC-BZCYYb-BSCF/SmBSCF

Comme il a été vu dans le cas de la cellule1, la cellule élaborée avec la cathode simple FC-BZCY-BSCF présente une résistance très élevée (1,14 Ω .cm² à 600°C).

Pour améliorer le collectage de courant, il a été appliqué une couche supplémentaire du composé SmBSCF présentant une meilleure conductivité électronique que BSCF. Les résultats de cette cellule montrent des résistances ohmiques nettement améliorées de 0,45, 0,35 et 0,287 Ω .cm² avec des polarisations de 0,34, 0,215 et 0,143 Ω .cm² pour 600, 650 et 700°C Figure 114. La diminution simultanée des résistances ohmiques et de polarisation entraine des densités de puissance de 433, 476 et 518 mW.cm⁻², respectivement à 600, 650 et 700 °C et des valeurs d'OCV de 1,14, 1,11 et 1,069 aux mêmes températures.



Figure 113 : a) Courbes de polarisation Courbes J-V et J-P b) Diagrammes d'impédance complexe de la cellule 6.

Les images MEB montrent une épaisseur de 13 microns (Figure 114 a, b et c). Une cartographie EDX des différents éléments a permis de mettre clairement en évidence l'architecture bicouche de la cathode et ne semble pas montrer des diffusions aux interfaces (Figure 114 d).



Figure 114 : Images MEB a) et b) e- rétrodiffusés et c) secondaire en coupe transversale de la cellule 6, d) Cartographie des éléments Baryum, Cérium, Cobalt et Samarium.

V.4 Conclusion

Ce chapitre a présenté l'élaboration et la caractérisation de 6 cellules PCFC. Les trois premières cellules ont permis de quantifier les effets de l'architecture des cathodes et de l'utilisation d'un électrolyte plus conducteur. Comme le montre le tableau suivant ces deux stratégies permettent de diminuer sensiblement les ASR et ainsi d'augmenter de façon très significative les densités de puissances maximales.

	60	0°C	700°C		
cellule	Pmax mW.cm ⁻²	Rohm/Rpol Ω.cm²	Pmax mW.cm ⁻²	Rohm/Rpol Ω.cm²	
1-FC-BSCF-BZCY	140	1,14/0,49	193	0,79/0,1	
2-BSCF-BZCY/BSCF	190	0,67/0,42	400	0,45/0,07	
3-BSCF-BZCYYb/BSCF	420	0,3/275	634	0,23/0,086	

En particulier, la cellule 3 à base de BZCYYb avec une cathode optimisée, présente des performances parmi les plus élevées à ce jour publiées dans le domaine des PCFC.

L'étude des cellules 4,5 et 6 a permis à la fois de valider l'élaboration par voie humide et de tester trois cathodes alternatives, présentant des très bonnes performances. Particulièrement la cathode double pérovskite SmBSCF qui présente les meilleures performances grâce à ces propriétés intrinsèques de conductivité et d'activité catalytique. La densité de puissance obtenue de 512 mW/cm² à 600°C, permet de concurrencer les cellules SOFC à conduction anionique.

Tableau 26 : Résumé des performances des cellules 4, 5 et 6

	60	0°C	700°C	
cellule	Pmax mW.cm ⁻²	Rohm/Rpol Ω.cm²	Pmax mW.cm ⁻²	Rohm/Rpol Ω.cm²
4-SSC-BZCYYb/SSC	370	0,47/0,42	529	0,308/0,1
5-SmBSCF-BZCYYb/SmBSCF	512	0,34/0,22	766	0,22/0,065
6-FC-BSCF-BZCYYb/SmBSCF	433	0,45/0,34	518	0,287/0,143

Il est intéressant de noter que la contribution ohmique est toujours la contribution la plus importante par rapport aux résistances de polarisation.

Les conductivités calculées partir des résistances ohmiques mesurées et de l'épaisseur de l'électrolyte sont généralement inférieures à la conductivité de l'électrolyte. Ainsi les résistances ohmiques des matériaux cathodiques contribuent de 30 à 50 % de l'ASR ohmique de la cellule. Ce constat est observé quasiment sur l'ensemble des cellules du tableau 5, Chapitre 1. Afin de minimiser les résistances des interfaces, il pourrait être intéressant d'étudier le développement de nouvelles microstructures qui pourraient améliorer cet écart comme l'imprégnation ou d'employer un agent d'aide au frittage afin d'améliorer l'interface électrolyte cathode.

Les résistances de polarisations diminuent dans le seconde série de piles suivant l'ordre SSC/SSC-BZCYYb > SmBSCF/FC-BSCF-BZCYYb > SmBSCF/SmBSCF-BZCYYb. Cette variation n'est pas totalement en accord avec la littérature selon laquelle l'activité catalytique de la cathode SSC est meilleure que celle de BSCF comme présenté sur la Figure 115.



Figure 115 : Comparaison des activités catalytiques de BSCF SSC et LSCF vis-à-vis de l'oxygène et de C₃H₈ [43].

Cette anomalie pourrait être attribuée à la couche collectrice de courant cathodique qui semblait mal adhérer et qui n'a pu être observée après les mesures par imagerie (MEB).

Il est important de noter que la plupart des résultats présentés dans le tableau 5 du premier chapitre ont été obtenus sur des cellules avec des surfaces cathodiques très faibles (S <0,5 cm²) en utilisant le procédé de co-frittage co-pressage. En effet, il est très compliquée d'obtenir expérimentalement une bonne répartition de la poudre d'électrolytique sur toute la surface d'un substrat pour l'obtention des couches minces dense sur de plus grande surface. Ainsi, à l'exception de ce travail, seulement quelques groupes ont étudié des procédés alternatifs (spin-coating, pulvérisation, coulage en bande) pour déposer des couches minces avec les électrolytes BZCYYb et BZCY.

Le premier procédé par pressage de l'anode et pulvérisation de suspension électrolytique et cathodique, développé dans ce travail pour la conception de cellules, présente les avantages d'être facile à mettre en œuvre, reproductible et permet l'obtention de couches électrolytiques denses de faible épaisseur 5-10 microns.

Enfin, le couplage de procédés par voie humide et à bas coût (coulage en bande pulvérisation de suspension) est une stratégie intéressante pour la réalisation de cellule de grande taille.

- J. Will, Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, Solid State Ionics. 131 (2000) 79–96.
- [2] S. Ha, P.-C. Su, S. Ji, S.W. Cha, Low temperature solid oxide fuel cells with proton-conducting Y:BaZrO₃ electrolyte on porous anodic aluminum oxide substrate, Thin Solid Films. 544 (2013) 125–128.
- [3] M. Cassir, A. Ringuedé, L. Niinistö, Input of atomic layer deposition for solid oxide fuel cell applications, J. Mater. Chem. 20 (2010) 8987.
- [4] M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, S. Georges, R. Costa, A. Billard, Characterization of PCFC-Electrolytes Deposited by Reactive Magnetron Sputtering; Comparison with Ceramic Bulk Samples, Fuel Cells. 13 (2013) 549–555.
- [5] S. Zhang, L. Bi, L. Zhang, Z. Tao, W. Sun, H. Wang, Stable BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O₃₋₆ thin membrane prepared by in situ tape casting for proton-conducting solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 188 (2009) 343–346.
- [6] N.-Q. Duan, D. Yan, B. Chi, J. Pu, L. Jian, High performance anode-supported tubular solid oxide fuel cells fabricated by a novel slurry-casting method., Sci. Rep. 5 (2015) 8174.
- [7] C. Xia, F. Chen, M. Liu, Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Screen Printing, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) A52.
- [8] L. Zhang, W. Yang, High-performance low-temperature solid oxide fuel cells using thin proton-conducting electrolyte with novel cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 8635–8640.
- [9] M.P. Carpanese, A. Barbucci, G. Canu, M. Viviani, BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{2.925} dense layer by wet powder spraying as electrolyte for SOFC/SOEC applications, Solid State Ionics. 269 (2015) 80–85.
- [10] Y. Yoo, N. Lim, Performance and stability of proton conducting solid oxide fuel cells based on yttrium-doped barium cerate-zirconate thin-film electrolyte, J. Power Sources. 229 (2013) 48–57.
- [11] W. Zhou, H. Shi, R. Ran, R. Cai, Z. Shao, W. Jin, Fabrication of an anode-supported yttria-stabilized zirconia thin film for solid-oxide fuel cells via wet powder spraying, J. Power Sources. 184 (2008) 229–237.
- [12] T. Jiang, Z. Wang, B. Ren, J. Qiao, W. Sun, K. Sun, Compositionally continuously graded cathode layers of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.91}Al_{0.09}O₃₋₆-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O₂ by wet powder spraying technique for solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 247 (2014) 858–864.
- [13] A. Ruder, H.P. Buchkremer, H. Jansen, W. Malléner, D. Stöver, Wet powder spraying a process for the production of coatings, 53 (1992) 0–3.
- [14] B.E. Schüller, R. Vaûen, D. Stöver, Thin Electrolyte Layers for SOFC via Wet Powder Spraying (WPS), (2002) 659–662.
- [15] B. Guan, Z. Lü, G. Wang, B. Wei, W. Li, X. Huang, A Performance Study of Solid Oxide Fuel Cells With BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y _{0.2}O₃₋₆ Electrolyte Developed by Spray-Modified Pressing Method, Fuel Cells. 12 (2012) 141–145.
- [17] Y. Lin, R. Ran, Z. Shao, Silver-modified $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ as cathodes for a proton conducting solid-oxide fuel cell, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 8281–8288.
- [18] H. Shi, R. Ran, Z. Shao, Wet powder spraying fabrication and performance optimization of IT-SOFCs with thinfilm ScSZ electrolyte, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 1125–1132.
- [19] Forschungszentrum Jülich Production processes equipment Powder technology, (n.d.). http://www.fzjuelich.de/iek/iek-1/EN/Expertise/HerstellungsverfahrenGeraete/Pulvertechnologie.html (accessed May 29, 2015).

- [20] L. Zhang, M. Li, X. Song, T. Guo, S. Zhu, W. Ji, Preparation of half-cell by bi-layer wet powder spraying and tape casting for anode-supported SOFCs, J. Alloys Compd. 586 (2014) 10–15.
- [21] A. VahidMohammadi, Z. Cheng, Fundamentals of Synthesis, Sintering Issues, and Chemical Stability of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} Proton Conducting Electrolyte for SOFCs, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) F803–F811.
- [22] Fiaxell SOFC TECHNOLOGIES Fiaxell SOFC TECHNOLOGIES, (n.d.). http://www.fiaxell.com/ (accessed August 30, 2015).
- [23] Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, Evaluation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as a potential cathode for an anode-supported proton-conducting solid-oxide fuel cell, J. Power Sources. 180 (2008) 15–22.
- [24] J. Park, J. Zou, H. Yoon, G. Kim, J.S. Chung, Electrochemical behavior of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2-x}ZnxFe_{0.8}O_{3-\delta}$ (x = 0–0.2) perovskite oxides for the cathode of solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 6184–6193.
- [25] Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao, Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $BaZr_vCe_{0.8-v}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (0.0≤y≤0.8) for fuel cell applications, J. Power Sources. 193 (2009) 400–407.
- [27] R. Küngas, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Effect of the Ionic Conductivity of the Electrolyte in Composite SOFC Cathodes, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) B743.
- [28] L. Yang, C. Zuo, S. Wang, Z. Cheng, M. Liu, A novel composite cathode for low-temperature SOFCs based on oxide proton conductors, Adv. Mater. 20 (2008) 3280–3283.
- [29] S. Park, S. Choi, J. Shin, G. Kim, A collaborative study of sintering and composite effects for a PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O₅₊₆IT-SOFC cathode, RSC Adv. 4 (2014) 1775.
- [30] L. Yang, C. Zuo, M. Liu, High-performance anode-supported Solid Oxide Fuel Cells based on BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y _{0.2}O_{3-δ}
 (BZCY) fabricated by a modified co-pressing process, J. Power Sources. 195 (2010) 1845–1848.
- [31] S.H. Nien, C.S. Hsu, C.L. Chang, B.H. Hwang, Preparation of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y _{0.2}O_{3-δ} Based Solid Oxide Fuel Cells with Anode Functional Layers by Tape Casting, Fuel Cells. 11 (2011) 178–183.
- [32] W. Sun, Y. Wang, S. Fang, Z. Zhu, L. Yan, W. Liu, Evaluation of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y _{0.2}O_{3-δ} -based proton-conducting solid oxide fuel cells fabricated by a one-step co-firing process, Electrochim. Acta. 56 (2011) 1447–1454.
- [33] M. Liu, J. Gao, X. Liu, G. Meng, High performance of anode supported BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y _{0.2}O₃₋₆ (BZCY) electrolyte cell for IT-SOFC, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 13741–13745.
- [34] Y. Ling, J. Yu, B. Lin, X. Zhang, L. Zhao, X. Liu, A cobalt-free Sm_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃₋₆-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂₋₆ composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 196 (2011) 2631–2634.
- [35] J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, M. Liu, Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells., ChemSusChem. 7 (2014) 2811–5.
- [36] A. Jun, S. Yoo, Y.-W. Ju, J. Hyodo, S. Choi, H.Y. Jeong, Correlation between fast oxygen kinetics and enhanced performance in Fe doped layered perovskite cathodes for solid oxide fuel cells, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 15082–15090.
- [37] S. Choi, S. Yoo, J. Kim, S. Park, A. Jun, S. Sengodan, Highly efficient and robust cathode materials for lowtemperature solid oxide fuel cells: PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ}., Sci. Rep. 3 (2013) 2426.
- [38] H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng, A novel layered perovskite cathode for proton conducting solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 195 (2010) 775–778.

- [39] H. Ding, X. Xue, Proton conducting solid oxide fuel cells with layered PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} perovskite cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 2486–2490.
- [40] Z. Zhu, Z. Tao, L. Bi, W. Liu, Investigation of SmBaCuCoO_{5+ δ} double-perovskite as cathode for protonconducting solid oxide fuel cells, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 1771–1774.
- [41] H. Ding, X. Xue, GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} layered perovskite as promising cathode for proton conducting solid oxide fuel cells, J. Alloys Compd. 496 (2010) 683–686.
- [42] X. Zhang, Y. Qiu, F. Jin, F. Guo, Y. Song, B. Zhu, A highly active anode functional layer for solid oxide fuel cells based on proton-conducting electrolyte BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}, J. Power Sources. 241 (2013) 654–659.
- [43] Z. Shao, S.M. Haile, A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells., Nature. 431 (2004) 170–3.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse, réalisés dans le cadre du projet européen METPROCELL, ont porté sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux anodiques, électrolytiques et cathodiques pour les piles à combustible à céramique conductrice protonique (PCFC).

Le premier chapitre de ce manuscrit s'est attaché à définir le contexte de ce travail. L'analyse de l'état de l'art a ensuite permis de définir un cahier des charges afin d'aboutir à une sélection de matériaux dans la perspective de concevoir des cellules performantes. Dans ce même objectif, certains verrous ont aussi été identifiés pour chacun des éléments constituant la pile comme les procédés de mise en forme.

Tout d'abord, en ce qui concerne le matériau électrolytique, il est apparu indispensable de sélectionner des électrolytes à la fois stable chimiquement et présentant des conductivités élevées. En second lieu, la diminution de la température de frittage s'est avérée indispensable afin d'éviter toute décomposition. Ces contraintes ont amené à sélectionner BaZr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3- α} et BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3- δ}. Ces deux matériaux ont été synthétisés par la voie de glycine-nitrate (GNP) dont l'optimisation a permis d'obtenir des poudres nanométriques homogènes et parfaitement cristallisées.

Les problématiques d'instabilité thermique de ces matériaux ont été résolues par l'ajout d'oxyde de zinc qui a permis de diminuer sensiblement les températures de frittage et donc de limiter la réactivité avec les supports en alumine et l'évaporation de l'oxyde de baryum. Dans le cas de BaZr_{0.1}Ce_{0.9}Y_{0.1}O₃₋₆, l'utilisation de l'oxyde de zinc a également permis de diminuer la contribution des joints de grains conduisant à une augmentation de la conductivité totale du matériau de 5 à 7 mS/cm.

En ce qui concerne le système $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$, une analyse des données de diffraction des rayons X a montré que $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ présentait à la fois la structure la plus symétrique et le volume libre le plus important de la série. Ces particularités structurales pourraient en partie expliquer la très haute conductivité (14 mS/cm) de cette composition.

Concernant les cermets de Ni-électrolyte, l'objectif était d'élaborer des anodes support électriquement performantes et mécaniquement stable en optimisant la microstructure. Ainsi des cermets Ni-BZCY(Yb) ont été élaborés par co-combustion ou par mélange de poudre entre 1200°C et 1450°C.

La voie de synthèse par co-combustion a permis d'obtenir des matériaux biphasiques finement dispersés. A contrario, la méthode d'élaboration par mélange de poudre a conduit à des microstructures plus grossières qui présentaient cependant des porosités plus élevées. Les conductivités électroniques, pour l'ensemble des anodes, varient de 300 à 1500 S.cm⁻¹ et confirment la percolation des phases métalliques.

Deux cermets ont fait l'objet d'une étude par spectroscopie d'impédance complexe sous différentes atmosphères dans l'objectif de mieux comprendre les mécanismes réactionnels. Trois contributions liées aux phénomènes de transfert de charge, aux réactions de surface et à la diffusion de l'hydrogène ont été mises en évidence et analysées. Malgré les très faibles résistances de polarisation obtenues (0,07 Ω .cm² pour l'anode FC-Ni-BZCY et 0,05 Ω .cm² pour MP-Ni-BZCYYb), il subsiste une contribution relative à la diffusion de l'hydrogène. Cette étude fondamentale nous a amené à augmenter le taux de porosité du cermet et d'élaborer une anode architecturée, constituée d'une couche de diffusion-collectage et d'une couche active. Cette architecture nous a permis de diminuer par un facteur deux les résistances de polarisation (0,032 Ω .cm² à 600 °C sous hydrogène humidifié).

Dans le domaine des matériaux cathodiques, l'étude a porté sur deux formulations classiquement utilisées Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.1} (BSCF), Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} (SSC) et sur une troisième cathode apparue très récemment dans la littérature. Comme pour l'anode, notre choix s'est porté sur des composites afin d'augmenter la densité les zones réactionnelles et d'obtenir des CET compatibles. Les cathodes composites électrolyte-BSCF ont été élaborées selon deux voies, la première par un mélange de poudres, la seconde par co-combustion. L'analyse par diffractions de rayons X a mis en évidence des échanges cationiques entre les phases du composite qui conduisent à une meilleure stabilité chimique et empêchent la transition de phase cubique-hexagonale tout en gardant une activité catalytique similaire. Les deux matériaux cathodiques SmBSCF et SSC présentent une faible réactivité vis-à-vis de BZCYYb et une excellente stabilité pendant 500 heures sous air ambiant.

La dernière partie de ce travail a concerné l'élaboration et la caractérisation de cellules élémentaires anode/électrolyte/cathode. Afin de diminuer l'épaisseur de l'électrolyte et de développer des procédés industrialisables, la pulvérisation de suspension a été développée et optimisée sur des anodes pressées ou obtenues par coulage en bande.

La première série de piles composées de cathodes à base de BSCF a permis de mettre en évidence la nécessité d'optimiser l'architecture et la composition des cathodes. L'utilisation de BZCYYb, l'architecture bi-couches et l'optimisation des traitements thermiques effectué sur la cellule Ni-BZCY/BZCYYb-ZnO/BSCF-BZCYYb/BSCF a permis de générer des densités de puissance de 420 mW/cm² et 634 mW/cm² respectivement à 600°C et 700°C.

La seconde série de piles a démontré le potentiel du couplage de techniques par voie humide pour la réalisation de cellules avec des cathodes alternatives (coulage en bande et pulvérisation de suspension). En effet, les densités de puissance obtenues sont parmi les plus élevées de la littérature. En particulier, la cathode double pérovskite SmBSCF s'avère très performante associée avec des conducteurs protoniques (512 mW/cm² à 600°C et 766 mW/cm² à 700°C).

Ainsi, ce travail de thèse a permis d'atteindre les objectifs fixés dans le cadre du projet Metprocell via le développement de matériaux et de procédés performants et ouvrent de nombreuses perspectives.

Dans le domaine des électrolytes, une meilleure compréhension de l'effet de la cosubstitution (BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO₃₋₆) pourrait permettre de formuler de nouveaux électrolytes plus stables et plus performants. La découverte récente de la forte conductivité protonique des matériaux bidimensionnels de type LiAlCoO₂ offre un vaste champ de recherche et pourrait constituer une alternative aux pérovskites substituées.

En ce qui concerne les matériaux d'électrodes, la mise en œuvre de gradients de composition et de morphologie devrait permettre d'augmenter l'efficacité des réactions catalytiques. L'élaboration de matériaux électrochimiquement actifs par la technique d'imprégnation pourrait également constituer une voie intéressante. D'un point de vue technologique, les procédés développés lors de ce travail en collaboration avec EIFER devront être mis à l'échelle pour augmenter la taille des monocellules et permettre la réalisation d'un stack afin d'étudier le comportement à long terme.

Enfin, le savoir-faire développé dans le domaine des PCFC peut être transposé aux autres applications des céramiques à conduction protonique comme l'électrolyse de l'eau, l'électro-réduction du dioxyde de carbone et les procédés de purification de l'hydrogène.

Glossaire

Acronymes :

AFC :	Alkaline Fuel Cell
ATG :	Analyse Thermique Gravimétrique
ASR :	Area-Specific Resistivity [Ω.cm ²]
DMAFC :	Direct Methanol Alkaline Fuel Cell
BCY :	$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$
BET :	Théorie Brunauer, Emmett et Teller
BSCF :	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{2.1}
BCY :	$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$
BZY :	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}
BZCY7:	$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$
BZCY :	$BaZr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O_{3-\delta}$
BZCYYb :	$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$
CET :	Coefficient d'Expansion Thermique
CPE :	Constant Phase Element
DRX :	Diffraction des Rayons X
EDTA :	Ethylène Diamine Tétra-Acétique
eV :	Electron volt
EVD :	Electrochemical Vapor Deposition
GDC :	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.90}$
GNP :	Procédé Glycine-Nitrate
IT-SOFC :	Intermediate Temperatures Solid Oxide Fuel Cell
MCFC :	Molten Carbonate Fuel Cell
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
METPROCELL :	METal and anode supported Proton conducting fuel CELLs
MIEC :	Conducteurs MIxtes Electroniques
OCV :	Open Circuit Voltage
PAC :	Piles A Combustible
PAFC :	Phosphoric (or Sulfuric) Acid Fuel Cell
PBI :	Polybenzimidazole
PCFC :	Protonic Ceramic Fuel Cell
PEMFC :	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell
SDC :	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.90}
SOFC :	Solid Oxide Fuel Cell
SmBSCF :	$SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$
SSC :	Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}
TPB :	Triple Phase Boundary
TPR :	Réduction Thermo-Programmée
YSZ :	Yttria-stabilized zirconia

Symboles

D	Coefficient de diffusion [m ² .s ⁻¹]
E	Tension d'électrode [V]
E°	Potentiel standard [V]
Eth	Potentiel théorique ou force électromotrice théorique [V]
Ea	Energie d'activation [J.mol-1]
F	Constante de Faraday [96 490 C.mol-1]
f	Fréquence de relaxation [Hz]
h•	Electron trou
I	Courant [A]
J	Densité de courant $[A.m^{-2}]$
К	Constante d'équilibre de réaction
L	Inductance [H]
n	Nombre d'électrons échangés
OH [·] o	défaut protonique
PH₂O	Pression partielle en H ₂ O [atm]
PH ₂	Pression partielle en hydrogène [atm]
Q	Charge [C]
Q	Pseudo-capacité [F.rad ^{1-α} .s ^{α-1}]
R	Constante des gaz parfaits [8,31 J.K ⁻¹ mole ⁻¹]
Rp	Résistance de polarisation [Ω .cm ²]
R1,2,3	Résistance, contribution haute, moyenne et basse fréquence [Ω .cm ²]
S	Surfaces [cm ²]
Т	Température [K]
t	Temps [s]
Vö	Lacune d'oxygène
V _M	volume molaire entre [m ³ ·mol ⁻¹]
Vo	lacune en oxygène
Z	Partie réelle de l'impédance [Ω]
Ζ"	Partie imaginaire de l'impédance [Ω]
ΔH°	Variation standard d'enthalpie [J.mol ⁻¹]
ΔS°	Variation standard d'entropie [J.mol ⁻¹]
δ	Écart à la stœchiométrie
ρ	Masse volumique [g.cm ³]
ρ	Résistivité [Ω.cm]
η	Surtension d'électrode [V]
θ	Taux de recouvrement
σ	Conductivité d'électrode [S.m ⁻¹]

ω Pulsation [Hz]

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement des piles à combustible à céramique conductrice protonique (PCFC) anode support, opérant dans le domaine de température 400 – 600 °C. Une attention particulière a été portée sur la diminution des températures d'élaboration des composants constituants les piles. Les stratégies mises en œuvre pour l'élaboration des anodes et des couches minces électrolytiques à basse température ont été la synthèse de nanopoudre et l'ajout d'additifs aidant au frittage. La réalisation de couche mince électrolytique a fait l'objet du développement de la pulvérisation de suspensions. Le choix des matériaux et leur optimisation ont permis de minimiser les résistances spécifiques surfaciques (ASR).

Les tests en pile de cellules élémentaires PCFC ont montrés des résultats prometteurs (400mW/cm².) et concurrentiels vis à des autres types de pile à combustible.

Mots-clés: PCFC, Céramique à conduction protonique, Composite, BZCYYb, double pérovskite, Flash Combustion

Abstract

The aim of present work was to develop PCFC materials and fuel cells working in 400-600°C. The work deals with the optimization of materials and elaboration processes with the aim of decreasing the sintering temperature. In order to achieve high performances, nanostructured and architectured electrodes and optimized electrolytes have been investigated. Efficient anode support PCFCs were fabricated using wet powder spraying for the deposition of dense electrolytes porous cathodes on porous Ni-electrolyte supports. The maximum power densities obtained in this work (> 400mW/cm²) are among the best reported for PCFC.

Keywords: PCFC, Composite, BZCYYb, double perovskite, Flash Combustion, fuell cell, proton conduction oxide

Discipline: Chimie et Physico-chimie des Matériaux

Laboratoire Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie UMR 5253 – CC 1502 Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon – 34095 Montpellier cedex 5