



N° Ordre : 42287

Thèse

Présentée à

L'université de Lille 1, Sciences et Technologies

Par

Xavier FLANDRE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Lille 1, Sciences et Technologies

Discipline : Science de la matière

**NOUVELLES ÉLECTRODES POUR PILE À COMBUSTIBLE À
OXYDE SOLIDE ET ÉLECTROLYSEUR À HAUTE
TEMPÉRATURE**

Thèse dirigée par le Pr. Rose-Noëlle Vannier et encadrée par le Dr. Aurélie Rolle

Soutenue le 20 Décembre 2016 devant le jury composé de :

Pr. Michel Cassir	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP)	Rapporteur
Dr. Pascal Briois	Université de Technologie Belfort-Montbéliard (UTBM)	Rapporteur
Pr. Elisabeth Djurado	Université Grenoble-Alpes (UGA)	Examinatrice
Pr. Jean-Claude Carru	Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO)	Invité
Dr. Aurélie Rolle	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)	Encadrante
Pr. Rose-Noëlle Vannier	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)	Directrice de thèse

Thèse préparée au sein du laboratoire UCCS - UMR CNRS 8181
École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Sommaire

Introduction générale	1
I. Généralités sur les piles à combustible	4
1.1. Pile à combustible de type SOFC	6
I.2. Les matériaux classiquement utilisés dans les SOFC	8
I.2.1. L'électrolyte	8
I.2.2. Matériaux d'électrode à air, cathode de SOFC, anode d'EHT	14
I.2.3. Matériaux d'électrode à combustible, anode de SOFC, cathode d'EHT	19
II. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, un outil de choix pour la caractérisation des composants d'une SOFC	28
II.1. Principe	28
II.2. Le KK-test	34
II.3. Interprétation des diagrammes d'impédance	37
II.4. Modélisation par circuit équivalent	38
II.5. Montage expérimental	42

III. Vers une meilleure compréhension des réactions mises en jeu dans une électrode composite BCO-CGO	51
III.1. Préparation d'une cellule symétrique BCO-CGO CGO BCO	54
III.1.1. Synthèse et caractérisation de la poudre de $Ba_2Co_9O_{14}$ (BCO)	54
III.1.2. Préparation des encres	56
III.1.3. Préparation des cellules par sérigraphie	57
III.2. Etude des réactions à l'électrode par spectroscopie	61
III.2.1. Réactions mises en jeu à la cathode d'un SOFC	61
III.2.2. Etude préliminaire : rappels sur l'optimisation de la composition du composite BCO-CGO et de l'épaisseur de l'électrode	63
III.2.3. Etude d'une cellule optimisée sous différentes pressions partielles d'oxygène	66
III.2.3.1. Etude sous air	67
III.2.3.2. Etude sous basse pression partielle d'oxygène	74
III.2.3.3. Etude sous oxygène pur	86
IV. Optimisation de $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (CCO) comme matériau de cathode de SOFC	97
IV.1. Etude de cellules préparées par sérigraphie	104
IV.1.1. Synthèse de CCO	104
IV.1.2. Préparation des cellules	106

IV.1.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance	108
IV.2. Etude de cellule préparée par pulvérisation électrostatique	138
IV.2.1. Principe de la pulvérisation électrostatique (Electrostatic Spray Deposition)	138
IV.2.2. Etude d'une électrode préparée par pulvérisation électrostatique	139
IV.3. Test de cellule complète	152
V. Les Cuspidines : des matériaux d'anode potentiels	164
V.1. Etude et caractérisation de la solution solide $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$	171
V.1.1. Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$	171
V.1.2. Etude de la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$ avec $x \sim 0,2$ par diffraction des neutrons	181
V.2. Diffusion ionique dans les phases $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10+x/2}$	183
V.2.1. Etude de la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ par diffraction des neutrons	183
V.2.2. Synthèse des phases $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10+x/2}$ avec $x=0, 0,1$ et $0,2$ par voie Pecchini	185
V.2.3. Conductivité de $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,05}$ comparée à celle de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$	189
V.3. Potentialité comme matériau d'anode de pile à combustible alimentée avec du méthane	192
V.3.1. Réactivité des cuspidines avec des électrolytes classiques	193
V.3.2. Stabilités sous hydrogène	194

V.3.3. Tests catalytiques	197
Conclusion générale	201

Liste des abréviations

ASR : Area Specific Resistance

ATG : Analyse Thermo Gravimétrique

Atm : Atmosphère

BCO : $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$

BF : Basses Fréquences

BiCuVOx.10 : $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$

BiMEVOx : $\text{Bi}_2\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_z$

BSCF : $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

CCO : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

CE : Counter Electrode

Cermet : Céramique Métal

CGO : Cerium Gadolinium Oxyde

CPE/QPE : Constant Phase Element (Zview/B.A. Boukamp)

DRX : Diffraction des Rayons X

EHT : Electrolyseur Haute Température

EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy

ESD : Electrostatic Spray Deposition

FRA : Frequency Response Analyser

Ge : Gerischer Element

HF : Hautes fréquences

HSA : High Surface Area

IT-SOFC : Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

KK-test : Kramers-Krönig test

LSCF : $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

LSGM : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$

LSM : $(\text{La},\text{Sr})\text{MO}_3$

MF : Moyennes fréquences

MIEC : Mixed Ionic Electronic Conductor

OCV : Open Circuit Voltage

PàC : Pile à Combustible

PEMFC : Protonic Exchange Membrane Fuel Cell

PLD : Pulsed Laser Deposition

PVD : Physical Vapor Deposition

RMS : Root Mean Square

R_p : Résistance de polarisation

RS : Rock-Salt

SDC : Samarium Doped Ceria

SOEC : Solid Oxide Electrolyser Cell

SOFC : Solid Oxide Fuel Cell

TEC : Thermal Expansion Coefficient

TPB : Triple Phase Boundary

WE : Working Electrode

W_s : Short Circuit Warburg Element

YSZ : Yttria Stabilized Zirconia

Remerciements

Au cours de ces trois années passées au laboratoire UCCS du campus de l'université Lille 1, j'ai eu l'occasion de côtoyer de nombreuses personnes sans qui ce travail ne serait pas ce qu'il est. Aussi, je me dois de remercier tous ces gens qui y ont contribué de près ou de loin. Ma sympathie va tout particulièrement au personnel du laboratoire tel que le Dr E. Capoen sans qui aucune analyse électrochimique n'aurait été possible ainsi qu'à Mr R. Jooris qui a su répondre à tous nos besoins en termes de montage. Une pensée toute particulière également à Mme L. Burylo et au Dr F. Capet pour avoir réalisé un nombre impressionnant d'analyses par diffraction des rayons X. Je remercie pareillement Mme N. Djela et Mr M. Vandewalle pour avoir réalisé des analyses thermiques ainsi que pour m'avoir formé à l'utilisation d'un microscope électronique à balayage. Enfin, Mr J.L. Paugam pour son sérieux et sa diligence à trouver une solution à tous mes problèmes techniques ! Je tenais également à remercier du fond du cœur le Pr R.N. Vannier, ma directrice de thèse, pour m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son équipe, sous sa direction, et pour m'avoir soutenu jusqu'à la fin de ces trois années. Je voudrais aussi remercier le Dr A. Rolle pour m'avoir appris l'autonomie.

Durant la réalisation de ces travaux de thèse, j'ai eu l'occasion de voyager et de travailler avec différents personnels/chercheurs/doctorants dans d'autre laboratoire, je souhaiterais donc remercier toutes ces personnes pour leur accueil dans leur laboratoire respectif ainsi que l'aide qu'ils ont su me fournir au cours de mes différents séjours. Une pensée particulière pour Edward, Jijil, Nicoletta, Adriana, Nandini, les Pr H.J.M. Bouwmeester et B.A. Boukamp et toutes ces personnes si nombreuses à m'avoir apporté leur aide auprès desquelles je m'excuse de ne pas toutes les citer.

Enfin, je voudrais remercier mes proches qui m'ont soutenus et ceux qui ont eu la maladresse de ne pas le faire.

Pour finir, une pensée très émue pour ma compagne, Laura, qui a été là dans mes meilleurs moments et qui est restée dans les pires. Merci d'y avoir cru pour deux quand c'était nécessaire.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la révolution industrielle et en conséquence de l'accroissement exponentiel de la population mondiale, la demande énergétique se fait de plus en plus grande. Ainsi, la consommation de ressources fossiles telles que le gaz ou le pétrole est en augmentation constante depuis plusieurs décennies. Cependant, outre le prix croissant de ces ressources, leur disponibilité se trouve de plus en plus limitée. De plus, les moyens classiques de production de l'énergie (Centrales thermiques au charbon, pétrole, gaz, ou même les centrales nucléaires) posent un problème écologique, soit de par les émissions de gaz à effets de serre, soit de par le retraitement des déchets, de plus en plus préoccupant.



Le Smog sur Paris à gauche et un nuage de pollution au-dessus de Santiago du Chili à droite

C'est dans ce contexte que la communauté scientifique concentre une grande partie de ses efforts vers la recherche de moyens alternatifs de production de l'énergie. Plus particulièrement, l'hydrogène est fortement pressenti comme un candidat de choix pour devenir un des vecteurs d'énergie du futur. En effet, la combustion du dihydrogène ne produit aucun composé délétère pour la santé humaine ou pour l'environnement, seulement de la chaleur et de l'eau.

Toutefois, bien que l'hydrogène soit un des éléments les plus abondants de notre univers, sur terre il ne se rencontre que lié à d'autres atomes dans des molécules plus complexes que H_2 . De nos jours, les moyens de production du dihydrogène à l'échelle industrielle sont le vaporeformage de ressource fossile tel que le gaz naturel ou les hydrocarbures, malheureusement si la production du dihydrogène est tributaire de ces ressources fossiles, cela ne règle pas le problème du coût et de la disponibilité

énergétique. D'autres procédés de type biologique (par fermentation via des bactéries) sont également en cours d'étude mais ne sont pas propices au développement à l'échelle industrielle. Une des solutions envisagées serait l'électrolyse de l'eau (ressource plus qu'abondante sur notre planète étant donné que 71% de sa surface en est couverte). L'électrolyse offre plusieurs avantages, notamment en termes de stockage. En effet, le surplus d'électricité produit par les autres technologies eco-friendly (éolien, solaire...) peut être ainsi utilisé par des électrolyseurs de type SOEC (Solid Oxide Electrolyser Cell) afin d'être stocké sous forme de l'hydrogène ainsi produit. De plus, l'énergie nécessaire à ce procédé d'électrolyse peut être diminuée en augmentant la température de fonctionnement de ces systèmes. Ce qui permet d'imaginer des systèmes de cogénération en installant ces cellules près de centrales thermiques classiques ou d'industries ayant d'importante perte d'énergie thermique.

La technologie la plus en vogue pour la conversion de l'hydrogène, via sa combustion, en énergie électrique est la pile à combustible (PàC). Il en existe plusieurs types mais dans ce mémoire nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux PàC de type oxyde solide (SOFC, pour Solid Oxide Fuel Cell) qui peuvent être vues comme un électrolyseur fonctionnant en mode inverse. Ces piles présentent une gamme de température de fonctionnement élevée (650-1000°C), ce qui offre la possibilité d'obtenir des rendements bien supérieurs aux autres types de pile. Leur flexibilité en matière de combustible est aussi un avantage. Cependant, cette technologie n'est pas encore tout à fait mature pour une commercialisation à grande échelle en comparaison avec les piles à combustible à membrane (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell). En effet, les avantages liés à la température de fonctionnement élevée sont balancés par un vieillissement prématuré des composants de la pile ainsi que des difficultés techniques et logistiques (notamment pour des utilisations mobiles).

C'est ainsi que les recherches s'orientent vers une nouvelle génération de PàC dites à « température intermédiaire » (IT-SOFC pour Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) fonctionnant à 600°C avec comme principaux verrous technologiques à lever le développement de nouveaux matériaux électrodes, ces dernières affichant une nette diminution de leurs performances à cette température.

De bons progrès ont été réalisés particulièrement grâce à l'introduction de matériaux présentant une conduction mixte ionique et électronique (MIEC pour Mixed Ionic

Electronic Conductor) à la cathode. Concernant l'anode, les problèmes de dépôt de carbone et de tolérance au soufre demeurent (dans le cas d'une alimentation directe en biogaz).

Néanmoins, la propagation de tels systèmes à l'échelle industrielle et pour les particuliers est déjà effective notamment au Japon, où les premières chaudières à pile à combustible sont apparues il y a quelques années. Cette technologie est en passe de devenir une réalité en France avec l'annonce de la société Vaillant de lancer sur le marché des piles à combustible pour le chauffage d'ici 2018.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de thèse présentés ici.

Nos travaux ont essentiellement porté sur la compréhension des étapes limitant le transport de l'oxygène dans deux matériaux de cathode étudiés au laboratoire : $Ba_2Co_9O_{14}$ et $Ca_3Co_4O_9$. Nous avons également exploré de nouveaux matériaux d'anode. Ici seuls les résultats que nous avons obtenus sur des titanates de lanthane de structure cuspidine sont présentés. En utilisant principalement la spectroscopie d'impédance, cette étude a permis de souligner l'importance de contrôler la microstructure de tels matériaux. Cette technique est décrite dans le deuxième chapitre après une présentation d'un état de l'art sur les piles à combustible et les matériaux actuellement étudiés dans le premier chapitre. Elle est appliquée à la caractérisation de $Ba_2Co_9O_{14}$ dans le troisième chapitre et de $Ca_3Co_4O_9$ dans le quatrième chapitre, avant d'aborder les cuspidines dans le dernier chapitre.

I. Généralités sur les piles à combustible

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui permet la conversion de l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique. Contrairement aux générateurs électriques classiques convertissant l'énergie mécanique, obtenue par une production de chaleur réalisée par la combustion de ressources fossiles, en énergie électrique, une pile à combustible n'est pas limitée par le cycle de Carnot qui borne le rendement aux alentours de 30%.

Il existe différents types de pile à combustible, classés selon la nature du transport ionique intervenant au sein de l'électrolyte et de la température de fonctionnement (tableau 1).

	Électrolyte	Ions	Température de fonctionnement	Rendement	Domaine d'application
AFC (Alkaline Fuel Cell)	Hydroxyde de potassium	OH ⁻	60-90°C	Stack : 60-70 % Système : 62 %	Portable, transport
DBFC	Membrane protonique membrane anionique	H ⁺ OH ⁻	20-80°C	50% monocellule	Portable
PEMFC	Membrane polymère	H ⁺	60-100°C	Stack : 50-70 % Système : 30-50 %	Portable, transport, stationnaire
DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)	Membrane polymère	H ⁺	90-120°C	Stack : 20-30 %	Transport, stationnaire
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	Acide phosphorique	H ⁺	200°C	Stack : 55 % Système : 40 %	Transport, stationnaire
MCFC (Melting Carbonate Fuel Cell)	Carbonate de métaux alcalins	CO ₃ ²⁻	650°C	Stack : 55 % Système : 47 %	Stationnaire
SOFC	Céramique	O ²⁻	800-1050°C	Stack : 60-65 % Système : 55-60 %	Stationnaire

Tableau 1. Les différents types de pile à combustible.

Tous ces types de piles présentent divers avantages et inconvénients selon l'application visée.

Toutefois, au cours de ce travail, nous nous sommes essentiellement intéressés aux piles de type Oxyde Solide (Solid Oxide Fuel Cell en anglais, SOFC). Les spécificités de ce type de pile sont sa température de fonctionnement (comprise entre 700°C et 1000°C) ainsi que le fait que ses principaux composants sont des céramiques (au moins en ce qui concerne l'électrolyte).

Ces piles présentent de nombreux avantages du fait de leur température de fonctionnement élevée. Elles peuvent ainsi s'affranchir de catalyseurs coûteux tels

que les métaux nobles grâce notamment à la conductivité des céramiques à ces températures. Un rendement théorique supérieur est également attendu comparé aux autres types de pile. En outre, elles présentent également la possibilité d'être alimentées non seulement en hydrogène mais aussi avec d'autre gaz comme le méthane et/ou le monoxyde de carbone, et de ce fait nécessitent de l'hydrogène de moins bonne pureté que d'autres types de piles tels que les piles à membrane polymère échangeuse de protons par exemple.

Dans ce chapitre, après une description de leur principe de fonctionnement, un état de l'art sur les matériaux actuellement développés est donné.

I.1. Pile à Combustible de type SOFC

Une pile à combustible de type SOFC se compose de 3 parties distinctes : La cathode, l'anode et l'électrolyte (figure 1).

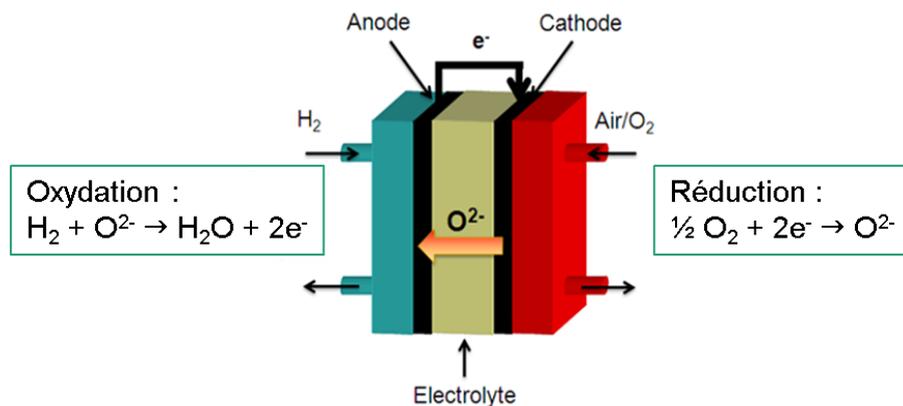


Figure 1. Schéma de fonctionnement d'une SOFC

La cathode est le siège de la réduction du dioxygène contenu dans l'air, qui va se dissocier en ions O^{2-} (1). Ces ions migrent ensuite à travers l'électrolyte vers l'anode où ils sont oxydés par l'hydrogène donnant lieu à une production d'eau (2). Ces réactions s'effectuent avec un échange d'électrons qui circulent de l'anode vers la cathode permettant ainsi la production d'un courant électrique. Cette production ne donne lieu à aucune émission de gaz à effet de serre étant donné que le seul sous-produit présent en fin de réaction se trouve être l'eau (3).



Le rendement idéal d'un tel système est lié aux conditions dans lesquelles s'effectuent les différentes réactions aux électrodes et à la diffusion des ions oxyde dans l'électrolyte. Le potentiel théorique aux bornes de cette pile est décrit par l'équation de Nernst (Equation 1).

$$\Delta E_{th} = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (\text{Eq 1})$$

Avec:

ΔE^0 : la différence de potentiel d'oxydoréduction des électrodes (en Volts).

R : la constante des gaz parfait (8,314472 J.mol⁻¹.K⁻¹).

T : la température du système (en Kelvin).

N : le nombre d'électrons échangés.

F : la constante de Faraday (96485,3415 C.mol⁻¹).

P_{H_2}, P_{O_2} et P_{H_2O} : les pressions partielles d'hydrogène, d'oxygène et de vapeur d'eau, respectivement.

Cependant, dans tout système réel interviennent des pertes irréversibles liées principalement aux surtensions et à l'effet Joule. En prenant en compte ces pertes, le potentiel réel aux bornes de la SOFC s'exprime selon l'équation suivante (Equation 2) :

$$\Delta E_{réel} = \Delta E_{th} - RI - |\eta_{cathode}| - \eta_{anode} \quad (\text{Eq 2})$$

Avec :

$\Delta E_{réel}$: la différence de potentiel réel aux bornes de la pile (en Volts).

ΔE_{th} : la différence de potentiel théorique aux bornes de la pile (en Volts).

R : la résistance de l'électrolyte et des contacts (en Ohms).

I : l'intensité du courant traversant la pile (en Ampères).

RI : la chute ohmique (pertes par effet Joule).

η_{cathode} : la surtension cathodique (en Volts).

η_{anode} : la surtension anodique (en Volts).

Ce type de pile à combustible présentant un rendement plus intéressant que la plupart de ses homologues et ayant l'avantage d'avoir un électrolyte solide, de nombreuses études ont déjà été réalisées sur la recherche et le développement des matériaux la constituant. Dans la suite de ce paragraphe, une description des différents éléments constitutifs d'une cellule de type SOFC, ainsi que des candidats les plus prometteurs, est donnée.

I.2. Les matériaux classiquement utilisés dans les SOFC

I.2.1. L'électrolyte

Comme il a été indiqué précédemment, l'électrolyte d'une SOFC ou d'un EHT est un matériau céramique. Il doit répondre à plusieurs critères.

L'électrolyte d'une SOFC doit être suffisamment dense pour séparer les deux gaz qui alimentent la pile, le combustible (hydrogène ou gaz naturel) d'un côté et le comburant (air) de l'autre. Il doit être stable dans une large gamme de pression partielle d'oxygène, allant de 10^{-23} atm du côté combustible à 0,21 atm du côté air. En effet, la réduction partielle de l'électrolyte côté combustible pourrait entraîner une dégradation du matériau et l'apparition d'une contribution électronique de type n à la conductivité et l'établissement d'un court-circuit. Inversement, l'oxydation du matériau côté air pourrait se traduire par l'apparition d'une conductivité électronique de type p. En outre, l'électrolyte doit présenter une bonne tenue thermique et mécanique. Il doit également être chimiquement compatible avec les autres composants de la pile avec lesquels il se trouve en contact afin d'éviter la formation de phase supplémentaire et/ou indésirable. L'électrolyte doit par ailleurs avoir un coefficient d'expansion thermique (Thermal Expansion Coefficient, TEC) le plus proche possible de ceux des électrodes afin d'assurer la cohésion de l'ensemble à haute température. Enfin, il doit être purement conducteur ionique, par ions oxyde, et isolant électronique pour ne pas permettre de court-circuit ($\sigma \geq 0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C).

La conduction ionique dans une céramique est due à la présence de défauts. Ces défauts peuvent être intrinsèques ou extrinsèques.

Pour ce qui est des défauts intrinsèques, on distingue deux catégories : les défauts de Schottky (figure 2 b), qui sont l'association d'une lacune cationique et d'une lacune anionique, et les défauts de Frenkel (figure 2 c), qui sont des éléments déviants de leur position initiale pour aller se placer sur un site interstitiel [1].

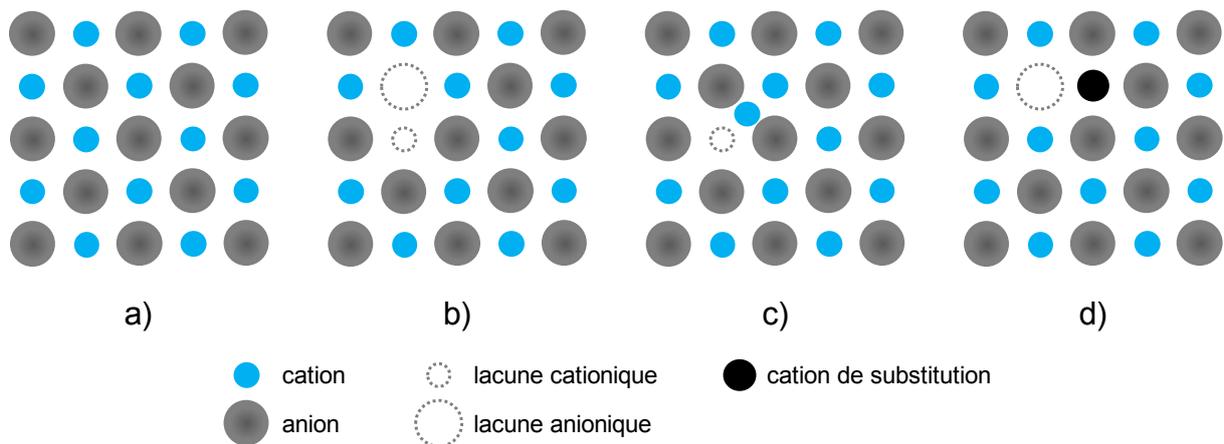


Figure 2. a) Cristal sans défaut b) défaut de Schottky c) défaut de Frenkel d) lacune issue de la substitution d'un élément de la structure [1]

Les défauts extrinsèques sont introduits dans la structure par substitution partielle d'un élément par un autre. Cette substitution peut être compensée par la formation de lacune d'oxygène dans la structure ou l'insertion d'ions oxyde en position interstitielle (figure 2 d). La conductivité des ions oxyde dans ce type de matériau s'effectue via des lacunes d'oxygène (figure 3) ou via les sites interstitiels.

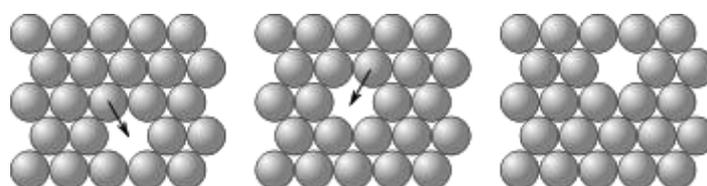


Figure 3. Diffusion via une lacune

Les matériaux d'électrolytes usuels ont pour la plupart des structures dérivées de la structure fluorine (oxyde de zirconium ou oxyde de cérium) ou perovskite (gallate de lanthane ou brownmillerite par exemple). Bien que découvert par Nernst en 1905, la

zircone stabilisée reste le composé le plus utilisé, en particulier l'oxyde de zirconium stabilisé à l'Yttrium (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ).

La zircone stabilisée à l'yttrium est obtenue en substituant partiellement le zirconium par de l'Yttrium, induisant ainsi la formation de lacunes d'oxygène de par le degré d'oxydation de l'yttrium (+III) inférieur comparé à celui du zirconium (+IV) (figure 4). En effet, l'oxyde de zirconium ZrO_2 , ne présentant pas de lacune d'oxygène, est un mauvais conducteur ionique. C'est la présence des lacunes qui permet la mobilité des ions. Ainsi, avec un taux de substitution par l'oxyde d'Yttrium, de 8%, cet électrolyte présente une conductivité de l'ordre de $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ à la température de 1000°C [2].

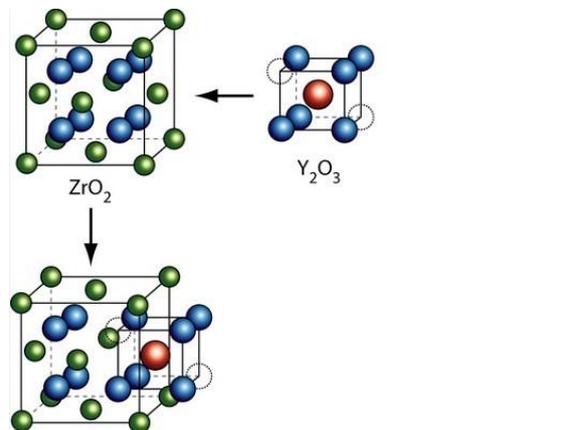


Figure 4. YSZ, Y^{3+} en rouge, Zr^{4+} en vert, O^{2-} en bleu et les lacunes d'oxygène en pointillés [3]

Selon le taux d'yttrium introduit dans la structure, YSZ peut prendre différentes structures de symétrie monoclinique, quadratique ou cubique. Les deux compositions les plus étudiées sont YSZ-4 ($(ZrO_2)_{0,96}(Y_2O_3)_{0,04}$) qui présente une structure quadratique et se caractérise par une bonne tenue mécanique, et YSZ-8 ($(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$) de structure cubique et ayant une conductivité ionique supérieure à YSZ-4 du fait du taux de substitution plus élevé, entraînant ainsi une concentration en lacune plus importante [4].

Cependant, la conductivité ionique de ce matériau, qui en fait son atout principal, est insuffisante en dessous de 700°C pour des applications comme électrolyte pour SOFC. La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte permet néanmoins de pallier à ce problème [5].

Une autre possibilité est la recherche de dopants alternatifs, comme l'oxyde de scandium qui donne de bons résultats en termes de conductivité ionique ($0,15 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C pour un taux de substitution de 11%). Malheureusement son coût reste rédhibitoire pour une application à grande échelle [6,7]. Un autre candidat pour doper l'oxyde de zirconium serait l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 [8].

La cérine qui présente la même structure que la zircone peut être considérée comme un matériau alternatif. L'oxyde de cerium CeO_2 aussi appelé cérine est une céramique de structure fluorine connue pour ses propriétés de conduction électronique sous sa forme réduite CeO_{2-x} [9]. Une possibilité de conduction mixte a également été envisagée dans ces matériaux, conduisant au développement des oxydes de cerium dopés. Le dopage le plus approprié à l'heure actuelle se trouve être le dopage au gadolinium (figure 4) donnant lieu à de bonnes valeurs de conductivités ioniques et rendant le matériau isolant électronique.

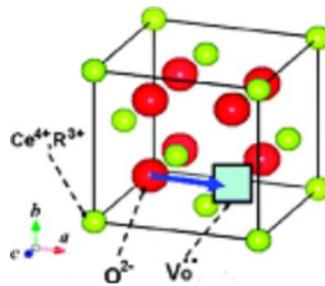


Figure 4. Cérine Dopée au Gadolinium [10]

Ainsi, des valeurs de conductivité ionique allant jusqu'à $0,0180 \text{ S.cm}^{-1}$ et $0,0253 \text{ S.cm}^{-1}$ ont été mesurées à 600°C pour les compositions $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ et $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, respectivement [9,11].

Les électrolytes de cérines dopés au gadolinium (CGO, Cerium Gadolinium Oxyde) sont les plus intéressants de par leur bonne conductivité ionique et une faible énergie d'activation ainsi que leur compatibilité avec de nombreux matériaux d'électrodes. Toutefois, la possibilité de réduction du cerium sous hydrogène est un frein pour son application [12] et limite son utilisation à des températures inférieures à 600°C . D'autres dopants comme le samarium sont aussi étudiés.

Avec une structure également de type fluorine, les phases dérivées de l'oxyde de bismuth ont également été très étudiées. L'oxyde de Bismuth présente de nombreuses structures cristallines, cependant, seule la phase δ -Bi₂O₃ (Figure 5) de structure fluorine a été retenue pour une application potentielle comme électrolyte de SOFC. Ce matériau présente une excellente conductivité ionique avec une valeur supérieure à 1 S.cm⁻¹ à une température de 800°C. Malheureusement, sa gamme de température d'application est limitée d'une part par sa fusion à 830°C et la transition vers la phase α , stable en dessous de 730°C. Cette transition de phase entraîne une chute de la conductivité de l'oxyde de bismuth et de fortes contraintes mécaniques au sein du matériau, conduisant à une dégradation du matériau [13-15].

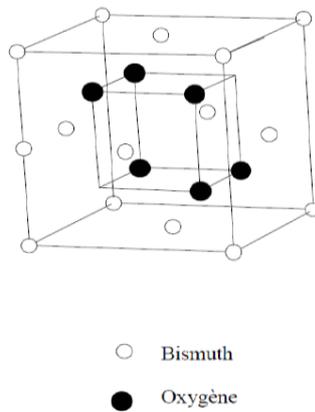


Figure 5. Structure de δ -Bi₂O₃ [16]

De nombreuses études ont été menées afin de tenter de stabiliser la forme δ à plus basse température tout en gardant ses excellentes propriétés de conduction ionique [17]. Ainsi une conductivité de l'ordre de 10⁻¹ S.cm⁻¹ à 600°C a été obtenue pour la phase (Bi₂O₃)_{0.75}(Er₂O₃)_{0.25} [18].

Ces études ont donné en particulier naissance à la famille des BiMEVOx (Bi₂Me_xV_{1-x}O_z) dérivant du composé Bi₄V₂O₁₁ [19-21]. Ces composés sont actuellement les conducteurs ioniques les plus performants dans la gamme de température comprise entre 400°C et 700°C. Le composé dit BiCuVOx.10 (Bi₂Cu_{0,1}V_{0,9}O_{5,35}) est celui qui présentent la conductivité la plus forte (0,15 S.cm⁻¹ à 600°C [22]).

Ils ont été testés comme membrane de séparation de l'oxygène de l'air mais ont été écartés pour un développement en tant qu'électrolyte de SOFC ou d'électrolyseur à haute température (EHT), du fait de leur instabilité en présence d'hydrogène.

Toutefois, la possibilité d'utiliser des oxydes à base de bismuth dans les systèmes SOFC n'est pas définitivement exclue comme le montre une étude récente consistant à protéger ces électrolytes de l'hydrogène par une fine couche de cérine [23].

De structure perovskite, les gallates de lanthane, avec la zircone stabilisée à l'yttrium et la cérine dopée au gadolinium font partie des matériaux les plus développés aujourd'hui.

Le Gallate de Lanthane LaGaO_3 est le composé parent qui a donné naissance au LSGM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$) par la double substitution par du strontium et du magnésium sur les sites du lanthane et du gallium. Des valeurs de conductivité ionique allant jusqu'à $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ (figure 6) ont été reportées à 800°C pour des taux de dopages compris entre 0,1 et 0,2 pour le strontium et entre 0,15 et 0,2 pour le magnésium [24]. En revanche, des problèmes se posent quant à la stabilité chimique de ce composé sous basse pression d'oxygène, rendant le gallium volatil en plus de son coût élevé. Ajouté à cela les possibilités de réaction du LSGM avec les anodes au nickel pour donner des phases LaNiO_3 et La_2NiO_4 responsable de la détérioration des propriétés de l'électrolyte [25].

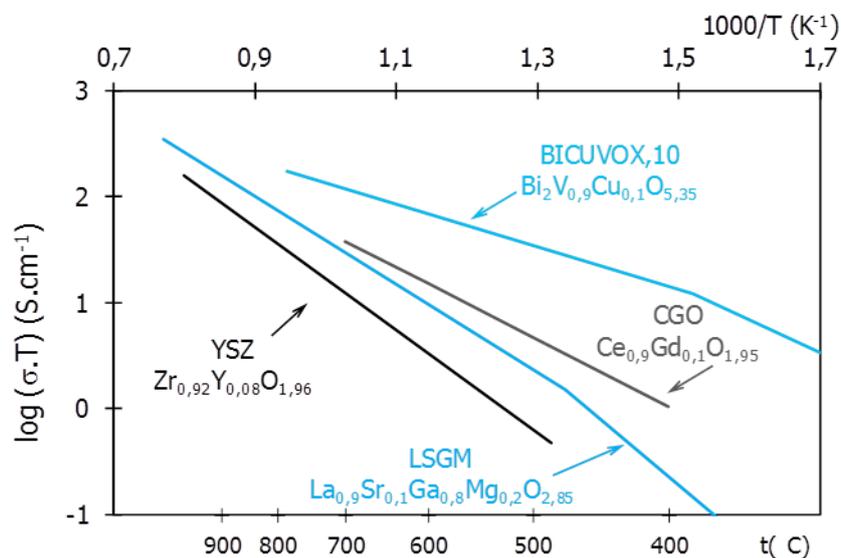
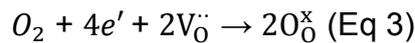


Figure 6. Conductivité des différents types d'électrolytes sous air en fonction de la température [1]

1.2.2. Matériaux d'électrode à air, cathode de SOFC, anode d'EHT

Dans une SOFC, la cathode est le siège de la réaction de réduction du dioxygène de l'air (O_2) en ion oxyde (O^{2-}). Pour ce faire, le matériau de cathode doit présenter une microstructure poreuse afin de permettre au gaz de diffuser au sein de l'électrode et de réagir. Ce processus est décrit par l'équation suivante (Equation 3) en utilisant la notation de Kröger-Vink [26] :



où e' symbolise un électron chargé négativement ($'$), $V_{\ddot{O}}$ une lacune d'oxygène portant une charge effective +2 ($\ddot{\cdot}$), placée en site oxygène, O, et O_O^x un site oxygène du solide portant une charge effective neutre (x).

Le dioxygène est adsorbé sur les sites électroactifs de la cathode pour y être dissocié. Les ions résultants peuvent ensuite diffuser dans l'électrolyte via les lacunes d'oxygène présentes dans la structure (figure 3) ou via des sites interstitiels. Un tel processus ne peut avoir lieu qu'au point triple, souvent appelé TPB (Triple Phase Boundary), point de contact entre la phase gazeuse, un conducteur électronique et un conducteur ionique (figure 7).

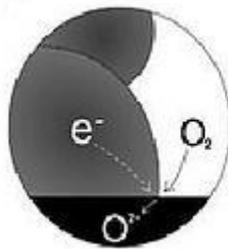


Figure 7. Point triple [27]

Le composé de référence pour une telle application a longtemps été le manganite de lanthane $LaMnO_3$ de structure perovskite partiellement substitué par du strontium, LSM (figure 8). Le composé stochiométrique $LaMnO_3$ est isolant électronique. Il est néanmoins difficile à obtenir sous air. Sous air, il est surstoichiométrique en oxygène et sa structure se caractérise par un défaut en cation [28]. La substitution partielle du lanthane par du strontium permet d'augmenter la concentration en Mn^{4+} et de ce fait

la conductivité électronique. Ainsi une conductivité de 100 S.cm^{-1} est obtenue à 1000°C pour la composition $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [29]. Dans ce composé, la substitution partielle du lanthane par du strontium est compensée par l'oxydation du manganèse, il n'y a pas formation de lacune d'oxygène. Cela fait que le matériau est essentiellement conducteur électronique et très mauvais conducteur par ions oxyde, limitant ainsi la réaction d'électrode aux points triples à l'interface entre le gaz, le matériau d'électrode et le matériau d'électrolyte.

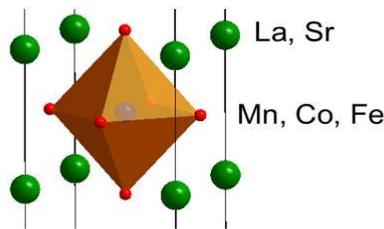


Figure 8. $(\text{La,Sr})\text{MO}_3$ avec $M = \text{Mn, Co, Fe}$

Aussi, les recherches et développements récents se tournent d'avantage vers un nouveau type de matériaux présentant à la fois une conductivité électronique et ionique. Ces matériaux sont appelés MIEC (Mixed Ionic Electronic Conductor). Dans ce cadre, un autre composé d'intérêt se trouve être une autre perovskite, un oxyde mixte de fer et de lanthane, dopé au strontium et au cobalt, le LSCF. Le taux de substitution des différents sites peut varier selon les propriétés recherchées mais la formulation la plus courante est $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$.

L'idée des MIEC est d'étendre la zone de réaction de réduction du dioxygène sur l'ensemble de la cathode, au lieu de la restreindre aux points triples.

Plusieurs composés de structures différentes présentent cette particularité de conduction mixte. Toutefois, trois types de structures se retrouvent principalement dans la littérature. Il s'agit des perovskites, qui ont déjà été citées, des perovskites double et de la structure dite de Ruddelsden-Popper.

Perovskite est le nom donné au minéral CaTiO_3 . Cette structure (figure 9) peut être décrite avec la formule générale ABO_3 . Même si elle n'est pas cubique à température ambiante, la perovskite peut être vu comme constitué d'un bloc élémentaire moyen de forme cubique.

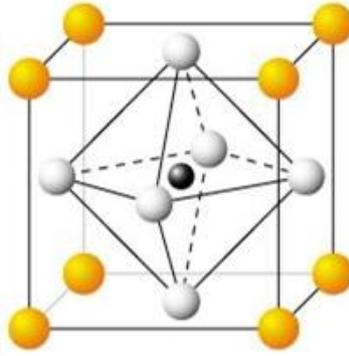


Figure 9. La structure Perovskite

Un composé représentatif de cette structure est le titanate de strontium SrTiO_3 [30].

Le LSM, déjà mentionné, est le matériau de référence pour les cathodes de pile de type SOFC. Sa conductivité électrique élevée est un atout de taille pour des applications comprises entre 700 et 900°C. Son coefficient d'expansion thermique ($10\text{-}12 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ entre 25°C et 1100°C) est compatible avec celui des deux électrolytes les plus largement utilisés ($10 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ pour YSZ et $12 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ pour CGO). Cependant, la tendance étant de diminuer la température de fonctionnement du système SOFC, ainsi que les soucis de durabilité liés à la présence de strontium, poussent la communauté scientifique à se tourner vers d'autres phases. De plus, ce matériau réagit avec YSZ à haute température pour former des phases isolantes de type $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrZrO_3 [31,32].

En revanche, la plupart des cobaltites présentent des propriétés intrinsèques de conduction mixtes [33]. Leurs bonnes performances sont dues à la flexibilité du degré d'oxydation du cobalt qui peut prendre les valeurs +2, +3 ou +4 donnant lieu à plusieurs valences possibles et à la flexibilité du cobalt en termes d'environnement qui peut être tétraédrique, octaédrique ou encore pyramidal, permettant à la structure d'adopter un écart à la stœchiométrie en oxygène plus ou moins important [34]. De plus le cobalt est connu pour présenter une bonne activité par rapport à la réaction de dissociation de l'oxygène moléculaire [35].

Un inconvénient de ces matériaux est leur fort coefficient d'expansion thermique, caractéristique des cobaltites. Pour pallier à ce problème, une solution est la substitution du cobalt par un autre élément afin de diminuer le TEC.

La substitution du cobalt par du fer notamment semble être une solution prometteuse.

C'est dans cet optique que des compositions telles que LSCF ou BSCF ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) ont été intensément étudiées ces dernières années.

En effet, pour la composition $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, le coefficient d'expansion est ramené à $14\text{-}15 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ entre 500°C et 700°C contre les $23 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ affichés par le $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$. Cette substitution par le fer limite aussi la formation de phases indésirables obtenues lors de la réaction de ce composé avec l'électrolyte YSZ [36].

Ainsi, la composition $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ s'avère, à l'heure actuelle, être une des plus prometteuses pour une application comme cathode de pile SOFC avec l'obtention d'une résistance spécifique surfacique (Area Specific Resistance, ASR) de seulement $0,13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C [37] sur un électrolyte de CGO, après optimisation de la microstructure [37]. Une autre étude récente a également démontré la possibilité de diviser encore cette valeur par deux ou trois grâce à l'ajout d'une interface dense entre la cathode et l'électrolyte [38], soulignant au passage la grande importance que joue la microstructure sur les performances de ces matériaux.

BSCF, quant à lui, malgré la sensibilité du baryum en matière de carbonatation par le CO_2 présent dans l'air, a également été étudié et présente des résultats d'ASR très intéressants de $0,055 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $0,071 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C et 700°C ainsi que $0,51 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $0,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ aux mêmes températures mais cette fois avec l'électrolyte $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (cérine dopée au Samarium) [39,40-42].

Une autre famille de matériaux qui émerge actuellement est les perovskites doubles. Lorsque la différence de taille entre le lanthanide et le cation A augmente dans la structure $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, on peut observer un agencement particulier de ces deux cations [43]. Cette famille de phase présente une structure proche de la perovskite, avec comme représentants principaux $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (RE = Pr, Nd, Gd, Eu, Sm, Tb, Dy) et $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ (Figure 10).

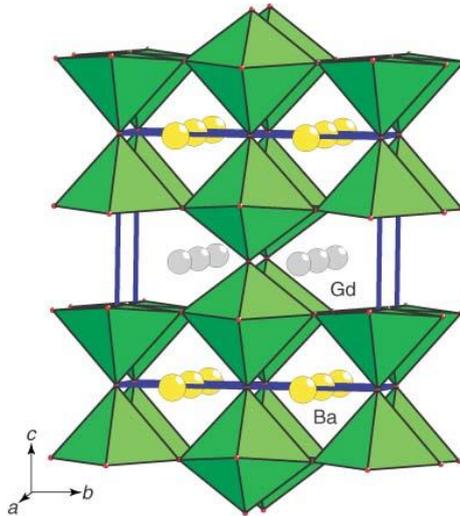


Figure 10. $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [44]

Des ASR de l'ordre de $0,25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ont pu être mesurées pour le composé $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [45]. D'autres valeurs intéressantes d'ASR ont également été reportées dans la littérature pour $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{SmBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [13]. Les phases de structure Ruddlesden-Popper sont également prometteuses. Cette structure, de formulation type K_2NiF_4 pour le terme $n=1$ est en fait un empilement de feuillets perovskite et peut s'écrire avec la formule générale $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (où n est le nombre de feuillet Perovskite par motif). Ce type de phase (figure 11) peut être obtenu en partant de la perovskite SrTiO_3 en substituant le strontium par du lanthane [26,45] ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$) allant jusqu'à l'obtention d'une perovskite lamellaire pour des valeurs de x supérieur à 0,15 [46].

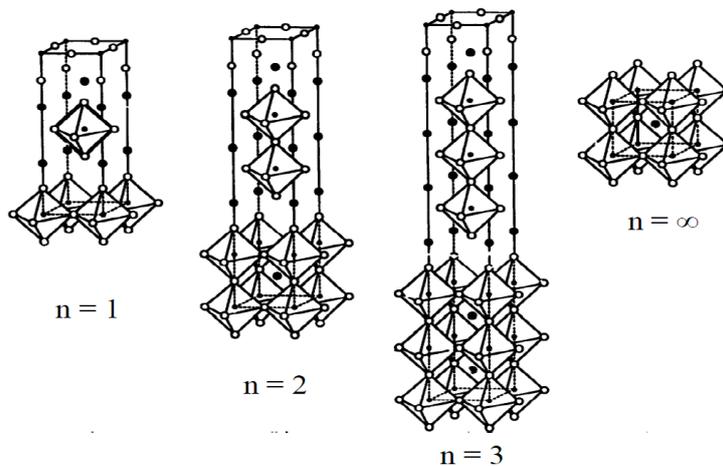


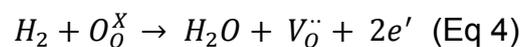
Figure 11. Structure Ruddlesden-Popper [47]

Ces matériaux ont l'avantage d'être de très bons conducteurs ioniques grâce à leurs nombreux sites interstitiels. Parmi les composés les plus étudiés de cette famille on retrouve principalement les nickelâtes de lanthanide Ln_2NiO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) qui présentent des coefficients d'expansion thermique dans la gamme $11\text{-}13 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$, valeurs proches de celles des électrolytes standards. De plus, les performances de ces matériaux peuvent être améliorées par des substitutions (simple sur le site Ln ou double sur le site Ni en plus du site Ln). Des équipes de recherche ont ainsi reporté des valeurs d'ASR de $0,28 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C pour le $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [48] et $0,063 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C pour le $\text{Pr}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ [49].

Plus récemment notre équipe s'est intéressée à deux nouveaux types de matériaux, le $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) et le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (CCO) qui font partie des cobaltites prometteuses avec une ASR de $0,08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $0,71 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C pour le BCO et le CCO, respectivement [34,35]. En revanche, les cobaltites présentent généralement des TEC assez élevés en comparaison des électrolytes classiquement utilisés, ($20 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ pour BCO par exemple [50]) ce qui nécessite l'utilisation d'électrode composite afin d'abaisser le TEC moyen de l'électrode à une valeur plus proche de celle du CGO ou YSZ. Ce n'est toutefois pas le cas de CCO dont le TEC est proche de $10 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ [34].

1.2.3. Matériaux d'électrode à combustible, anode de SOFC, cathode d'EHT

L'anode d'une SOFC, aussi appelée électrode à combustible, est la partie de la pile à laquelle va se dérouler la réaction d'oxydation de l'hydrogène gazeux H_2 par les ions O^{2-} (Equation 4) qui auront migré depuis la cathode à travers l'électrolyte.



Tout comme pour la cathode, ce composant de la pile se doit d'être suffisamment poreux afin de permettre l'acheminement du combustible gazeux jusqu'aux points triples de l'anode. Il doit également présenter des propriétés intrinsèques de conduction électronique ainsi qu'une bonne tenue mécanique en plus de sa compatibilité chimique et thermique.

L'anode est généralement constituée d'un cermet. C'est-à-dire un matériau composite fait d'un mélange de céramique, généralement l'électrolyte de la pile, et de

métal. Le nickel est le métal le plus utilisé pour cette application (Figure 12) en raison de sa bonne activité catalytique envers la réaction d'oxydation de l'hydrogène. La proportion de chaque composant varie mais se doit de rester dans une certaine gamme afin de permettre la percolation ionique et électronique au sein de l'électrode, typiquement 33% en volume de chaque phase pour des matériaux présentant les mêmes tailles de particules.

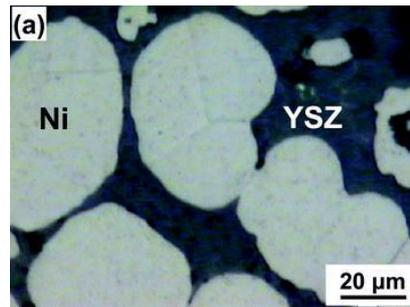


Figure 12. Cermet Ni/YSZ [51]

Le Ni doit généralement représenter un tiers du Cermet et la porosité doit être comprise entre 20% et 40%. Ce type de matériau a déjà fait ses preuves dans le cas d'une pile alimentée exclusivement en hydrogène. Cependant, ce cermet supporte mal la présence de soufre et est sujet au cokage dans le cas d'une alimentation en biogaz. En effet, le biogaz présente, certes en faible quantité, une certaine teneur en composés soufrés. L'hydrure de soufre, H_2S , dégrade en effet le cermet, entraînant une diminution rapide et assez conséquente des performances de la pile dans la durée. De plus, le carbone présent dans le biogaz vient se déposer sur l'anode et boucher les sites électroactifs du cermet (Figure 13). Par ailleurs, le nickel peut s'oxyder en NiO et doit donc être réduit à nouveau pour le régénérer [52-54].

Plusieurs études ont porté et portent encore sur la recherche de matériaux d'anode moins sensibles à ces problèmes de redox, cokage et empoisonnement au soufre.

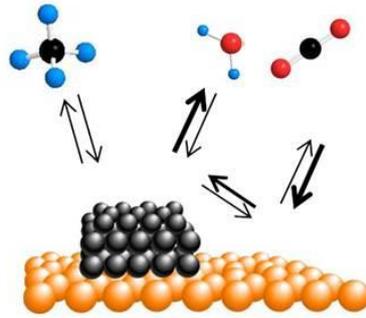


Figure 13. Cokage de l'anode dans le cas d'une pile alimentée en biogaz (CH_4)

Plusieurs structures sont candidates pour pallier à ces problèmes telles que les pyrochlores ou bien les spinelles, mais ce sont des chromites ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$) et des titanates de structures perovskite ($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})_{1-y}\text{TiO}_3$) (Figure 14) qui sont les plus étudiées comme matériaux alternatifs du fait de leur stabilité en milieu réducteur ($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})_{1-y}\text{TiO}_3$) [55,56].

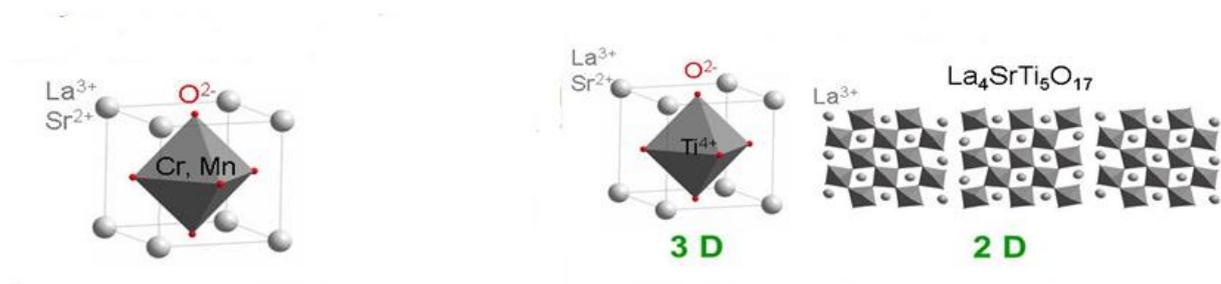


Figure 14. $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ à gauche et $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})_{1-y}\text{TiO}_3$ à droite

En ce qui concerne les chromites et plus particulièrement le $\text{LaCrO}_{3-\delta}$, des substitutions partielles sont possibles à la fois sur le site La et sur le site Cr. La composition $\text{La}_{0,65}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ a donné des valeurs d'ASR de $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $1,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 900°C sous 3% de dihydrogène et 3% d' H_2O et sous CH_4 humide respectivement [54]. Des tests de performances sur pile complète avec à l'anode la composition $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ ont été réalisés et des puissances de $1100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$ et $710 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$ ont été obtenues à 800°C sous 3% d'hydrogène et 3% d' H_2O et sous méthane humide, respectivement [57].

Pour les titanates, on retrouve principalement le SrTiO_3 , déjà mentionné, qui est un très bon conducteur électronique. Des dopages sur le site strontium permettent de rendre le matériau conducteur mixte. Par exemple, une ASR de $4,56 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a été mesurée à 900°C sous une atmosphère d'argon avec 5% d'hydrogène pour la

composition $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{TiO}_3$, valeur qui baisse sous dihydrogène humide pour atteindre $2,97 \Omega.\text{cm}^2$ à 900°C [58].

La double substitution sur le site titane en plus du site strontium permet d'obtenir des ASR très intéressantes avec notamment le $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ présentant une ASR de $0,82 \Omega.\text{cm}^2$ à 900°C sous une atmosphère constituée à 3% d'hydrogène et 97% de méthane [59].

Les problèmes évoqués plus haut ne sont malheureusement pas totalement résolus avec ces phases mais il est intéressant de noter que le titanate présente une meilleure tolérance au soufre.

Pour conclure cette introduction il est bon de noter que de nombreuses pistes sont actuellement explorées afin de développer de nouveaux matériaux toujours plus performants en matière d'application pour les SOFC ou les EHT. Certains sont déjà très prometteurs, d'autres restent à optimiser voire à découvrir. Dans tous les cas, le développement et l'optimisation de ses matériaux nécessite une compréhension de plus en plus approfondie des mécanismes qui régissent les interactions entre les gaz (combustible et air) et les matériaux d'électrodes ainsi que les réactions apparaissant au sein de ces matériaux. Une méthode devenue désormais incontournable dans le domaine des piles à combustible est la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS pour Electrochemical Impedance Spectroscopy) dont le principe sera décrit dans le chapitre suivant.

Références :

- [1] A. Rolle, V. Thoreton, C. Pirovano, O. Lafon, R.N. Vannier, Conducteurs ioniques par ions oxyde, Techniques de l'Ingénieur, Réf. : AF6711 V1 (2015)
- [2] T. Kawada, J. Mizuzaki, Fundamentals, technology and applications, Volume 4 : Fuel Cell technology and applications, Chapter 70 : Current electrolytes and catalysts. Wiley 2003
- [3] Cambridge University DoITPoMS Teaching and Learning, <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>
- [4] J.M. Dixon, L.D. Lagrange, U. Merten, C.F. Miller, J.T. Porter, Electrical Resistivity of Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures, Journal of the Electrochemical Society, 110 (1963) 276
- [5] L.R. Pederson, P. Singh, X.D. Zhou, Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells, Vacuum, 80 (2006) 1066
- [6] J. Molenda, K. Swierczek, W. Zajac, Functional materials for the IT-SOFC, Journal of Power Sources, 173 (2007) 657
- [7] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai, Electrical conductivity of the $ZrO_2-Ln_2O_3$ (Ln=lanthanides) system, Solid State Ionics, 121 (1999) 133
- [8] Y. Ji, J. Liu, Z. Lu, X. Zhao, T. He, W. Su, Study on the properties of Al_2O_3 -doped $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ electrolyte, Solid State Ionics, 126 (1999) 277
- [9] M. Mogensen, T. Lindegaard, U.R. Hansen, G. Mogensen, Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO_2 , Journal of the Electrochemical Society, 141 (1994) 2122
- [10] M. Yashima, T. Takizawa, Atomic Displacement Parameters of Ceria Doped with Rare-Earth Oxide $Ce_{0.8}R_{0.2}O_{1.9}$ (R = La, Nd, Sm, Gd, Y, and Yb) and Correlation with Oxide-Ion Conductivity, The Journal of Physical Chemistry C, 9 (2010) 2385
- [11] B.C.H. Steele, Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, Solid State Ionics, 129 (2000) 95
- [12] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, Solid State Ionics, 129 (2000) 63
- [13] A.J. Jacobson, Materials for Solid Oxide Fuel Cells, Chemistry of Materials, 22 (2010) 660

- [14] V. Fruth, A. Ianculescu, D. Berger, S. Preda, G. Voicu, E. Tenea, M. Popa, Synthesis, structure and properties of doped Bi₂O₃, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) 3011
- [15] P. Shuk, H.D. Wiemhofer, U. Guth, W. Gopel, M. Greenblatt, Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃, Solide State Ionics, 89 (1996) 179
- [16] L.G. Sillen, Arkiv foer Kemi, X-ray studies of bismuth trioxide, Mineralogi och Geologi, 12A (1937) 1
- [17] R.N. Vannier, F. Abraham, G. Nowogrocki, G. Mairesse, New Structural and Electrical Data on Bi–Mo Mixed Oxides with a Structure Based on [Bi₁₂O₁₄][∞] Columns, Journal of Solid State Chemistry, 142 (1999) 294
- [18] M. Drache, P. Roussel, J.P. Wignacourt, Structures and Oxide mobility in Bi–Ln–O Materials : Heritage of Bi₂O₃, Chemical Reviews, 107 (2007) 80
- [19] O. Thery, R.N. Vannier, C. Dion, F. Abraham, Preparation, characterization and oxide ion conductivity in U-substituted Bi₄V₂O₁₁ Solid State Ionics, 105 (1996) 90
- [20] A. Löftberg, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, Transient behavior of dense catalytic membranes based on Cu- and Co-doped Bi₄V₂O₁₁ (BIMEVOX) in the oxidation of propene and propane, Catalysis Today, 112 (2006) 8
- [21] H.S. Cho, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, Preparation of BiMeVO_x (Me = Cu, Ti, Zr, Nb, Ta) compounds as solid electrolyte and behavior of their oxygen concentration cell, Sensors and Actuators B, 109 (2005) 307
- [22] M.C. Steil, F. Ratajczak, E. Capoen, C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Mairesse, Thermal stability and preparation of dense membrane ceramics of BIMEVOX, Solid State Ionics, 176 (2005) 2305
- [23] E.D. Wachsman, K.T. Lee, Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells, Science, 334 (2011) 935
- [24] P. Huang, A. Petric, Superior Oxygen Ion Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Magnesium, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) 1644
- [25] S.P.S. Badwal, Stability of solid oxide fuel cell components, Solid State Ionics 143 (2001) 39
- [26] F.A. Kröger, H.J. Vink, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, Solid State Physics – Advances in Research and Applications, 3 (1956) 307

- [27] D.E. Vladikova, Z.B. Stoyanov, A. Barbucci, M. Viviani, P. Carpanese, J.A. Kilner, S.J. Skinner, R. Rudkin, Impedance studies of cathode/electrolyte behaviour in SOFC, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7491
- [28] J. Töpfer, J.B. Goodenough, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ Revisited, *Journal of Solid State Chemistry*, 130 (1997) 117
- [29] Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio, Y. Esaki, $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 187
- [30] S.N. Ruddlesden, P. Popper, The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure, *Acta Crystallografica*, 11 (1958) 54
- [31] M. Mogensen, S. Primdahl, M.J. Jorgensen, C. Bagger, Composite Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Similar Solid State Devices, *Journal of Electroceramics*, 5 (2000) 141
- [32] M.J. Jorgensen, M. Mogensen, Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite Cathodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) A433
- [33] Y. Li, M.W. Xu, J.B. Goodenough, Electrochemical performance of $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ + SDC composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells *Journal of Power Sources*, 2012 209 40
- [34] K. Nagasawa, S. Daviero-Minaud, N. Preux, A. Rolle, P. Roussel, H. Nakatsugawa, O. Mentre, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$: A Thermoelectric Material for SOFC Cathode *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 4738
- [35] C. Pirovano, A. Rolle, R.N. Vannier, Perovskite and derivative compounds as mixed ionic electronic conductors, *Perovskites and Related Mixed Oxides Concepts and Applications*, Wiley Publication, Janvier 2016
- [36] A.V. Berenov, A. Atkinson, J.A. Kilner, E. Bucher, W. Sitte, Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 819
- [37] D. Marinha, J. Hayd, L. Dessemond, E. Ivers-Tiffée, E. Djurado, Performance of $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-x}$ double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 5084
- [38] N. Hildendrand, B.A. Boukamp, P. Nammensma, D.H.A. Blank, Improved cathode/electrolyte interface of SOFC, *Solid State Ionics*, 192 (2011) 12

- [39] I. Kehal, Développement et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à oxide solide (SOFC) : des titanates de lanthanés de structure cuspidine aux cobaltites, Thèse Université Lille 1, 2015
- [40] K. Wang, R. Ran, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, J. Ahn, Properties and performance of $\text{Ba}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{Co}_{0,8} \text{Fe}_{0,2} \text{O}_{3-\delta} + \text{Sm}_{0,2} \text{Ce}_{0,8} \text{O}_{1,9}$ composite cathode, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 60
- [41] Z. Shao, J. Mederos, W.C. Chueh, S.M. Haile, High power-density single-chamber fuel cells operated on methane, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 589
- [42] Z. Shao, S.M. Haile, J. Ahn, P.D. Ronney, Z. Zhan, S.A. Barnett, A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density, *Nature*, 435 (2005) 795-798
- [43] A.A. Taskin A, A.N. Lavrov, Y. Ando, Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering, *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 091910
- [44] M. Johnsson, P. Lemmens, *Crystallography and Chemistry of Perovskites*, Décembre 2007
- [45] A. Tarancón, S.J. Skinner, R.J. Chater, F. Hernandez-Ramirez, J.A. Kilner, Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Material Chemistry*, 17 (2007) 3175
- [46] M. Greenblatt, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2 (1997) 174
- [47] M. Greenblatt, Ruddlesden-Popper $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ nickelates: structure and properties, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2 (1997) 174
- [48] B. Phillipeau, F. Mauvy, C. Mazataud, S. Fourcade, J.C. Grenier, Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd) and $\text{La}_{0,6} \text{Sr}_{0,4} \text{Fe}_{0,8} \text{Co}_{0,2} \text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathodes associated to $\text{Ce}_{0,9} \text{Gd}_{0,1} \text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0,8} \text{Sr}_{0,2} \text{Ga}_{0,8} \text{Mg}_{0,2} \text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_9 \text{SrSi}_6 \text{O}_{26,5}$ electrolytes, *Solid State Ionics*, 249-250 (2013) 17
- [49] M. Li, J. Cheng, Y. Gan, S. Li, B. He, W. Sun, Effects of strontium doping on the structure, oxygen nonstoichiometry and electrochemical performance of $\text{Pr}_{2-x} \text{Sr}_x \text{Ni}_{0,6} \text{Cu}_{0,4} \text{O}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) cathode materials, *Journal of Power Sources*, 275 (2015) 151
- [50] A. Rolle, N. Preux, G. Ehora, O. Mentre, S. Daviero-Minaud, Potentiality of $\text{Ba}_2 \text{Co}_9 \text{O}_{14}$ as cathode material for IT-SOFC on various electrolytes, *Solid State Ionics*, 184 (2011) 31

- [51] Z. Cheng, J.H. Wang, Y.M. Choi, L. Yang, M.C. Lin, M. Liu, From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: electrochemical behavior, in situ characterization, modeling, and future perspectives, *Energy and Environmental Science*, 4 (2011) 4380
- [52] S. Aruna, M. Muthuraman, K. Patil, Combustion synthesis: An update, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 45
- [53] M. Brown, S. Primdhal, M. Mogensen, Structure/Performance Relations for Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 475
- [54] M. Laguna-Bercero, A. Larrea, J.I. Peña, R.I. Merino, V.M. Orera, Structured porous Ni- and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 1455
- [55] C. Périllat-Merceroz, P. Roussel, M. Huvé, E. Capoen, R.N. Vannier, G. Gauthier, New insights on the structure and reducibility of 3D versus 2D La/Sr titanates for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, 247-248 (2013) 76
- [56] E. Lay, G. Gauthier, S. Rosini, C. Savaniu, J.T.S. Irvine, Ce-substituted LSCM as new anode material for SOFC operating in dry methane, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1562
- [57] G. Kim, G. Corre, J.T.S. Irvine, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Engineering Composite Oxide SOFC Anodes for Efficient Oxidation of Methane, *Electrochemical and Solid State Letters*, 11 (2008) B16-B19
- [58] J. Canales-Vazquez, S.W. Tao, J.T.S. Irvine, Electrical properties in $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19-\delta}$: a potential anode for high temperature fuel cells, *Solid State Ionics*, 159 (2003) 159
- [59] Q.X. Fu, F. Tietz, D. Stover, $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) D74

II. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, un outil de choix pour la caractérisation des composants d'une SOFC

D'un point de vue électrique, les matériaux conducteurs ioniques ne se comportent pas comme une résistance pure. Du fait de l'accumulation de charge à l'interface électrode/électrolyte, un effet capacitif doit être ajouté. Une technique de choix pour étudier ces matériaux est la spectroscopie d'impédance que nous avons largement utilisée au cours de ces travaux. Avant d'aborder la partie expérimentale, nous revenons ici sur le principe même de la technique et sur les éléments de circuit utilisés pour la modélisation des spectres expérimentaux.

II.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (ou EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) permet de mesurer la réponse d'un système électrochimique à une perturbation sinusoïdale d'amplitude et d'intensité très faible ($\sim 100\mu\text{A}$). Un signal alternatif $U(\omega)$ ($U(\omega) = U_0 e^{j\omega t}$), de potentiel choisi de façon à rester dans le domaine de linéarité du matériau d'intérêt, est appliqué au système afin de mesurer la réponse en intensité $I(\omega)$ ($I(\omega) = I_0 e^{j\omega t + \Phi}$). L'impédance du système est définie par :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (1)$$

L'impédance étant un complexe, elle se caractérise par une partie réelle $\text{Re}(Z)$ (ou Z') et une partie imaginaire $\text{Im}(Z)$ (ou Z'') telles que

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \text{ Ou } Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (2)$$

Ce nombre complexe peut également être caractérisé par son module $|Z|$ et son déphasage Φ .

Il existe différentes relations permettant de passer d'une grandeur à une autre :

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3)$$

$$\Phi = \text{Arctan}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (4)$$

$$Z' = |Z| \cos \Phi \quad (5)$$

$$Z'' = |Z| \sin \Phi \quad (6)$$

Ces différentes relations permettent également la représentation du vecteur impédance en coordonnées cartésiennes et/ou polaires dans le plan complexe, aussi appelé plan d'Argand (figure 1) ou diagramme de Nyquist dans le cadre de l'étude d'un système électronique [1].

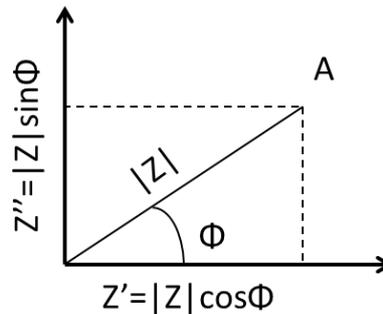


Figure 1. Représentation du vecteur impédance complexe

Une propriété intéressante de l'impédance est son additivité lorsque plusieurs impédances sont en série. Ainsi, pour un nombre n d'impédance en série, on obtient l'impédance totale :

$$Z = \sum_{k=1}^n Z_k \quad (7)$$

Pour des impédances en parallèles, c'est cette fois l'inverse de l'impédance qui s'additionne. On définit alors l'admittance telle que :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (8)$$

Et donc

$$Y = \sum_{k=1}^n \frac{1}{Z_k} = \sum_{k=1}^n Y_k \quad (9)$$

Ainsi, pour un système électrochimique comportant plusieurs composants et plusieurs réactions, l'impédance totale peut être décomposée en une combinaison de somme d'impédance et d'admittance suivant que les réactions ont lieu à la suite (en série) ou en même temps (en parallèle).

Un système électrochimique, tel qu'une SOFC, idéal peut être vu comme une série de blocs (R//C) en parallèle, avec R une résistance et C une capacitance, précédée d'une résistance seule correspondant à la résistance du montage. Une inductance peut également être ajoutée pour représenter l'induction des câbles de mesure, chaque bloc (R//C) représentant un processus particulier du mécanisme d'oxydoréduction intervenant dans une SOFC.

L'impédance complexe d'une résistance R étant $Z_R = R$ et celle d'une capacitance étant $Z_C = (j\omega C)^{-1}$, on peut retrouver, grâce aux propriétés d'additivité citées précédemment, que l'impédance totale d'un tel système est :

$$Z(\omega) = R_\infty + \left(\frac{1}{R_1} + j\omega C_1 + \frac{1}{R_2} + j\omega C_2 + \dots + \frac{1}{R_M} + j\omega C_M \right)^{-1} \quad (10)$$

Le diagramme de Nyquist associé à cette succession de résistances en parallèle avec des condensateurs est une suite de demi-cercle (figure 2)

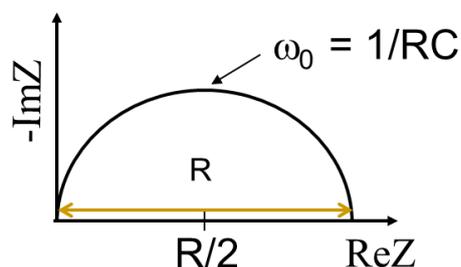
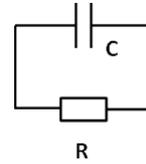


Figure 2. Diagramme de Nyquist d'une résistance en parallèle avec un condensateur

En effet, l'impédance totale d'un circuit constitué d'une résistance en parallèle avec un condensateur, en tenant compte de la règle d'additivité des admittances en parallèle, peut-être calculée de la façon suivante :

$$Z_R = R \text{ et } Y_R = \frac{1}{R} \quad (11)$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \text{ et } Y_C(\omega) = j\omega C \quad (12)$$



Donc

$$Y_{RC}(\omega) = Y_R + Y_C(\omega) = \frac{1}{R} + j\omega C = \frac{1+Rj\omega C}{R} \quad (13)$$

qui conduit à une impédance totale :

$$Z_{RC}(\omega) = Y_{RC}^{-1} = \frac{R}{1+Rj\omega C} \quad (14)$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur par la quantité conjuguée $1 - Rj\omega C$ on peut séparer la partie imaginaire de l'impédance de sa partie réelle pour obtenir :

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} - j \frac{R\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} = Z' + jZ'' \quad (15)$$

avec $\tau = RC$

Cette expression peut être réarrangée de façon à faire apparaître l'équation d'un cercle de centre $(R/2 ; 0)$ et de diamètre R :

$$(Z' - \frac{R}{2})^2 + (Z'')^2 = (\frac{R}{2})^2 \quad (16)$$

Les valeurs caractéristiques du demi-cercle obtenu dans le plan complexe sont sa fréquence propre f_0 (fréquence au « sommet » du demi-cercle) également appelée fréquence caractéristique de relaxation, ou simplement fréquence caractéristique à laquelle est associée la capacité propre de la partie du circuit équivalent modélisant le demi-cercle en question, C_0 , et un temps caractéristique $\tau_0=1/\omega_0$ [2].

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC_0} = \frac{1}{2\pi\tau_0} \quad (17)$$

$$\text{et } C_0 = \frac{1}{\omega_0 R} = \frac{1}{2\pi f_0 R} \quad (18)$$

$$\text{avec } \omega_0 = 2\pi f_0$$

Néanmoins, un tel système ne se retrouve pas dans le cas d'une SOFC réelle. En effet, dans la réalité, une SOFC étant composée de plusieurs matériaux, céramiques, on y trouve des interfaces ainsi que des grains et des joints de grains menant à une déformation et une superposition de certains demi-cercles (figure 3).

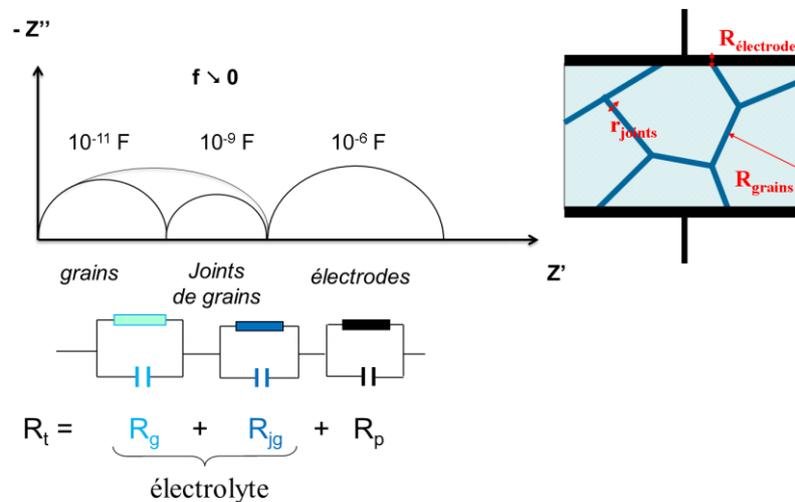


Figure 3. Réponse d'une SOFC en EIS

Dans le cas de l'étude d'une cellule à oxyde solide et plus généralement dans le cas d'une cellule en céramique, on peut observer trois domaines plus ou moins distincts sur un tel diagramme. Chacun de ces domaines correspond à différentes étapes du mécanisme de la réaction étudiée et a une fréquence propre associée à une capacité [3].

Le domaine des hautes fréquences (HF, la réponse située la plus à gauche sur le diagramme) reflète usuellement les phénomènes de diffusion ionique dans le volume du matériau, c'est-à-dire les grains. Suivant la température à laquelle on se trouve, il s'agira donc des grains de l'électrolyte. Les valeurs de capacités relatives à ces phénomènes se situent entre 10^{-12} et 10^{-11} Farad.

Le domaine des basses fréquences (BF, la réponse située la plus à droite du diagramme de Nyquist) est associée aux réactions d'électrode (adsorption et diffusion des espèces gazeuses, transfert de charge, diffusion ionique). Les capacités correspondant à ces étapes sont généralement de l'ordre de 10^{-6} Farad mais peuvent atteindre des valeurs supérieures.

Le domaine des moyennes fréquences (MF) correspond aux éléments bloquants la conduction (ionique et électronique) dans le matériau. Il s'agit essentiellement des joints de grain, des défauts macroscopiques du matériau ou bien encore des interfaces entre deux éléments constituant de la cellule (l'interface électrolyte/électrode par exemple). On attribue principalement des capacités comprises entre 10^{-9} et 10^{-8} Farad à ces phénomènes.

Ainsi, en faisant varier certains paramètres expérimentaux comme la microstructure de l'échantillon (taille de grain, porosité, surface des sites d'adsorption de l'oxygène), sa composition chimique (matériau composite ou dopé), le courant imposé lors de la mesure ou encore l'atmosphère, on peut arriver à identifier les différentes contributions qui se retrouvent sur le diagramme de Nyquist.

Toutes ces valeurs de capacités peuvent être considérées comme des empreintes digitales caractéristiques des processus intervenant à l'électrode et des paramètres qui les gouvernent (tableau 1).

Source de l'effet capacitif	Valeur	Unité
Facteur géométrique	$2-20 \cdot 10^{-12}$	$F \cdot cm^{-1}$
Joints de grains	$1-10 \cdot 10^{-9}$	$F \cdot cm^{-1}$
Double couche	$0,1-10 \cdot 10^{-6}$	$F \cdot cm^{-2}$
Espèces adsorbées	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$F \cdot cm^{-2}$
Pores (fermés)	1-100	$F \cdot cm^{-3}$
Capacités chimiques (liées aux changements de stœchiométries)	1000	$F \cdot cm^{-3}$

Tableau 1. Ordres de grandeurs des différentes capacités relatives aux processus et aux facteurs déterminant la réaction d'électrode [4].

II.2. Le KK-test

Le test de Kramers-Kronig, également appelé KK test, est une procédure mathématique qui permet de vérifier que les données acquises par EIS sont issues d'un système électrochimique effectivement stable, validant ainsi la possibilité d'obtenir un ajustement pertinent de ces données avec un modèle de circuit électronique. Pour que les données soient considérées comme valides et exploitables, elles doivent être « KK transformables » [5].

Il existe une interdépendance entre la partie imaginaire et la partie réelle de l'impédance et cette interdépendance doit être respectée. Autrement dit, elles doivent satisfaire aux transformées de Kramers-Kronig tel que :

$$Z_{Re}(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{Im}(x) - \omega Z_{Im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (19)$$

$$Z_{Im}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{Re}(x) - Z_{Re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (20)$$

Si la partie imaginaire de l'impédance n'est pas la même que celle calculée via la transformée de Kramers-Kronig en partant de la partie réelle et vice versa, les données ne sont pas « KK transformable » et traduisent donc d'un manque de stabilité de l'échantillon lors de la mesure de l'impédance.

Pour satisfaire à ces relations, la fonction d'impédance complexe doit satisfaire à des critères qui sont au nombre de quatre.

Le premier étant la linéarité du système électrochimique considéré. Bien que les systèmes électrochimiques soient usuellement hautement non linéaire, l'impédance mesurée peut être linéarisée en réalisant les expériences avec des courants d'amplitudes et d'intensités les plus faibles possibles.

Le deuxième critère est celui de causalité, c'est-à-dire que la réponse du système dépend entièrement de la perturbation qui lui est appliquée. Un système causal ne peut pas générer de bruit ou de perturbation spontanément.

Le troisième critère requis est la stabilité du système étudié. La mesure obtenue ne doit pas dépendre du temps, il est facile de vérifier ce critère durant l'expérience en réitérant plusieurs fois la même mesure, si dans les mêmes conditions, à des temps différents, l'impédance obtenue ne change pas, le système peut alors être considéré comme stable.

Le dernier critère est que les valeurs d'impédances soient des valeurs finies. En particulier pour des fréquences tendant vers zéro et vers l'infini, l'impédance doit tendre vers une valeur constante et réelle.

$$Z(\infty) \rightarrow A_\infty$$

$$Z(0) \rightarrow A_0$$

avec A, une valeur réelle.

Dans la pratique, un circuit équivalent constitué d'une série de circuits RC en parallèle est utilisé pour reproduire le jeu de données (figure 4.)

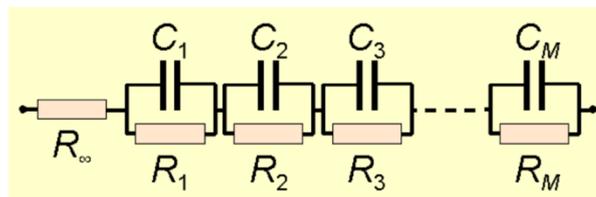


Figure 4. Circuit équivalent utilisé pour le KK-Test

$$\tau_k = R_k C_k$$

Un jeu de temps caractéristiques, τ , est alors créé graphiquement (en général on en prend sept par décade de fréquence) avec $\tau_1 = \omega_{max}^{-1}$ et $\tau_M = \omega_{min}^{-1}$.

L'impédance de Kramers-Kronig calculée est la suivante :

$$Z_{KK}(\omega_i) = R_\infty + \sum_{k=1}^M R_k \frac{1-j\omega_i\tau_k}{1+\omega_i^2\tau_k^2} \quad (21)$$

Les résidus, la différence entre la courbe simulée grâce au circuit équivalent avec le jeu de τ_k et les valeurs expérimentales, sont représentés par les équations suivantes :

$$\Delta_{re} = \frac{Z_{re,i} - Z_{re}(\omega_i)}{|Z(\omega_i)|} \quad (22)$$

$$\Delta_{im} = \frac{Z_{im,i} - Z_{im}(\omega_i)}{|Z(\omega_i)|} \quad (23)$$

Avec $Z_{re,i}$ et $Z_{im,i}$ les parties réelles et imaginaires du i-ème point expérimental, $Z_{re}(\omega_i)$ et $Z_{im}(\omega_i)$ les parties réelles et imaginaires du i-ème point simulé par la fonction de modélisation.

Ces valeurs doivent être les plus faibles possible et présenter une déviation la plus aléatoire possible (figure 5). Il est généralement admis qu'un jeu de donnée fiable doit correspondre à une valeur de $\chi^2 \leq 10^{-6}$ [5].

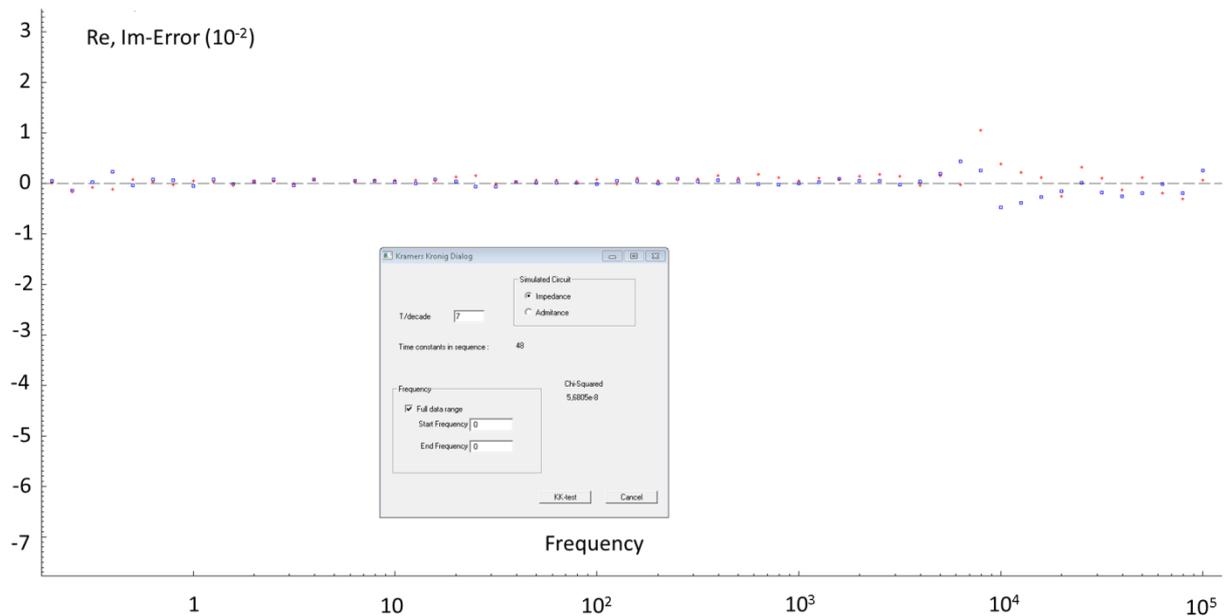


Figure 5. Exemple de courbe d'erreur résiduelle suite à une transformation de Kramers-Kronig

II.3. Interprétation des diagrammes d'impédance

Comme nous l'avons vu précédemment, la représentation de l'impédance paramétrée par la fréquence d'un matériau céramique conducteur, dans un diagramme dit de Nyquist, se présente sous la forme d'un demi-cercle (figure 6). Pour ce qui est de la réponse de l'électrode, le rayon de ce demi-cercle correspond à la moitié de la résistance de polarisation (ou ASR, Area Specific Resistance, dans le cas d'une normalisation par la surface de l'électrode considérée) pour une cellule symétrique.

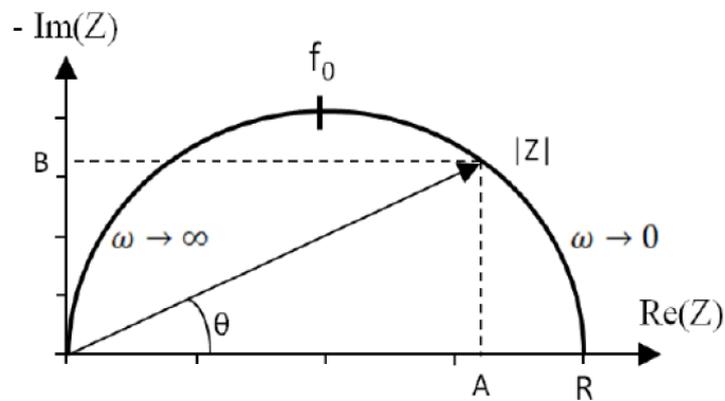


Figure 6. Diagramme de Nyquist de l'impédance d'une céramique conductrice

En effet, l'équation 10 permet de voir que pour une fréquence tendant vers 0, la valeur de l'impédance devient :

$$Z(0) = R_{\infty} + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_M} \right)^{-1} = R \quad (24)$$

Alors que lorsque la fréquence tend vers une valeur très grande, les termes en $\frac{1}{R}$ deviennent négligeables devant les termes $j\omega C$ et l'expression de l'impédance prend donc la forme :

$$Z(\infty) = R_{\infty} + (j\omega C_1 + j\omega C_2 + \dots + j\omega C_M)^{-1} = R_{\infty} \quad (\text{Pour } \omega \text{ très grand}) \quad (25)$$

Ceci montre donc que le diamètre du demi-cercle considéré sur le diagramme donne directement (à un facteur de surface près) la résistance du phénomène physique associé à l'élément de circuit équivalent modélisant le demi-cercle en question.

II.4. Modélisation par circuit équivalent

Jusque maintenant, les éléments utilisés pour représenter les phénomènes électrochimiques ayant lieu dans une SOFC étaient linéaires (Résistances, Capacitances, Inductances), donc présentaient une impédance indépendante de l'amplitude du signal utilisé. Evidemment ces composants électroniques ne sont pas réellement présents dans la cellule mais s'avèrent très utiles pour une bonne représentation permettant une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant lors du processus redox de la pile.

Plusieurs composants équivalents sont utilisés pour modéliser la réponse d'une cellule de SOFC lors d'une mesure d'impédance. Parmi ces composants on peut retrouver des résistances et des condensateurs (figure 7a) comme déjà mentionné, mais également des inductances ainsi que d'autres composants virtuels comme les Gerischer et les Warburg (figure 7b).

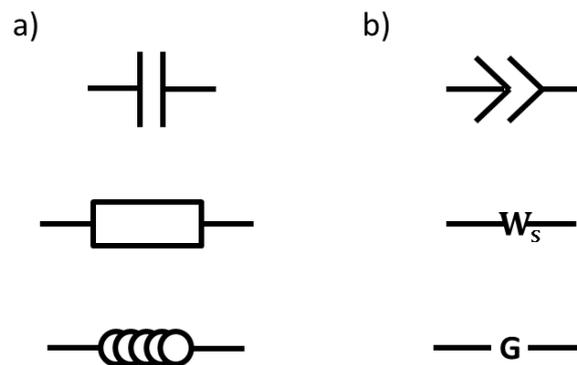


Figure 7. a) de haut en bas, condensateur, résistance, inductance.

b) de haut en bas, CPE, Warburg, Gerischer

Nous avons déjà vu que dans un cas idéal, la réponse en impédance d'une céramique conductrice est une succession de demi-cercles, au premier abord, chaque demi-cercle étant modélisé électriquement par une résistance en parallèle avec un condensateur. Néanmoins, ce modèle ne permet pas de prendre en compte

la déformation et le décentrage des demi-cercles observés expérimentalement. Il est nécessaire d'introduire les éléments précédemment cités et notamment de remplacer l'élément purement capacitif par un élément virtuel appelé le Constant Phase Element (CPE). Deux représentations mathématiques de cet élément peuvent être trouvées dans la littérature mais mènent toutes deux à la même modélisation du spectre d'impédance.

La première est celle utilisée par le logiciel ZView[®] [6]. Le CPE est alors défini par deux valeurs, CPE-T et CPE-P :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (26)$$

Avec T (CPE-T), le paramètre temporel de l'élément, correspondant à la valeur numérique de l'admittance à $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ et P (CPE-P), appelé paramètre de décentrage, détermine l'angle de phase β reflétant le degré de dépression du demi-cercle (figure 8).

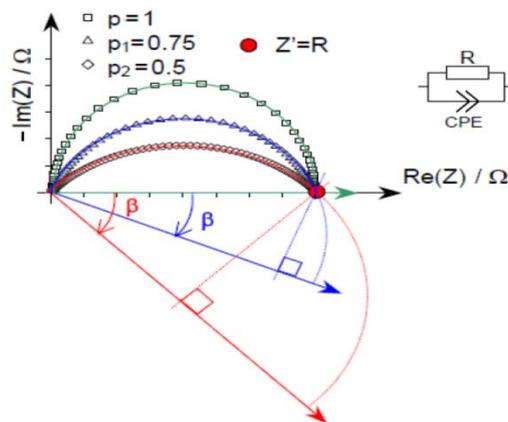


Figure 8. Diagramme de Nyquist d'une résistance en parallèle avec un CPE pour différentes valeurs de P

$$\text{Sachant que } \beta = (1 - P) \frac{\pi}{2} \text{ et } 0 \leq P \leq 1$$

On en déduit quelques valeurs remarquables que peut prendre le paramètre P. En effet, pour une valeur de $P = 1$, on retrouve l'expression de l'impédance d'une capacité linéaire :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{j\omega T} \equiv \frac{1}{j\omega C} = Z_c(\omega) \quad (27)$$

Egalement, pour une valeur de $P = 0$, l'expression de l'impédance du CPE devient celle d'une résistance pure :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{T} = R \quad (28)$$

Et enfin pour une valeur de $P = 0,5$ on obtient un comportement similaire à un Warburg (voir paragraphe suivant sur le Warburg).

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{T\sqrt{j\omega}} \quad (29)$$

L'autre représentation mathématique, équivalente à celle-ci, est celle du logiciel Equivalent Circuit for Windows développé par le Professeur B.A. Boukamp de l'Université de Twente (représentation également disponible dans le logiciel ZView). Il est généralement dénommé QPE.

$$Z_{QPE}(\omega) = \frac{1}{(j\omega Q)^n} \quad (30)$$

Il est défini par les deux paramètres Q (CPE-Q) et n (CPE-n). On peut passer de l'une des représentations à l'autre grâce à la relation $T = Q^n$, les paramètres n et p étant égaux.

A partir de l'affinement des données de spectroscopie d'impédance, il est alors possible d'extraire, comme pour le cas d'une résistance en parallèle avec un simple condensateur, les valeurs de fréquence propre (plus précisément que la valeur directement lu sur le diagramme de Nyquist) mais également la capacité correspondante au « Constant Phase Element » en parallèle avec une résistance.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(RT)^{\frac{1}{P}}} \text{ et } C_0 = T^{\frac{1}{P}} R^{\frac{1-P}{P}} \quad (31)$$

avec T et P les valeurs des paramètres CPE-T et CPE-P, respectivement.

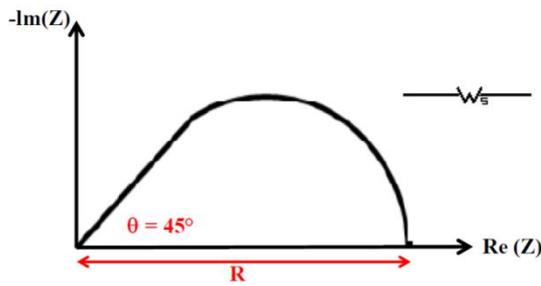


Figure 9. Simulation du diagramme d'impédance d'un élément de type Warburg (court-circuit)

Dans le cas où l'angle de phase β est égal à 45° par rapport à l'axe des réels, la modélisation peut s'effectuer à l'aide d'un élément équivalent reflétant la diffusion des ions oxyde à l'interface entre l'électrode et la cathode, cet élément est appelé Warburg (W_s) (figure 9). Il est également caractéristique d'un processus de transfert de charge menant à une résistance électrochimique mais aussi à une capacité interfaciale du fait de l'accumulation de charges de part et d'autres de l'interface entre la cathode et l'électrode. L'impédance de cet élément est décrite par l'équation suivante :

$$Z_{W_s}(\omega) = R \frac{\tanh(jT\omega)^P}{(jT\omega)^P} \quad (32)$$

Avec $0 \leq P \leq 1$ (W_s -P). On retrouve aussi le paramètre R correspondant à la résistance due au transfert de charge (W_s -R) ainsi que le paramètre temporel T (W_s -T qui a la dimension d'une fréquence, en s^{-1}).

$$W_s - T = \frac{L^2}{D}$$

où L est l'épaisseur de diffusion et D le coefficient de diffusion de l'espèce concernée.

Egalement, dans le cas d'un élément de Warburg dit « généralisé », avec un paramètre P égal à $\frac{1}{2}$, la fréquence caractéristique de cet élément sera $0,404/T$.

Le dernier élément virtuel évoqué est le Gerischer. Ce composant électronique est caractéristique d'une compétition entre un phénomène de diffusion dans le volume et à la surface de l'électrode et le phénomène d'échange et d'adsorption de l'oxygène

en surface [2,4]. L'expression la plus simple de l'impédance liée à cet élément [7] est :

$$Z = \frac{Z_0}{\sqrt{j\omega+k}} \quad (33)$$

Avec k la constante de réaction du processus électrochimique étudié et

$$Z_0 = \frac{V_m}{nFS\sqrt{D}} \frac{dE}{d\delta} \quad (34)$$

Avec

V_m : volume molaire de l'espèce considérée (en L.mol⁻¹)

N : le nombre d'électron impliqué dans la réaction

F : la constante de Faraday (96 485,3329 C.mol⁻¹)

S : la surface de l'électrode (en m²)

D : le coefficient de diffusion de l'espèce considérée (en cm².s⁻¹)

E : le potentiel (en volt)

Δ : un déplacement infinitésimal le long de l'axe de l'électrode (en m)

Dans le cas d'une diffusion dans un espace de longueur finie, certains termes viennent se rajouter à l'équation (34) pour donner l'expression suivante :

$$Z = \frac{Z_0}{\sqrt{(j\omega+k)D}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega+k}{Dl}}\right) \quad (35)$$

Avec l , l'épaisseur de diffusion. Il est intéressant de noter que l'équation (35) se réduit à l'équation (34) pour des valeurs de l très grandes. De même que pour l'élément de Warburg, on peut ici aussi définir une fréquence caractéristique de l'élément de Gerischer, comme étant $0,276k$.

II.5. Montage expérimental

La cellule expérimentale, utilisée à l'UCCS pour les mesures d'impédances (figure 10), est constituée de deux électrodes en or et de deux grilles d'or enserrant

l'échantillon étudié. Dans le cas de cette thèse, cet échantillon, est symétrique (ainsi la réponse obtenue sera divisée par deux pour l'exploitation des résultats).

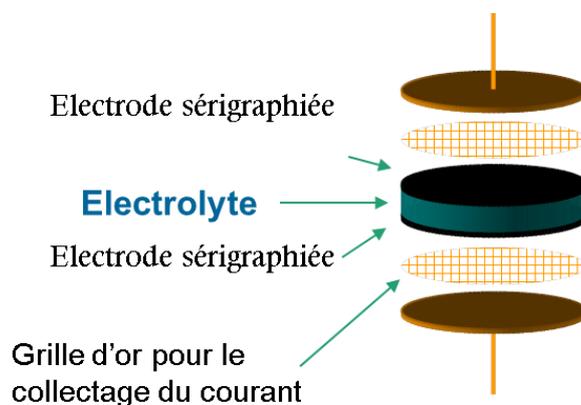


Figure 10. Schéma de la cellule de mesure d'impédance.

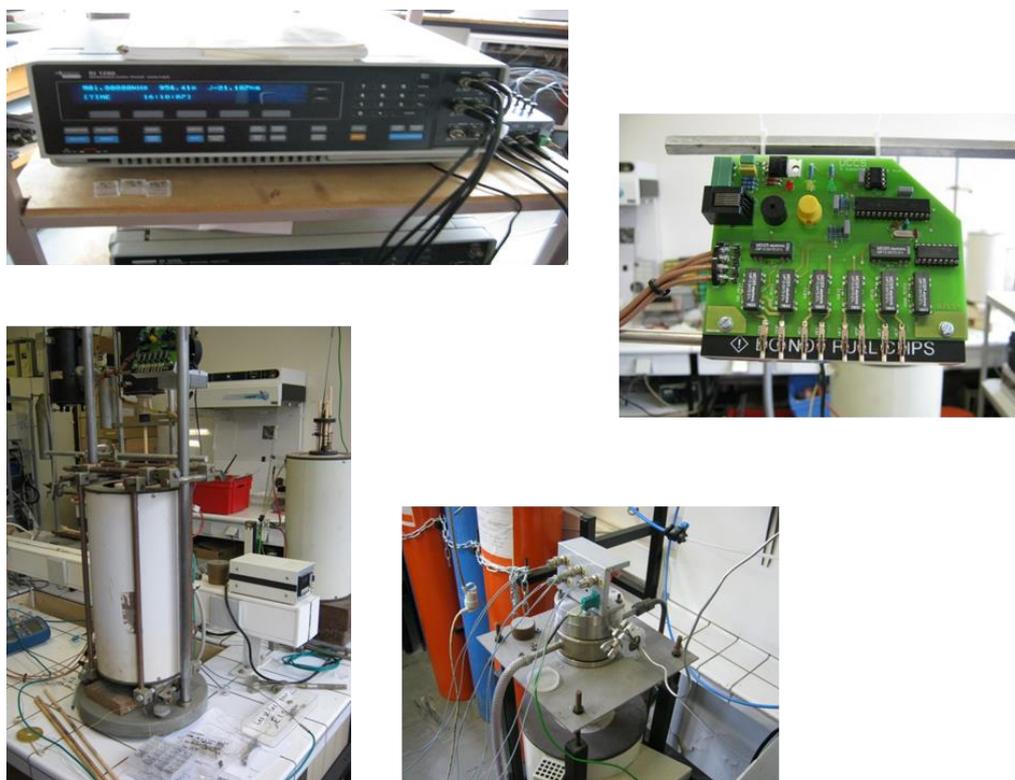


Figure 11. Photos des appareillages utilisés pour les mesures d'impédances électrochimiques à l'UCCS

L'appareil de mesure utilisé est un analyseur de fréquence (FRA, Frequency Response Analyzer) de type SOLARTRON SI 1260 (figure 11) ou 1255 suivant les expériences réalisées. La cellule décrite plus haut est monté dans un four tubulaire pouvant accueillir différent type d'atmosphère selon que le matériau étudié soit une

électrode à air ou une électrode à combustible et permet de chauffer l'échantillon de la température ambiante jusqu'à 800°C.

Au cours de cette thèse, il est arrivé que les impédances mesurées soient très faibles, aux limites de la précision ($\sim 0,1 \Omega$) et de la résolution de l'appareil. C'est pourquoi nous avons été amenés à modifier la cellule de mesure ainsi que la méthode d'acquisition des données pour gagner en précision et en résolution. C'est ainsi que d'une cellule de mesure en deux fils directement reliée à l'analyseur de fréquence, la mise au point d'une cellule en pseudo-4 fils a été réalisée en parallèle de la fabrication d'un boîtier électronique multiplexeur permettant d'éliminer une partie importante de la contribution en impédance et en inductance du montage et une partie du bruit contenu dans le signal. Ce boîtier présente également l'avantage non négligeable de permettre l'acquisition de données de plusieurs échantillons en simultané.

Dans le cas du SOLARTRON SI 1255, le problème était que cet appareil n'est à la base pas conçu pour des mesures directes d'impédances mais pour des mesures de tensions. Néanmoins, il comporte quand même un analyseur de fréquence. L'ajout d'une boîte relais comportant une résistance étalon montée en pont diviseur de tension permet ainsi de réaliser des expériences de spectroscopie d'impédance à l'aide de cet appareil (figure 12). La tension est donc mesurée aux bornes de l'échantillon et un calcul simple permet de retrouver l'impédance (équation 36) :

$$V_1 = V_2 \left(\frac{R_{\text{étalon}}}{R_{\text{étalon}} + Z_{\text{échantillon}}} \right) \quad (35)$$

$$\text{D'où } Z_{\text{échantillon}} = R_{\text{étalon}} \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right) \quad (36)$$

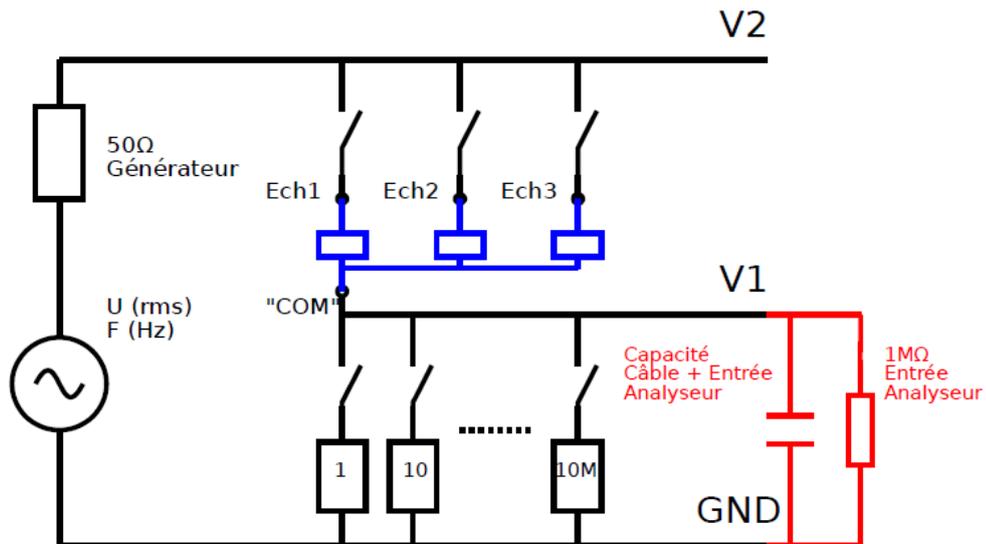


Figure 12. Schéma du boîtier relais permettant la mesure en simultanée de 3 échantillons

Cependant, ce type de mesure présente l'inconvénient d'être peu fiable à haute fréquence. L'erreur engendrée est principalement due à l'effet inductif induit par la capacité des câbles et la capacité d'entrée de l'appareil de mesure. C'est suite à ses constatations qu'une amélioration de cette boîte relais a été envisagée. La solution retenue est l'ajout de suiveur (figure 13) sur les câbles de mesures de V_1 et V_2 afin de limiter au maximum les perturbations sur la mesure de la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon.

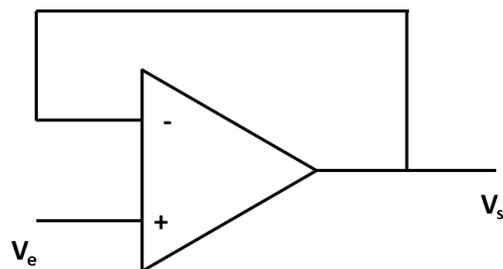


Figure 13. Schéma électronique d'un amplificateur opérationnel en montage « suiveur »

L'ajout de cet élément est possible du fait que l'amplificateur opérationnel utilisé impose que le générateur ne délivre pas une tension supérieure à $1,5 V_{\text{rms}}$ (RMS, de l'anglais, Root Mean Square, qui correspond à la valeur efficace de la tension, qui s'obtient en divisant la valeur maximale par $\sqrt{2}$ dans le cas d'un signal sinusoïdal), ce qui n'est pas un problème étant donné que les mesures sont généralement effectuées sous une tension au plus de 500 mV.

Il est toutefois encore possible d'améliorer la précision et la qualité des données acquises. Le montage de mesure en 2 fils est le plus répandu actuellement pour la caractérisation de cellule à oxyde solide par spectroscopie d'impédance (figure 14). Dans ce cas de figure, la mesure est effectuée entre l'électrode de travail (WE) et la contre électrode (CE). La tension enregistrée entre ces deux points est donc inévitablement entachée de la contribution des fils et câbles reliant l'échantillon à l'appareillage de mesure.

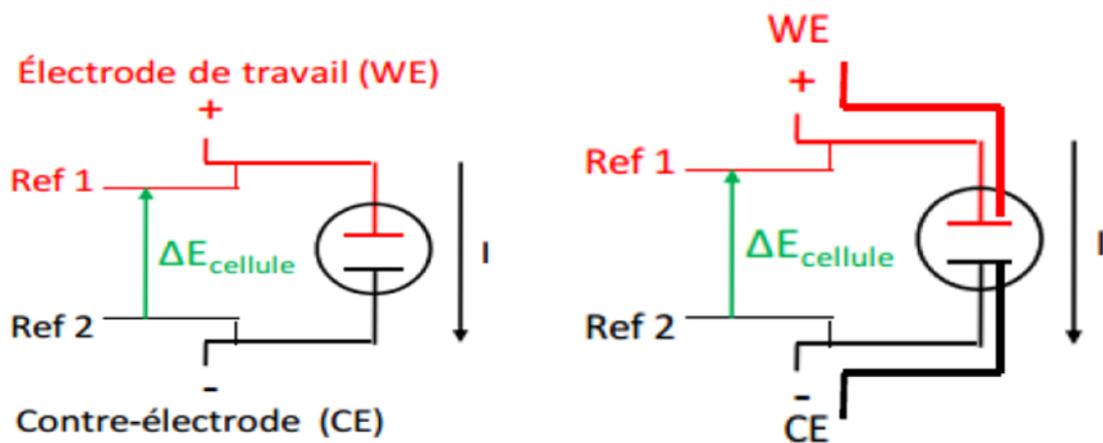


Figure 14. Montage de mesure en 2 fils à gauche et en pseudo-4 fils à droite

En revanche, dans le cas du montage en pseudo-4 fils, un potentiel est appliqué entre les deux électrodes mais la réponse est cette fois mesurée dans un autre circuit, nous permettant ainsi de nous affranchir des perturbations sur la mesure liées aux câbles de mesures et aux connectiques. Le boîtier de mesure a ainsi été adapté en conséquence (figure 15). Une condition nécessaire à l'acquisition de bonnes données avec ce montage est de s'assurer que les câbles, notés V1, V2 LO et V2 HI sur le montage, soit de nature et de longueur identiques afin de ne pas entraîner un déphasage dans la mesure des deux potentiels V_1 et V_2 . Ici, le calcul (équation 37) pour remonter à l'impédance est en plus simplifié, devenant :

$$Z_{\text{échantillon}} = R_{\text{étalon}} \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (37)$$

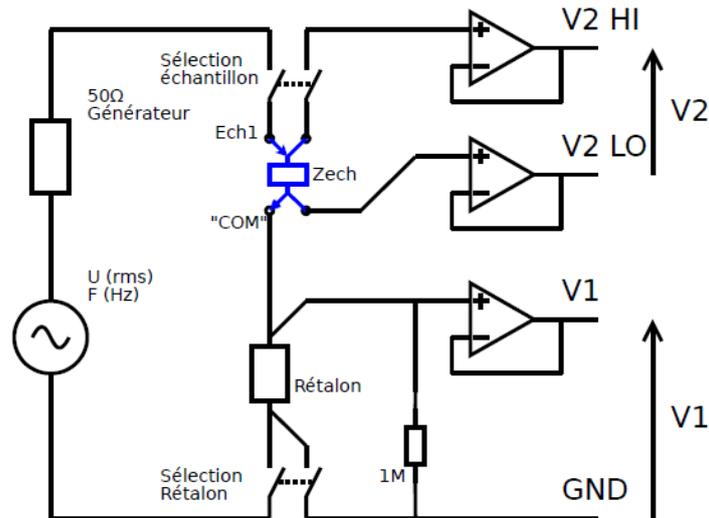


Figure 15. Schéma de la configuration du boîtier de mesure en pseudo-4 fils

La réalité de l'amélioration de la qualité des données a été vérifiée. D'abord sur un échantillon test constitué de deux plaques en laiton et de cinq résistances montées de telle façon à obtenir un échantillon présentant une résistance de $2\ \Omega$ (figure 16).

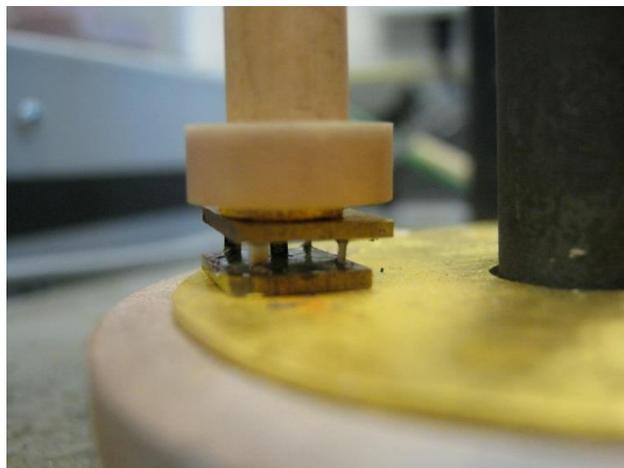


Figure 16. Photo de la résistance test

Les diagrammes d'impédances enregistrés à partir de cet échantillon test de $2\ \Omega$ montrent clairement l'amélioration significative obtenue d'une part sur la précision de la mesure (figure 17), le diagramme enregistré suite à toutes les améliorations apportées affiche une résistance plus proche de la valeur théorique que celui enregistré dans les conditions « classiques », et d'autre part sur les perturbations induites par le montage en réduisant énormément la contribution inductive liée aux capacités des câbles, des connectiques et de l'appareillage de mesure.

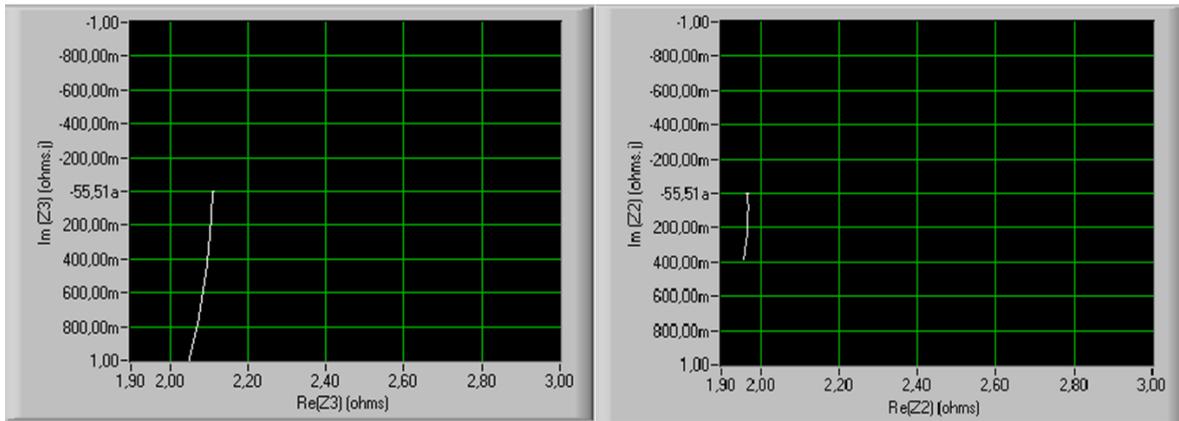


Figure 17. Comparaison des diagrammes d'impédances obtenus sur un échantillon test de 2Ω . De manière « classique » à gauche et avec le boîtier et le montage pseudo-4 fils à droite.

Enfin, pour valider ces optimisations, le même test a été réalisé avec un échantillon constitué d'une cellule symétrique de composite BCO/CGO déposé par sérigraphie sur un électrolyte de CGO (figure 18).

Il est important de remarquer que la distance entre les deux intersections du demi-cercle avec l'axe des abscisses est la même dans les deux cas, ce qui signifie que quel que soit la méthode de mesure employée, les valeurs de résistances de polarisation reportées sont identiques, ne remettant ainsi pas en cause les résultats précédents. Toutefois, il est clair que l'inductance liée à l'appareillage et aux câbles est grandement diminuée tout comme la résistance série. On peut également noter une bonne amélioration de la résolution conduisant à des diagrammes plus propres (principalement à basse fréquence), permettant une exploitation plus rigoureuse et plus approfondie des résultats.

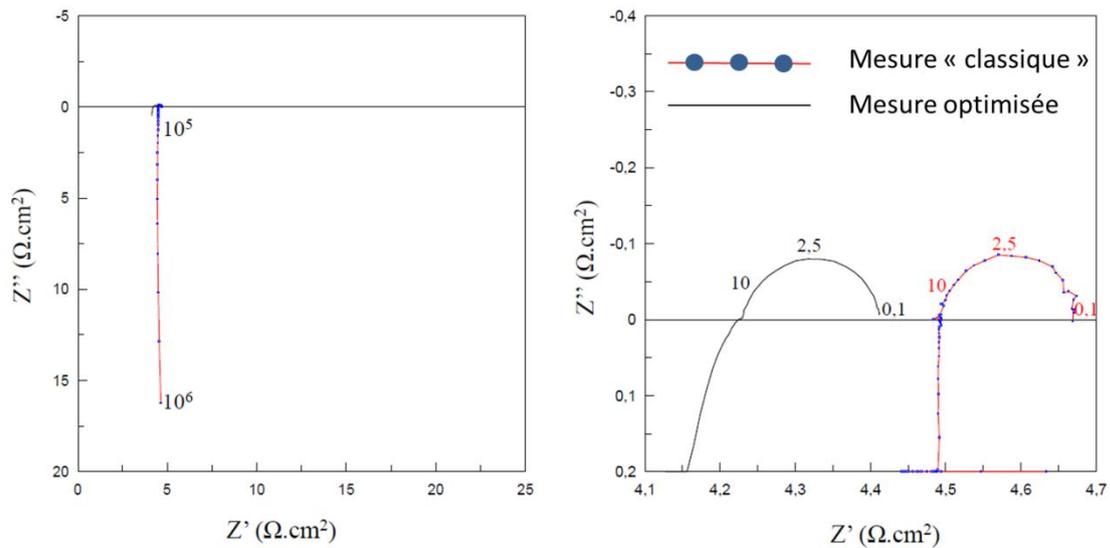


Figure 18. Comparaison des diagrammes d'impédances d'un composite BCO/CGO déposé sur CGO pour deux méthodes de mesure différentes, « classique » : 2 fils et optimisée : pseudo-4 fils.

Aussi pour la suite de ce travail, c'est principalement le montage pseudo-4 fils que nous avons utilisé, en reprenant dans un premier temps l'étude de la réponse de BCO en composite avec CGO sous différentes atmosphères pour une meilleure compréhension des réactions mises en jeu à l'électrode (chapitre 3) avant d'aborder l'optimisation de CCO dans le quatrième chapitre.

Références :

- [1] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, *Electrochimie des Solides*, EDP Sciences, Presses Universitaires de Grenoble, 1994
- [2] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, 2014
- [3] G. Constantin, *Interfaces et durabilité d'un cœur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire*, Thèse Université de Grenoble, 2012
- [4] B.A. Boukamp, *Introduction to Electrochemical Spectroscopy*, International Workshop on Impedance Spectroscopy applied to solid oxide cells, 7-8 Décembre 2015, Villeneuve d'Ascq
- [5] B.A. Boukamp, *A linear Kronig-Kramers Transform Test for immittance data validation*, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 1885
- [6] ZView 3.3d, Copyright 1990-2013, Scribner and Associates, Inc.
- [7] H. Gerischer, *Alternating-Current Polarization of Electrodes with a Potential determining Step for Equilibrium Potential*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 198 (1951) 286

III. Vers une meilleure compréhension des réactions mises en jeu dans une électrode composite BCO-CGO

$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) est en fait le terme $n = 1$ de la série $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}(\text{Co}_8\text{O}_8)$. Il a été mis en évidence en parallèle par J. Sun *et al.* [1] et G. Ehora à l'UCCS [2,3]. Ce composé appartenant au système trigonal cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ et a pour paramètres de mailles : $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $a = b = 5,6963(8) \text{ \AA}$ et $c = 28,924(6) \text{ \AA}$ [2,3].

Il peut être décrit comme l'empilement de blocs Co_8O_8 , lesquels sont eux même constitués d'une couche CoO_2 hexagonale de type CdI_2 dans laquelle on retrouve le cobalt dans un état d'oxydation mixte (+II et +III) induisant une conduction électronique. Ces couches hexagonales sont englobées par des couches de tétraèdres CoO_4 . Les blocs de Co_8O_8 s'empilent de façon régulière en étant séparés les uns des autres par des couches de Ba_2CoO_6 de structure de type perovskite hexagonale (figure 1).

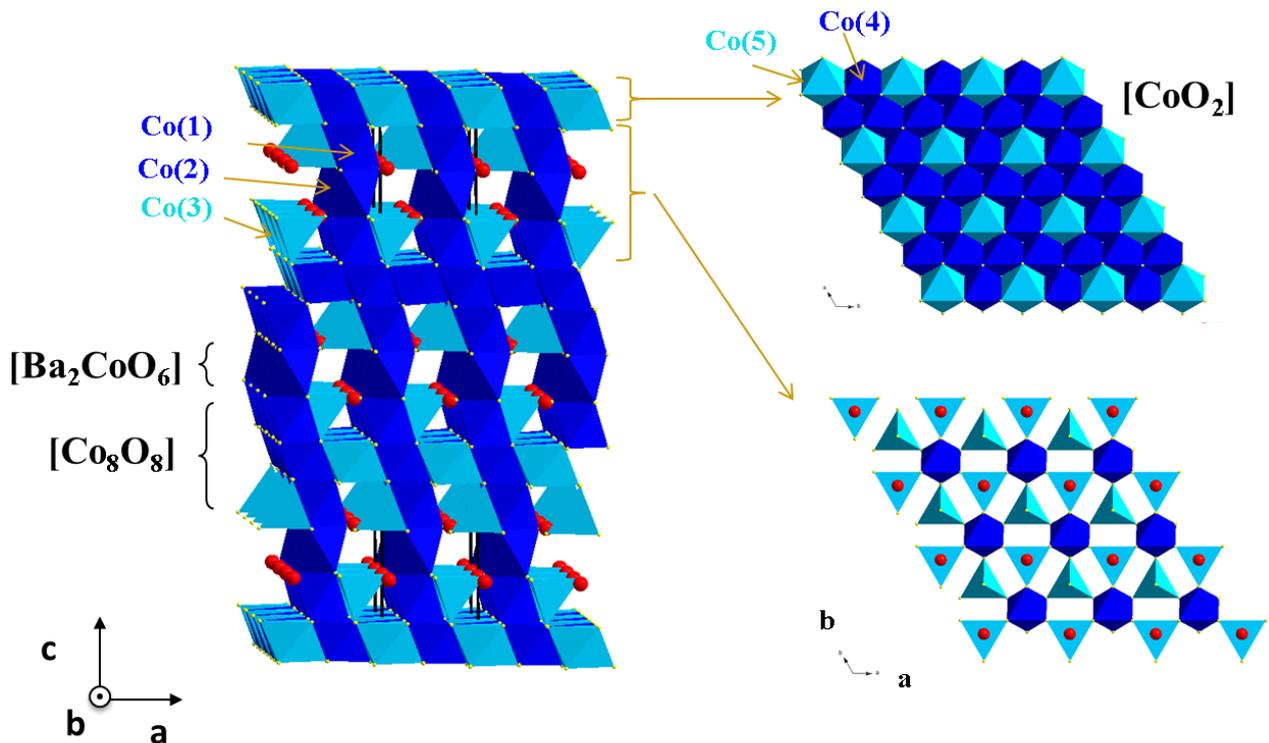


Figure 1. Structure du $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$.

Des conductivités totales allant de 100 à 240 S.cm⁻¹ ont été mesurées pour des températures comprises entre 450 et 650°C [1]. Ces valeurs relativement élevées font de ce matériau un conducteur au moins aussi bon, voire meilleur, que le LSM (considéré comme un des composés de référence comme cathode de SOFC) qui affiche quant à lui une conductivité comprise entre 50 et 350 S.cm⁻¹ entre 700 et 1000°C [4]. Etant membre de la famille des cobaltites, c'est donc naturellement que le BCO a fait l'objet d'études préliminaires afin de déterminer ses propriétés électrochimiques pour la réaction de réduction de l'oxygène se déroulant au sein d'une cathode de SOFC. Comme déjà mentionné au chapitre 1, le BCO présente un TEC très élevé (20.10⁻⁶ K⁻¹ [5]), plus ou moins le double de celui de la cérine gadoliniée par exemple [6]. Cette propriété intrinsèque au matériau nécessite donc son étude, non pas en tant que composé pur, mais comme électrode composite, constituée du matériau auquel est rajoutée une certaine proportion de l'électrolyte utilisé lors des mesures.

Rolle *et al.* [5] ont ainsi mesuré des valeurs d'ASR de 0,5 Ω.cm² à la température de 750°C sur une cellule de CGO sur laquelle chaque face a été sérigraphiée avec un composite constitué de 70% en masse de BCO et de 30% en masse de CGO (figure 2).

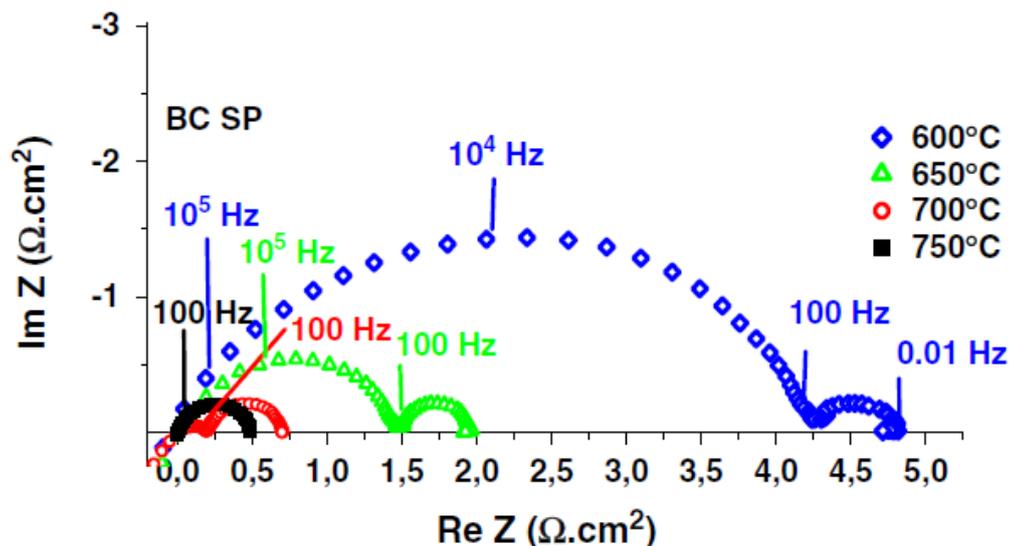


Figure 2. Diagrammes d'impédances d'une cellule symétrique 70%massique-30%massique de BCO/CGO déposé sur CGO par sérigraphie à différentes températures [5]

Il est à noter que ces résultats ont été obtenus sur une cellule dont ni l'épaisseur, ni la composition, ni la microstructure de la cathode n'ont été optimisées.

Plus récemment, la potentialité de ce matériau comme cathode de SOFC a pu être confirmée par Li *et al.* [7] qui ont reporté des valeurs d'ASR très faible de 0,068 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ et 0,113 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 800°C et 750°C, respectivement. Ces résultats ont été obtenus cette fois sur une cellule optimisée avec un électrolyte de LSGM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2,815}$) sur lequel une cathode composite constituée de 50% en masse de BCO et de 50% en masse de cérine dopée au samarium (SDC, $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$) avec une couche protectrice de $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_{2-5}$ dense intercalée entre l'électrolyte et la cathode afin d'éviter toute réactivité négative.

Cette même étude a également été poussée jusqu'au test d'une pile complète. Des puissances allant jusqu'à 770 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ont été atteintes pour une température de 850°C avec une cellule constituée à la cathode du composite 50% massique BCO – 50% massique SDC, d'un électrolyte de LSGM et d'un cermet NiO/CGO à l'anode (plus la couche protectrice de $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_{2-5}$ entre la cathode et l'électrolyte [7]).

Dans la thèse d'Ibtissam Kehal, nous avons repris l'étude de ce matériau avec un électrolyte de cérine dopée au gadolinium (CGO, $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$), en composite avec la cérine [8]. L'optimisation de l'épaisseur de l'électrode pour un composite 1:1 en masse de BCO et CGO nous a permis d'atteindre une ASR de 0,08 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 700°C pour une électrode épaisse (50 μm) pour laquelle une interface de BCO avait été déposée par PLD (Pulsed Laser Deposition) entre l'électrolyte et l'électrode poreuse. Par ailleurs, l'étude de l'effet de la composition sur les performances pour des électrodes d'épaisseurs comprises entre 15 et 18 μm , moins favorables qu'une électrode épaisse, a donné un optimum pour la composition 70-30 en masse de BCO-CGO [8]. Pour une meilleure caractérisation de ce matériau, nous avons complété cette étude en considérant une électrode épaisse de composition 70-30 sans interface déposée par PLD. Les mesures ont été réalisées en pseudo-4 fils en faisant varier la pression d'oxygène afin d'extraire des paramètres supplémentaires pour la compréhension des réactions mises en jeu. Pour toute l'étude, les échantillons ont été élaborés par sérigraphie et déposés sur un électrolyte dense de CGO. La préparation de ces échantillons est présentée ci-après avant de revenir sur les résultats préliminaires que nous avons obtenus avec Ibtissam Kehal et présenter

l'étude plus poussée que nous avons menée en faisant varier la pression partielle d'oxygène.

III.1. Préparation d'une cellule symétrique BCO-CGO|CGO| BCO-CGO

III.1.1. Synthèse et caractérisation de la poudre de Ba₂Co₉O₁₄ (BCO)

Durant ces travaux de thèse, le composé Ba₂Co₉O₁₄ (BCO) a été synthétisé au laboratoire par voie solide-solide suivant la réaction :



Les réactifs utilisés sont l'oxyde de cobalt (Alfa Aesar, 99,7% de pureté) préalablement broyé au broyeur planétaire afin d'assurer une taille de grain fine et homogène, assurant ainsi une meilleure réactivité de cet oxyde, et le carbonate de baryum (Sigma Aldrich, 99,5% de pureté), gardé quant à lui à l'étuve à 100°C pour le prévenir de l'absorption de l'humidité de l'air. Les deux réactifs sont broyés à la main dans un mortier en agate, en proportion stœchiométrique, puis placés dans un four, dans un creuset en alumine, à 900°C pendant 24h (avec une vitesse de chauffe de 200°C.h⁻¹).

La pureté de la poudre ensuite obtenue est vérifiée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre-X D8 advance Bruker-AXS équipé d'une anode au cuivre (CuK_α) et d'un détecteur monodimensionnel LynxEye PSD. L'identification de la phase a été effectuée à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA (Version 4.0), après soustraction de la contribution Cu_{α2} [9]. Pour compléter cette caractérisation, la poudre synthétisée a également été observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'analyse par diffraction X a permis de confirmer la pureté de la poudre (figure 3). Les différences observées sur l'intensité des pics par comparaison avec la fiche donnée dans les tables (Crystallographic Open Database, fiche 4001332) sont dues à une orientation préférentielle de l'échantillon qui, comme l'atteste les images MEB, est texturé.

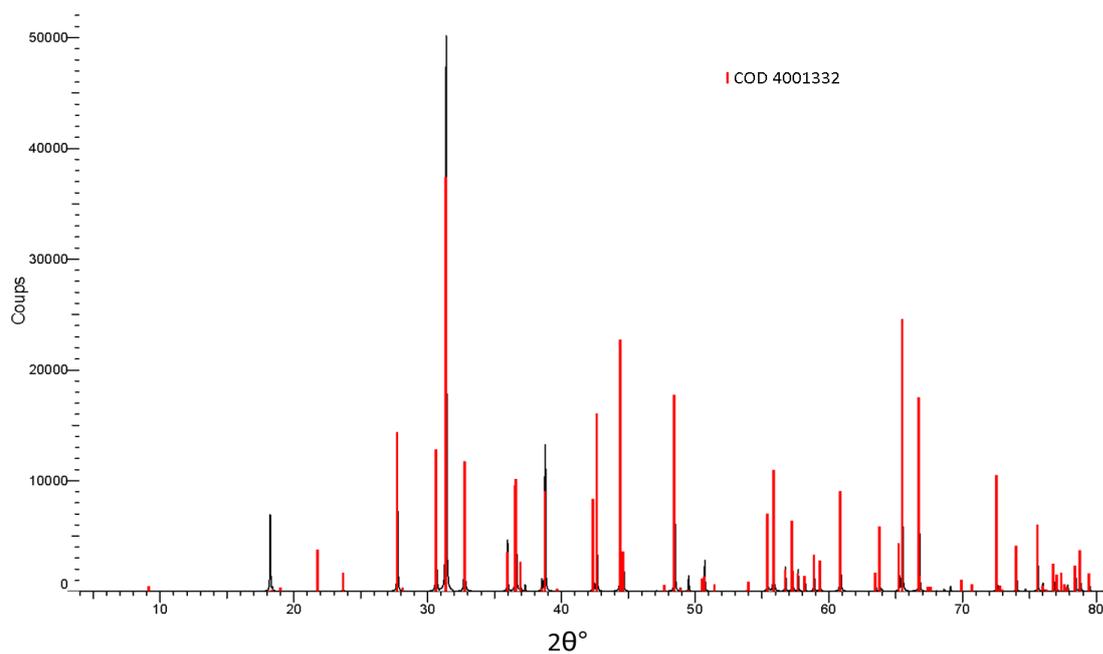


Figure 3. Diffractogramme du BCO

Les images réalisées grâce au MEB montrent une poudre homogène présentant des grains de forme relativement régulière avec une distribution de taille très resserrée aux alentours des 5µm (figure 4).

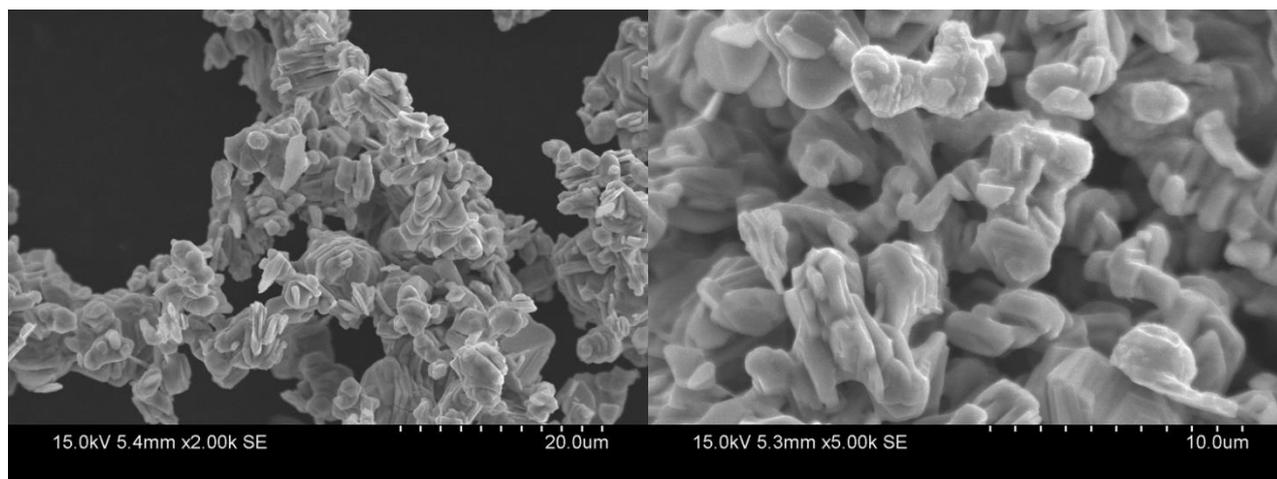


Figure 4. Images MEB de la poudre de BCO après synthèse, grossissement x2000 à gauche et x5000 à droite

III.1.2. Préparation des encres

Afin d'étudier les propriétés électrochimique de ce composé en tant que matériau d'électrode pour être appliqué aux SOFCs, une des façons les plus directes de procéder est la préparation d'une encre dans laquelle notre matériau jouera le rôle de pigment. Encre qui sera ensuite déposée sur un substrat, une pastille constituée de l'électrolyte choisi pour l'étude, pour ensuite mesurer la réponse en fréquence de la cellule par spectroscopie d'impédance.

La poudre de $Ba_2Co_9O_{14}$ précédemment obtenue est placée dans un bol en dioxyde de zirconium par-dessus 7 billes constituées elles aussi de dioxyde de zirconium avec (ou non selon que l'on veuille une électrode composite ou constituée uniquement de $Ba_2Co_9O_{14}$) la quantité adéquat de CGO selon le ratio BCO/CGO souhaité pour le composite. On ajoute ensuite du T01, 2% en masse de la quantité de poudre déjà placée dans le bol, qui est un tensioactif destiné à éviter l'agrégation des grains en les dispersant, assurant ainsi l'obtention d'une poudre fine et homogène. De l'éthanol technique est finalement versé sur le mélange afin de le recouvrir puis les bols, fermés étanchement à l'aide d'un joint torique en téflon, sont placés dans un broyeur planétaire Fritsch Planetary micro mill Pulverisette 7 (figure 5). L'opération de broyage dure 5 heures à une vitesse de 500 tours par minute. Après cette durée, la suspension de BCO/CGO dans l'éthanol est placée dans un bécher puis séchée à l'étuve à 100°C jusqu'à obtention d'une poudre sèche.



Figure 5. Broyeur planétaire et bols en zircone.

On ajoute finalement de l'EC3, 65% en masse de poudre broyée, à notre mélange. L'EC3 est un mélange de résine terpénique qui va, dans notre cas, jouer le rôle de liant pour l'encre. Après une brève homogénéisation à la spatule, la pâte obtenue est placée dans un tricylindre en acier inoxydable (figure 6) pour écraser les éventuels agglomérats issus de l'étape de séchage et récupérer l'encre la plus homogène et la plus égale en texture possible.

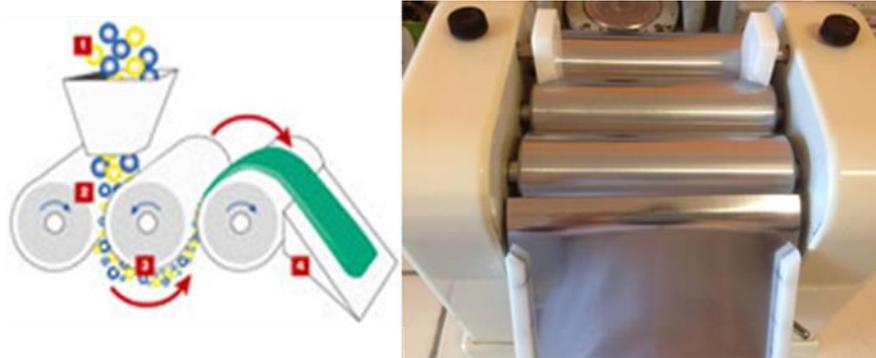


Figure 6. Schéma et photo du tricylindre

III.1.3. Préparation des cellules par sérigraphie

Avant toutes choses, la réactivité entre notre matériau et les électrolytes potentiels a été vérifiée, afin de s'assurer qu'aucune phase indésirable ne se forme lors d'un contact prolongé et à haute température entre la cathode et l'électrolyte. Pour se faire, de la poudre de BCO a été mélangée avec de la poudre de CGO dans un premier temps puis avec de la poudre d'YSZ ensuite, en quantité massique équivalente, avant d'être placée 24h dans un four à 800°C (température de frittage de l'électrode après le dépôt et également température maximale de fonctionnement de la cellule). Malgré que le BCO ne présente de réactivité ni avec YSZ ni avec CGO, l'étude a été menée principalement sur l'électrolyte CGO (figure 7).

Les encres préparées par la méthode décrite au paragraphe précédent sont destinées à être sérigraphiées sur des substrats d'électrolytes. Pour ce faire, il a d'abord fallu préparer des pastilles suffisamment denses (pour éviter que l'air ou l'hydrogène ne passe au travers) de l'électrolyte voulu.

Les pastilles denses de CGO ont été préparées à partir de poudre commerciale de composition $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (Rhodia HSA 90/10), pressée dans un moule en acier inoxydable de diamètre 20 mm à l'aide d'une presse uni-axiale. La pression exercée

est très faible, quelques milligrammes par centimètre carrée, juste assez pour évacuer l'air présent dans la poudre. La pastille, une fois démoulée, est ensuite emballée sous vide avant d'être à nouveau pressée, dans une presse isostatique cette fois, à une pression de 1800 bars pendant une durée d'environ 15 minutes.

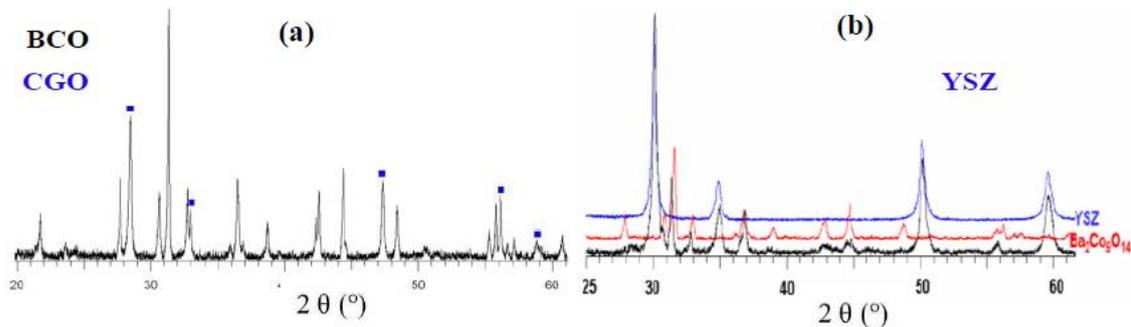


Figure 7. Diffractogrammes des mélanges BCO/CGO (a) et BCO/YSZ (b) [8]

Après ces étapes de pressages, les pastilles sont ensuite frittées dans un four maintenu à 1200°C pendant 2 heures (avec une vitesse de chauffe de 200°C par heure).

L'étape finale de préparation de ces pastilles consiste en leur polissage avec un papier abrasif de carbure de silicium, d'abord avec un papier à gros grains (P50, P240, P400) pour dégrossir les pastilles puis finalement avec un papier à grains plus fins (P800) pour raboter la pastille jusqu'à une épaisseur de 1,8mm (hauteur du porte-échantillon de la sérigraphieuse) (figure 8). Une surface plate mais pas trop lisse, afin d'assurer l'adhérence de l'encre, est ici nécessaire pour effectuer des dépôts reproductibles et homogènes.



Figure 8. Pastille de CGO après polissage

Les densités mesurées de ces pastilles ainsi préparées sont comprises entre 92 et 95% de la densité théorique.

Pour les dépôts, une sérigraphieuse semi-automatique de type DEK 248 a été utilisée. L'encre constituée du matériau que l'on souhaite déposer est appliquée sur un écran plus ou moins perméable muni d'un masque de la forme désirée. L'échantillon, placé sur une table à commande hydraulique vient ensuite se positionner sous l'écran de la sérigraphieuse. L'encre sur l'écran est ensuite étalée par une racle biseautée (formant un angle de 60° avec l'horizontal), se déplaçant à une vitesse de 30 mm.s^{-1} et exerçant une pression de 4 kg.m^{-2} , afin de la déposer sur le substrat (figure 9). Le masque de l'écran utilisé présente une surface de 1 cm^2 , ce qui permet une normalisation des résistances de polarisation en ASR en divisant simplement les valeurs mesurées par deux.



Figure 9. Sérigraphieuse DEK 248 à droite. Pastille de CGO avec un dépôt d'encre de BCO à gauche

Les cellules sérigraphiées sont ensuite frittées dans un four tubulaire. Ce traitement thermique se fait en deux étapes : d'abord un palier d'une heure à 500°C afin de provoquer la combustion et l'élimination des constituants organiques encore présents dans l'encre (résine terpénique contenue dans le liant, polymère et tensioactif du dispersant), suivi du processus de frittage avec un nouveau palier à 800°C , cette fois pendant deux heures (vitesse de chauffe de 200°C par heure). Les pastilles sont ensuite contrôlées par diffraction des rayons X afin de s'assurer qu'aucune pollution n'est intervenue au cours de la préparation de l'échantillon, puis observées au MEB pour déterminer l'épaisseur du dépôt et déterminer qualitativement sa porosité (figure 10). Le MEB utilisé est un microscope électronique à balayage HITACHI S4700 travaillant avec une tension de 15 kV .

Malheureusement, pour obtenir de bonnes images, il n'est pas possible de scier directement l'échantillon à la scie circulaire diamantée. En effet cela induirait un retrait de la couche au niveau du plan de coupe et fausserait l'estimation de l'épaisseur. Au départ, pour obtenir des images en coupe d'une cellule préparée par sérigraphie, l'échantillon était moulé dans de la résine avant d'être découpé à l'aide d'une scie circulaire diamantée puis poli finement. Cette façon de procéder pose plusieurs problèmes, tout d'abord le choix de la résine est limité par le fait qu'elle doit être conductrice pour obtenir des images claires au MEB. Ensuite, cette méthode présente également l'inconvénient de venir boucher les pores de la cathode observée de telle sorte qu'il devient difficile de différencier le substrat de la couche déposée et de la résine, tout ça sans avoir la certitude que la valeur d'épaisseur mesurée soit la même qu'avant l'utilisation de la résine. L'autre solution envisagée (qui est celle utilisée pour la suite d'ailleurs) est de fracturer l'échantillon de la façon la plus nette possible (figure 10).

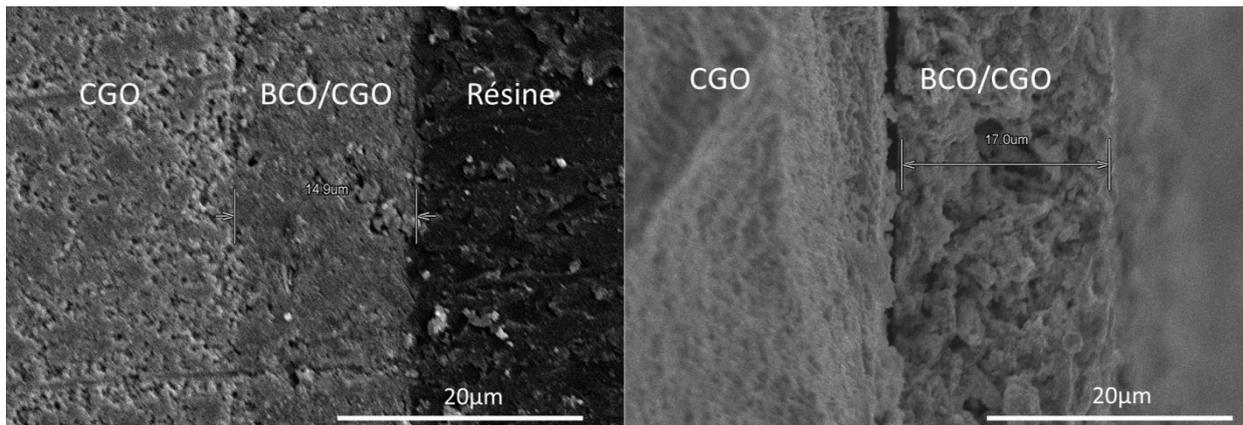


Figure 10. Images MEB d'un dépôt de cathode composite BCO/CGO sur une pastille de CGO. Enrobée dans la résine à gauche (grossissement x2500) et sans résine à droite (même grossissement)

Ces images permettent de montrer un dépôt relativement homogène et poreux malgré un léger décollement de l'électrode (visible au milieu en haut de l'image de droite) probablement dû à la préparation de l'échantillon.

Tous nos échantillons ont été préparés de la même manière en faisant varier la composition du composite et l'épaisseur de l'électrode par dépôt de plusieurs couches avec un séchage intermédiaire à l'étude à 100°C entre chaque couche.

III.2. Etude des réactions à l'électrode par spectroscopie

III.2.1. Réactions mises en jeu à la cathode d'un SOFC

Comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, le diagramme de Nyquist correspondant à la réponse d'une électrode correspond à plusieurs composantes. Ceci est dû au fait que la réaction de réduction de l'oxygène et la migration des ions oxydes s'effectuent en plusieurs étapes et les mécanismes la constituant sont aussi variés que complexes (figure 11).

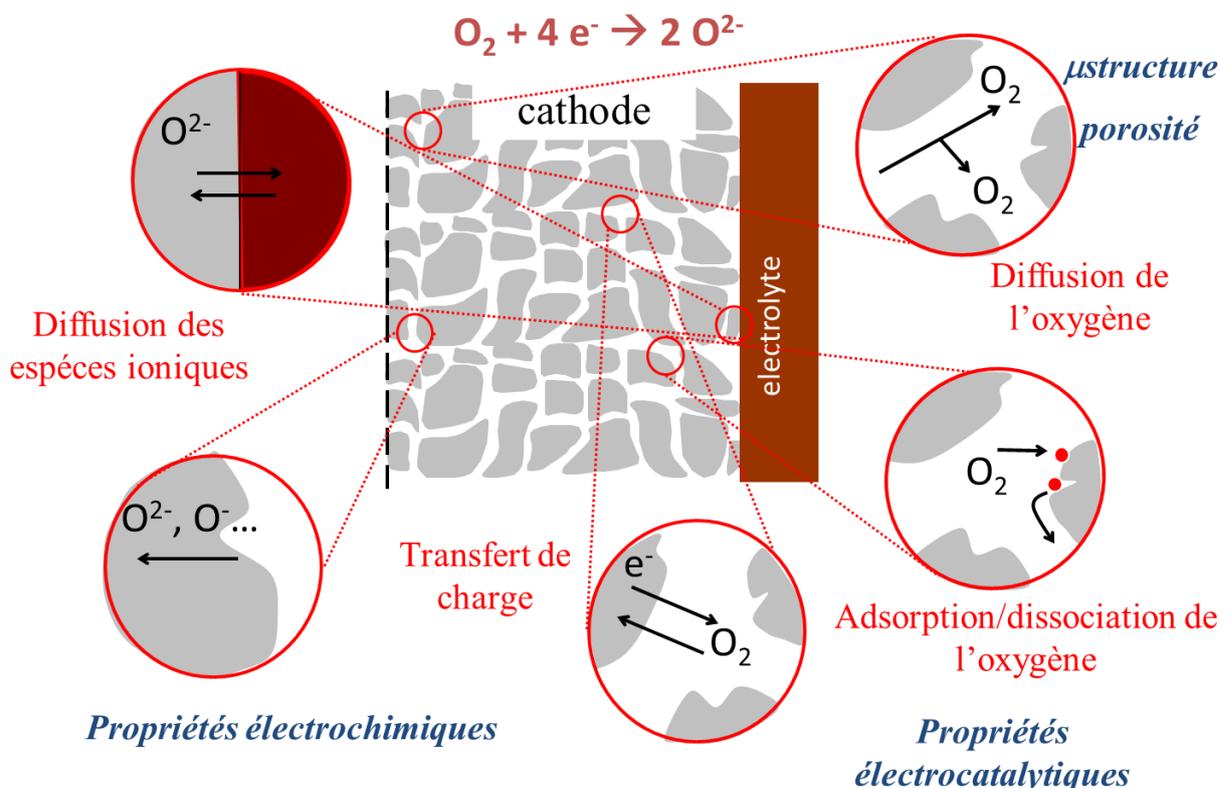


Figure 11. Représentation schématique des différentes étapes de la réaction de réduction de l'oxygène intervenant à la cathode

Les principales étapes réactionnelles peuvent être décrites de la manière suivante :

- Une étape de diffusion gazeuse, suivie de l'adsorption sur les sites électrocatalytiques du matériau et sa dissociation.
- Une étape de transfert de charge des électrons venant réduire l'oxygène pour donner des ions O^{2-} .

- Une étape de migration/diffusion des ions oxyde dans le cœur de la cathode jusqu'à l'interface avec l'électrolyte avant la diffusion à cette même interface puis la diffusion à travers l'électrolyte jusqu'à l'anode.

Ces étapes sont données dans l'ordre dans lequel, intuitivement, elle devrait intervenir, cependant, après considération des étapes éventuellement limitantes (pas nécessairement les mêmes selon les matériaux) et de celles susceptibles d'intervenir en parallèle, il se trouve qu'elles n'apparaissent pas forcément dans cet ordre en terme de fréquence propre.

Une étude menée en 2001 par M.J. Jørgensen et M. Mogensen sur une cellule composite de LSM/YSZ a permis d'établir une base pour l'identification des phénomènes en fonction de la fréquence propre de l'élément de circuit associé [10]. La diffusion du dioxygène gazeux par exemple est censée être lente par rapport à la diffusion ionique et devrait présenter une fréquence propre de l'ordre du Hertz (comprise entre 5 et 10 Hz), la contribution de ce processus en terme d'impédance devrait donc se retrouver dans la partie basse fréquence du diagramme.

La réduction de l'oxygène à proprement parler (adsorption sur les sites électro catalytiques, dissociation, transfert de charge et réduction) se retrouve plutôt dans la partie moyenne fréquence du diagramme (avec des fréquences propres associées comprises entre 0,1 et 10 kHz).

Enfin, la migration des ions jusqu'à l'interface ainsi que le franchissement de cet interface se fait plus rapidement et s'observe sur la partie haute fréquence du diagramme (à des fréquences de l'ordre de 10kHz et plus).

Bien entendu, ces valeurs sont des fourchettes assez larges et sont dépendantes du matériau (tous les matériaux de cathode n'ont pas obligatoirement les mêmes propriétés intrinsèques, ni les mêmes caractéristiques microstructurales et de fait, l'étape limitante ne sera pas forcément la même d'une cathode à l'autre) mais permettent néanmoins d'avoir un aperçu global de ce à quoi peuvent correspondre les différentes contributions observées sur un diagramme d'impédance.

III.2.2. Etude préliminaire : rappels sur l'optimisation de la composition du composite BCO-CGO et de l'épaisseur de l'électrode

Au cours de la thèse d'Ibtissam Kehal, nous avons étudié l'influence de la composition et de l'épaisseur de l'électrode sur ses performances. Le tableau 1 récapitule les ASR mesurées sur des cellules d'épaisseurs comparables comprises entre 15 et 18 μm et de compositions variables. Un optimum est observé pour la composition 70% en masse de BCO-30% en masse de CGO.

Composition : wt% BCO + wt% CGO	ASR ($\Omega.\text{cm}^2$) à 700 C	épaisseur (μm)
10-90	2,24	18
20-80	2,66	17
30-70	2,04	15
40-60	4	15
50-50	0,8	16
60-40	0,23	16
70-30	0,19	18
80-20	0,74	17
90-10	1,9	15

Tableau 1. Récapitulatif des valeurs d'ASR obtenues pour différentes compositions BCO/CGO [8]

Comme le montre le tableau 2, une diminution de l'ASR est observée lorsque l'épaisseur de l'électrode augmente. L'étude a été menée pour un composite 1:1 en masse de BCO et CGO en faisant varier le nombre de couches déposées. Une ASR inférieure à $0,15 \Omega.\text{cm}^2$ à 700°C (objectif recherché pour l'application) est obtenue pour quatre couches déposées successivement par sérigraphie qui correspondent à une épaisseur de $52 \mu\text{m}$, dans les conditions expérimentales utilisées (figure 12).

Nombre des couches	<i>ASR de BCO-CGO ($\Omega.cm^2$)</i>				
	<i>600°C</i>	<i>650°C</i>	<i>700°C</i>	<i>750°C</i>	<i>800°C</i>
1	4,6	2,25	1,17	0,68	0,44
2	1,08	0,64	0,40	0,28	0,27
3	0,73	0,42	0,28	0,19	0,19
4	0,33	0,19	0,12	0,09	0,09

Tableau 2. ASR mesurées pour des électrodes composites 50%massique-50% massique de BCO/CGO en fonction du nombre de couches déposées [8]

Ces premiers résultats permettent de déterminer une épaisseur critique d'une quarantaine de μm en dessous de laquelle les performances du matériau ne sont pas aussi bonnes qu'attendu.

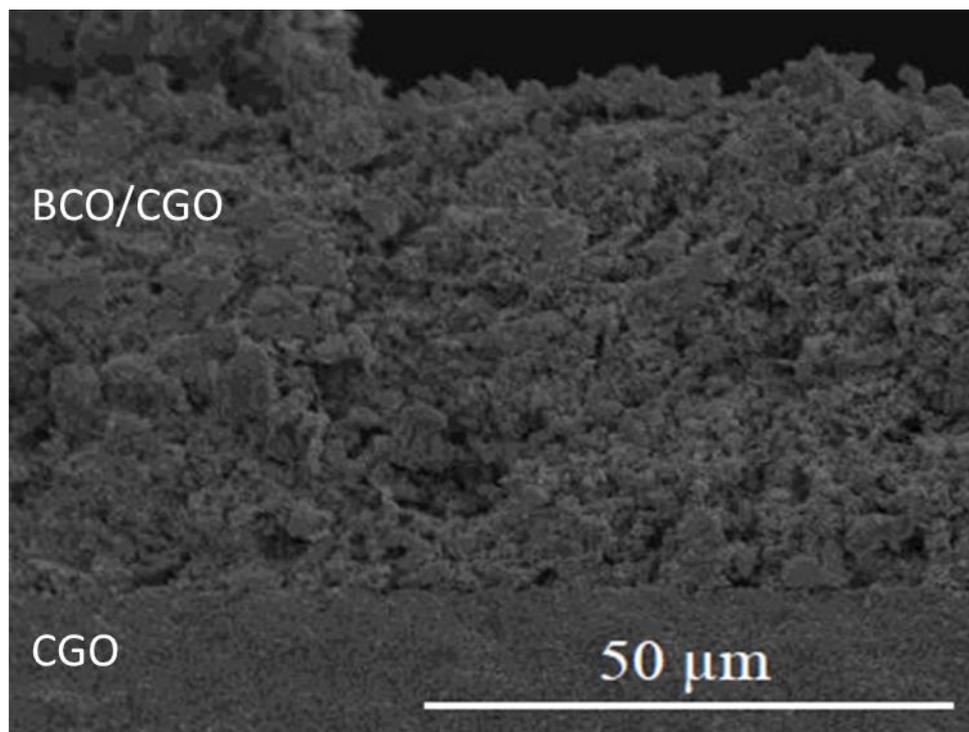


Figure 12. Image MEB en coupe d'une cellule avec quatre dépôts [8]

Pour une électrode de composition 1:1 BCO/CGO d'épaisseur égale à $52 \mu m$, une ASR de $0,12 \Omega.cm^2$ a été obtenue à $700^\circ C$.

L'insertion d'une couche mince de BCO déposée par PLD (Pulsed Laser Deposition) à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode poreuse de composition 1:1 BCO/CGO

nous a permis d'abaisser l'ASR à $0,08 \Omega \cdot \text{cm}^2$, à 800°C , sans pour autant pouvoir conclure avec certitude sur l'effet bénéfique de l'interface, étant en limite de précision des mesures, l'épaisseur de la couche sérigraphiée ayant par ailleurs un effet important sur les performances.

Aussi afin de combiner l'effet de la composition et de l'épaisseur et aller plus loin dans la compréhension des mécanismes mis en jeu, nous avons poursuivi l'étude sur une cellule épaisse de composition 70%massique-30%massique BCO/CGO en faisant varier la pression partielle d'oxygène.

C'est donc sur ces bases que les travaux ont été poursuivis. Le BCO est un matériau atypique dans le sens où malgré le succès dans l'optimisation de sa mise en forme en tant qu'électrode, les mécanismes s'y déroulant sont complexes et difficiles à expliquer. Contrairement à beaucoup de matériaux de cathode actuellement étudiés, la réaction de réduction de l'oxygène ne semble pas être une étape limitante dans le cas du BCO. Lors de la thèse de V. Thoréton [11] des paramètres de transport et d'échange en surface ont pu être déterminés par échange isotopique puis des analyses par spectroscopie de masse. Des valeurs telles qu'un coefficient de transport D^* de $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et un coefficient d'échange en surface k^* de $4 \cdot 10^{-10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été mesurés à 700°C [11]. Ces valeurs sont nettement en dessous des valeurs du $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ($D^* = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k^* = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ à 700°C) par exemple, qui est un des composés de référence, et ne vont pas dans le sens des observations effectuées par spectroscopie d'impédance indiquant que la réduction de l'oxygène (donc sont adsorption et sa réduction au sein de l'électrode) ne semble pas être une étape limitante. Néanmoins, les profils de diffusion atypique obtenue lors de ces expériences ne permettent pas d'avoir des valeurs fiables. Le même problème a d'ailleurs été rencontré lors d'une autre approche, par échange isotopique pulsé cette fois, à l'université de Twente. Le comportement du BCO et ses performances prometteuses restent donc inexplicables. C'est pourquoi dans le cadre de cette thèse, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été à nouveau effectuées, mais en faisant varier la pression partielle d'oxygène cette fois.

III.2.3. Etude d'une cellule optimisée sous différentes pressions partielles d'oxygène

Une cellule symétrique comportant une cathode composite BCO/CGO a donc été préparée en se reportant aux conditions optimales de mises en forme précédemment déterminées, soit un dépôt épais de quatre couches par sérigraphie et une composition de 70% en masse de BCO et 30% en masse de CGO.

L'échantillon, une fois placé dans le montage décrit dans le chapitre précédent, a été porté à 800°C avec une rampe de 200°C.h⁻¹, température à laquelle il est resté 24h afin d'améliorer le contact entre l'électrode et la grille d'or servant de collecteur de courant (l'électrode en or sur la figure 10 du chapitre 2).

L'échantillon a ensuite subi 5 cycles de température (figure 13).

Une série de montée et de descente en température a finalement été pratiquée, dans la gamme allant de 500°C à 800°C, en effectuant deux mesures (pour s'assurer de la stabilité de l'échantillon) tous les 20°C après une heure de stabilisation thermique entre chaque changement de température.

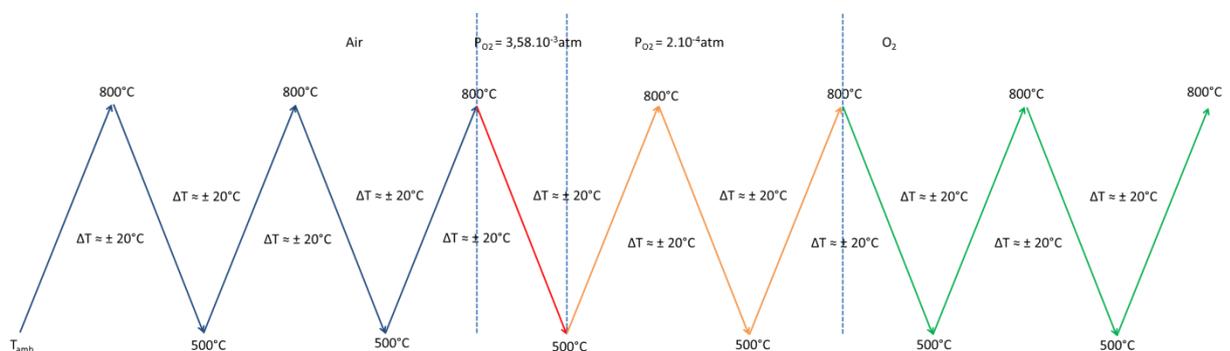


Figure 13. Schéma du cyclage thermique de la cellule BCO/CGO optimisée

Les premières mesures ont été réalisées sous air, puis sous une pression partielle en oxygène de 3,58.10⁻³atm, puis 2.10⁻⁴atm et finalement sous oxygène pur.

III.2.3.1. Etude sous air

La première série de mesure a été réalisée sous air, permettant ainsi dans un premier temps de vérifier que l'électrode préparée était effectivement optimale. Toutes les mesures ont été réalisées en pseudo-4 fils. Après transformation des données par les relations de Kramers-Kronig décrite au chapitre précédent, la stabilité et la fiabilité des données enregistrées a été confirmée alors qu'aucun facteur χ^2 ne dépasse les 10^{-6} (figure 14).

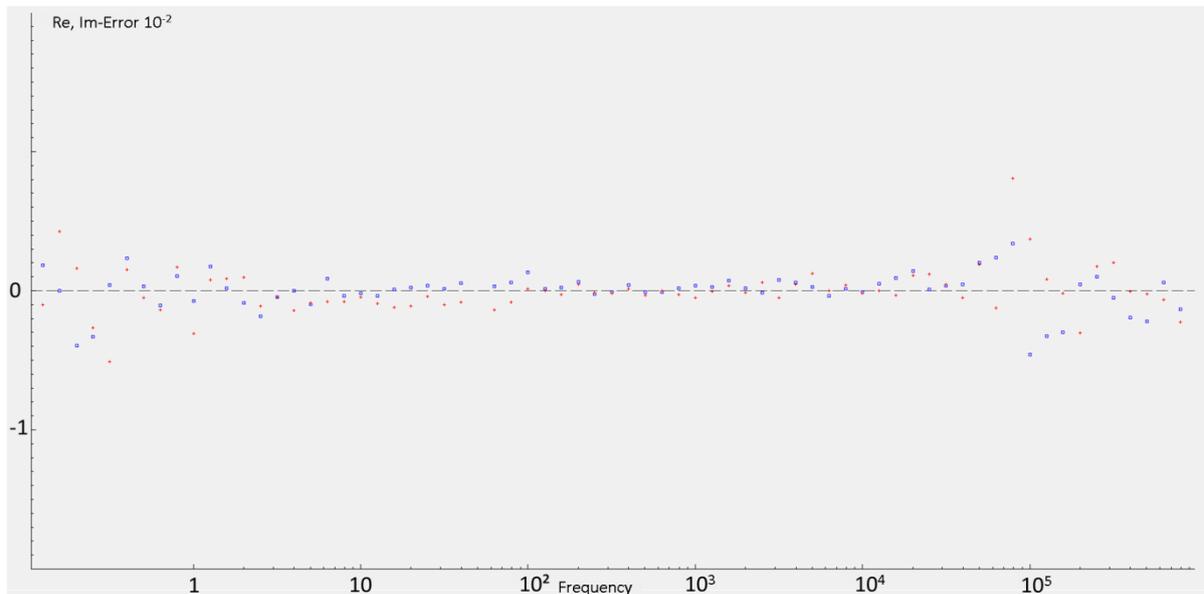


Figure 14. Erreur résiduelle après transformation de Kramers-Kroning, à 699°C pour une cellule optimisée BCO/CGO, sous air, lors de la première montée en température

Cependant, on peut noter une déviation des valeurs pour les cycles D1 et D2 (première et deuxième descente) alors que les autres cycles sont centrés sur les valeurs de la première montée (M1). Le tracé d'Arrhenius de ces valeurs permet de remonter à une valeur globale d'énergie d'activation de 2,1eV (figure 15).

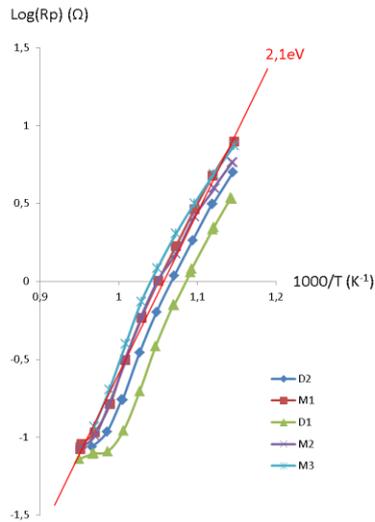


Figure 15. $\text{Log}(R_p) = f(1000/T)$, sous air pour une cellule optimisée de BCO/CGO, pour les différents cycles en température

Le diagramme d'impédance mesuré à 793°C (lors du premier cycle M1) montre une résistance de polarisation de 0,07 Ω (figure 16), soit une ASR de 0,035 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. En comparant cette valeur aux 0,09 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C obtenu lors de l'étude précédente, il est confirmé que nous travaillons bien sur une cellule optimisée.

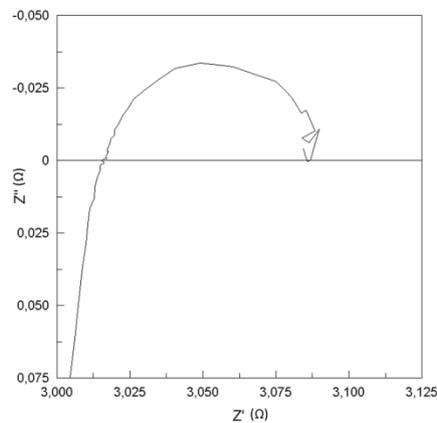


Figure 16. Diagramme d'impédance obtenu sur une cellule composite BCO/CGO, optimisée, sous air, à 793°C

Un graphique de type Arrhenius représentant le logarithme de la résistance de polarisation en fonction de $1000/T$, à partir des valeurs du cycle retenu uniquement (M1), permet d'observer deux domaines distincts sur la courbe (figure 17), avec une

penne correspondant à une énergie d'activation de 0,38 eV entre 800°C et 750°C et une brutale augmentation, passant à 2,13 eV en dessous de 750°C.

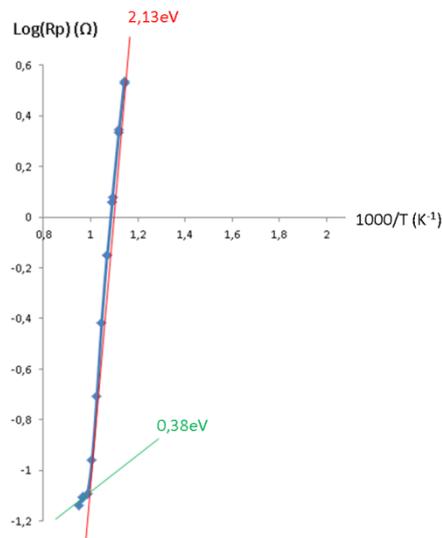


Figure 17. $\text{Log}(R_p) = f(1000/T)$ entre 800°C et 600°C

La figure 18 montre une comparaison entre le diagramme obtenu à 599°C, celui obtenu à 699°C et celui obtenu à 793°C. Les résistances séries ont été soustraites du diagramme par soucis de visibilité lors de la comparaison. Les puissances de 10 des valeurs de fréquences correspondantes aux zones des diagrammes sont affichées. On peut alors observer que la contribution à basse fréquence reste presque inchangée au cours du cyclage alors que celle à plus haute fréquence, elle, diminue énormément. Au vu de cette constatation, et en remarquant que là où le diagramme présente deux parties distinctes à 699°C et à 599°C (même si la contribution haute fréquence est très importante à 599°C, le zoom de la figure 18 permet d'observer cette contribution basse fréquence, présente clairement à 699°C), on peut raisonnablement suggérer que la seule contribution visible restante sur le diagramme à 793°C est cette contribution basse fréquence, après disparition totale (graphiquement en tout cas) de la partie haute fréquence. Ces hypothèses sont corroborées par la comparaison du paramètre fréquentiels des diagrammes de Nyquist qui indique les mêmes puissances de 10 en termes de fréquence pour cette contribution quel que soit la température.

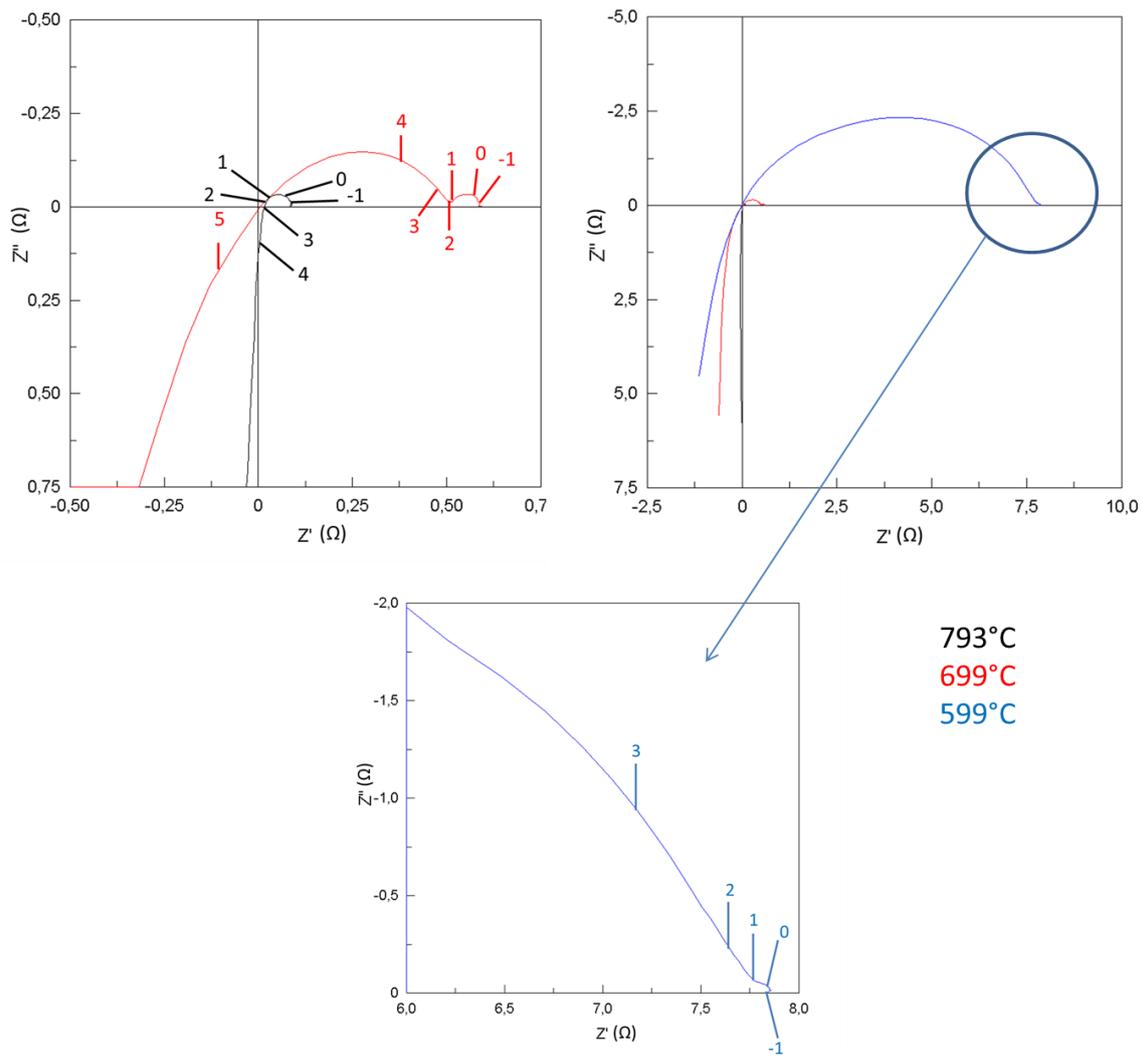


Figure 18. Comparaison des diagrammes d'impédance d'une cellule optimisée de BCO/CGO, sous air, en fonction de la température

La stabilité de l'échantillon lors des mesures et par la même occasion la fiabilité des données obtenues étant ainsi validées par la courbe figure 14 et les K-K test, un circuit équivalent a été proposé afin de modéliser la réponse de la cellule sur l'ensemble de la gamme de température étudiée, sous air. Une inductance en série avec une résistance, modélisant la réponse du montage et la résistance de l'électrolyte, suivies de deux blocs de résistance en parallèle avec un CPE, eux même en série constitue le circuit retenu (figure 19).

Avec ce même circuit, entre 800°C et 650°C, des erreurs d'une dizaine de pourcent au maximum (figure 20) sont à prendre en compte sur l'ensemble des valeurs calculées pour les paramètres des différents éléments de circuits constituant le circuit

équivalent, néanmoins, ce même circuit permet de modéliser l'ensemble des diagrammes obtenus sous air, validant ainsi la fiabilité du circuit proposé (figure 19).

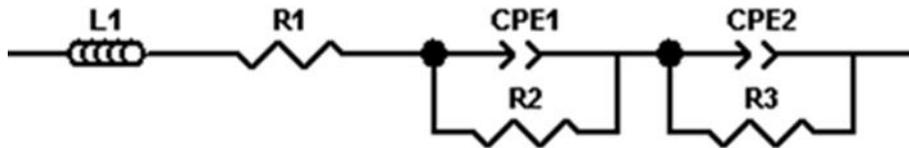


Figure 19. Circuit équivalent du BCO/CGO 70/30, 4 couches, sous air

En considérant L1 comme due au montage et R1 due en partie au montage aussi et en partie à l'électrolyte, un tel circuit implique donc deux phénomènes se déroulant l'un après l'autre avec une contribution modélisée par (R2CPE1) et (R3CPE2).

Pour rappel, un élément de type CPE fait intervenir deux paramètres, T correspondant à l'effet capacitif en tant que tel et P correspondant au déphasage par rapport à une capacité linéaire. Le tableau 1 récapitule l'évolution des différents paramètres du circuit en fonction de la température.

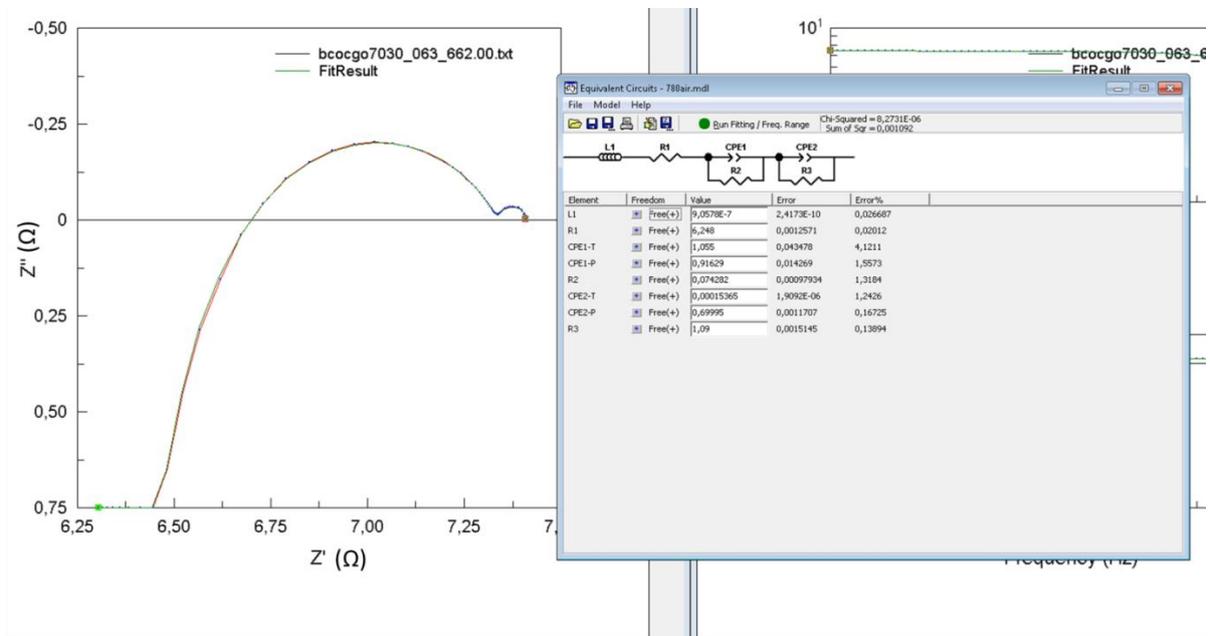


Figure 20. Fit du diagramme d'impédance de BCO/CGO 70/30 sous air à 662°C

T(°C)	Rs(R1)	R2	T1	P1	R3	T2	P2
602	10,06	0,04	2,64	1	4,08	$1,63.10^{-4}$	0,64
619	8,66	0,06	1,35	1	2,78	$1,58.10^{-4}$	0,66
643	7,22	0,07	1,02	0,98	1,67	$1,58.10^{-4}$	0,68
662	6,25	0,07	1,06	0,92	1,09	$1,54.10^{-4}$	0,7
682	5,44	0,08	1,04	0,88	0,71	$1,54.10^{-4}$	0,72
701	4,81	0,08	1,11	0,88	0,47	$1,61.10^{-4}$	0,74
721	4,26	0,08	1,03	0,9	0,33	$2,03.10^{-4}$	0,74
741	3,81	0,07	1,03	0,91	0,23	$2,66.10^{-4}$	0,74
761	3,42	0,08	1,05	0,91	0,16	$3,27.10^{-4}$	0,74
780	3,11	0,08	1,03	0,91	0,1	$4,68.10^{-4}$	0,75

Tableau 1. Evolution des paramètres du circuit équivalent pour BCO/CGO 70/30, 4 couches, sous air, en fonction de la température, cycle M1

Le paramètre L1, étant uniquement lié au montage, ne nous intéresse pas ici, c'est pourquoi il n'apparaît pas dans le tableau ci-dessus. En revanche on peut noter la diminution de la résistance série à mesure que la température s'élève, ce qui s'explique par l'augmentation de la conductivité de l'électrolyte. L'évolution du paramètre résistif R3 est celle attendue dans le sens où leurs valeurs diminuent avec l'augmentation de la température, induisant ainsi une cinétique plus rapide pour la réaction d'électrode. En revanche, même si le paramètre R2 semble augmenter légèrement lors de l'élévation de la température, sa variation n'est pas significative, il reste du même ordre de grandeur. C'est pourquoi il est tentant d'attribuer directement la contribution qui semble presque inchangé, à basse fréquence, à ce bloc (R2CPE1). Pour les paramètres T et P en revanche, il faut avant toute chose déterminer les capacités et les fréquences propres aux phénomènes qu'ils modélisent avant d'être capable de tirer des conclusions quant à leur évolution. Pour ce faire, nous nous sommes servis de l'équation (31) du chapitre 2 :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(RT)^{\frac{1}{P}}} \text{ et } C_0 = T^{\frac{1}{P}} R^{\frac{1-P}{P}}$$

L'évolution des fréquences et des capacités propres des deux blocs (RCPE), f_{01} , C_{01} , f_{02} et C_{02} est résumée dans le tableau 2.

T(°C)	F01	C01	F02	C02
602	1,58	2,64	15036	$2,59.10^{-6}$
619	2,09	1,35	21072	$2,72.10^{-6}$
643	2,38	0,98	30232	$3,14.10^{-6}$
662	2,56	0,84	39496	$3,7.10^{-6}$
682	2,71	0,74	49284	$4,57.10^{-6}$
701	2,64	0,79	58271	$5,82.10^{-6}$
721	2,76	0,77	71984	$6,79.10^{-6}$
741	2,7	0,8	86198	$8,09.10^{-6}$
761	2,62	0,81	96644	$1,05.10^{-5}$
780	2,63	0,81	94174	$1,68.10^{-5}$

Tableau 2. Evolution des fréquences et des capacités propres en fonction de la température pour une cellule BCO/CGO 70/30 sous air

Encore une fois l'évolution observée pour les fréquences est celle attendue. En effet, avec l'augmentation de la température, les fréquences propres des deux phénomènes augmente, indiquant une accélération du processus mis en œuvre. En s'appuyant sur les données précédemment collectées par B.A. Boukamp [12] (tableau 1 chapitre 2) et M.J. Jørgensen [10], la contribution R2CPE1 semble être associée à un phénomène de diffusion dont la fréquence propre est de l'ordre du Hertz et la capacité propre de l'ordre du Farad ce qui nous permet de déduire qu'il s'agit plus précisément du mécanisme de diffusion gazeuse non pas en surface mais

au niveau des pores du matériau. En revanche, la contribution R3CPE2, au vu de sa fréquence propre et de la capacité associée, correspondrait plutôt à une capacité de type double couche, causée par une accumulation de charges (O^{2-} ici) au niveau de l'interface électrode/électrolyte. Quoi qu'il en soit, si on se reporte aux résistances relatives à ces différents blocs de circuit équivalent, il apparaît que la résistance la plus élevée est celle liée à cette capacité double couche qui est donc la plus limitante sous air.

III.2.3.2. Etude sous basse pression partielle d'oxygène

L'étape suivante a été de refaire le même cheminement expérimental et intellectuel mais en variant cette fois la pression partielle en oxygène, passant de l'air ($P_{O_2} = 0,2$ atm) à une pression partielle en oxygène de $3,58 \cdot 10^{-3}$ atm. Pour ce faire, un mélange d'argon et d'hydrogène a été introduit dans le four contenant les échantillons en cours de mesure en contrôlant la pression partielle d'oxygène à l'aide d'une jauge en zircone (figure 21).

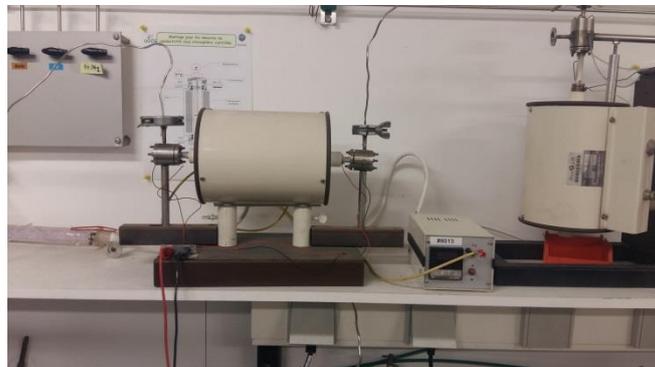


Figure 21. Jauge mesurant la pression partielle en oxygène de l'atmosphère introduite dans le four

Une nette évolution de l'échantillon et de son comportement est observée suite au changement d'atmosphère. En effet, d'une ASR de seulement $0,035 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 792°C , le diagramme d'impédance présente maintenant une ASR de $2,04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 780°C (figure 22).

De la même manière que pour l'expérience sous air, le tracé d'une courbe d'Arrhenius a été effectué. Malgré qu'ils soient moins bien distingués que sur la courbe précédente, on peut une nouvelle fois observer deux domaines sur cette

courbe. Les gammes de températures de ces deux domaines sont similaires à celles observées précédemment, soit entre 800°C et 750°C et entre 750°C et 600°C, avec des énergies d'activation de 0,18 eV et 0,48 eV, respectivement (figure 23). Cette diminution drastique des valeurs d'énergie d'activation en comparaison à celles relevées sous air peut paraître inattendue à première vue. Toutefois, cela peut s'expliquer par une réduction partielle, si ce n'est du BCO, au moins du CGO, augmentant sa conductivité électronique, abaissant ainsi les énergies d'activations.

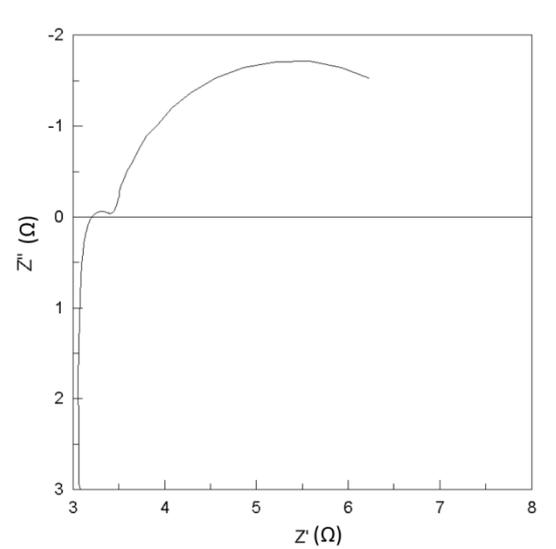


Figure 22. Diagramme d'impédance obtenu sur une cellule composite BCO/CGO, optimisée, sous une P_{O_2} de $3,58 \cdot 10^{-3}$ atm, à 780°C

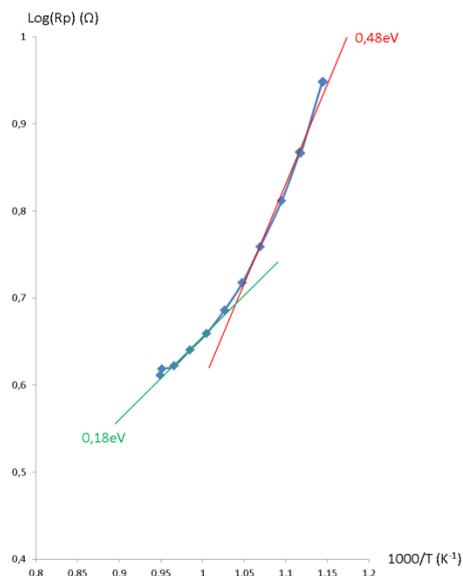


Figure 23. $\text{Log}(R_p) = f(1000/T)$ entre 800°C et 600°C sous une P_{O_2} de $3,58 \cdot 10^{-3}$ atm

Un décalage vers les hautes fréquences est clairement visible graphiquement. La contribution basse fréquence est quant à elle augmentée de façon dramatique (figure 24). L'analyse des données sous air avait permis d'émettre l'hypothèse que cette contribution était celle correspondant au phénomène de diffusion gazeuse de l'oxygène de l'air, notamment au niveau des pores du BCO. Il est donc cohérent de la voir augmenter dans le cas d'une diminution de la pression partielle en oxygène.

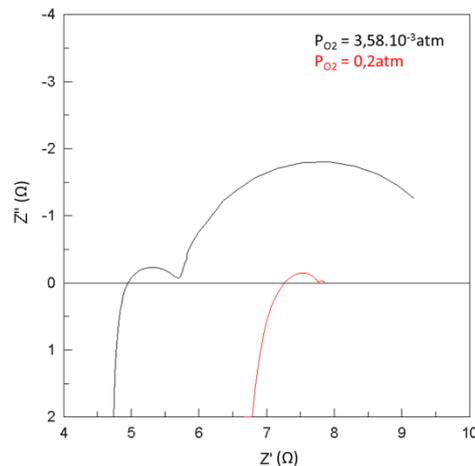


Figure 24. Comparaison des diagrammes d'impédance pour une cellule optimisée de BCO/CCO, à 700°C, en fonction de la P_{O_2}

Une observation intéressante est que, cette fois, c'est la contribution haute fréquence qui semble identique entre les deux diagrammes. Une comparaison des diagrammes à P_{O_2} de $3,58 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ en fonction de la température (figure 25) montre que, une fois encore, la contribution basse fréquence n'est pas impactée de façon manifeste par le changement de température. Le phénomène haute fréquence serait donc thermiquement activé alors que le phénomène à basse fréquence ne dépendrait que de la teneur en oxygène de l'atmosphère.

Après cette première analyse qualitative et graphique, la stabilité de l'échantillon et la fiabilité des données ont été vérifiées de la même manière que celle décrite pour l'expérience sous air et ont une fois encore confirmé qu'un crédit suffisant peut être accordé à ces données. Le même circuit que celui présenté en figure 16 de ce chapitre a été utilisé pour fitter le jeu de données et extraire les paramètres de ses éléments constitutifs.

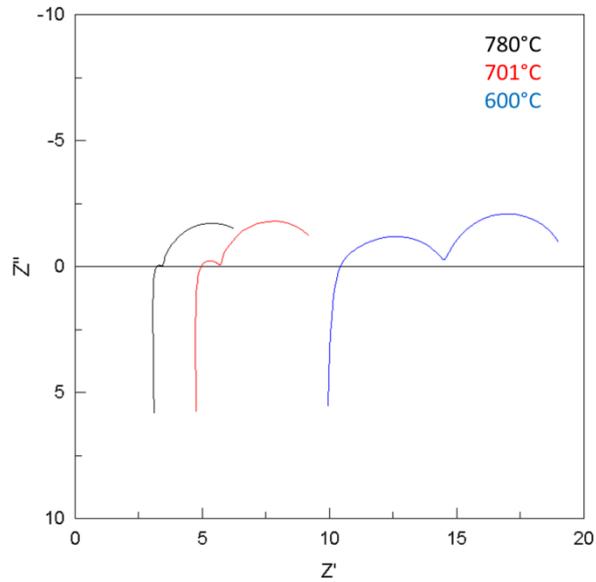


Figure 25. Evolution des diagrammes d'impédance d'une cellule optimisée BCO/CGO sous une P_{O_2} de $3,58 \cdot 10^{-3}$ atm, en fonction de la température

Comme précédemment, les résultats de la modélisation affichent de très bons facteurs χ^2 et des valeurs d'erreur ne dépassant pas les 10%. Le choix d'ignorer une fois encore les éléments L1 et R1 a été fait ici aussi pour ne se concentrer que sur les deux blocs (RCPE). Le tableau 3 synthétise leurs valeurs en fonctions de la température.

T(°C)	R2	T1	P1	R3	T2	P2	Rs
778	0,45	$6,61.10^{-3}$	0,52	3,92	0,23	0,91	3
762	0,53	$4,50.10^{-3}$	0,54	3,94	0,21	0,91	3,28
742	0,65	$2,86.10^{-3}$	0,56	3,99	0,19	0,91	3,66
722	0,82	$1,9.10^{-3}$	0,59	4,04	0,17	0,91	4,13
701	1,05	$1,4.10^{-3}$	0,6	4,12	0,15	0,91	4,68
681	1,38	$1,15.10^{-3}$	0,6	4,23	0,13	0,92	5,32
662	1,81	$9,48.10^{-4}$	0,6	4,31	0,12	0,92	6,09
640	2,47	$8,31.10^{-4}$	0,6	4,4	0,1	0,93	7,12
622	3,31	$7,52.10^{-4}$	0,6	4,48	0,09	0,93	8,26
601	4,77	$7,06.10^{-4}$	0,58	4,59	0,08	0,95	9,95

Tableau 3. Evolution des paramètres du circuit équivalent pour BCO/CGO 70/30, 4 couches, sous une pression partielle en oxygène de $3,58.10^{-3}$ atm, en fonction de la température

A nouveau, le paramètre Rs évolue de manière inverse au changement de température, ce qui traduit ici aussi une augmentation de la conductivité de l'électrolyte avec l'élévation de la température, entraînant une diminution de la résistance série.

Les résultats de l'extraction des valeurs de fréquences propres et de capacités propres sont présentés dans le tableau 4. La première constatation est une inversion des fréquences propres par rapport au cas sous air. En effet, précédemment, la contribution du bloc (R2CPE1) avait pu être attribuée au phénomène de diffusion alors que dans le cas d'une pression partielle en oxygène de $3,58.10^{-3}$ atm, c'est maintenant le bloc (R3CPE2) qui est associé à ce phénomène. Cette attribution de diffusion gazeuse dans les pores du matériau est étayée par l'ordre de grandeur des capacités et des fréquences propres tirée des valeurs du tableau 3. Même si d'un point de vue strictement mathématique cela ne change rien au modèle, d'un point de vue physique il est intéressant d'observer que cela implique également une inversion des phénomènes limitants.

T(°C)	f ₀₁	C ₀₁	f ₀₂	C ₀₂
778	11672	3,05.10 ⁻⁵	0,18	0,23
762	11425	2,65.10 ⁻⁵	0,2	0,2
742	10807	2,26.10 ⁻⁵	0,22	0,18
722	9819	1,98.10 ⁻⁵	0,25	0,16
701	8663	1,74.10 ⁻⁵	0,27	0,14
681	7354	1,57.10 ⁻⁵	0,3	0,13
662	6105	1,44.10 ⁻⁵	0,33	0,11
640	4797	1,34.10 ⁻⁵	0,37	0,1
622	3785	1,27.10 ⁻⁵	0,41	0,09
601	2839	1,18.10 ⁻⁵	0,46	0,08

Tableau 4. Evolution des fréquences et des capacités propres en fonction de la température pour une cellule BCO/CGO 70/30 sous une pression partielle en oxygène de $3,58.10^{-3}$ atm

L'observation des résistances des blocs d'éléments de circuits équivalents en question soutient cette hypothèse dans le sens où le paramètre R3 diminue très peu avec l'augmentation de la température en comparaison avec le paramètre R2. L'attribution des différentes contributions des diagrammes d'impédance à cette P_{o2} est consistante avec une diffusion des ions à l'interface électrode/électrolyte exacerbée par la température, alors que la diffusion gazeuse ne profite pas d'une amélioration notable en augmentant la température du fait de la faible teneur en oxygène de l'atmosphère dans laquelle se trouve l'échantillon. Idem en ce qui concerne l'évolution des fréquences propres, le phénomène relié au bloc (R2CPE1) montre une cinétique bien plus accélérée avec la température comparativement à celle du bloc (R3CPE2). Toutes les évolutions des différents paramètres mesurés, extraits, modélisés, convergent donc vers la conclusion qu'à l'inverse du cas sous air, c'est cette fois la diffusion gazeuse qui est limitante, voyant même sa fréquence propre diminuer avec l'augmentation de la température.

Afin de tenter de tirer encore d'avantage d'information sur ce mécanisme de diffusion dans les pores, la même expérience a été à nouveau réalisée mais en ajustant cette fois la P_{o2} à 2.10^{-4} atm.

La comparaison des valeurs de résistances de polarisation, en fonction des cycles, en traçant leur logarithme en fonction de $1000/T$ (figure 26) montre que les valeurs des cycles D1 et M2 sont assez proches, avec des énergies d'activation calculée de 0,32 eV et 0,38 eV, respectivement. L'allure atypique de la courbe de la première montée en température peut s'expliquer par un manque de stabilité suite au changement d'atmosphère. Les données du cycle correspondant à la deuxième montée en température (M2) ont été retenues pour les analyses plus approfondies en raison du point qui semble aberrant à haute température sur la courbe D1.

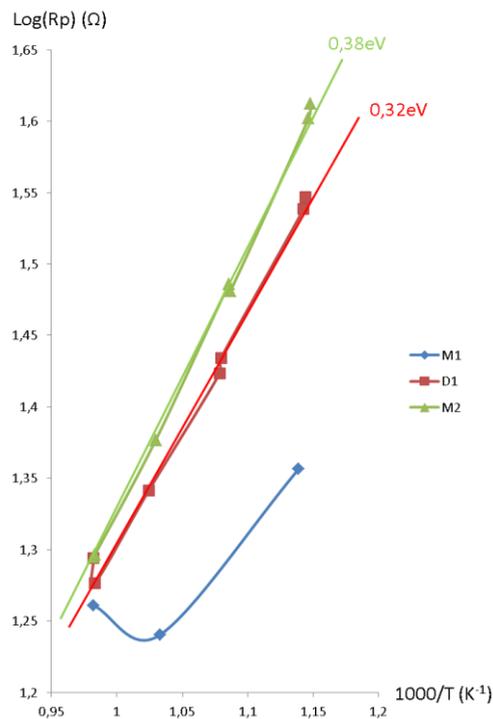


Figure 26. $\text{Log}(R_p) = f(1000/T)$, pour une pression partielle en oxygène de $2 \cdot 10^{-4}$ atm, pour une cellule optimisée de BCO/CGO, pour les différents cycles en température

La courbe d'Arrhenius tracée avec l'ensemble des valeurs de résistance de polarisation obtenue à cette pression partielle d'oxygène entre 600°C et 750°C ne montre cette fois qu'un seul domaine avec une énergie d'activation de 0,38 eV (figure 26). Ce nouvel abaissement de l'énergie d'activation va dans le sens de l'hypothèse d'une réduction partielle du matériau, améliorant sa conductivité électronique.

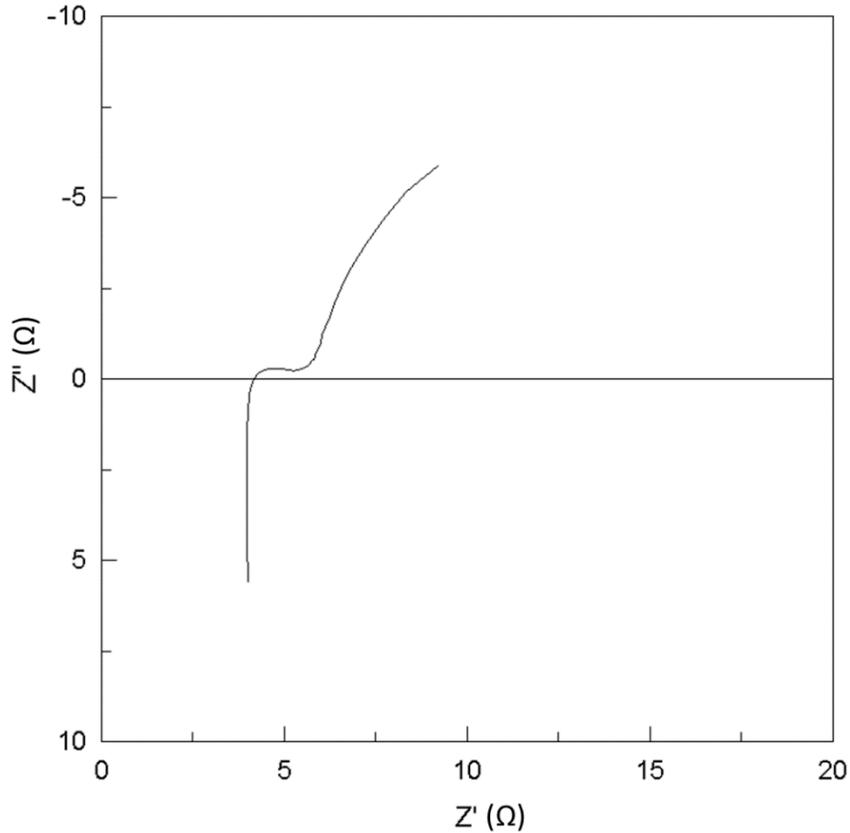


Figure 27. Diagramme d'impédance obtenu sur une cellule composite BCO/CGO, optimisée, sous une P_{O_2} de 2.10^{-4} atm, à 745°C

Après 24h de stabilisation, les mesures sous cette nouvelle pression partielle d'oxygène révèlent un décalage vers les hautes fréquences encore plus important que celui observé précédemment. De plus, les résistances de polarisation mesurées se trouvent également majorées, avec une valeur de $19,70 \Omega$ (soit une ASR de $9,85 \Omega.\text{cm}^2$) à 745°C (figure 27). Une nouvelle comparaison, en ajoutant cette fois le diagramme obtenu à 700°C sous une pression partielle en oxygène de 2.10^{-4} atm (figure 28) montre cette fois, en plus de l'impact clair de la P_{O_2} sur la contribution basse fréquence (ce qui confirme les observations précédentes sur cette partie du diagramme), une augmentation de la contribution à haute fréquence, probablement liée au niveau de raréfaction de l'oxygène.

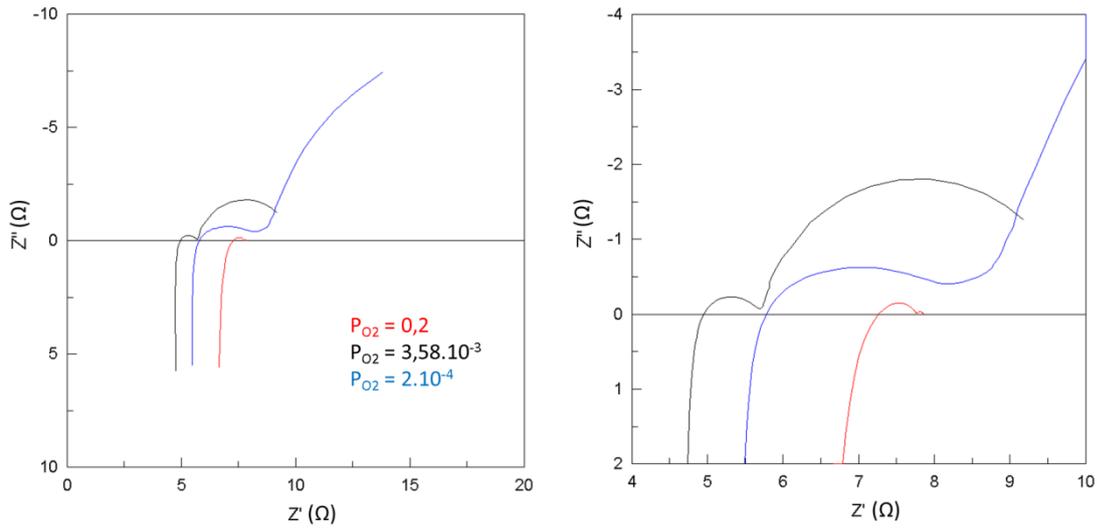


Figure 28. Comparaison des diagrammes d'impédance pour une cellule optimisée de BCO/CCO, à 700°C, en fonction de la P_{O_2} avec un zoom pour voir les deux contributions sous air à droite.

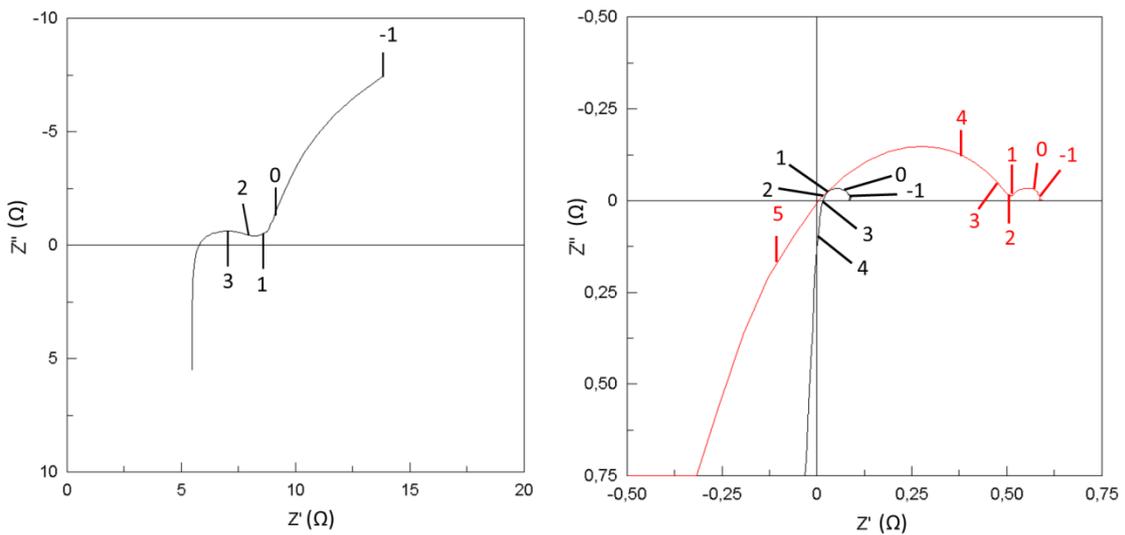


Figure 29. Comparaison des gammes de fréquence suivant les P_{O_2} à 700°C. P_{O_2} de 2.10^{-4} atm à gauche et sous air en rouge à droite

La figure 29 confirme l'impact de la raréfaction de l'oxygène sur la contribution haute fréquence.

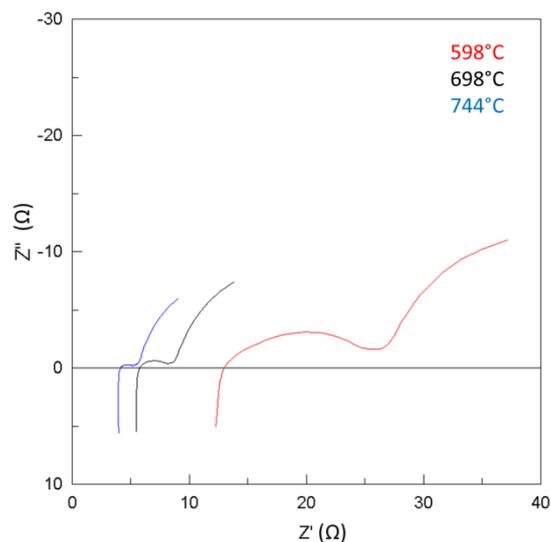


Figure 30. Evolution des diagrammes d'impédance d'une cellule de BCO/CGO optimisée, sous une P_{O_2} de 2.10^{-4} atm, en fonction de la température

La figure 30 montre une nouvelle fois que la partie basse fréquence de nos diagrammes d'impédance n'est pas influencée par la température. Cette observation est en parfait accord avec les pré-conclusions précédentes selon lesquelles le processus associé à la partie haute fréquence du diagramme est thermiquement activé alors que celui correspondant à la basse fréquence est uniquement dépendant de la pression partielle en oxygène.

Après validation de la série de donnée par le test de Kramers-Kronig, le même circuit équivalent a été de nouveau employé pour tenter de modéliser les diagrammes enregistrés. Le tableau 5 présente les résultats obtenus pour les affinements sous une pression partielle de 2.10^{-4} atm.

T(°C)	R2	T1	P1	R3	T2	P2	Rs
745	2,18	$2,28 \cdot 10^{-2}$	0,34	19,76	0,2	0,89	3,73
698	3,67	$6,43 \cdot 10^{-3}$	0,42	22,59	0,15	0,87	5,24
648	7,32	$2,57 \cdot 10^{-3}$	0,45	25,56	0,11	0,87	7,91
647	7,32	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,45	25,83	0,1	0,87	7,86
599	15,41	$1,52 \cdot 10^{-3}$	0,46	26,28	0,08	0,9	12,02
598	15,46	$1,55 \cdot 10^{-3}$	0,46	26,21	0,08	0,9	12,06
550	34,31	$1,14 \cdot 10^{-3}$	0,45	27,21	0,06	0,92	18,81

Tableau 5. Evolution des paramètres du circuit équivalent pour BCO/CGO 70/30, 4 couches, sous une pression partielle en oxygène de $2 \cdot 10^{-4}$ atm, en fonction de la température

Par soucis de clarté dans les tableaux, les erreurs ne sont pas présentées ici mais elles restent dans une gamme suffisamment basses pour avoir une bonne confiance dans les valeurs obtenues (<10%) (figure 31).

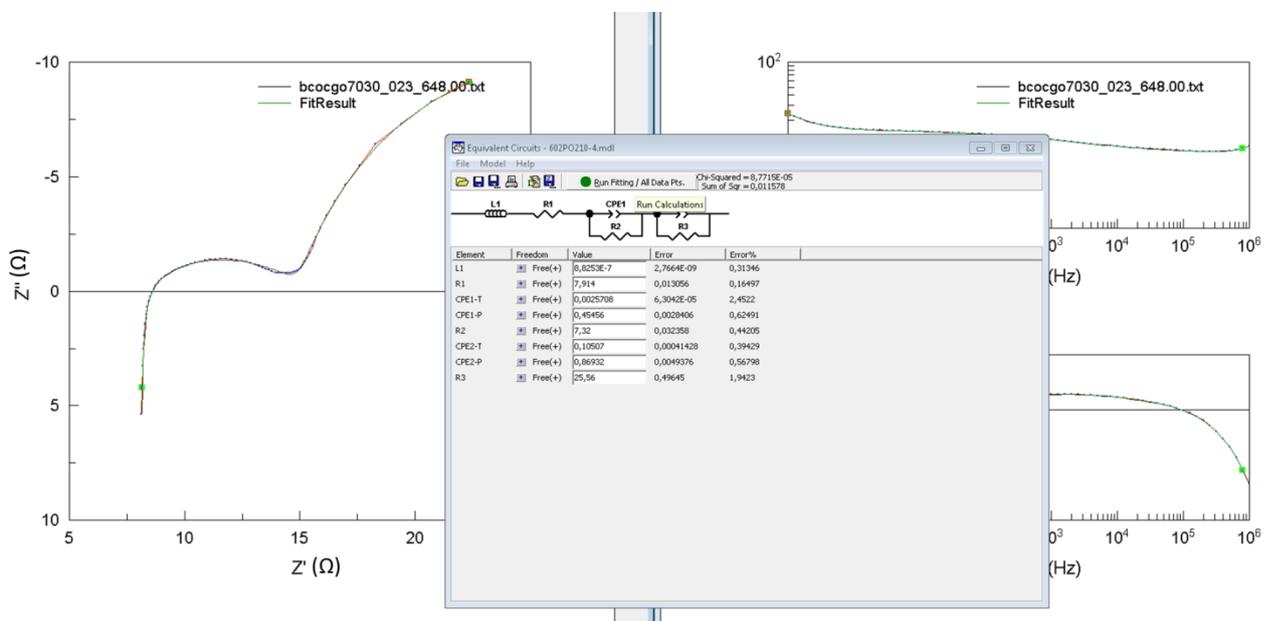


Figure 31. Fit du diagramme d'impédance de BCO/CGO 70/30 sous une P_{O_2} de $2 \cdot 10^{-4}$ atm, à 648°C

La résistance série continue d'évoluer dans le sens attendu, diminuant lorsque la température augmente. Idem pour les paramètres résistifs R2 et R3. L'extraction des paramètres tels que la fréquence propre et la capacité propre de chacun des deux

blocs (RCPE) constituant ce circuit équivalent révèle, en revanche, des évolutions plus surprenantes (tableau 6). En comparant les valeurs obtenues, de la même manière que pour les données traitées plus tôt dans ce chapitre, aux valeurs de la littérature [10,12] on retrouve une nouvelle fois la réaction d'électrode associée au bloc (R2CPE1) en termes de fréquence. Cependant, la capacité propre liée à cette fréquence suggère plutôt qu'il s'agit là d'un phénomène capacitif à l'interface électrode/électrolyte. Le bloc (R3CPE2) par contre correspond sans doute possible (par rapport aux valeurs de fréquence et de capacité) à une réaction d'électrode, et plus précisément à la diffusion gazeuse dans les pores. Il n'est donc pas surprenant de voir une fois encore que la résistance R3 est la plus élevée étant donnée la pression partielle en oxygène à laquelle se trouve l'échantillon.

T(°C)	f ₀₁	C ₀₁	f ₀₂	C ₀₂
745	1015	7,19.10 ⁻⁵	0,03	0,24
698	1312	3,31.10 ⁻⁵	0,04	0,17
648	995	2,19.10 ⁻⁵	0,05	0,12
647	984	2,21.10 ⁻⁵	0,05	0,12
599	552	1,87.10 ⁻⁵	0,07	0,09
598	554	1,86.10 ⁻⁵	0,07	0,08
550	215	2,16.10 ⁻⁵	0,09	0,06

Tableau 6. Evolution des fréquences et des capacités propres en fonction de la température pour une cellule BCO/CGO 70/30 sous une pression partielle en oxygène de 2.10^{-4} atm

Finalement, pour compléter cette étude en fonction de la pression partielle en oxygène, l'atmosphère du four a été changée une dernière fois pour refaire des mesures sous oxygène pur cette fois.

III.2.3.3. Etude sous oxygène pur

De même que pour les pressions partielles en oxygène précédemment étudiées, l'évolution des résistances de polarisation de l'échantillon, sous oxygène pur, a été étudiée en fonction des cycles thermiques.

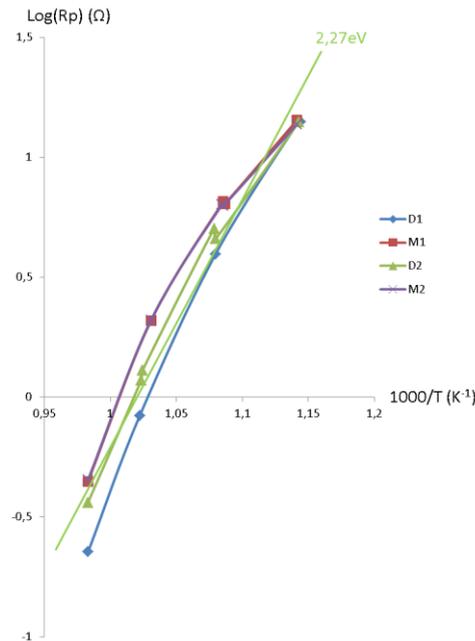


Figure 32. $\text{Log}(R_p) = f(1000/T)$, sous une P_{O_2} de 1atm, en fonction des cycle de température

La figure 32 retrace l'évolution des résistances de polarisation de l'échantillon, d'un cycle à l'autre. On peut observer que la déviation n'est pas très importante d'un cycle à l'autre. Nous avons donc choisi le cycle D2 pour la suite du traitement des données puisqu'il s'agit du cycle présentant des valeurs moyennes de l'ensemble des résistances relevées.

Un seul domaine est visible sur la courbe d'Arrhenius (figure 33), menant à une énergie d'activation de l'ordre de 2,27 eV, valeur du même ordre de grandeur que celle reportée pour l'étude sous air.

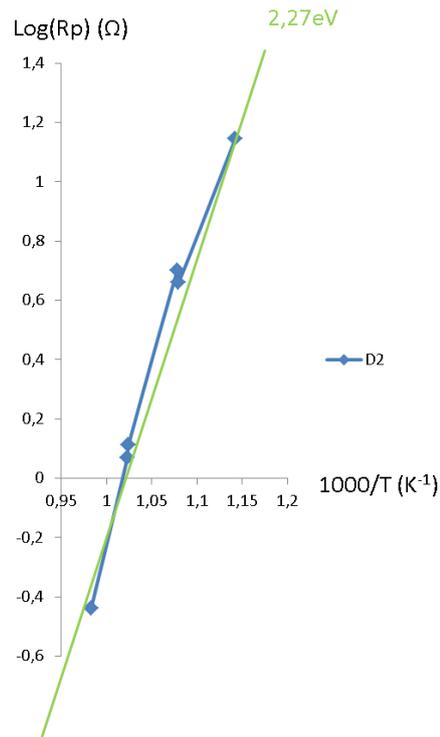


Figure 33. $\text{Log}(R_p) = f(1000/T)$, sous une P_{O_2} de 1 atm, pour le cycle D2

Le fait d'obtenir une énergie d'activation similaire à celle obtenue lors de la première série de mesure sous air peut laisser sous-entendre une ré-oxydation de notre matériau, allant dans le sens de l'hypothèse de sa réduction partielle lors de l'abaissement de la P_{O_2} . L'observation d'un deuxième domaine comme précédemment n'apparaît pas. Cela est dû au fait qu'il n'apparaît qu'au-delà de 750°C , or les mesures de ce cycle s'arrêtent à 744°C .

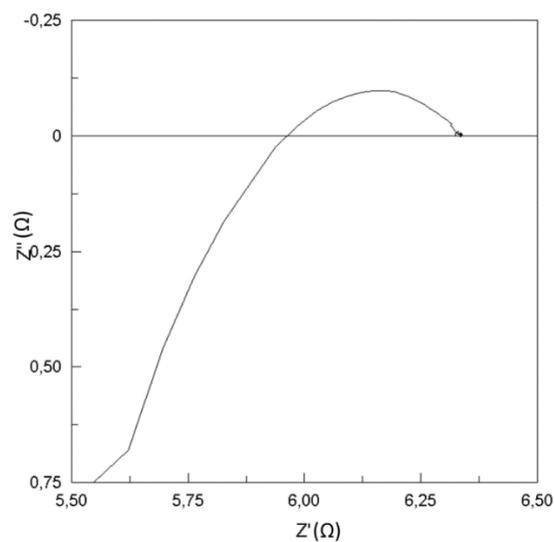


Figure 34. Diagramme d'impédance obtenu sur une cellule composite BCO/CGO, optimisée, sous oxygène pur, à 744°C

Un simple coup d'œil au diagramme obtenu sous oxygène pur montre un changement radical du profil du diagramme de Nyquist ainsi qu'un retour à des valeurs de résistance de polarisation bien plus faibles. Sous oxygène pur, pour une cellule optimisée et à 744°C, la valeur d'ASR calculée est de 0,18 Ω.cm² (figure 25).

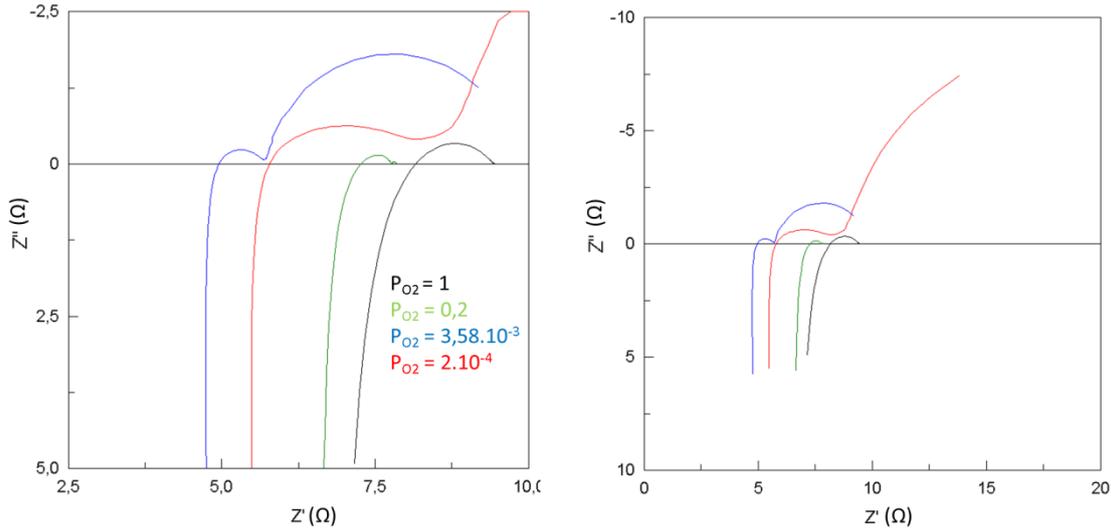


Figure 35. Comparaison des diagrammes d'impédance pour une cellule optimisée de BCO/CCO, à 700°C, en fonction de la P_{O2}

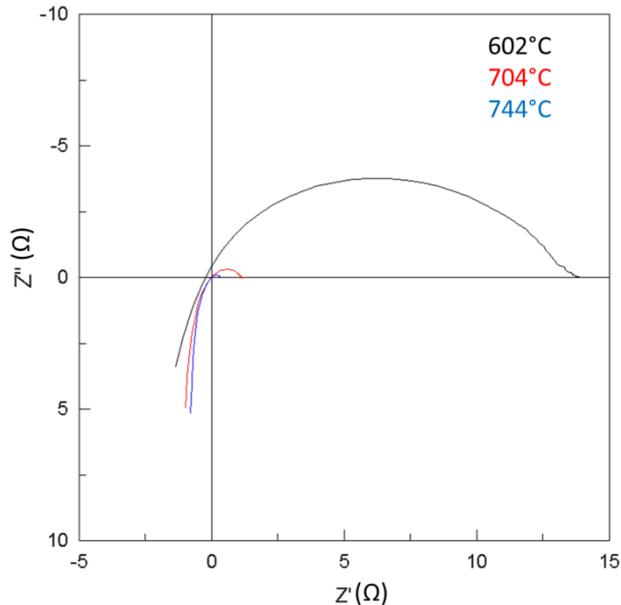


Figure 36. Evolution des diagrammes d'impédance d'une cellule de BCO/CGO optimisée, sous une P_{O2} de 1 atm, en fonction de la température

Les figures 35 et 36 confirment, s'il en est encore besoin, que la contribution basse fréquence est uniquement dépendante de la pression partielle en oxygène alors que celle à haute fréquence est dépendante de la température. Il est également remarquable d'observer que la contribution basse fréquence a presque totalement disparu pour les diagrammes enregistrés sous oxygène pur, il faut aller zoomer dans l'amas de point basse fréquence pour la déceler. Toutefois, la meilleure manière de la mettre en évidence est la modélisation par circuit équivalent afin d'observer si un bloc d'éléments de circuit équivalent lui correspond et quelles sont les valeurs des paramètres qui s'y rapportent.

Pour la dernière fois dans ce chapitre, la stabilité de l'échantillon lors des mesures et la fiabilité des données collectées ont été vérifiées à l'air du test de Kramers-Kronig qui ne présente pas de déviation supérieure à 10^{-6} malgré une certaine incertitude quant aux points situés à basse fréquence sur le diagramme. Toujours à l'aide du circuit qui avait permis de modéliser les jeux de données précédents (figure 37), les diagrammes obtenus sous oxygène pur entre 600°C et 750°C ont pu être affinés avec succès. Cependant, la confiance que l'on peut placer dans les valeurs obtenues sur ces affinements est moins importante que précédemment. En effet, des erreurs allant jusqu'à 20% sont à noter.

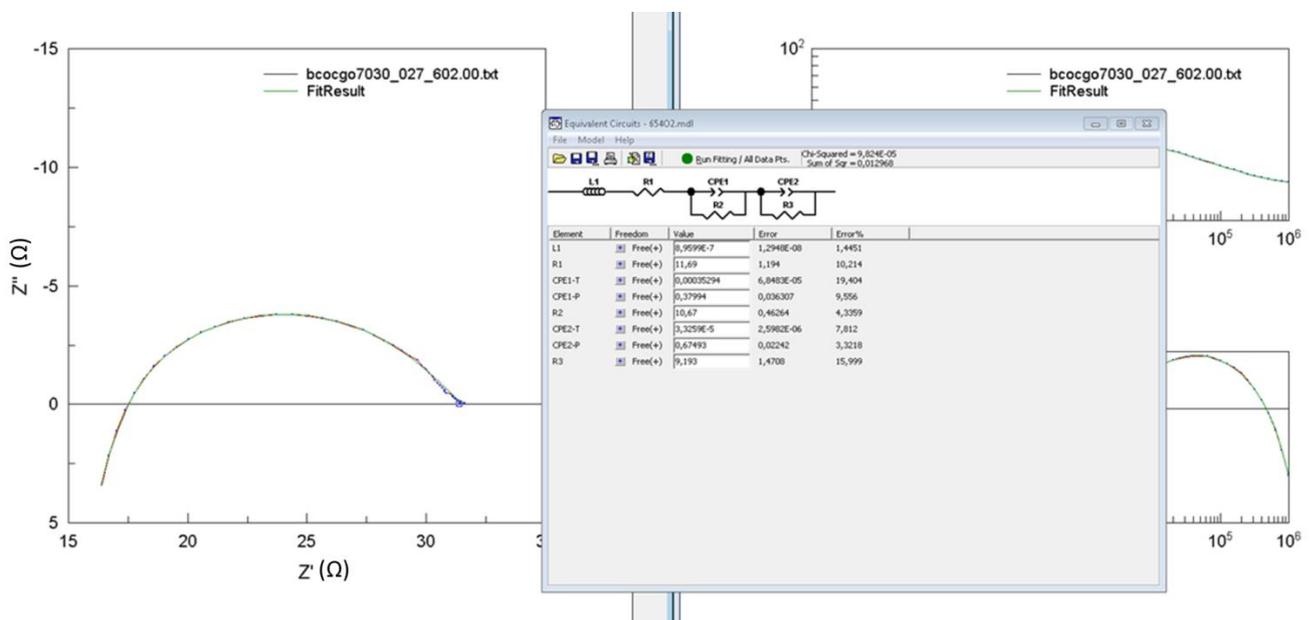


Figure 37. Fit du diagramme d'impédance de BCO/CGO 70/30 sous oxygène pur, à 602°C

Ces erreurs sont toutefois d'un ordre de grandeur acceptable étant donné les faibles valeurs des paramètres sur lesquels elles apparaissent et s'expliquent par le manque de résolution de l'appareil à basse fréquence (figure 38).

Le tableau 7 résume les valeurs extraites de la modélisation effectuée avec le circuit équivalent LR(RCPE)(RCPE).

L'évolution des différentes résistances (R_2 , R_3 et la résistance série) va dans le même sens que pour les conditions d'atmosphères précédentes et est toujours cohérente avec une augmentation de la conductivité et de la cinétique des différents processus lors d'une élévation de la température.

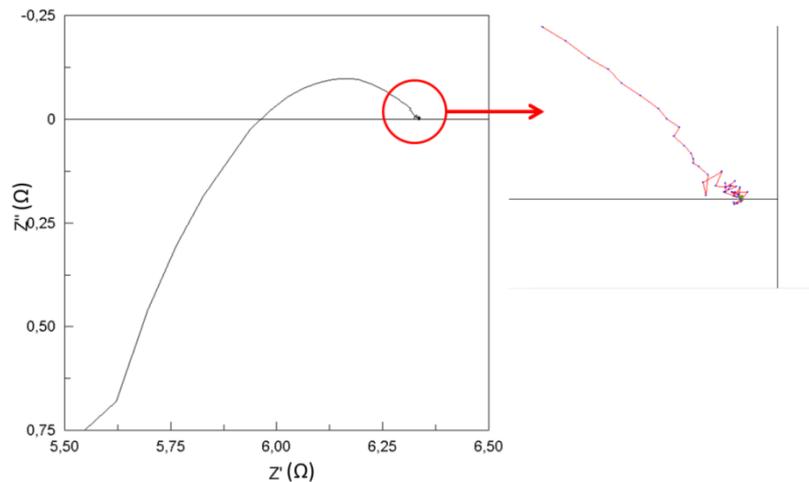


Figure 38. Zoom sur la partie basse fréquence du diagramme de la figure 34

T(°C)	R2	T1	P1	R3	T2	P2	Rs
744	0,32	$4,47 \cdot 10^{-6}$	0,94	1,1	$3,56 \cdot 10^{-4}$	0,56	4,88
704	1,64	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,54	1,04	$1,68 \cdot 10^{-5}$	0,78	6,49
654	1,29	$1,94 \cdot 10^{-4}$	0,72	5,68	$2,79 \cdot 10^{-5}$	0,64	9,9
602	10,67	$3,53 \cdot 10^{-4}$	0,38	9,19	$3,33 \cdot 10^{-5}$	0,67	11,69

Tableau 7. Evolution des paramètres du circuit équivalent pour BCO/CGO 70/30, 4 couches, sous oxygène pur, en fonction de la température

Passons maintenant à l'extraction des fréquences propres et des capacités propres avant de conclure ce chapitre. Dans le cas d'une atmosphère constituée d'oxygène pur, l'attribution des différents éléments du circuit équivalent à des phénomènes physiques s'avère légèrement plus délicate.

A ce stade, les valeurs du tableau 8 ne montrent pas de fréquence ou de capacité propre associable à la réaction de réduction proprement dite de l'oxygène. Les résultats obtenus sous air confirmaient déjà que cette partie du processus total n'était pas limitante, notamment en termes de diffusion et d'adsorption de l'oxygène. Il est donc cohérent qu'avec une pression partielle en oxygène de 1 atm, cette réaction soit tellement rapide et facilitée qu'elle n'apparaisse plus sur le diagramme.

T(°C)	f ₀₁	C ₀₁	f ₀₂	C ₀₂
744	251452	1,99.10 ⁻⁶	171965	8,4.10 ⁻⁷
704	153013	6,35.10 ⁻⁷	196802	7,81.10 ⁻⁷
654	16283	7,61.10 ⁻⁶	146567	1,91.10 ⁻⁷
602	382058	3,9.10 ⁻⁸	25658	6,75.10 ⁻⁷

Tableau 8. Evolution des fréquences et des capacités propres en fonction de la température pour une cellule BCO/CGO 70/30 sous oxygène pur

Effectivement, les fréquences et les capacités reportées dans le tableau 8 correspondent à un phénomène situé à l'interface électrode/électrolyte. Les capacités correspondant au bloc (R3CPE2) laissent raisonnablement supposer une contribution venant de la capacité double couche interfaciale. Par contre, les valeurs de capacités fluctuantes du bloc (R2CPE1) sont plus hasardeuses et se prêtent moins facilement à une interprétation claire.

Cependant, plusieurs éléments peuvent venir mettre en doute ces interprétations, notamment les erreurs observées, le manque de résolution des points basses fréquences mis en lumière par le KK-test mais également un croisement au niveau des fréquences, f₀₁ étant parfois supérieure ou inférieure à f₀₂ donnant lieu à une inversion des hautes et basses fréquences pour les deux blocs R//CPE. A 602°C, la deuxième contribution est clairement identifiable graphiquement alors qu'à des températures plus élevées, l'utilisation d'un second bloc R//CPE devient questionnable. Ainsi, les résultats obtenus suite à l'affinement de ces mêmes données, avec cette fois un seul bloc R//CPE, sont présentés dans les tableaux 9 et 10.

T(°C)	R2	T1	P1	Rs
744	1,64	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,6	4,69
704	2,82	$6,84 \cdot 10^{-5}$	0,6	6,33
654	7,04	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,6	9,84
602	16,69	$5,55 \cdot 10^{-5}$	0,56	14,08

Tableau 9. Evolution des paramètres avec un seul R//CPE en fonction de la température, pour une cellule de BCO/CGO 70/30 sous oxygène pur

T(°C)	F01	C01
744	276328	$3,51 \cdot 10^{-7}$
704	247159	$2,28 \cdot 10^{-7}$
654	93800	$2,41 \cdot 10^{-7}$
602	41527	$2,28 \cdot 10^{-7}$

Tableau 10. Evolution des fréquences et des capacités propres avec un seul R//CPE, en fonction de la température, pour une cellule de BCO/CGO 70/30 sous oxygène pur

Ces nouvelles valeurs de f_0 et de C_0 sont entachées d'erreurs du même ordre de grandeur que précédemment mais présentent une évolution plus cohérente avec des ordres de grandeurs correspondant cette fois uniquement à un phénomène limitant se situant au niveau de l'interface électrode/électrolyte. Ce bloc unique correspondrait donc au bloc R3//CPE2 précédent, avec une disparition de la deuxième contribution observée à basse fréquence à 602°C et donc du deuxième bloc R2//CPE1 pour des températures supérieures à 602°C. La comparaison de la figure 37 avec la figure 39 montre un affinement moins bon à 602°C dans le cas de la modélisation avec un seul bloc RCPE. Affinement attestant de la nécessité d'un deuxième bloc RCPE pour modéliser ce diagramme.

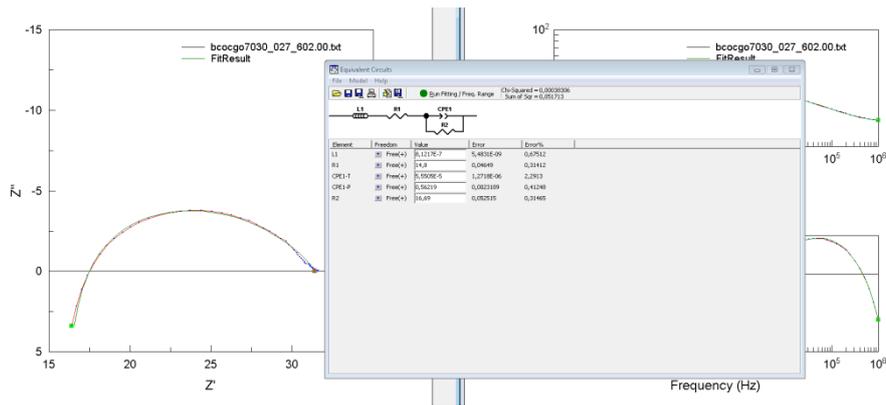


Figure 39. Fit du diagramme d'impédance de BCO/CGO 70/30 sous oxygène pur, à 602°C, avec un seul bloc RCPE

En revanche, à partir de 654°C, l'utilisation du deuxième bloc RCPE n'améliore pas l'affinement en comparaison avec un circuit équivalent ne comportant qu'un seul RCPE (figure 40). Il apparaît donc comme raisonnable de supprimer ce bloc du modèle à partir de cette température, soulignant par la même occasion la disparition du phénomène associé à des températures supérieures ou égales à 654°C.

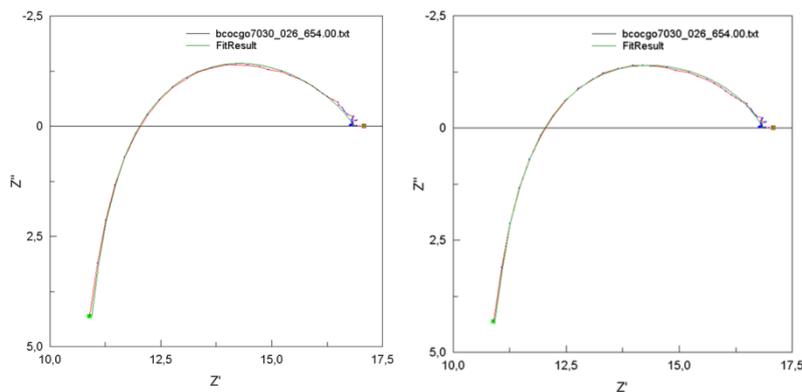


Figure 40. Affinement du diagramme d'impédance de BCO/CGO 70/30 sous oxygène pur, à 654°C, avec un seul bloc RCPE à gauche et avec deux bloc RCPE à droite.

Avec une fréquence associée de l'ordre de 25 kHz, la deuxième contribution observée à 602°C ne correspond pas à la diffusion gazeuse mais plus probablement à la réduction de la molécule d'oxygène qui devient limitante à cette température mais qui ne l'est plus à partir de 654°C où seul de transfert à l'interface électrode/électrolyte devient limitant.

Conclusion

Pour conclure ce chapitre, rappelons que sur la base des travaux effectués en collaboration avec I. Kehal, une cellule, dont la composition et l'épaisseur de la cathode ont été optimisées, a pu être préparée. Les mesures d'EIS sur cet échantillon ont révélées une très nette amélioration de l'ASR avec la valeur de $0,0363 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 780°C .

Comme supposé initialement et malgré les difficultés d'obtenir des valeurs fiables pour les paramètres de diffusion au sein du BCO, une analyse approfondie des données de spectroscopie d'impédance électrochimique a permis de confirmer que la réaction de réduction d'oxygène à proprement parler n'était pas l'étape limitante de la suite de processus se déroulant à l'électrode pour passer du dioxygène gazeux à l'ion O^{2-} migrant au sein de l'électrolyte.

En revanche, il apparaît assez ostensiblement qu'en fait, le mécanisme limitant pour ce type de cellule serait le passage des ions oxydes de la cathode vers l'électrolyte lors du franchissement de l'interface électrode/électrolyte.

Cette étude met en lumière l'importance d'un paramètre clé dans l'optimisation d'une cellule de SOFC : l'interface électrode/électrolyte. Ce paramètre avait déjà été étudié précédemment toujours en collaboration avec I. Kehal.

Du BCO avait été déposé sous forme de couche dense et mince à l'aide de la technique PLD (PLD de l'anglais Pulsed Laser Deposition), puis une électrode composite non optimisée avait été sérigraphiée par-dessus ce dépôt (figure 29). Il avait ainsi été remarqué que la résistance de polarisation était divisée par un facteur supérieur à deux grâce à l'ajout de cette couche dense à l'interface.

C'est conscient de l'importance de ce paramètre que sera présenté l'étude du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ dans le chapitre suivant.

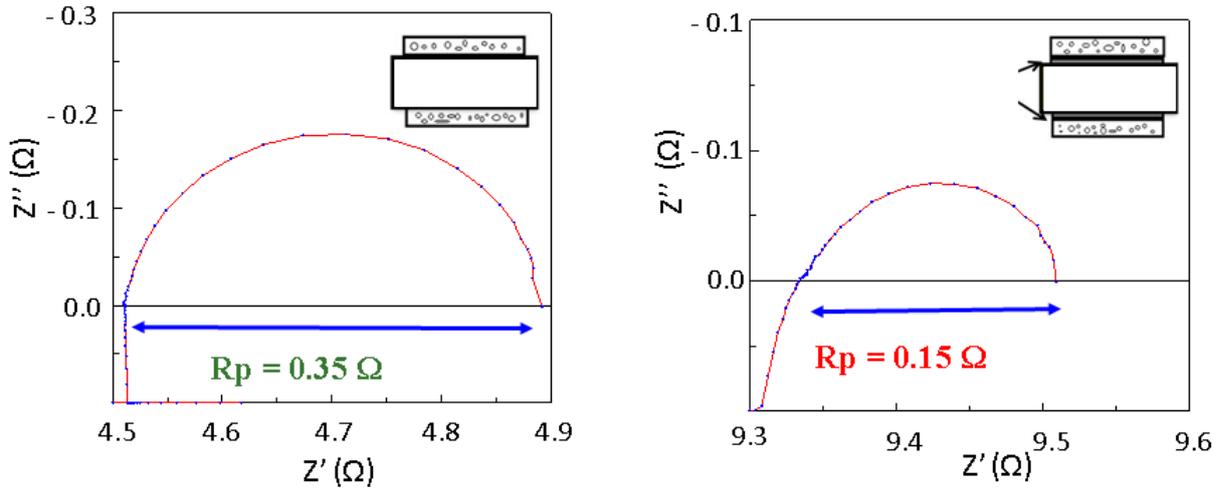


Figure 29. Diagrammes d'impédance d'une cellule symétrique de BCO/CGO 50/50 sous air à 800°C, sans dépôt par PLD à gauche et avec, à droite

Références :

- [1] J. Sun, M. Yang, G. Li, T. Yang, F. Liao, Y. Wang, M. Xiong, J. Lin, New Barium Cobaltite Series $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$: Intergrowth Structure Containing Perovskite and CdI₂-Type Layers, *Inorganic Chemistry Communication*, 45 (2006) 9151
- [2] Ehora, G., Nouveaux oxydes à valence mixte: transfert de la chimie à l'électrochimie du solide, 2007, Thèse Université de Lille1.
- [3] G. Ehora, S. Daviero-Minaud, M. Colmont, G. Andre, O. Mentre, $Ba_2Co_9O_{14}$: New Inorganic Building Blocks with Magnetic Ordering through Super-Super Exchanges Only, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 2180
- [4] M. Mogensen, S. Primdahl, M.J. Jorgensen, C. Bagger, Composite Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Similar Solid State Devices, *Journal of Electroceramics*, 5 (2000) 141
- [5] A. Rolle, N. Preux, G. Ehora, O. Mentre, S. Daviero-Minaud, Potentiality of $Ba_2Co_9O_{14}$ as cathode material for IT-SOFC on various electrolytes, *Solid State Ionics*, 184 (2011) 31
- [6] H. Hayashi, M. Kanoh, C.J. Quan, H. Inaba, S. Wang, M. Dokiya, H. Tagawa, Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 227
- [7] Y. Li, M.W. Xu, J.B. Goodenough, Electrochemical performance of $Ba_2Co_9O_{14}$ + SDC composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 209 (2012) 40
- [8] I. Kehal, Développement et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à oxide solide (SOFC) : des titanates de lanthanes de structure cuspidine aux cobaltites, Thèse Université Lille 1, 2015
- [9] DIFFRAC.EVA, Release 2014, Copyright © Bruker AXS 2010-2014, Version 4.0 (32 Bit) EVA V2.
- [10] M.J. Jørgensen, M. Mogensen, Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) 433
- [11] V. Thoréton, Propriétés de transport de l'oxygène dans les cobaltites $Ba_2Co_9O_{14}$ et $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$: apport du SIMS et du LEIS, Thèse Université Lille 1, 2012
- [12] B.A. Boukamp, Introduction to Electrochemical Spectroscopy, International Workshop on Impedance Spectroscopy applied to solid oxide cells, 7-8 Décembre 2015,

IV. Optimisation de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (CCO) comme matériau de cathode de SOFC

La cobaltite de calcium $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (CCO) a été synthétisée pour la première fois par E. Woermann et A. Muan [1]. Ces premières études, bien que purement théoriques, ont conduit par la suite à un intérêt grandissant pour ce type de matériau pour ses propriétés thermoélectriques qui ont été étudiées à partir des années 2000 [2]. En plus de ses propriétés thermoélectriques et de sa susceptibilité magnétique, cette cobaltite présente également un intérêt de par sa structure particulière. En effet, elle peut être décrite comme un empilement de blocs $\text{CaCoO}_{3-\delta}$ de structure NaCl (dénommés couche « RS » de l'anglais Rock Salt) insérées entre des couches CoO_2 de type CdI_2 hexagonales (figure 1).

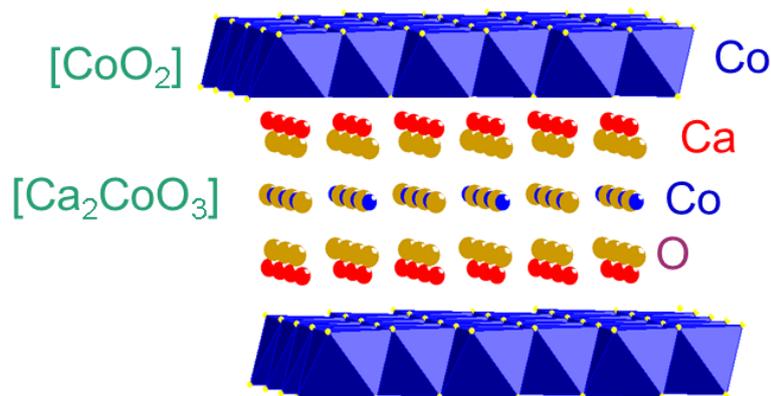


Figure 1. Structure du CCO

Cette structure est assez unique en son genre dans le sens où elle est incommensurable. C'est-à-dire qu'elle peut être décrite comme comportant deux sous réseaux (un pour le bloc RS et un pour la couche CoO_2) présentant des périodicités suivant la direction $[0\ 1\ 0]$ différentes. D'autres cobaltites telles que les cobaltites de thallium et de bismuth présentent également cette incommensurabilité [3,4]. L'empilement des deux types de couches/blocs se fait le long de l'axe c. Bien que les paramètres a, c et β soient les mêmes pour les deux sous-structures, leurs paramètres b ne sont pas des multiples l'un de l'autre. On peut ainsi définir un paramètre d'incommensurabilité, q.

$$q = \frac{b_H}{b_{RS}}(1)$$

Avec b_H le paramètre b de la couche hexagonale et b_{RS} celui de la couche Rock Salt.

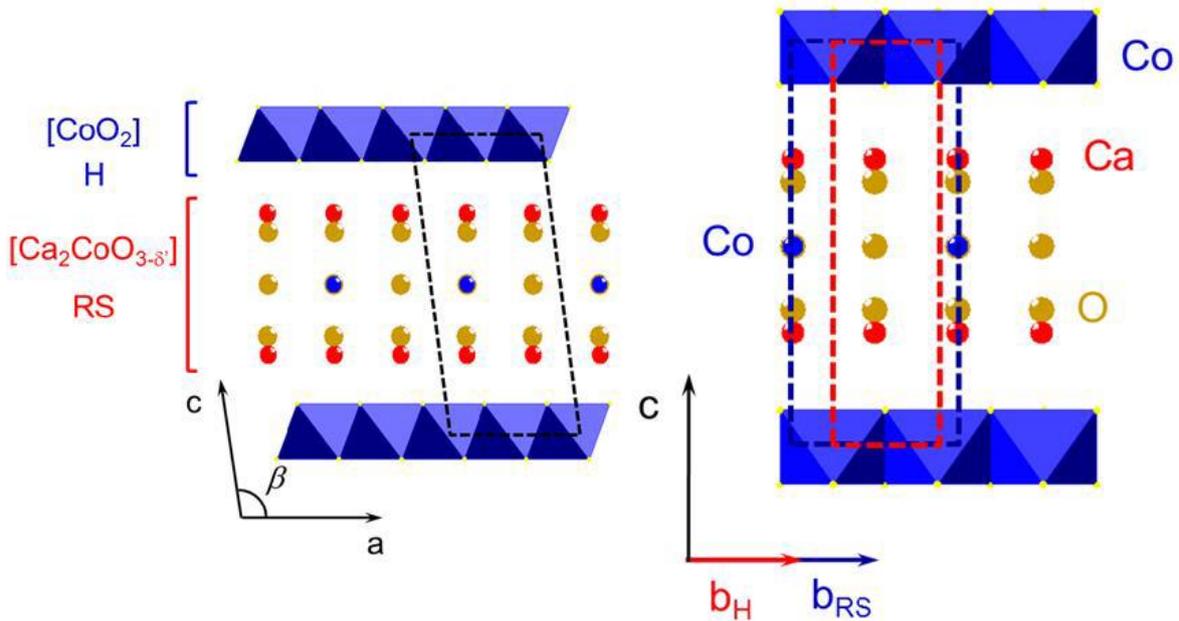


Figure 2. Incommensurabilité du CCO

Les deux sous-structures sont mises en évidence sur la figure 2 (la maille correspondant à la couche hexagonale est donnée en pointillés rouges et celle correspondant à la couche Rock Salt en pointillés bleus) ainsi que la « super cellule » initialement proposée (en noir). Néanmoins, la particularité de cette structure a nécessité l'usage d'un formalisme quadri et penta dimensionnel pour sa résolution [5-7] écartant ainsi le formalisme de « super cellule ».

Les paramètres de maille retenus sont présentés dans le tableau 1.

Paramètre	Valeur
a	4,83(2) Å
b _H	2,82(1) Å
b _{RS}	4,54(2) Å
c	10,76(3) Å
β	98(1)°

Tableau 1. Paramètres de maille du CCO [8,9]

Au-delà de ces propriétés thermoélectriques et de magnétorésistance déjà reconnues, le CCO présente également des propriétés de conduction. En effet, il a été montré que la couche de type hexagonal CoO₂ comporte du cobalt à un degré d'oxydation mixte [2], à savoir +III et +IV [7]. Ce degré d'oxydation mixte du cobalt laisse ainsi place à une conduction électronique aussi élevée que 84 S.cm⁻¹ à 700°C [10], voire 240 S.cm⁻¹ à 650°C comme reporté récemment [11].

En ce qui concerne la couche Rock-Salt, elle est quant à elle en sous stœchiométrie en oxygène [12], permettant de la conduction ionique au sein des couches Ca₂CoO_{3-δ}. Le cobalt est au degré +II, +III et +IV [7]. La mobilité ionique a d'ailleurs été confirmée par mesure de flux de perméation de l'oxygène [13] et par échange isotopique [11, 14-16]. V. Thoréton a reporté des valeurs de coefficients de diffusion de l'oxygène (D*) et d'échange en surface (k*) à 700°C de 2,7.10⁻¹⁰ cm².s⁻¹ et 1,6.10⁻⁷ cm.s⁻¹ [14-16], respectivement. Si la diffusion ionique reste faible, le coefficient d'échange en surface est élevé et ces valeurs placent le CCO à un niveau de performances catalytiques presque équivalent à ceux des deux composés de référence, La₂NiO_{4±δ} et La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ}.

Ces deux propriétés intrinsèques de conduction ionique et électronique du CCO en font un matériau conducteur mixte intrinsèque. Il faut ajouter à cela son coefficient d'expansion thermique (TEC) très proche (~10.10⁻⁶ K⁻¹ à 700°C) [17-20] de celui des électrolytes classiquement utilisés CGO et YSZ (12.10⁻⁶ K⁻¹ et 10-11.10⁻⁶ K⁻¹ à 700°C) et bien inférieur à celui qu'on peut habituellement mesurer pour les cobaltites (23.10⁻⁶.K⁻¹ pour le La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ} et 14-15.10⁻⁶.K⁻¹ pour le La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} entre 500 et 700°C, cf chapitre 1).

C'est donc naturellement que ce composé a été pressenti comme un matériau potentiel de cathode pour SOFC.

Cependant, des tests de réactivité effectués entre le CCO et les deux électrolytes classiques CGO et YSZ ont révélé une incompatibilité entre le CCO et YSZ à cause de la formation de deux phases supplémentaires Co_3O_4 et CaZrO_3 alors qu'aucune réactivité n'a été observée avec le CGO. Ainsi, les premières expérimentations à l'UCCS ont été réalisées en utilisant le CGO comme électrolyte [17, 18].

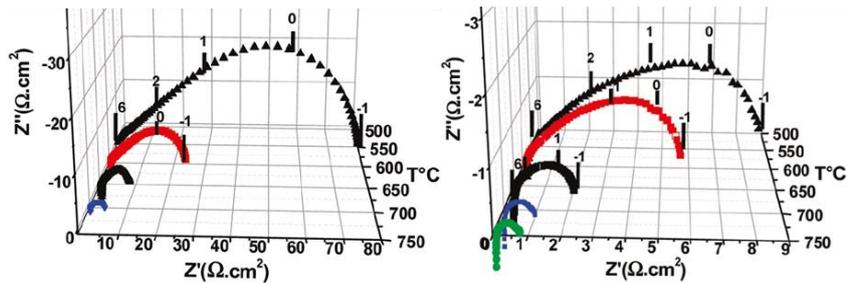


Figure 3. Diagrammes d'impédance mesurés sur une cellule symétrique constituée de CCO pur déposé sur de la cérine gadolinée (à gauche) et sur une cellule constituée d'une électrode composite de 70% CCO- 30% CGO déposée sur du CGO (à droite) [17]

Les premiers résultats pour une cathode de CCO déposée au pinceau ont donné des valeurs de Résistance Spécifique Surfactive (ASR pour Area Specific Resistance) de $4,94 \Omega.\text{cm}^2$ pour le CCO pur et de $0,71 \Omega.\text{cm}^2$ à 700°C pour une cathode composite constituée de 70% massique de CCO et 30% massique de CGO [17] (figure 3). Les épaisseurs des cathodes étaient comprises entre 20 et $40 \mu\text{m}$ (figure 4). Ces résultats ont été confirmés par A.J. Samson *et al.* qui ont reporté des ASR de $0,64 \Omega.\text{cm}^2$ à 600°C pour une cathode 50% volumique de CCO et 50% volumique de CGO, déposée sur un électrolyte de CGO [21]. En utilisant un électrolyte de cérine dopée au samarium, J. Zou *et al.* ont mesuré une puissance maximale de $430 \text{mW}.\text{cm}^{-2}$ à 700°C pour une cellule constituée d'une cathode composite de composition

	70%	$\text{Ca}_{2,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$		30%
--	-----	--	--	-----

$\text{Ce}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,95}|\text{Ce}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,95}|\text{Ce}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,95}\text{-Ni}$ [22]. La substitution partielle du cobalt par 10% de bismuth dans $\text{Ca}_{2,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ améliore ses performances électrochimiques [23]. La même tendance est observée par Wang *et al.* pour le composé $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{9-\delta}$ [24].

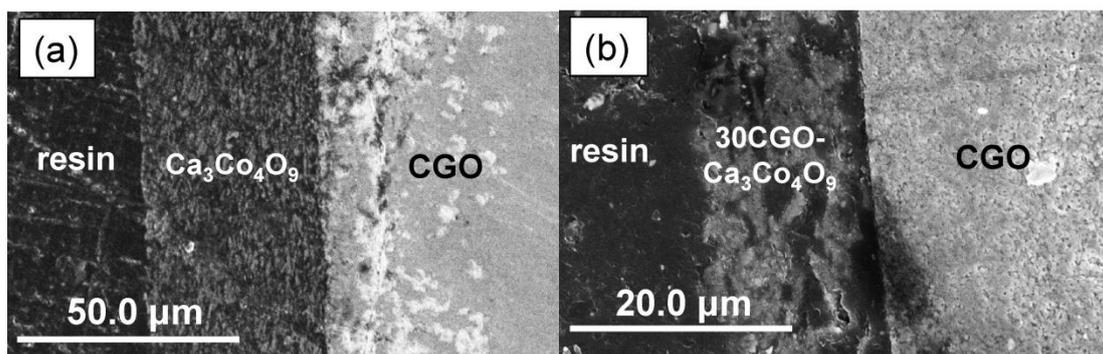


Figure 4. a) Vue en coupe de la cathode de CCO pur. b) Vue en coupe de la cathode composite [16]

Ces performances ont ensuite été améliorées en utilisant la sérigraphie comme technique de dépôt, cette technique permettant un meilleur contrôle des paramètres expérimentaux, en particulier l'épaisseur de l'électrode ainsi qu'une reproductibilité accrue. Ainsi A. Rolle *et al.* [25] ont optimisé l'épaisseur de l'électrode et la composition du composite. L'épaisseur optimale a été établie comme étant aux alentours de 20 μm et les meilleures performances ont été obtenues pour un ratio CCO/CGO de 50% massique de CCO et 50% massique de CGO. Ces optimisations ont permis d'abaisser l'ASR à 0,5 Ω.cm² à 700°C (figure 5).

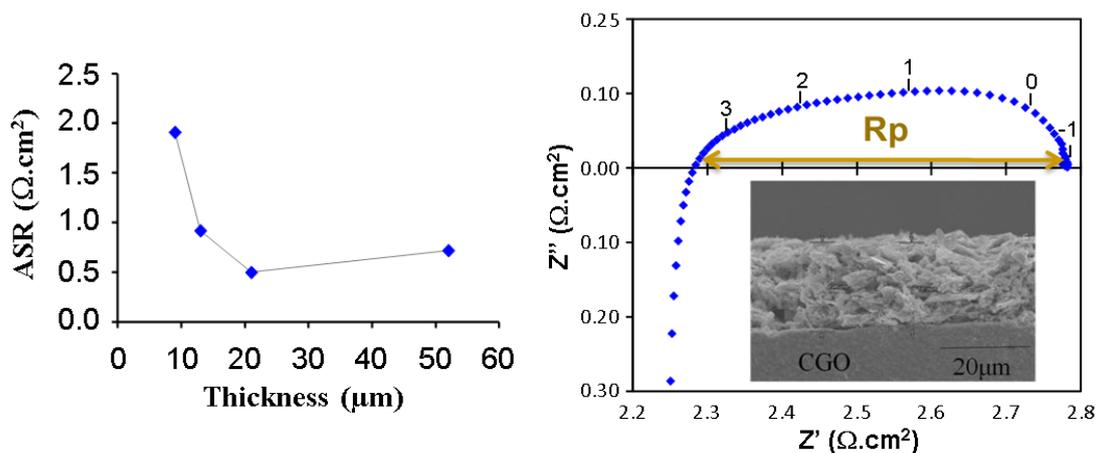


Figure 5. ASR en fonction de l'épaisseur de la cathode (CCO/CGO 50/50) à gauche et diagramme d'impédance pour la cathode optimisée à droite avec une vue en coupe

Des essais ont également été effectués en substituant le calcium par du strontium. L'idée étant d'améliorer les propriétés de conduction du CCO, le strontium était un candidat sérieux pour cette substitution étant donné son rayon ionique légèrement supérieur de celui du calcium : $r(\text{Ca}^{2+}) = 1,49 \text{ \AA}$ et $r(\text{Sr}^{2+}) = 1,55 \text{ \AA}$ [26]. Des mesures par échange isotopique ont confirmé une augmentation des propriétés de transport

de l'oxygène en présence de strontium [11,14]. Grâce à cette substitution et en gardant les paramètres optimisés de l'étude précédente (épaisseur d'environ 20 μm et composition 50% massique de CGO pour 50% massique de CCO), une ASR de 0,35 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 700°C a pu être mesurée à 700°C pour une substitution du calcium par 10% de strontium ($(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) (figure 6).

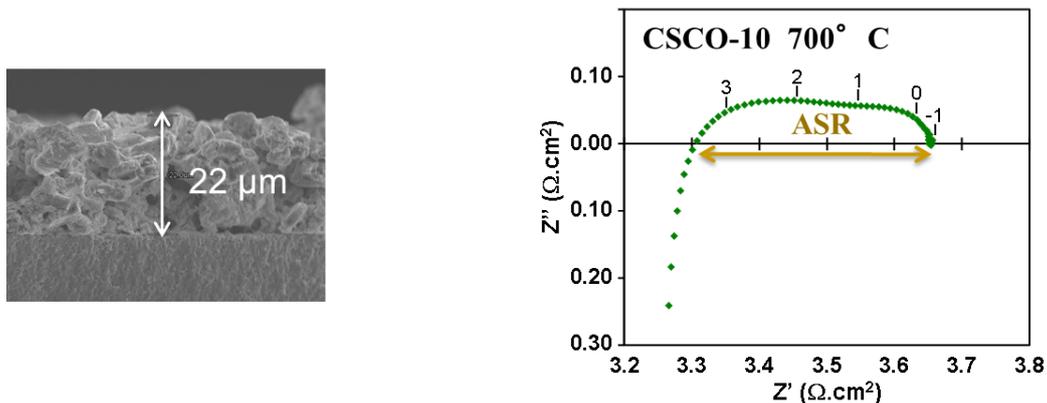


Figure 6. Diagramme d'impédance mesuré à 700°C (à droite) sur une cellule symétrique constituée d'une électrode de CCO dopé au strontium à 10% en composite avec CGO (50/50) déposée sur un électrolyte de CGO et vue en coupe de la cathode (à gauche)

Comme décrit dans le chapitre précédent, les mécanismes mis en jeu aux électrodes sont complexes, ce qui se traduit par plusieurs réponses sur les spectres d'impédance. Dans une première étude, A. Rolle *et al.* ont modélisé la réponse d'une électrode pure de CCO et d'un composite 70% CCO-30% CGO à l'aide d'un Warburg placé en série avec une résistance en parallèle avec un CPE [27]. En se basant sur les travaux de Jorgensen [28], l'analyse de la réponse en fréquences de chaque composant, leur a permis d'attribuer la réponse à basse fréquence (correspondant au circuit $R//CPE$) à l'adsorption, le transfert d'espèces et la diffusion en surface, et la réponse à haute fréquence (correspondant au Warburg) au transport des ions et des espèces intermédiaires dans la cathode et à l'interface cathode/électrolyte. Ces mesures ont été réalisées avec une grille d'or comme collecteur de courant. Des résultats similaires sont obtenus lorsqu'une laque d'or est utilisée [13]. Pour une laque de platine une contribution supplémentaire est observée à basse fréquence qui peut être associée à une limitation due à la diffusion gazeuse du fait d'une microstructure plus dense du fait d'un frittage à température plus élevée de l'électrode (900°C au lieu de 800°C) mais également à la réactivité du matériau avec

le platine [27]. La comparaison de la réponse électrochimique d'une électrode de CCO pur déposée par sérigraphie à une électrode préparée par pulvérisation électrostatique a montré une nette diminution de la résistance liée au Warburg du fait d'une meilleure interface entre l'électrode et l'électrolyte pour l'électrode préparée par pulvérisation électrostatique [29]. Ce circuit équivalent (Warburg placé en série avec un circuit R//CPE) a été obtenu à l'aide du logiciel ZView 3.3a [30]. En utilisant le logiciel EqCwin v1.2 [31], le même diagramme peut être simulé à l'aide de 4 circuits R//CPE en série [13]. Une étude plus récente des spectres d'impédances obtenus pour des électrodes de compositions variables et d'épaisseur variable avec le logiciel EqCwin v1.2 a montré qu'un même circuit équivalent 'LR(RQ)(RQ)G(RC)' pouvait être utilisé pour toutes les cellules, quelles que soient l'épaisseur, la composition et la température [25]. Les réponses à haute fréquence '(RQ)(RQ)' sont très proches et pourraient être dues à une dissymétrie entre les deux électrodes de la cellule. En accord avec les études précédentes, ces contributions pourraient traduire une limitation due au transfert à l'interface électrode-électrolyte. Elles représentent la plus grande contribution à la résistance de polarisation (20 à 50%). Le Gerischer, à fréquence intermédiaire, serait lié au processus d'échange d'oxygène qui serait catalysé par les particules de CGO. Il représente la dissociation de l'oxygène couplé à la diffusion des espèces en surface. Sa résistance associée ne contribue qu'à hauteur de 10% à la résistance de polarisation à haute température et 25-35% à basse température. Le phénomène observé à basse fréquence, modélisé par un circuit RC, apparaît comme directement lié aux réactions redox au sein de CCO. Même si aucune variation de la résistance associée et du temps de relaxation associé n'est observée en-dessous de 650°C, il ne s'agit pas d'une limitation liée à la diffusion gazeuse.

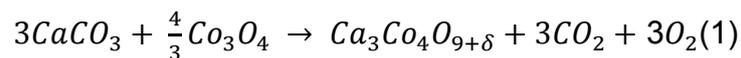
Afin d'aller plus loin dans l'étude des mécanismes intervenant à cette cathode lors de la réaction de réduction de l'oxygène et d'en déterminer l'étape (ou les étapes) limitante(s), l'étude de CCO a été reprise. Dans un premier temps, des cellules avec des électrodes épaisses de CCO pur ont été préparées par dépôt de 3 couches d'encre par sérigraphie et étudiées par spectroscopie d'impédance sous différentes pressions partielles d'oxygène. Dans un deuxième temps, des cellules composites préparées par pulvérisation électrostatique ont été étudiées. Cette deuxième étape a été menée en collaboration avec l'équipe du Professeur Elisabeth Djurado du Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces

(LEPMI). Pour finir, des tests préliminaires de piles complètes ont été réalisés avec des cathodes juste déposées au pinceau.

IV.1. Etude de cellules préparées par sérigraphie

IV.1.1. Synthèse de CCO

Comme pour BCO (chapitre III), au cours de cette étude, tous les lots de poudre de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ont été synthétisés par voie solide-solide à partir de carbonate de calcium (Merck 99% de pureté), conservé à l'étuve à 100°C afin d'éviter toutes traces d'humidité, et d'oxyde de cobalt Co_3O_4 (Alfa Aesar 99,7% de pureté) suivant la réaction suivante :



L'oxyde de cobalt étant préalablement broyé à l'aide d'un broyeur planétaire afin d'obtenir une poudre fine et homogène, évitant les difficultés de synthèses ayant pu être rencontrées dans des études précédentes [8].

Après un broyage manuel des précurseurs dans un mortier en agate, le mélange est placé dans un creuset en alumine puis placé dans un four et laissé à 900°C pendant 12h (avec une vitesse de chauffe de 200°C par heure). Le traitement thermique est répété deux ou trois fois avec un broyage manuel intermédiaire jusqu'à obtention de la phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ pure. La température de 900°C pour la synthèse n'a pas été choisie par hasard. Une température plus élevée pourrait engendrer des phases parasites, en particulier $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ qui se forme aux environs de 900°C.

La pureté de la poudre ainsi obtenue a également été vérifiée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre-X D8 advance Bruker-AXS équipé d'une anode au cuivre (CuK_α) et d'un détecteur monodimensionnel LynxEye PSD. L'identification de la phase a été effectuée à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA (Version 4.0), après soustraction de la contribution $\text{CuK}_{\alpha 2}$ (figure 7) [32].

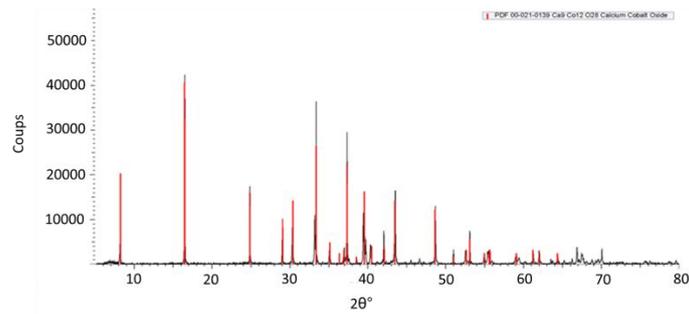


Figure 7. Diffractogramme de la poudre obtenue après les différents traitements thermiques et identification de la phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

La poudre ainsi obtenue est ensuite observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour avoir des informations sur l'homogénéité et la taille des grains (figure 8).

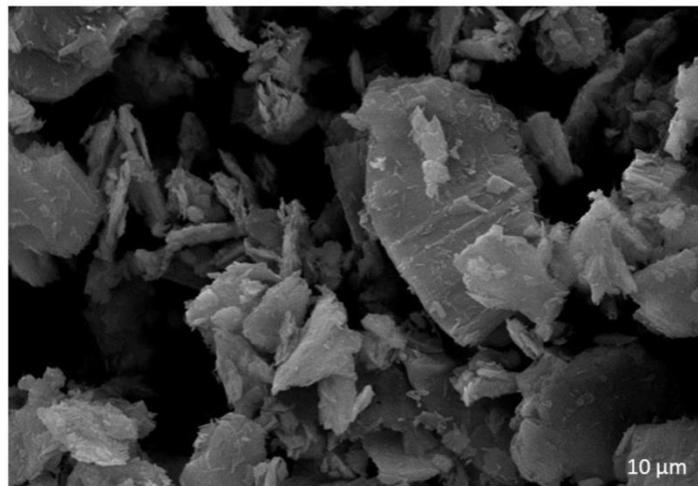


Figure 8. Image MEB de la poudre de CCO après synthèse à un grossissement x5500

Malheureusement, la taille des grains n'est pas homogène, variant de seulement un ou deux micromètres à une dizaine de micromètres. La forme générale des cristallites est également chaotique, allant de la plaquette au grain sans forme particulière (figure 8). Toutefois, cette image reflète bien le caractère particulier de la structure lamellaire du CCO.

IV.1.2. Préparation des cellules

L'encre a été préparée de la même manière que celle de BCO (Chapitre III). Comme écrit ci-dessus, dans un premier temps, notre travail s'est concentré sur des cellules avec des électrodes de CCO pur déposées sur un électrolyte de CGO. L'électrode a été obtenue par dépôt par sérigraphie de 3 couches d'encre, les études précédentes ayant montré que 3 couches conduisaient à une épaisseur d'au moins 20 μm , épaisseur critique d'après la figure 5, au-delà de laquelle l'ASR n'évolue presque pas.

Comme pour BCO, la poudre de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ précédemment obtenue est placée dans un bol en zircone par-dessus 7 billes également en zircone avec (ou non selon que l'on veuille une électrode composite ou constituée uniquement de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) la quantité adéquate de CGO selon le ratio CGO/CCO souhaité pour le composite. Le protocole suivi est ensuite rigoureusement identique à celui décrit dans le chapitre précédent pour obtenir une encre de BCO.

Les encres ainsi préparées ont ensuite été déposées sur des électrolytes denses de CGO, identiques à ceux utilisés pour l'étude de BCO. Dans cette étude, uniquement l'électrolyte CGO a été considéré en raison de la réactivité entre le CCO et YSZ (figure 9).

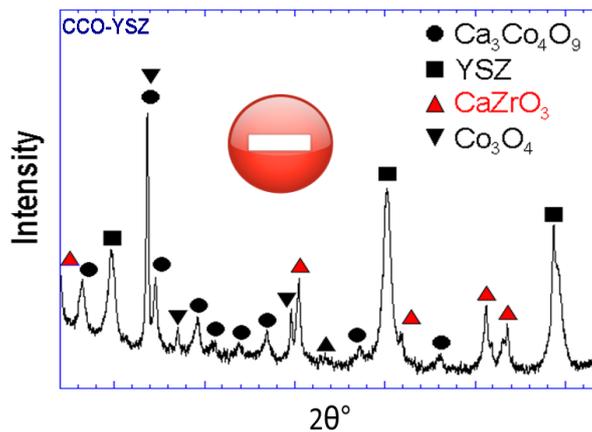


Figure 9. Diffractogramme du mélange YSZ-CCO après 12h à 800°C, sous air

L'analyse par diffraction des rayons X des électrodes déposées par sérigraphie a permis de confirmer l'absence de pollution et la stabilité du matériau (figure 10).

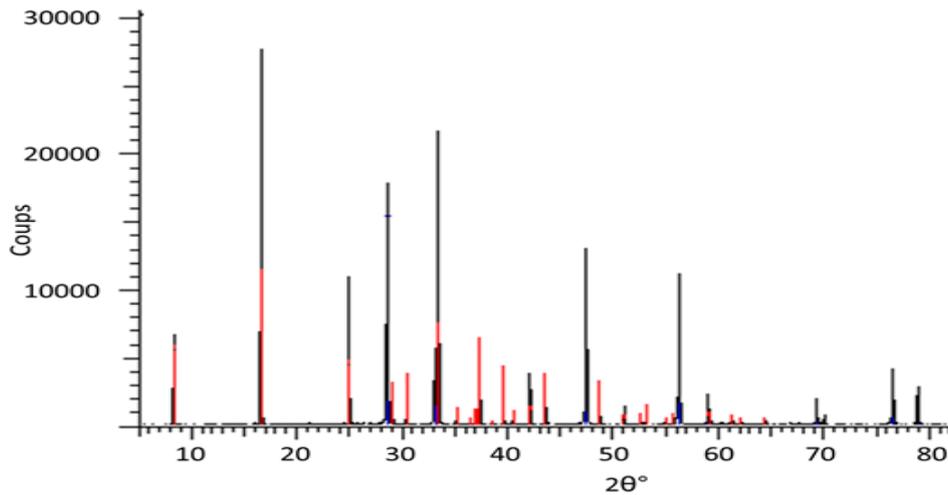


Figure 10. Analyse par diffraction des rayons X d'une électrode composite déposée par sérigraphie (en rouge les pics correspondants au CCO, les autres sont attribués à la pastille de CGO sur laquelle l'électrode est déposée)

Des images MEB de la surface d'une cellule et en coupe sont données sur la figure 11. Elles confirment la bonne homogénéité de l'échantillon et indique une épaisseur de l'ordre de 60 μm .

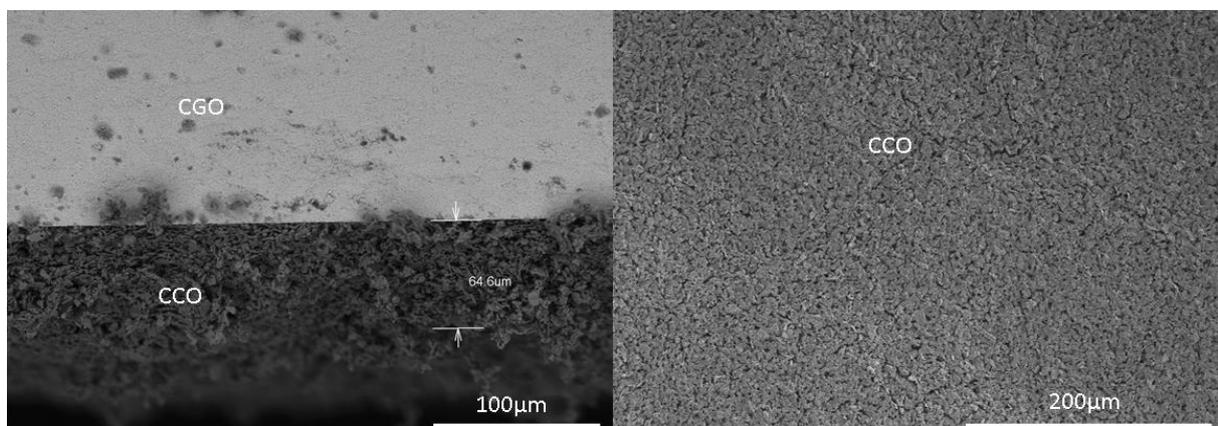


Figure 10. Image MEB de la coupe d'un dépôt de CCO sur CGO à gauche (grossissement x350), image MEB de la surface d'un dépôt de CCO sur CGO à droite (grossissement x250)

L'épaisseur mesurée est bien plus grande que celle attendue. Cela peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Premièrement l'étude en épaisseur précédente n'avait pas été effectuée dans les mêmes conditions de préparation des encres (encre à l'éthanol, sans utilisation du tricylindre). Deuxièmement, il s'agit ici d'une encre de CCO pur là où une encre composite a été utilisée précédemment. Quoi qu'il en soit, l'épaisseur de 20 μm citée plus tôt est une épaisseur minimum pour assurer des performances décentes, l'épaisseur mesurée ici, bien que surprenante de prime abord, n'est pas du

tout délétère. La réponse électrochimique de ces cellules a ensuite été étudiée par spectroscopie d'impédance sous différentes pressions partielles d'oxygène.

IV.1.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

Tout d'abord, précisons que les deux échantillons considérés ici ont subi le même cycle de température et de changement d'atmosphère que celui décrit dans le chapitre précédent (figure 13, chapitre III). Afin de vérifier l'impact des grilles d'or utilisées lors des mesures et donc de l'arrivée d'oxygène au point de réaction, deux cellules ont été étudiées dans les mêmes conditions, en intercalant une grille d'or entre l'échantillon et l'électrode utilisée pour le collectage de courant dans un cas et deux grilles d'or dans l'autre cas (figure 11).

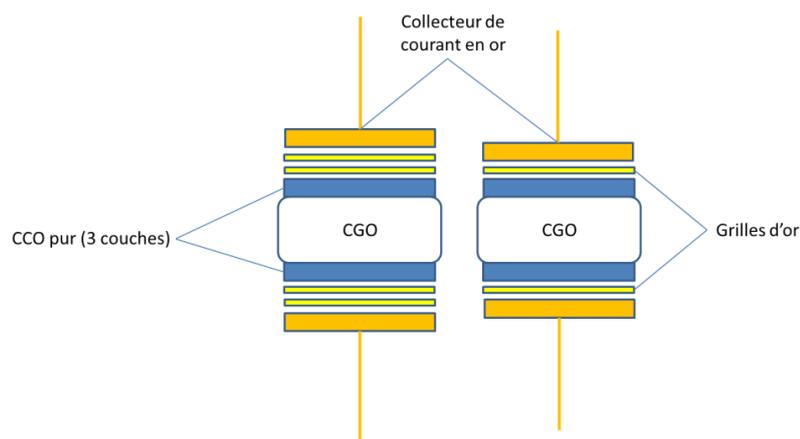


Figure 11. Configuration avec une grille d'or à droite et avec deux grilles d'or à gauche

Utilisant le même montage que pour BCO, une série de cycle en température, a été réalisée dans les mêmes conditions que dans le chapitre précédent pour l'étude sous différentes pressions partielles d'oxygène (figure 13, chapitre III).

Les mesures ont d'abord été réalisées sous air. La figure 12 représente l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la température suivant les cycles (M1 correspondant à la 1^{ère} montée en température, D1 à la 1^{ère} descente, etc...) pour l'échantillon présentant une seule grille d'or.

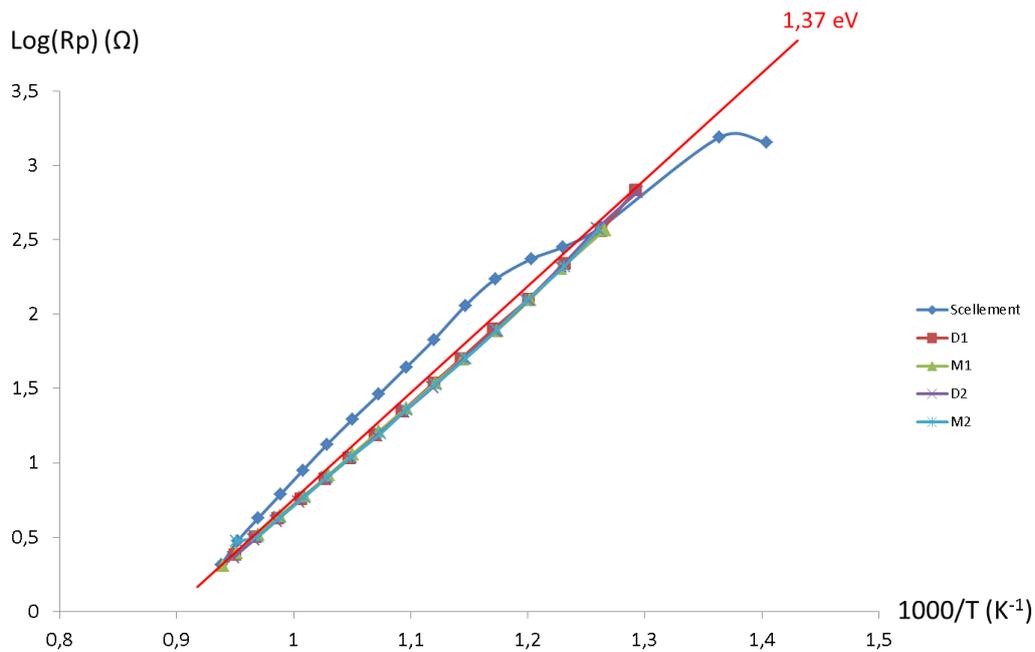


Figure 12. $\log(R_p)$ en fonction de $1000/T$ suivant les cycles thermiques pour l'échantillon avec une grille d'or sous air

Là où les courbes à partir de la première descente en température se superposent presque à l'identique, la courbe qui correspond au premier chauffage de l'échantillon appelée « scellement » présente une déviation. Cela peut s'expliquer par un mauvais collectage de courant, du fait de contacts imparfaits. Cette hypothèse est renforcée par le tracé du même type de courbes pour l'échantillon avec deux grilles d'or qui donne exactement le même type de déviation (figure 13). Rappelons en effet qu'à l'issue de cette première montée, l'échantillon est resté 24 h à 800°C pour parfaire le collectage de courant.

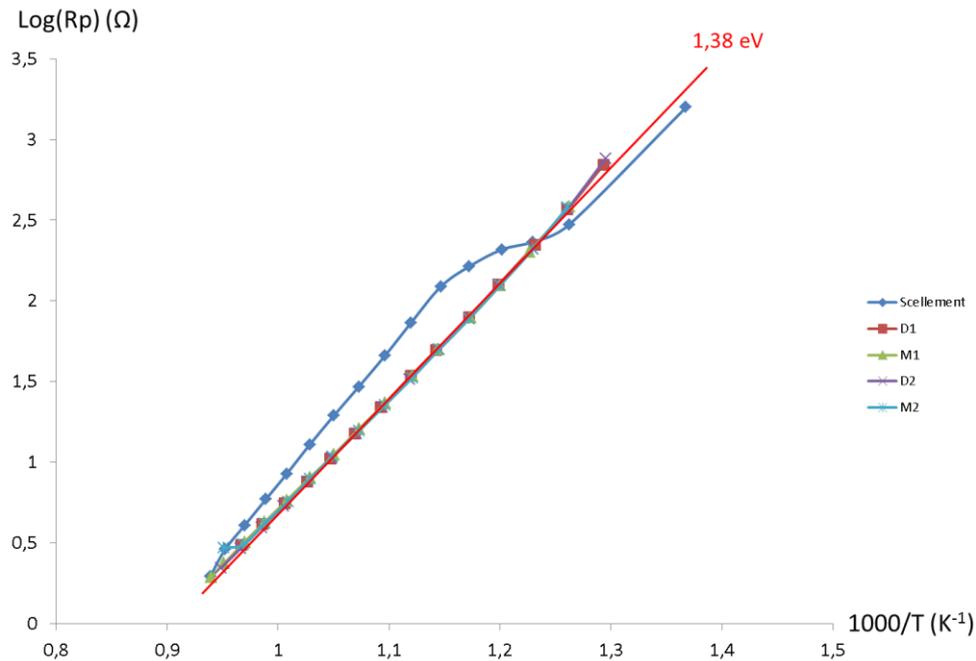


Figure 13. $\log(R_p)$ en fonction de $1000/T$ suivant les cycles thermiques pour l'échantillon avec deux grilles d'or sous air

Aussi, lors de l'analyse plus approfondie des données et des modélisations par circuit équivalent, seules les données relatives au cycle M1 ont été analysées en détail.

Il est intéressant de remarquer que, quels que soient les cycles suivants et la configuration, une énergie d'activation d'environ 1,37 eV est obtenue. Cette valeur est en bon accord avec les énergies d'activation reportées récemment pour des électrodes de composition allant de 80%CCO-20%CGO à 30%CCO-70%CGO [25]. Dans cette étude, une anomalie avait été observée pour la composition 70%CCO-30%CGO, elle n'est pas retrouvée ici.

Les valeurs de résistances de polarisation correspondant à ce cycle sont reportées dans le tableau 2 pour les deux échantillons.

T(°C)	Rp 1g	T(°C)	Rp 2g	T(°C)
517	367,99	519	383,24	519
541	201,63	542	201,81	542
559	124,91	560	124,99	560
579	77,40	579	78,98	579
601	49,75	601	49,97	601
619	34,48	619	34,21	619
639	23,31	639	23,19	639
659	16,3	659	16,06	659
679	11,46	679	11,14	679
698	8,29	699	8,03	699
718	6	719	5,82	719
739	4,42	739	4,26	739
758	3,32	758	3,2	758
778	2,47	778	2,36	778
791	2,03	791	1,95	791

Tableau 2. Valeurs de Rp d'une cellule symétrique de CCO pur sur du CGO sous air en fonction de la température, selon qu'il y a une (1g) ou deux grilles d'or (2g), mesurées au cours du cycle M1

Malgré le fait que les valeurs de résistances pour l'échantillon à deux grilles d'or soient légèrement inférieures à celles de l'échantillon avec une grille d'or, à partir de 620°C, les différences sont minimales et l'ajout d'une grille d'or supplémentaire, sous air et à ces températures, ne semblent pas impacter de façon significative les performances électrochimiques de la cellule.

Ces premières valeurs nous montrent des résistances de polarisation du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de l'étude du matériau pur par K. Nagasawa *et al.* (4,94 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C pour une cellule de CCO pur sur du CGO) [17], légèrement plus élevées toutefois mais cela est dû au fait que notre électrode est bien plus épaisse que la leur (~60 μm contre ~15 μm). Ce résultat montre ainsi que les cellules que nous avons préparées présentent les mêmes caractéristiques électrochimiques que celles des études précédentes et confirme également qu'au-delà de l'épaisseur

critique de 20 μm , l'ASR n'augmente presque plus. L'autre point observé sur ces résultats est que, même si à des températures supérieures à 620°C, la résistance de polarisation est plus faible pour l'échantillon avec deux grilles d'or, la différence n'est pas significative. Bien que purement qualitative, cette première analyse permet d'émettre l'hypothèse que l'arrivée du gaz au niveau des électrodes n'est pas limitante.

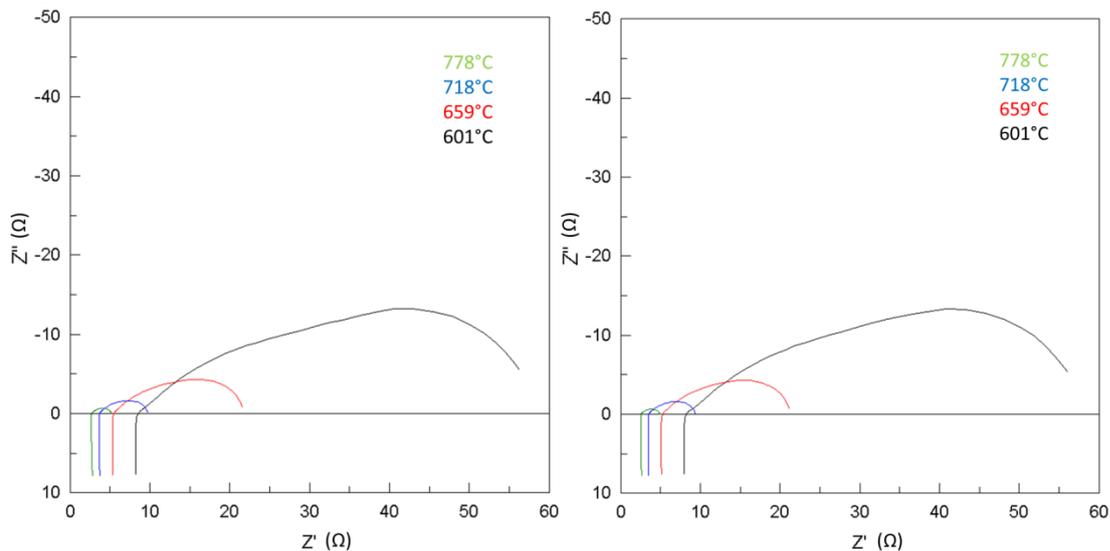


Figure 14. Evolution des diagrammes d'impédance d'une cellule symétrique de CCO pur sur CGO, sous air, en fonction de la température. Avec une grille d'or à gauche et deux grilles d'or à droite, au cours du cycle M1

La figure 14 présente l'évolution des diagrammes d'impédance sous air en fonction de la température et ne montre, graphiquement, aucune différence majeure entre les deux échantillons.

Comme écrit précédemment, dans l'étude sur l'influence de la composition et de l'épaisseur des électrodes, toutes les données ont pu être simulées avec un même circuit équivalent 'LR(RQ)(RQ)G(RC)' [25], les réponses à haute fréquence étant proches et pouvant être dues à une dissymétrie entre les deux électrodes de la cellule. Ici après avoir validé les données par un K-K test, elles ont pu être toutes modélisées par un circuit de type 'LR(RQ)G(RQ)'. La réponse à basse fréquence est mieux modélisée avec un RQ qu'un RC. Une seule contribution est observée à haute fréquence, probablement du fait d'une cellule plus symétrique. Il s'agit d'un circuit proposant trois contributions distinctes (sans compter l'inductance en série avec la

résistance correspondant au montage et l'électrolyte), composé d'un bloc (RQPE), d'un Gerischer et d'un second bloc (RQPE), tous les trois en série (figure 15).

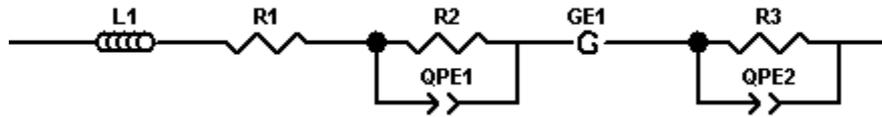


Figure 15. Circuit équivalent utilisé pour modéliser le comportement en impédance des cellules avec une et deux grilles d'or

La figure 16 montre un affinement réalisé sur un diagramme d'impédance obtenu sur une cellule symétrique de CCO pur déposé sur CGO (une grille d'or), sous air, à 659°C. Les faibles pourcentages d'erreur et la déviation imperceptible du profil affiné par rapport aux points expérimentaux permet d'attester de la bonne qualité du modèle et des paramètres extraits.

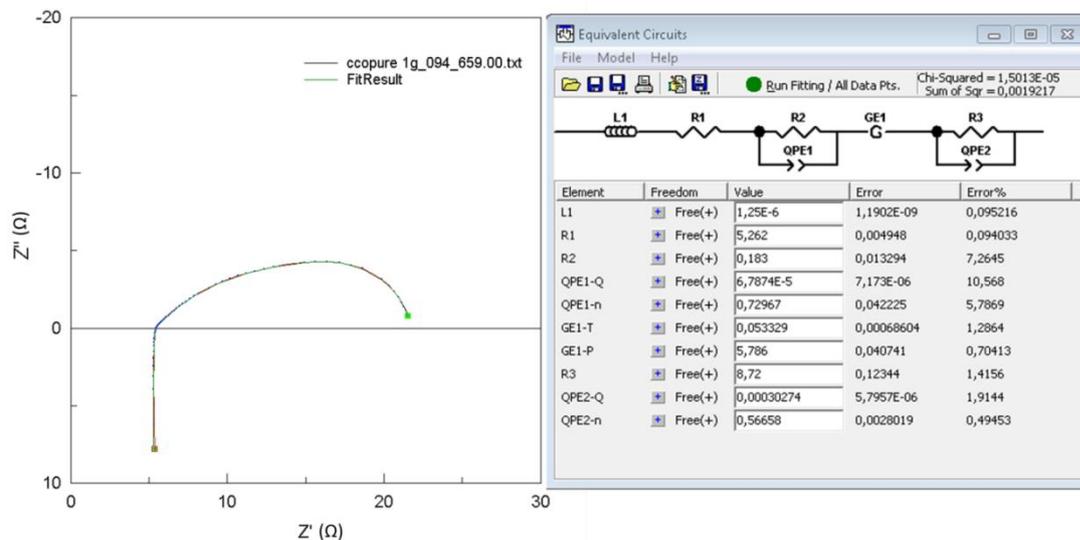


Figure 16. Affinement du diagramme d'impédance de CCO pur sous air, à 659°C

Le tableau 3 résume les valeurs des paramètres extraits des éléments de circuits et leur évolution en fonction de la température. Les valeurs de n comprises entre 0,71 et 0,92 confirment l'intérêt d'utiliser un (RQ) à la place d'un (RC) à basse fréquence.

T(°C)	R2	Q1	n1	T1	P1	R3	Q2	n2	Rs
601	7,11	1,25.10 ⁻⁵	0,25	1,04.10 ⁻²	54,57	33,25	2,69.10 ⁻³	0,79	7,81
619	4,92	8,08.10 ⁻⁵	0,29	1,35.10 ⁻²	64,92	22,22	3,42.10 ⁻³	0,81	6,9
639	4,5	2,75.10 ⁻⁴	0,39	1,9.10 ⁻²	67,77	13,48	5,45.10 ⁻³	0,84	6,04
659	4,72	3,89.10 ⁻⁴	0,47	2,86.10 ⁻²	62,59	7,69	9,96.10 ⁻³	0,89	5,27
679	3,87	5,21.10 ⁻⁴	0,51	3,97.10 ⁻²	61,19	4,67	1,47.10 ⁻²	0,92	4,61
698	2,76	7,43.10 ⁻⁴	0,52	4,61.10 ⁻²	72,07	3,25	1,67.10 ⁻²	0,92	4,06
718	1,94	1.10 ⁻³	0,54	5,49.10 ⁻²	87,18	2,29	1,8.10 ⁻²	0,91	3,6
739	1,12	1,29.10 ⁻³	0,56	6,23.10 ⁻²	127,8	2	1,3.10 ⁻²	0,86	3,22
758	0,49	1,36.10 ⁻³	0,62	7,02.10 ⁻²	231,6	1,99	6,98.10 ⁻³	0,79	2,92
778	0,22	1,14.10 ⁻³	0,72	1.10 ⁻¹	534,2	1,9	3,6.10 ⁻³	0,73	2,64
791	0,12	1,07.10 ⁻³	0,8	1,24.10 ⁻¹	941,6	1,72	2,85.10 ⁻³	0,71	2,49

Tableau 3. Paramètres du circuit équivalent pour CCO pur avec une grille d'or (cycle M1)

La première constatation est que l'ensemble des paramètres résistifs (R2, R3 et Rs) diminuent avec l'augmentation de la température, confirmant que nous sommes bien en présence de phénomènes thermiquement activés.

Contrairement à l'étude sur BCO et pour rester cohérent avec le circuit proposé pour les composites CCO-CGO, nous avons utilisé non pas des CPE mais des QPE.

D'un point de vue physique, les deux éléments sont équivalents mais sur le plan mathématique, les équations les décrivant sont différentes. L'équation 31 du chapitre 2 doit donc être modifiée en conséquence pour permettre l'extraction des valeurs de fréquences propres et de capacités propres. En ce qui concerne le paramètre n du QPE, il est rigoureusement équivalent au paramètre P du CPE et ne nécessite donc aucune transformation. Par contre, le paramètre Q est relié au paramètre T par l'équation $T = Q^n$. Les équations 31 du chapitre 2 deviennent alors :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(RQ^n)^{\frac{1}{n}}} \text{ et } C_0 = (Q^n)^{\frac{1}{n}} \left(R^{\frac{1-n}{n}} \right) = QR^{\frac{1-n}{n}} (1)$$

En ce qui concerne le Gerischer, son paramètre T est en fait l'admittance associée au phénomène décrit par cet élément de circuit. Le simple calcul de T^{-1} permet donc de remonter à l'impédance de cet élément. Le paramètre P du Gerischer est en fait une constante de vitesse, donnée directement en Hertz (s^{-1}).

T(°C)	f ₀₁	C ₀₁	P1	1/T1	f ₀₂	C ₀₂
601	4,87	4,59.10 ⁻³	54,57	96,2	0,72	6,66.10 ⁻³
619	8,9	3,64.10 ⁻³	64,92	74,1	1	7,18.10 ⁻³
639	12,24	2,89.10 ⁻³	67,77	52,63	1,323	8,9.10 ⁻³
659	15,12	2,23.10 ⁻³	62,59	34,92	1,63	1,27.10 ⁻²
679	21,65	1,9.10 ⁻³	61,19	25,21	2,032	1,68.10 ⁻²
698	30,45	1,9.10 ⁻³	72,07	21,68	2,66	1,84.10 ⁻²
718	45,93	1,78.10 ⁻³	87,18	18,21	3,57	1,95.10 ⁻²
739	101,43	1,4.10 ⁻³	127,8	16,04	5,43	1,47.10 ⁻²
758	372,66	8,8.10 ⁻⁴	231,6	14,24	9,54	8,37.10 ⁻³
778	1170,17	6,26.10 ⁻⁴	534,2	9,99	18,51	4,53.10 ⁻³
791	2020,25	6,35.10 ⁻⁴	941,6	8,08	26,01	3,56.10 ⁻³

Tableau 4. Fréquences et capacités propres du circuit équivalent pour CCO pur avec une grille d'or (cycle M1)

La première constatation est que la partie résistive de l'élément Gerischer (1/T1) est la plus importante relativement à R2 et R3. Il faut néanmoins remarquer que ce paramètre 1/T1 doit être multiplié par $1/\sqrt{P1}$ pour obtenir la résistance absolue du Gerischer.

Dans la publication [25], les résultats de l'affinement obtenu révélèrent également un problème de diffusion, traduit par le Gerischer. Sa contribution à la résistance totale n'était cependant que d'une dizaine de pourcent, là où dans notre cas, elle peut atteindre jusqu'à 80%. Ceci s'explique par le fait que, dans le cas de cette publication, il s'agissait d'une électrode composite CCO/CGO. Ces résultats ne permettaient pas de trancher sur la question de savoir si le problème se situait au niveau de la diffusion en surface du CGO ou en surface du CCO étant donné que le paramètre cinétique du Gerischer variait de manière imperceptible quelle que soit la

quantité relative de CGO par rapport au CCO. Au vu des paramètres de transports de CCO, ($D^* = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k^* = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ à 700°C [14]), il semble raisonnable d'émettre l'hypothèse que malgré un paramètre k^* décent, son coefficient de diffusion pénalise le CCO lorsqu'il est utilisé comme électrode pure. Son k^* , témoin de ses propriétés intrinsèques d'adsorption de l'oxygène en surface étant bien plus élevé que le D^* , permet à l'oxygène de s'adsorber et de se réduire beaucoup plus vite qu'il n'est capable de diffuser au sein du matériau, saturant sa surface et donnant lieu à cette limitation traduite par des valeurs résistives élevées du Gerischer. Cette hypothèse est également supportée par les valeurs obtenues pour le paramètre P (le paramètre cinétique du Gerischer), qui sont comprises entre $\sim 50 \text{ Hz}$ à 1000 Hz dans notre cas, là où elles varient de ~ 10 à $\sim 100 \text{ Hz}$ dans le cas du composite. Cela montre que pour l'électrode pur, l'échange en surface à une cinétique plus rapide que pour le composite, dû au k^* du CCO plus élevé que celui du CGO.

En ce qui concerne les deux blocs (RQPE), après recoupement des fréquences propres et des capacités associées, le bloc (R2QPE1) se voit être associé à la diffusion des ions oxyde dans le matériau à moyenne et haute fréquence. Le bloc (R3QPE2), quant à lui, représenterait la diffusion gazeuse et l'adsorption des espèces en surface à basse fréquence. La comparaison avec les valeurs obtenues pour l'échantillon avec deux grilles d'or ne montre pas de différences significatives, renforçant l'hypothèse que la surface est déjà saturée en dioxygène, l'ajout d'une autre grille, élargissant ainsi l'épaisseur de diffusion gazeuse en surface, n'a pas d'impact observable (tableau 5 et 6).

T(°C)	R2	Q1	n1	T1	P1	R3	Q2	n2	Rs
601	7,26	$8,01 \cdot 10^{-6}$	0,25	0,011	57,57	33,76	$2,35 \cdot 10^{-3}$	0,79	7,47
619	4,93	$4,77 \cdot 10^{-5}$	0,28	0,014	69,02	22,47	$2 \cdot 10^{-3}$	0,8	6,57
639	3,74	$2,15 \cdot 10^{-4}$	0,35	0,018	78,8	14,3	$4,14 \cdot 10^{-3}$	0,82	5,75
659	3,84	$3,96 \cdot 10^{-4}$	0,44	0,026	73,79	8,307	$7,42 \cdot 10^{-3}$	0,87	5,03
679	3,36	$5,38 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,037	70,57	4,912	$1,17 \cdot 10^{-2}$	0,91	4,39
698	2,44	$7,66 \cdot 10^{-4}$	0,51	0,043	82,49	3,342	$1,38 \cdot 10^{-2}$	0,91	3,86
719	1,77	$1,02 \cdot 10^{-3}$	0,53	0,052	97,38	2,282	$1,57 \cdot 10^{-2}$	0,91	3,41
739	1,11	$1,26 \cdot 10^{-3}$	0,55	0,062	139,8	1,904	$1,23 \cdot 10^{-2}$	0,87	3,04
758	0,51	$1,33 \cdot 10^{-3}$	0,61	0,071	249,3	1,89	$6,78 \cdot 10^{-3}$	0,8	2,75
778	0,23	$1,14 \cdot 10^{-3}$	0,70	0,097	568,3	1,776	$3,65 \cdot 10^{-3}$	0,75	2,49
791	0,12	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,79	0,114	1015	1,618	$2,89 \cdot 10^{-3}$	0,72	2,34

Tableau 5. Paramètres du circuit équivalent pour CCO pur avec deux grilles d'or, sous air, en fonction de la température

T(°C)	f_{01}	C_{01}	P1	1/T1	f_{02}	C_{02}
601	7,494	$2,93 \cdot 10^{-3}$	57,57	92,78	0,79	$5,99 \cdot 10^{-3}$
619	11,78	$2,74 \cdot 10^{-3}$	69,02	72,71	1,1	$6,44 \cdot 10^{-3}$
639	17,98	$2,37 \cdot 10^{-3}$	78,8	54,31	1,52	$7,3 \cdot 10^{-3}$
659	19,24	$2,16 \cdot 10^{-3}$	73,79	38,04	1,9	$1,01 \cdot 10^{-2}$
679	25,76	$1,84 \cdot 10^{-3}$	70,57	27,33	2,35	$1,38 \cdot 10^{-2}$
698	35,6	$1,83 \cdot 10^{-3}$	82,49	23,26	3,08	$1,55 \cdot 10^{-2}$
719	53,27	$1,69 \cdot 10^{-3}$	97,38	19,24	4,09	$1,71 \cdot 10^{-2}$
739	104,03	$1,38 \cdot 10^{-3}$	139,8	16,2	6,16	$1,36 \cdot 10^{-2}$
758	361,82	$8,58 \cdot 10^{-4}$	249,3	14,04	10,62	$7,93 \cdot 10^{-3}$
778	1162,66	$6,05 \cdot 10^{-4}$	568,3	10,31	20,2	$4,44 \cdot 10^{-3}$
791	2157,06	$6,04 \cdot 10^{-4}$	1015	8,78	28,3	$3,48 \cdot 10^{-3}$

Tableau 6. Fréquences et capacités propres du circuit équivalent pour CCO pur avec deux grilles d'or

Avec des valeurs comprises entre 0,1 et 7,11 Ω , les valeurs de la résistance à haute fréquence (R_2) sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour les composites riches en CCO à haute et moyenne fréquence dans la référence [25], laissant supposer une limitation liée à la diffusion des ions oxyde dans le matériau puisque, dans l'étude sur le composite, cette résistance diminue lorsque la quantité de CGO augmente. Le tracé de son évolution sur un diagramme d'Arrhenius conduit à une énergie d'activation de 1,58 eV, supérieure à celle reportée sur les composites pour lesquels elle était de l'ordre de 1,15 eV (figure 17). Cette différence peut s'expliquer encore une fois par le fait qu'il s'agit dans notre cas d'un CCO pur et non d'un composite. Cette réponse correspond à des capacités comprises entre 10^{-3} et 10^{-4} F pour des fréquences allant de 4 à $2 \cdot 10^3$ Hz.

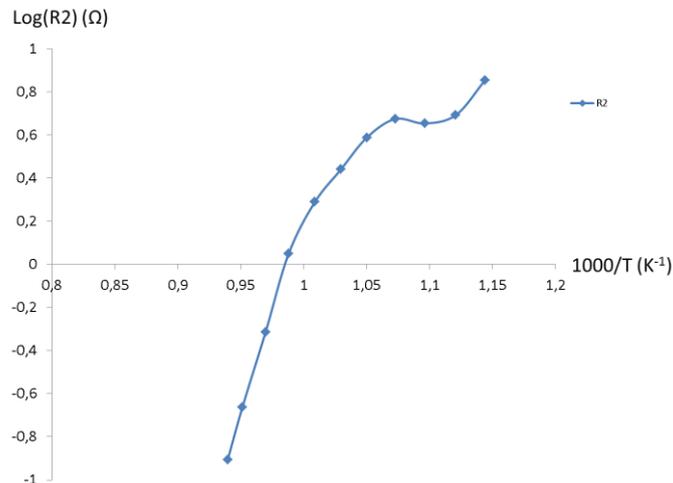


Figure 17. Evolution de la résistance R_2 (haute fréquence) en fonction de l'inverse de la température

Pour ce qui est de l'élément observé à basse fréquence, sa résistance comprise entre 1,72 et 33,25 Ω est au-dessus de ce qui avait été observé pour les composites [25]. Les capacités associées sont comprises entre $3,5 \cdot 10^{-3}$ et $1,95 \cdot 10^{-2}$ F pour des fréquences comprises entre 0,72 et 26 Hz.

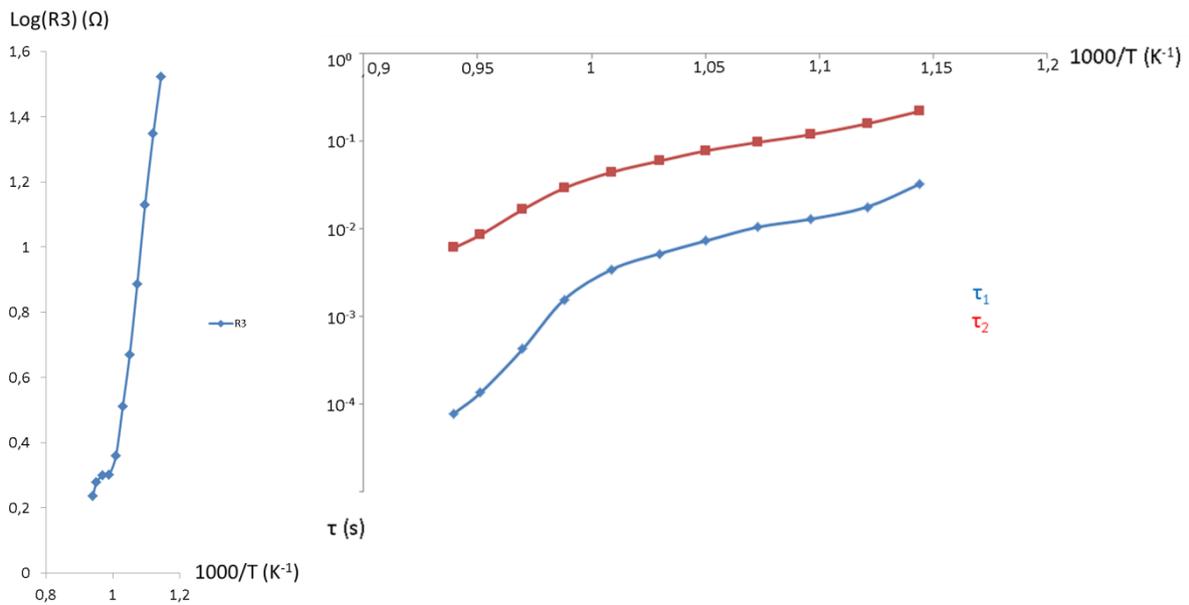


Figure 18. Evolution de la résistance R_3 (basse fréquence) et de la constante de temps associée ($\tau_2=R_3C_{02}$) en fonction de l'inverse de la température. L'évolution de la constante de temps de la réponse à haute fréquence est également donnée ($\tau_1=R_2C_{01}$)

La comparaison avec les valeurs obtenues pour l'échantillon avec deux grilles d'or ne montre pas de différences significatives (tableau 5 et 6). Il est intéressant de remarquer que le phénomène est thermiquement activé, ce qui exclue une limitation due à la diffusion gazeuse. La limitation est probablement due à la diffusion des espèces en surface et au transfert de charge. La comparaison des valeurs de τ obtenues sur l'échantillon avec une grille d'or avec les valeurs présentées dans la publication [25] (figure 19) montre que la constante de temps correspondant aux basses fréquences (τ_{low} dans la publication et τ_2 dans notre cas) est bien plus faible pour l'échantillon de CCO pur.

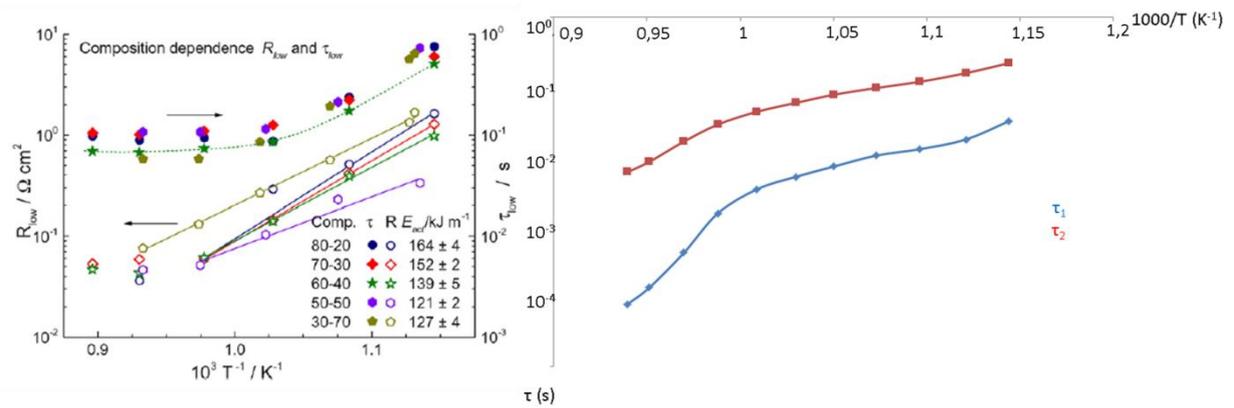


Figure 19. Résistance et constante de temps de la contribution basse fréquence pour une électrode composite, à gauche [25] et constantes de temps pour les composantes basse et haute fréquence dans le cas d'une électrode de CCO pur, à droite

Par analogie avec la constante de temps d'un circuit RC en électronique, cette constante représente le temps que met le courant à atteindre 63% de sa valeur finale. Autrement dit, plus cette constante est élevée, plus le système mettra du temps à atteindre son régime stationnaire. Dans le cas de la constante de temps d'un circuit de type RC en électrochimie du solide, il est donc possible d'affirmer que plus cette constante sera grande, plus le système mettra de temps à se mettre à l'équilibre, donc plus le phénomène associé sera lent. Nos valeurs plus basses traduisent un phénomène se déroulant plus rapidement à basse fréquence dans le cas d'une électrode de CCO pur par rapport à une électrode composite. Cette contribution étant associée à la diffusion gazeuse mais surtout à l'adsorption des espèces en surface, ce résultat est cohérent avec le coefficient d'échange en surface k^* plus élevée pour le CCO ($k^* = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$) que pour le CGO ($k^* = 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ [33]).

Ces résultats préliminaires amènent à se poser la question d'un possible processus redox en surface du CCO.

Afin de mesurer l'impact de la diffusion gazeuse sur la réponse de l'électrode, une étude sous différentes pressions partielles d'oxygène a également été menée.

La figure 20 montre l'évolution des spectres d'impédance avec la température pour les mesures réalisées sous une pression partielle en oxygène de $3,58 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$.

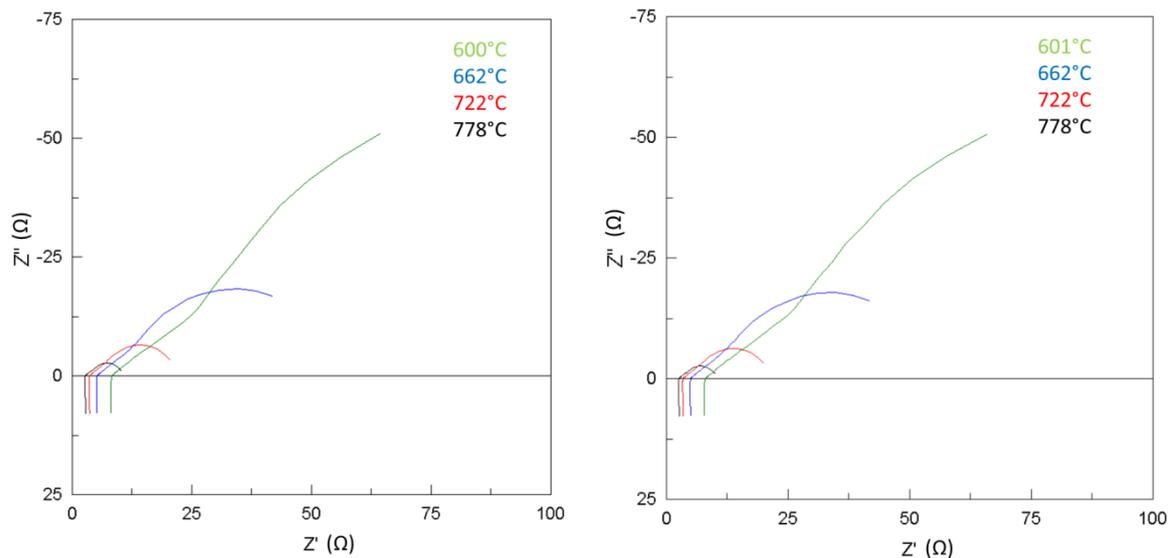


Figure 20. Evolution des diagrammes d'impédance d'une cellule symétrique de CCO pur, sous une P_{O_2} de $3,58 \cdot 10^{-3}$ atm, avec une grille d'or à gauche et deux grilles d'or à droite.

Une comparaison à 700°C est présentée figure 21 entre les spectres obtenus sous air et sous $3,58 \cdot 10^{-3}$ atm de pression partielle d'oxygène. Une simple analyse graphique montre que la diminution de la teneur en oxygène de l'atmosphère impacte principalement la réponse à basse fréquence alors que la réponse à partir de 10^2 Hertz et plus semble la même dans un cas comme dans l'autre. A titre informatif, dans le cas d'une grille ou de deux grilles d'or, la même observation est réalisée. La partie du diagramme pénalisée en termes d'augmentation de la résistance de polarisation est la partie basse fréquence. Cette constatation est cohérente dans le sens où l'apport en oxygène est inférieur d'un facteur 10^2 . L'abaissement de la pression partielle d'oxygène arrivant après l'étude sous air, ici, un seul cycle de température a été effectué (une montée de 500°C à 800°C), L'évolution du logarithme de la résistance de polarisation en fonction de $1000/T$ est présentée sur la figure 22 pour les deux configurations (une grille et deux grilles).

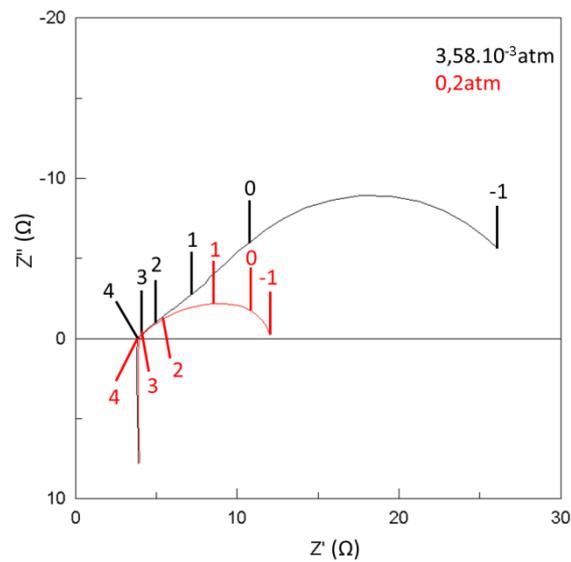


Figure 21. Diagrammes d'impédance d'une cellule de CCO pur, avec deux grilles d'or, à 700°C, sous différentes pressions partielles d'oxygène.

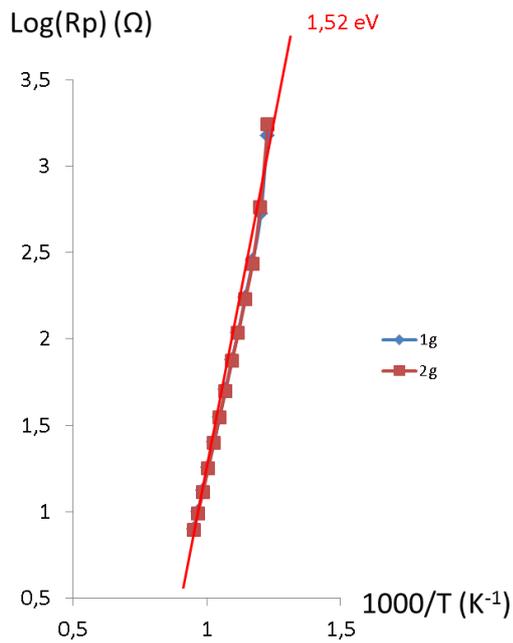


Figure 22. Log(R_p) en fonction de $1000/T$ sous une pression partielle d'oxygène de $3,58 \cdot 10^{-3}$ atm pour une et deux grilles d'or

La figure 22 montre que la courbe pour l'échantillon avec une grille d'or se superpose parfaitement avec celle de l'échantillon présentant deux grilles d'or. L'énergie d'activation est légèrement plus importante que sous air, 1,52eV contre 1,37eV.

Les diagrammes ont été affinés en utilisant le même circuit que sous air et les résultats sont présentés dans le tableau 7.

T(°C)	R2	Q1	n1	T1	P1	R3	Q2	n2	Rs
600	34,81	1,32.10 ⁻⁴	0,49	1,51.10 ⁻²	66876	116,6	1,94.10 ⁻²	0,95	8,07
622	25,59	2,08.10 ⁻⁴	0,49	3,03.10 ⁻²	55613	77,38	2,07.10 ⁻²	0,95	6,83
641	19,46	3,04.10 ⁻⁴	0,49	6,68.10 ⁻²	31998	53,75	2,16.10 ⁻²	0,94	5,93
662	13,99	4,64.10 ⁻⁴	0,5	1,47.10 ⁻¹	9740	36,07	2,19.10 ⁻²	0,94	5,12
681	10,12	6,7.10 ⁻⁴	0,51	1,9.10 ⁻¹	4827	25,77	2,14.10 ⁻²	0,93	4,51
701	7,58	9,45.10 ⁻⁴	0,53	1,9.10 ⁻¹	3684	18,1	2,2.10 ⁻²	0,93	4
722	5,31	1,32.10 ⁻³	0,55	1,8.10 ⁻¹	3429	13,03	2,1.10 ⁻²	0,92	3,56
742	3,67	1,78.10 ⁻³	0,57	1,72.10 ⁻¹	3386	9,71	1,96.10 ⁻²	0,9	3,62
762	7,92	2,29.10 ⁻³	0,51	4,58.10 ⁻¹	753	3,06	5,79.10 ⁻²	1,08	2,89
778	6,71	2,72.10 ⁻³	0,52	4,59.10 ⁻¹	1141	2,12	6,36.10 ⁻²	1,12	2,68
T(°C)	R2	Q1	n1	T1	P1	R3	Q2	n2	Rs
601	37,81	1,26.10 ⁻⁴	0,48	1,53.10 ⁻²	63623	112,8	1,9.10 ⁻²	0,94	7,75
622	27,03	2,01.10 ⁻⁴	0,49	2,95.10 ⁻²	53123	75,67	1,98.10 ⁻²	0,94	6,53
641	20,21	2,96.10 ⁻⁴	0,49	5,91.10 ⁻²	33072	52,52	2,04.10 ⁻²	0,93	5,66
662	14,55	4,44.10 ⁻⁴	0,5	1,25.10 ⁻¹	14424	35,35	2,07.10 ⁻²	0,93	4,87
682	10,28	6,49.10 ⁻⁴	0,51	1,72.10 ⁻¹	7010	25,22	2.10 ⁻²	0,92	4,27
701	7,24	9,29.10 ⁻⁴	0,53	1,69.10 ⁻¹	4925	18,14	1,96.10 ⁻²	0,91	3,78
722	5,29	1,27.10 ⁻³	0,54	1,87.10 ⁻¹	4288	12,83	1,95.10 ⁻²	0,9	3,36
742	10,01	1,7.10 ⁻³	0,5	6,45.10 ⁻¹	397,3	4,585	4,96.10 ⁻²	1,05	3
762	8,18	2,2.10 ⁻³	0,51	5,53.10 ⁻¹	922,4	2,719	5,97.10 ⁻²	1,09	2,71
778	6,83	2,59.10 ⁻³	0,52	6,58.10 ⁻¹	1350	1,916	6,35.10 ⁻²	1,12	2,5

Tableau 7. Paramètres du circuit équivalent pour CCO pur avec une grille d'or (en haut) et deux grilles d'or (en bas), sous une P_{O_2} de $3,58.10^{-3}$ atm, en fonction de la température

Une légère variation des paramètres peut être remarquée entre l'échantillon avec une grille et celui avec deux grilles d'or. On peut notamment observer que la partie résistive du bloc (R3QPE2) est systématiquement inférieure dans le cas de deux grilles alors que la tendance inverse est observée pour le bloc (R2QPE1). Egalement, le paramètre T1 du Gerischer, dont le logarithme de l'inverse est représenté en fonction de $1000/T$ sur la figure 23, qui traduit l'impédance du

Gerischer, semble inférieur dans le cas de deux grilles, pour les hautes températures.

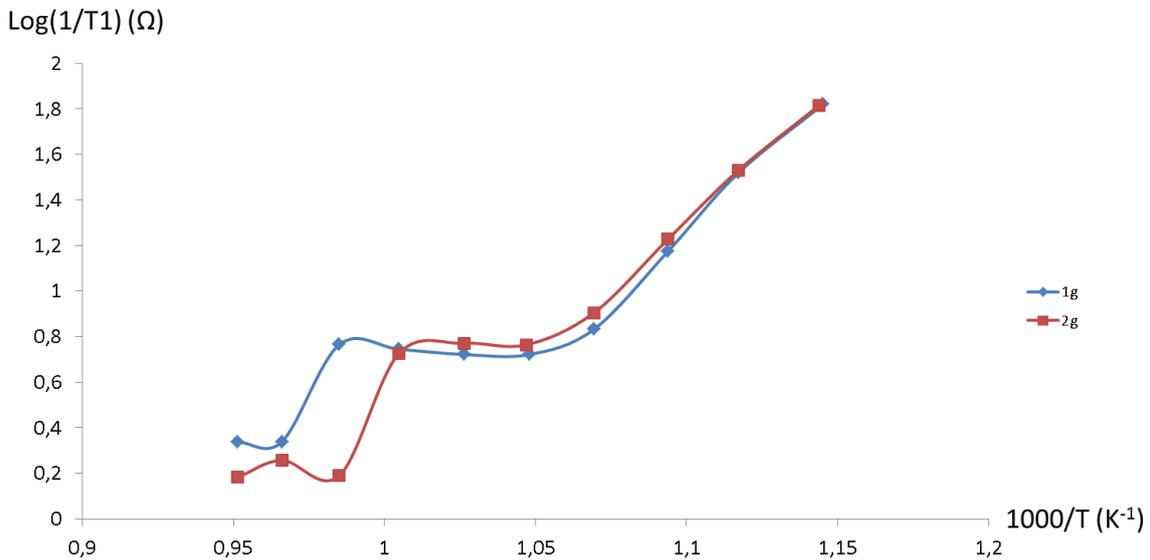


Figure 23. $\text{Log}(1/T1)$ en fonction de $1000/T$, pour une pression partielle d'oxygène de $3,58 \cdot 10^{-3}$ atm

Ces constatations ne remettent pas en cause les conclusions tirées plus haut quant au fait que l'adsorption et la diffusion en surface ne sont pas limitantes mais plutôt la diffusion de l'oxygène, réduit, dans le matériau. En effet, malgré une influence de la pression partielle en oxygène et de l'épaisseur de diffusion gazeuse en surface modulée grâce à l'ajout d'une grille d'or supplémentaire, alors que sous air le Gerischer présentait la résistance la plus élevée, ici la résistance la plus pénalisée par l'abaissement de la teneur en oxygène de l'atmosphère reste celle du bloc (R2QPE1). Bloc, rappelons-le, associé à la modélisation du phénomène de diffusion dans le massif de l'électrode.

Au contraire même, le paramètre $T1$ augmentant avec la diminution de la pression partielle en oxygène, le Gerischer voit donc son impédance diminuer (puisque $T1$ représente l'admittance du Gerischer), ce qui s'explique par le fait qu'il y a moins d'oxygène disponible, donc moins de diffusion possible en surface d'où une impédance réduite. Par contre, cet appauvrissement en oxygène en surface se répercute sur l'impédance liée au bloc (R2QPE1) puisqu'il y a moins d'oxygène disponible pour migrer.

T(°C)	f ₀₁	C ₀₁	P1	1/T1	f ₀₂	C ₀₂
600	0,86	5,3.10 ⁻³	66876	66,16	0,05	2,54.10 ⁻²
622	1,05	5,95.10 ⁻³	55613	33	0,08	2,66.10 ⁻²
641	1,3	6,31.10 ⁻³	31998	14,98	0,11	2,73.10 ⁻²
662	1,81	6,28.10 ⁻³	9740	6,8	0,16	2,76.10 ⁻²
681	2,63	5,98.10 ⁻³	4827	5,27	0,23	2,73.10 ⁻²
701	3,61	5,81.10 ⁻³	3684	5,269	0,32	2,74.10 ⁻²
722	5,69	5,27.10 ⁻³	3429	5,56	0,46	2,66.10 ⁻²
742	9,1	4,77.10 ⁻³	3386	5,83	0,64	2,54.10 ⁻²
762	1,21	1,66.10 ⁻²	753	2,18	0,98	5,32.10 ⁻²
778	1,52	1,56.10 ⁻²	1141	2,18	1,28	5,88.10 ⁻²
T(°C)	f ₀₁	C ₀₁	P1	1/T1	f ₀₂	C ₀₂
601	0,7	6.10 ⁻³	63623	65,53	0,06	2,54.10 ⁻²
622	0,92	6,42.10 ⁻³	53123	33,88	0,08	2,64.10 ⁻²
641	1,19	6,62.10 ⁻³	33072	16,93	0,11	2,69.10 ⁻²
662	1,66	6,61.10 ⁻³	14424	8,03	0,17	2,71.10 ⁻²
682	2,55	6,08.10 ⁻³	7010	5,81	0,24	2,66.10 ⁻²
701	4,05	5,43.10 ⁻³	4925	5,9	0,34	2,58.10 ⁻²
722	5,76	5,22.10 ⁻³	4288	5,34	0,49	2,55.10 ⁻²
742	0,9	1,77.10 ⁻²	397,3	1,55	0,75	4,61.10 ⁻²
762	1,18	1,64.10 ⁻²	922,4	1,81	1,07	5,48.10 ⁻²
778	1,5	1,55.10 ⁻²	1350	1,52	1,4	5,92.10 ⁻²

Tableau 8. Fréquences et capacités propres du circuit équivalent pour CCO pur avec une grille d'or (en haut) et deux grilles d'or (en bas) sous une P_{O₂} de 3,58.10⁻³atm

L'extraction des fréquences propres et des capacités propres de chaque bloc du circuit équivalent confirme les attributions précédentes, confirmant la limitation au niveau de la diffusion ionique dans le massif du CCO (tableau 8).

Après cette descente en température sous une pression partielle en oxygène de 3,58.10⁻³ atm, l'atmosphère a été modifiée à nouveau pour descendre à une P_{O₂} de 2.10⁻⁴ atm. Les mesures ont repris après 24h de stabilisation. Sous cette nouvelle atmosphère, les échantillons ont subi trois cycles de températures (deux montées et une descente). La figure 24 montre une bonne reproductibilité des mesures de résistances de polarisation. Pour le traitement des données, le cycle M2 a été choisi car les valeurs qu'il présente sont la moyenne de celles des autres cycles.

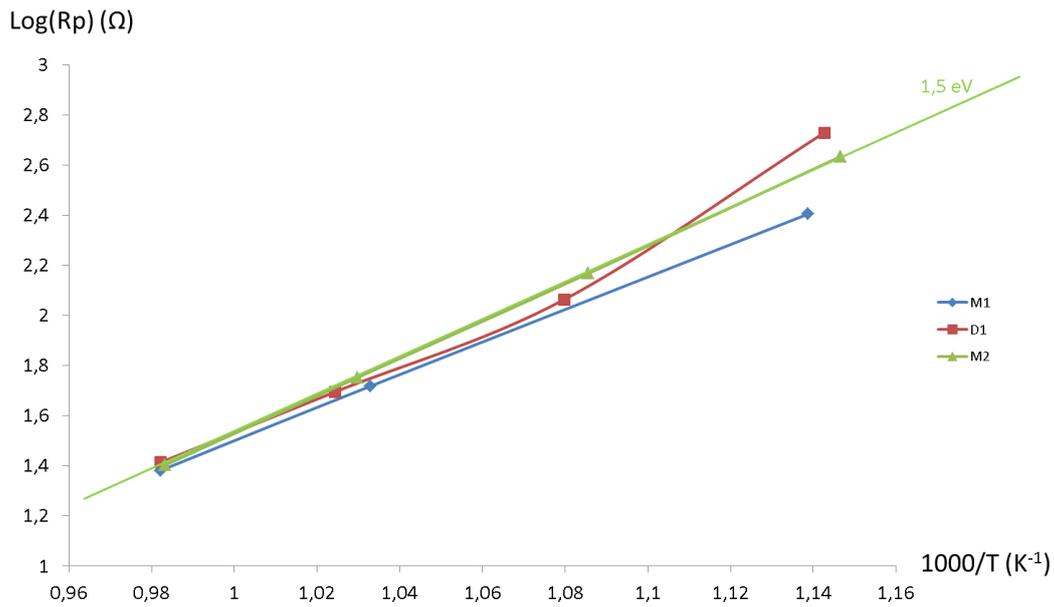


Figure 24. $\log(R_p) = f(1000/T)$ sous une pression partielle en oxygène de $2 \cdot 10^{-4}$ suivant les cycles de température

L'énergie d'activation résultante est de 1,5 eV, soit la même valeur que celle obtenue sous une P_{O_2} de $3,58 \cdot 10^{-4}$ atm.

La figure 25 compare les diagrammes d'impédance à 744°C et 698°C des échantillons avec une et deux grilles d'or. Les courbes des deux échantillons se superposent parfaitement, démontrant une fois de plus, qu'une seule grille est suffisante pour permettre l'arrivée du gaz au niveau de l'électrode. Cette comparaison confirme la reproductivité des mesures sur deux échantillons.

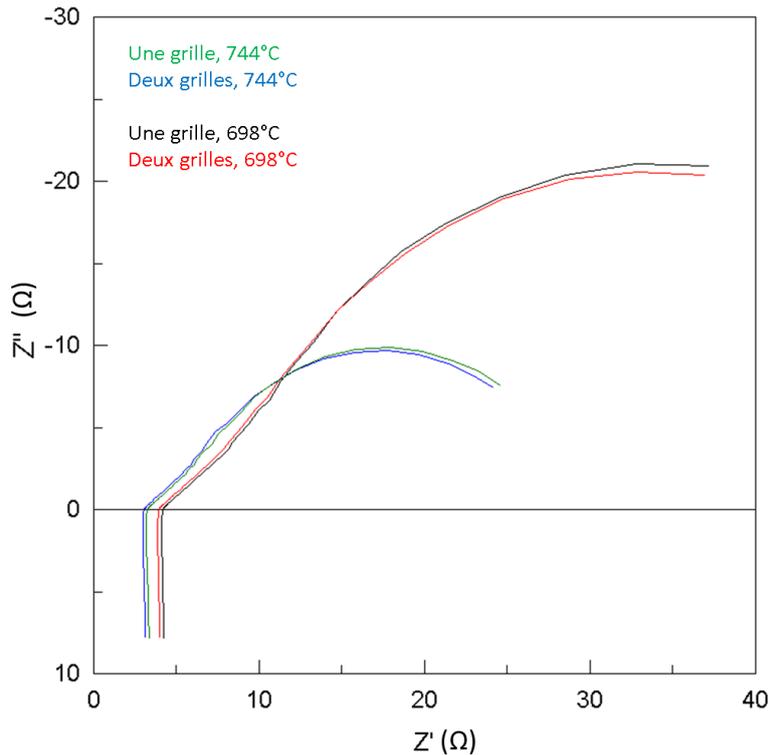


Figure 25. Comparaison des diagrammes d'impédance pour le cas avec une grille et le cas avec deux grilles d'or

L'observation de l'évolution de l'allure des diagrammes en fonction de la température, à cette pression partielle en oxygène, permet de tirer les mêmes conclusions que pour l'étude sous une P_{O_2} de $3,58 \cdot 10^{-3}$ atm. La figure 26 montre qu'une fois encore, la diminution de la teneur en oxygène de l'atmosphère augmente la contribution basse fréquence, démontrant une limitation au niveau de l'apport d'oxygène gazeux au niveau de l'électrode.

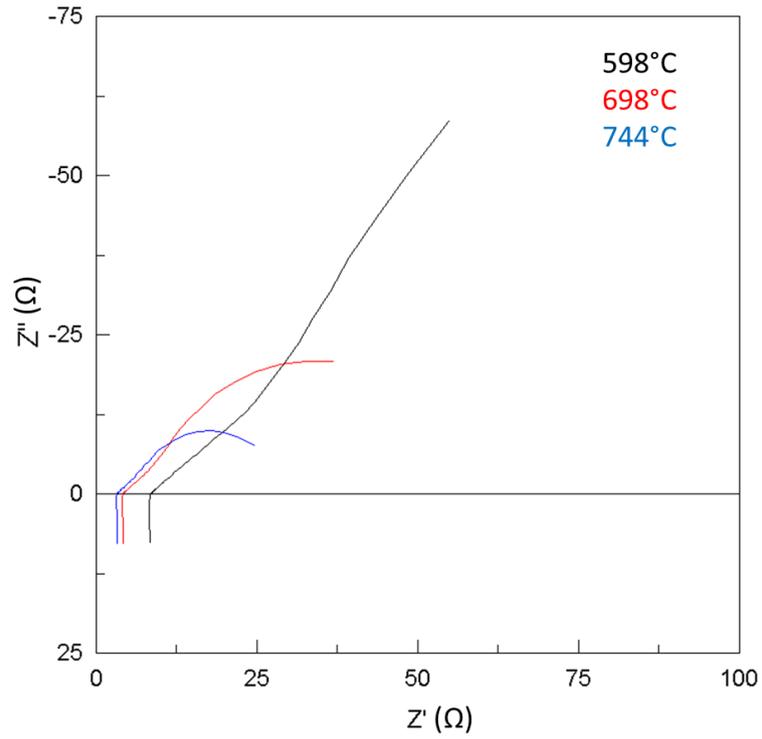


Figure 26. Evolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température (cycle M2, une grille d'or).

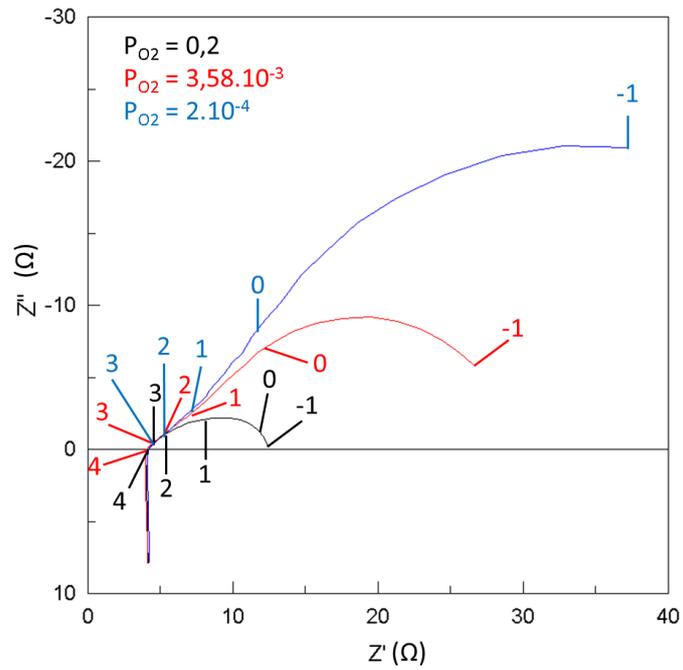


Figure 27. Comparaison des diagrammes d'impédance en fonction de la P_{O_2} , à 700°C

La comparaison des allures des diagrammes obtenus à 700°C pour les trois pressions partielles en oxygène considérées jusque-là est présentée figure 27. Comme précédemment, on peut observer que les courbes se rejoignent presque exactement à partir de 10² Hz et que c'est donc la contribution basse fréquence qui est impactée par la diminution de la pression partielle en oxygène, domaine du diagramme qui avait été précédemment attribué à la diffusion gazeuse et en surface. L'augmentation de cette contribution est donc cohérente avec l'abaissement de la P_{O2}. Pour information, cette fois non plus il n'y a pas de différence d'évolution entre l'échantillon avec une grille et celui avec deux grilles d'or.

Les paramètres issus de l'affinement effectué sur cette série de données, avec le même circuit équivalent que précédemment, sont résumés dans le tableau 9.

T(°C)	R2	Q1	n1	T1	P1	R3	Q2	n2	Rs
599	38,77	2,19.10 ⁻⁴	0,5	0,02	51870	228,9	2.10 ⁻²	0,93	8,24
648	19,55	5,15.10 ⁻⁴	0,5	0,14	13527	104,1	2,12.10 ⁻²	0,92	5,68
698	9,63	1,14.10 ⁻³	0,51	0,37	2095	45,57	2,17.10 ⁻²	0,91	4,11
744	4,62	2,33.10 ⁻³	0,55	0,25	1859	21,61	2,18.10 ⁻²	0,9	3,19
T(°C)	R2	Q1	n1	T1	P1	R3	Q2	n2	Rs
599	39,87	2,09.10 ⁻⁴	0,49	0,02	45038	231,2	1,85.10 ⁻²	0,92	7,89
647	18,6	5,07.10 ⁻⁴	0,5	0,1	15943	107,9	1,84.10 ⁻²	0,9	5,41
698	9,61	1,08.10 ⁻³	0,5	0,47	3567	45,57	1,98.10 ⁻²	0,9	3,88
744	2,42	2,94.10 ⁻³	0,52	0,21	22,92	22,94	1,72.10 ⁻²	0,87	2,98

Tableau 9. Paramètres issus de l'affinement sur le cycle M2, en fonction de la température, à une P_{O2} de 2.10⁻⁴ atm. Avec une grille d'or en haut et deux grilles d'or en bas

Une nouvelle fois, les paramètres extraits sont du même ordre de grandeur pour les deux échantillons, bien qu'on puisse noter une valeur de P1 à 744°C nettement en dessous dans le cas des deux grilles d'or. En revanche, on peut remarquer une hausse dramatique du paramètre R3 en comparaison avec les valeurs obtenues pour une pression partielle en oxygène de 3,58.10⁻³ atm. Devenant ainsi le paramètre résistif le plus important du modèle proposé, cette augmentation de R3 est cohérente avec la diminution de la P_{O2}. Il est cependant étrange de voir le paramètre R2

diminuer. Ayant été associé à la diffusion des ions oxyde dans le massif du matériau, il devrait augmenter avec l'abaissement de la P_{O_2} . Cela peut s'expliquer par une réduction partielle du matériau et de la cérine après cette série de cycle à une si basse pression partielle en oxygène. Le tableau 10 présente les fréquences propres et capacités propres associées aux phénomènes observés.

T(°C)	f ₀₁	C ₀₁	P1	1/T1	f ₀₂	C ₀₂
599	0,45	9,07.10 ⁻³	51870	48,2	0,02	2,99.10 ⁻²
648	0,81	1.10 ⁻²	13527	7,1	0,05	3,13.10 ⁻²
698	1,7	9,72.10 ⁻³	2095	2,68	0,11	3,11.10 ⁻²
744	4,26	8,1.10 ⁻³	1859	3,95	0,24	3,02.10 ⁻²
T(°C)	f ₀₁	C ₀₁	P1	1/T1	f ₀₂	C ₀₂
599	0,43	9,38.10 ⁻³	45038	50,53	0,02	2.10 ⁻²
648	0,92	9,31.10 ⁻³	15943	10,01	0,05	3,07.10 ⁻²
698	1,66	9,97.10 ⁻³	3567	2,14	0,11	3,07.10 ⁻²
744	9,9	6,64.10 ⁻³	22,92	4,71	0,25	2,74.10 ⁻²

Tableau 10. Fréquences et capacités propres du circuit équivalent pour CCO pur avec une grille d'or (en haut) et deux grilles d'or (en bas) sous une P_{O_2} de 2.10^{-4} atm

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus sont en bon accord avec l'identification faite jusque-là des différents phénomènes correspondant aux différents éléments de circuit utilisés pour modéliser nos diagrammes d'impédance. La diffusion gazeuse étant de plus en plus limitante, le paramètre R3 devient le plus contributif à la résistance totale de l'échantillon.

Après avoir observé l'influence d'une atmosphère très pauvre en dioxygène, une nouvelle série de cycle thermique a été effectuée, sous oxygène pur cette fois. La différence d'épaisseur de diffusion (une ou deux grilles) ne donnant pas lieu à des changements très nets, leur impact sera possiblement plus visible en augmentant cette fois la teneur en oxygène. La possibilité d'une ré-oxydation observable sur l'évolution des diagrammes et/ou des paramètres du circuit équivalent est également

à envisager, ce qui nous conforterait dans l'idée que notre matériau s'était effectivement partiellement réduit précédemment.

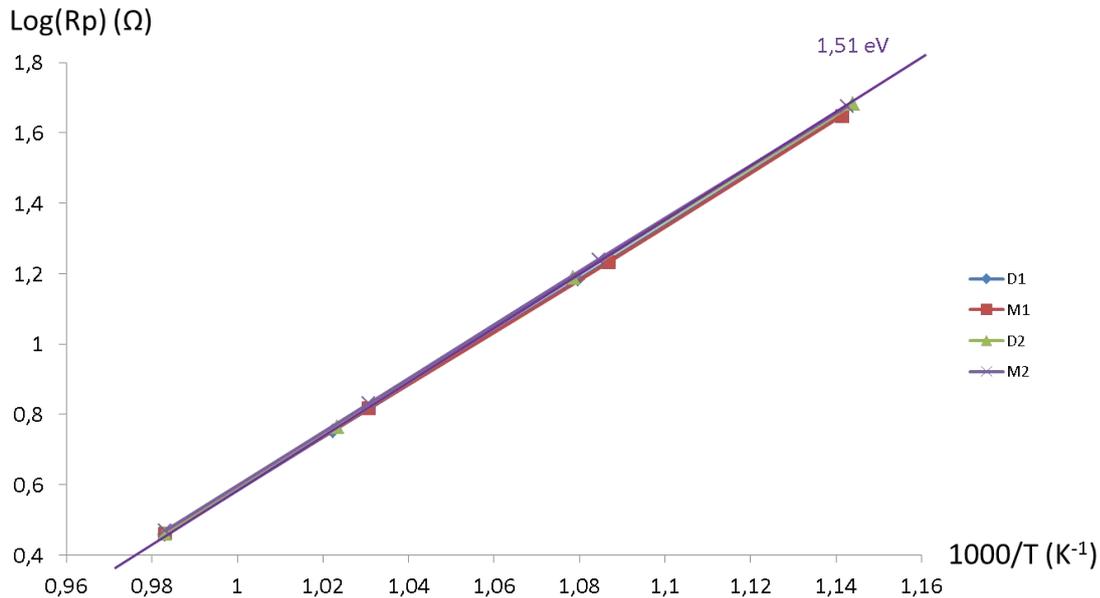


Figure 28. $\text{Log}(R_p) = f(1000/T)$ sous une P_{O_2} de 1atm, suivant les cycles de températures, pour l'échantillon avec une grille d'or

Après avoir introduit de l'oxygène pur dans le four dans lequel s'effectue les mesures, deux montées et deux descentes en température ont été réalisées. La figure 28 montre une stabilité remarquable de l'échantillon au cours des différents cycles en température avec une énergie d'activation inchangée par rapport aux valeurs calculées à basse pression partielles d'oxygène. Pour l'échantillon avec deux grilles d'or, la même stabilité peut-être observée avec une énergie d'activation identique.

En l'absence de différence d'un échantillon à l'autre, la série de données issue de la première descente en température a été retenue pour la modélisation avec un circuit équivalent. Le profil des diagrammes traités, bien que radicalement différent de celui des diagrammes obtenus à basse P_{O_2} , se rapproche fortement de celui observé sous air (figure 29).

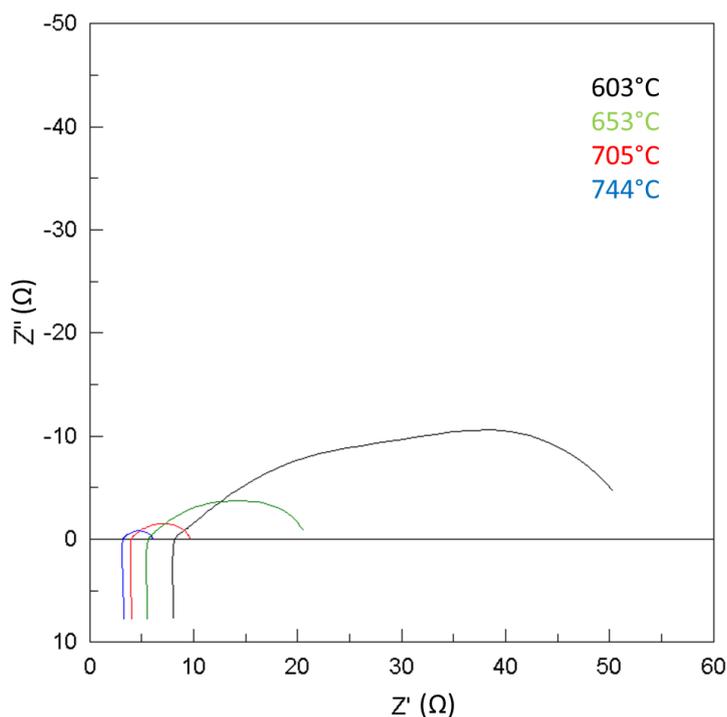


Figure 29. Evolution des diagrammes d'impédance pour l'échantillon avec une grille d'or, sous oxygène pur, en fonction de la température

Comme pour les autres pressions partielles d'oxygène considérées dans ce chapitre, une comparaison des fréquences des diagrammes, à 700°C, pour les différentes valeurs de P_{O_2} , a été effectuée. La figure 30, pour des raisons de clarté, ne présente que les fréquences de la courbe sous une P_{O_2} de 2.10^{-4} atm et une partie de celles de la courbe sous une P_{O_2} de $3,58.10^{-3}$ atm. Il est toutefois remarquable de constater que comme pour les autres cas, les 4 courbes se rejoignent parfaitement à partir d'une fréquence de 100 Hz alors que seule la partie basse fréquence du diagramme semble impactée par la modification de l'atmosphère

Les résistances de polarisation relevées sous oxygène pur sont assez proches, voire plus petites, en comparaison de celles sous air (tableau 11). Une première hypothèse pouvant expliquer l'obtention de résistance légèrement plus basse que sous air, pourrait-être que l'augmentation de la pression partielle en oxygène par rapport à l'air entraîne une amélioration de la conduction ionique dans le cœur du matériau par un effet de gradient de concentration entre l'interface électrode/électrolyte et la surface saturée en oxygène.

$T(^{\circ}\text{C}) (P_{\text{O}_2} = 0,2)$	$R_p(\Omega) (P_{\text{O}_2} = 0,2)$	$R_p(\Omega) (P_{\text{O}_2} = 1)$	$T(^{\circ}\text{C}) (P_{\text{O}_2} = 1)$
601	49,75	44,75	603
659	16,3	15,26	653
698	8,29	5,67	705
739	4,42	2,87	744

Tableau 11. Comparaison des résistances de polarisation entre l'air et l'oxygène pur, en fonction de la température

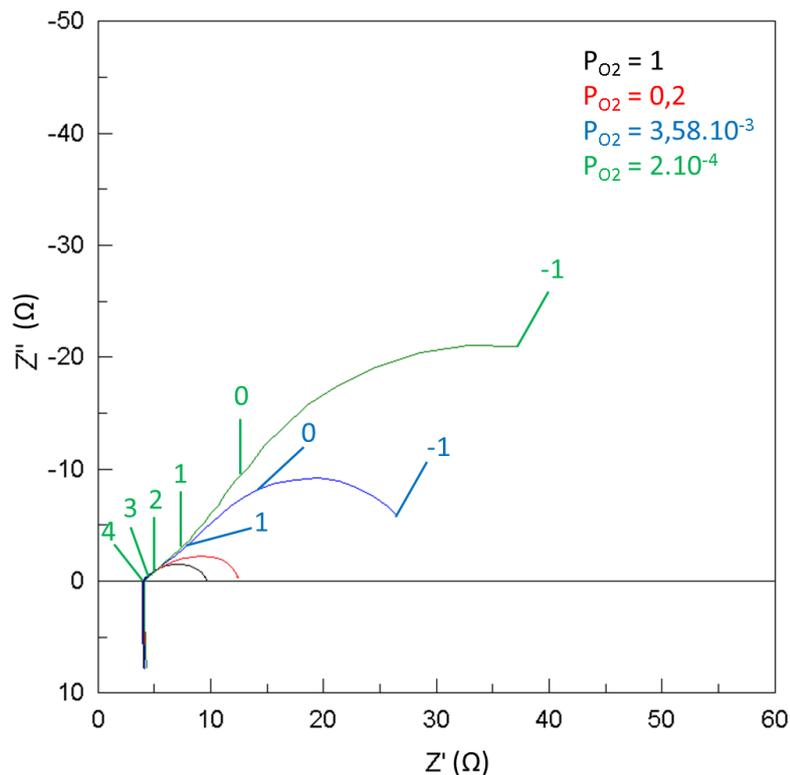


Figure 30. Evolution des diagrammes d'impédance, pour l'échantillon à une grille d'or, à 700°C en fonction de la pression partielle d'oxygène

La modélisation de la série de données du cycle de température D1, après une nouvelle validation par le test de Kramers-Krönig d'abord, présente une courbe d'affinement très proche de la courbe expérimentale, attestant de la bonne qualité des paramètres obtenus par ce procédé de traitement de données. Les paramètres en question sont présentés dans le tableau 12. Bien que graphiquement, la différence entre les deux échantillons soit à peine visible, il existe une différence

entre les fréquences propres du bloc (R2QPE1), surtout à haute température (figure 31).

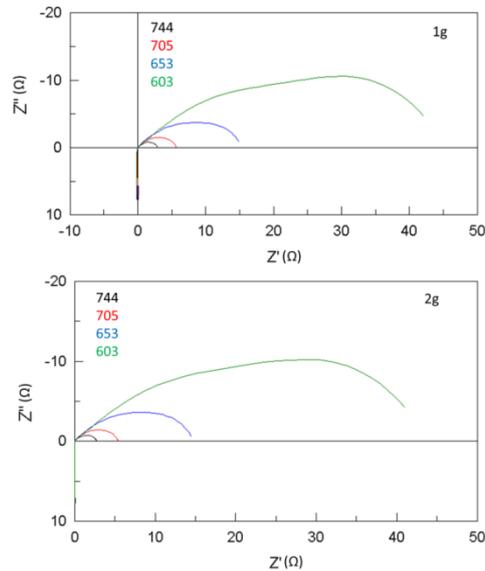


Figure 31. Comparaison des diagrammes d'impédance d'une électrode de CCO pur, déposée sur du CGO, sous une pression partielle en oxygène de 1 atm. Echantillon avec une grille d'or en haut. Avec deux grilles d'or, en bas.

Au-delà de 650°C, on peut noter une différence assez marquée pour les valeurs du paramètre R2 selon le cas avec une ou deux grilles d'or. Cette différence peut s'expliquer par l'augmentation du volume d'oxygène en surface pour l'échantillon présentant deux grilles d'or, donc une pression supérieure à la surface de l'échantillon, facilitant ainsi l'insertion des ions oxyde au cœur du matériau. En ce qui concerne le bloc (R2QPE1), sa fréquence propre à 744°C présente deux ordres de grandeurs différents selon le cas avec une grille d'or et celui avec deux (tableau 13).

T(°C)	R2	Q1	n1	T1	P1	R3	Q2	n2	Rs
602	10,14	3,19.10 ⁻⁵	0,33	1,18.10 ⁻²	52,19	25,48	3,06.10 ⁻³	0,78	7,76
653	3,45	3,55.10 ⁻⁴	0,41	2,46.10 ⁻²	91,43	8,11	4,43.10 ⁻³	0,77	5,4
705	4,07	5,2.10 ⁻⁴	0,62	4,97.10 ⁻²	10349	1,40	1,92.10 ⁻²	0,83	3,88
744	1,29	1,15.10 ⁻³	0,67	7,44.10 ⁻²	10347	1,55	5,13.10 ⁻³	0,75	3,12
T(°C)	R2	Q1	n1	T1	P1	R3	Q2	n2	Rs
602	9,69	2,61.10 ⁻⁵	0,33	1,2.10 ⁻²	55,33	24,75	2,77.10 ⁻³	0,77	7,45
653	3,01	2,84.10 ⁻⁴	0,39	2,54.10 ⁻²	107,8	8,45	3,3.10 ⁻³	0,76	5,16
705	1,53	9,87.10 ⁻⁴	0,51	4,71.10 ⁻²	139,1	2,23	1,01.10 ⁻²	0,82	3,69
744	0,28	1,13.10 ⁻³	0,66	7,05.10 ⁻²	442,9	1,88	3,57.10 ⁻³	0,76	2,95

Tableau 12. Paramètres extrait de la modélisation sous oxygène pur, pour une grille en haut et deux grilles en bas

T(°C)	f ₀₁	C ₀₁	P1	1/T1	f ₀₂	C ₀₂
602	4,91	3,2.10 ⁻³	52,19	85,04	0,8	7,82.10 ⁻³
653	21,3	2,17.10 ⁻³	91,43	40,62	2,39	8,2.10 ⁻³
705	31,89	1,23.10 ⁻³	10349	20,14	5,49	2,07.10 ⁻²
744	94,31	1,31.10 ⁻³	10347	13,44	17,25	5,94.10 ⁻³
T(°C)	f ₀₁	C ₀₁	P1	1/T1	f ₀₂	C ₀₂
602	6,81	2,41.10 ⁻³	55,33	83,24	0,91	7,1.10 ⁻³
653	33,73	1,57.10 ⁻³	107,8	39,42	2,91	6,48.10 ⁻³
705	70,27	1,48.10 ⁻³	139,1	21,23	5,95	1,2.10 ⁻²
744	977,56	5,86.10 ⁻⁴	442,9	14,18	19,41	4,37.10 ⁻³

Tableau 13. Fréquences et capacités propres du circuit équivalent pour CCO pur avec une grille d'or (en haut) et deux grilles d'or (en bas) sous une P_{O2} de 1atm

L'ordre de grandeur inférieur observé sur la valeur de C₀₁ pour l'échantillon à deux grilles d'or s'approche de l'ordre de grandeur attendu pour une capacité double couche à l'interface électrode/électrolyte. Cette contribution, observée à haute fréquence correspond vraisemblablement à la migration des ions oxyde observés par A. Rolle *et al.* [25] dans le cas d'un composite de CCO avec du CGO, le CGO palliant à la faible valeur intrinsèque du D* de CCO par l'ajout de cérine là où nous avons mis une pression en oxygène plus importante.

La figure 32 compare l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la température pour les quatre P_{O_2} considérées. Il s'agit des données pour l'échantillon avec une grille, celui avec deux grilles présentant exactement les mêmes tendances n'est pas présenté ici.

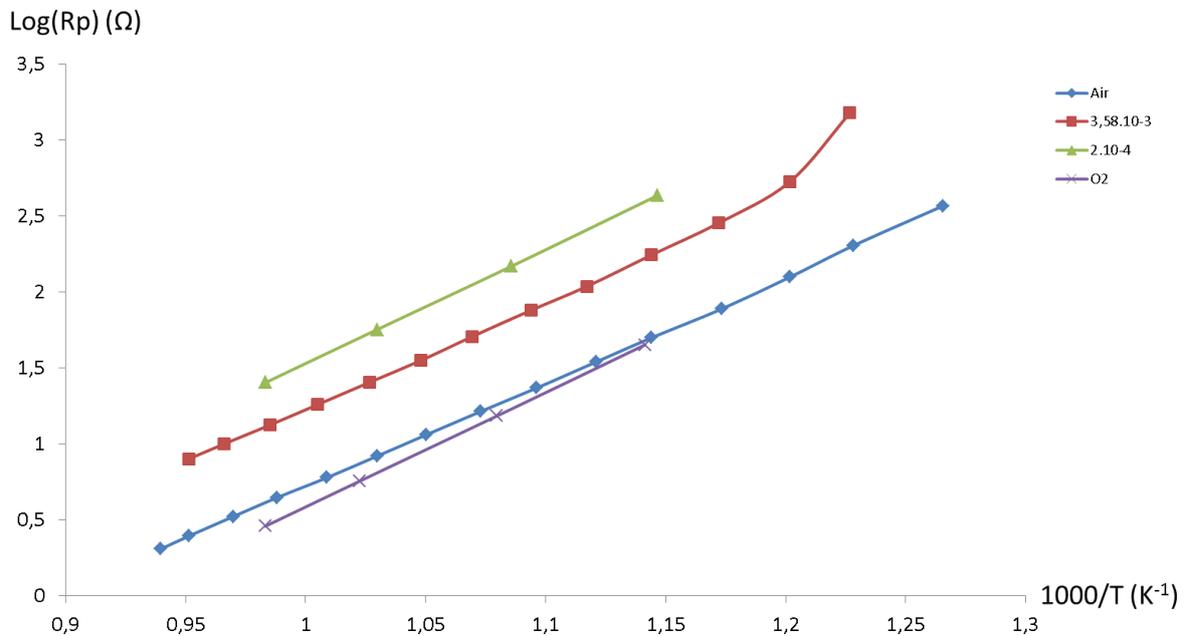


Figure 32. Evolution des résistances de polarisation de la cellule de CCO pur, avec une grille d'or, en fonction de la température, pour plusieurs P_{O_2}

Il est cohérent de voir que la résistance de polarisation augmente avec la diminution de la pression partielle en oxygène. En revanche, on peut remarquer des valeurs très proches entre la courbe sous air et celle sous oxygène pur, avec des valeurs même légèrement inférieures dans le cas de l'oxygène pur. Ces évolutions ainsi que la proximité des résultats sous air avec ceux sous oxygène pur confirme la saturation en oxygène à la surface du matériau, due à son k^* élevé. Les mêmes tendances sont observées pour les paramètres résistifs R2 et R3. Cependant, les valeurs obtenues sous oxygène pur sont très proches de celles obtenues sous air, idem pour le couple de jeu de données en atmosphère pauvre en oxygène. Ces tendances indiquent que les limitations sont similaires sous air et sous oxygène pur, tout comme elles le sont pour les deux atmosphères pauvres en oxygène.

Le tableau 14 résume les paramètres clés extraits lors des affinements pour une comparaison à $\sim 700^\circ\text{C}$ en fonction de la P_{O_2} .

P_{O_2} (atm)	R2	f_{01}	C_{01}	T1	1/T1	P1	R3	f_{02}	C_{02}
1 (une grille d'or)	4,07	31,89	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$4,97 \cdot 10^{-2}$	20,12	10349	1,4	5,49	$2,07 \cdot 10^{-2}$
0,2	2,76	30,45	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$4,61 \cdot 10^{-2}$	21,96	72,07	3,25	2,66	$1,84 \cdot 10^{-2}$
$3,58 \cdot 10^{-3}$	7,58	3,61	$5,81 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	5,26	3684	18,1	0,32	$2,74 \cdot 10^{-2}$
$2 \cdot 10^{-4}$	9,63	1,7	$9,27 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	2,7	2095	45,57	0,11	$3,11 \cdot 10^{-2}$

Tableau 14. Comparaison des paramètres extraits des affinements à $\sim 700^\circ\text{C}$ pour les quatre P_{O_2}

Tout d'abord, remarquons que les capacités associées aux différents phénomènes restent dans les mêmes ordres de grandeurs quelle que soit l'atmosphère. Ensuite les fréquences propres, bien que passant à un ordre de grandeur supérieur à haute pression partielle en oxygène, reste dans une gamme décrivant le même type de processus. Ces deux constatations permettent déjà de confirmer la fiabilité de l'analyse dans le sens où chaque élément de circuit correspond toujours bien au même processus quelle que soit l'atmosphère considérée. En ce qui concerne les résistances, logiquement la résistance R3, liée à la diffusion gazeuse augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. Sous air et oxygène pur, c'est le Gerisher qui est le plus résistif, sa résistance est fortement diminuée à basse pression partielle d'oxygène. A l'inverse, malgré un point singulier sous oxygène pur qui est corrigé si on considère la valeur mesurée dans le cas de l'expérience réalisée avec deux grilles d'or ($R2 = 1,53 \Omega$ sous oxygène pur pour l'échantillon avec deux grilles d'or), une augmentation de la résistance R2 est observée lorsque la pression partielle diminue traduisant une amélioration de la diffusion des ions oxyde lorsque la pression partielle d'oxygène augmente.

Il ressort clairement de cette étude, que sous air la diffusion gazeuse n'est pas limitante alors que les performances électrochimiques du matériau sont clairement limitées par la diffusion ionique que ce soit pour permettre l'incorporation des ions dans le matériau d'électrode lui-même ou au sein même du matériau ou à l'interface électrode-électrolyte.

Afin de vérifier l'impact de l'ajout d'une interface dense entre l'électrode poreuse et l'électrolyte et d'un conducteur ionique sur les performances de cette électrode, dans un deuxième temps, nous avons considéré l'ajout d'une telle interface par la technique de dépôt par pulvérisation électrostatique (ou ESD, de l'anglais Electrostatic Spray Deposition).

IV.2. Etude de cellules préparées par pulvérisation électrostatique

Plusieurs études ont montré que la réponse d'une électrode pouvait être considérablement améliorée lorsqu'une interface dense était ajoutée entre l'électrolyte et l'électrode. Ainsi, B.A. Boukamp *et al.* [34] ont montré que l'ASR d'une électrode de LSCF pouvait être divisée par 3, passant de $0,7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $0,2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C lorsqu'une telle interface était ajoutée. Ils ont obtenu le même résultat sur La_2NiO_4 [35]. Récemment, l'équipe d'Elisabeth Djurado a confirmé l'intérêt du dépôt d'une couche de ce même matériau par pulvérisation électrostatique à l'interface entre l'électrolyte et une couche déposée par sérigraphie, atteignant une ASR de seulement $0,08 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C , la couche sérigraphiée jouant essentiellement le rôle de collecteur de courant dans ce cas [36].

Dans un premier travail, la comparaison de la réponse électrochimique d'une électrode de CCO pure déposée par sérigraphie à une électrode préparée par pulvérisation électrostatique ayant montré une nette diminution de la résistance liée au Warburg du fait d'une meilleure interface entre l'électrode et l'électrolyte pour l'électrode préparée par pulvérisation électrostatique [29], nous avons repris cette étude en considérant une électrode composite CCO-CGO. Dans un premier temps, une électrode composite composée de 50% molaire de CCO et 50% molaire de CGO (ce qui correspond à 74% en masse en CCO et 26% en masse de CGO) préparée par pulvérisation électrostatique, a été étudiée puis un composite constitué de 50% en masse de CCO et 50% en masse de CGO.

IV.2.1. Principe de la pulvérisation électrostatique (Electrostatic Spray Deposition)

Le principe de l'ESD consiste à pulvériser une solution sur un substrat en présence d'un champ électrique intense, comme représenté sur la figure 33.

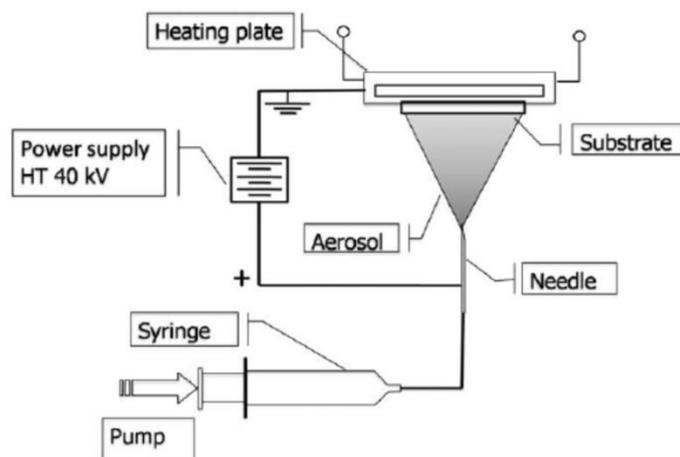


Figure 33. Principe de l'ESD [37]

Nos échantillons ont été préparés au LEPMI en reprenant les conditions décrites dans la référence 29 pour la solution de CCO. Des précurseurs de nitrate de cobalt et de nitrate de calcium sont présents en solution dans une seringue alors qu'une différence de potentiel est appliquée entre le substrat et l'extrémité de l'aiguille reliant la sortie de la seringue. Un système à pression pneumatique permet d'exercer une force constante sur les pistons des seringues, assurant ainsi un débit constant de la solution contenant les précurseurs et un mélange homogène. Les particules chargées en solution sont alors attirées vers le substrat sous forme de gouttes, chauffé, où elles viennent se déposer et permettent de sécher *in situ* du CCO directement sur le substrat (électrolyte de CGO dans notre cas) (Figure 33). Le substrat avec le dépôt subit ensuite un traitement thermique de deux heures à 880°C, avec une rampe de température de 3°C.min⁻¹. On peut contrôler par cette technique quatre paramètres principaux qui sont : la distance entre le substrat et l'embout, la tension entre l'embout et le substrat, le débit des seringues et la température du substrat. Une fois ces quatre paramètres optimisés à notre composé, différents dépôts ont été effectués avec des durées plus ou moins longues en fonction de l'épaisseur de CCO désirée à l'interface. La deuxième seringue est utilisée pour un dépôt d'électrode composite.

IV.2.2. Etude d'une électrode préparée par pulvérisation électrostatique

Les échantillons étudiés dans ce paragraphe ont été préparés par ESD avec un débit de solution contenant les précurseurs du CCO (et de CGO dans le cas d'un

composite) de $0,75 \text{ mL.h}^{-1}$, la solution en question contenant les nitrates précurseurs avait une concentration de $0,02 \text{ M}$ dans de l'éthanol pur. La tension d'accélération entre le bout de la seringue et le substrat, situés à 50 mm l'un de l'autre était de 10 kV et le substrat était chauffé à 450°C pour le séchage du dépôt.

L'étude d'une cellule ainsi préparée, avec un temps de dépôt de 240 min , avait été réalisée dans le cadre du travail de thèse de doctorat de G. Mignardi [8]. Les images MEB de la cellule en surface sont présentées figure 34.

Ces images révèlent une surface avec un dépôt relativement homogène, parsemée de monticules de CCO aux formes originales, décrites comme une structure « chou-fleur » par G Mignardi. La coupe de cette cellule montre une épaisseur régulière d'une quinzaine de micromètres (figure 35).

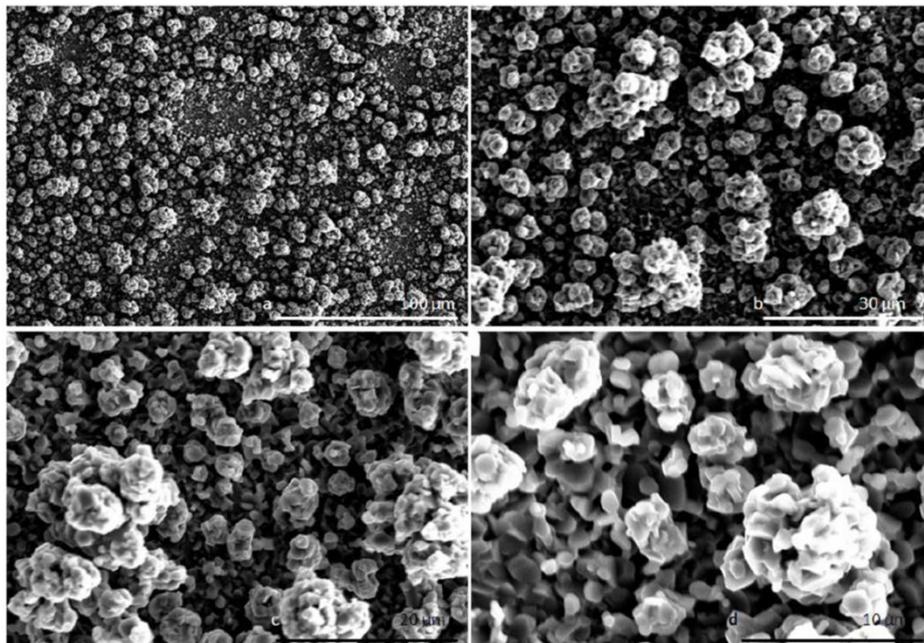


Figure 34. Image MEB de la surface d'une cellule de CCO déposé par ESD sur du CGO. a) x500 b) x1500 c) x2500 d) x5000 [8]

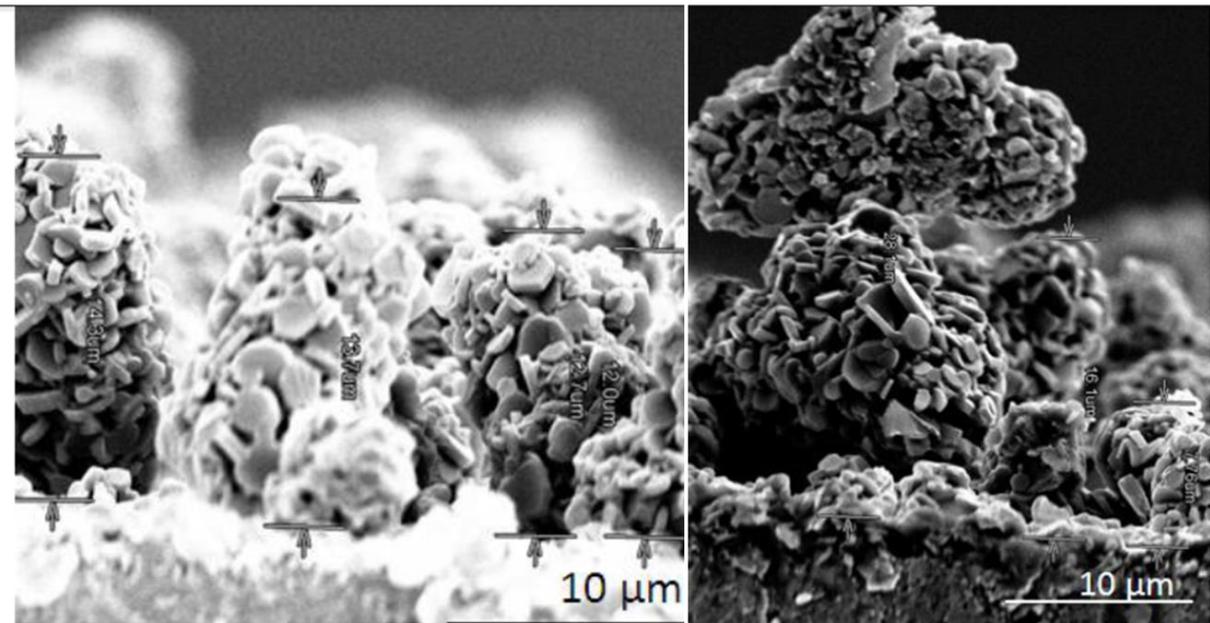


Figure 35. Image en coupe d'une cellule de CCO déposé par ESD sur du CGO. Avec l'épaisseur à un grossissement de x3200 à gauche et la structure « chou-fleur » au même grossissement à droite [8]

Le travail de G. Mignardi avait déjà conduit à l'observation de résistance plus faible dans le cas d'une cellule préparée ainsi, comparée à une cellule sérigraphiée et en était arrivé à la conclusion que la qualité de l'interface, meilleure avec l'ESD, expliquait ce résultat.

G. Mignardi avait affiné les diagrammes d'impédance qu'il avait obtenus à l'aide d'un élément de Warburg en série avec un bloc (RCPE). Par soucis de cohérence avec notre étude précédente, nous avons tenté d'affiner ces données avec le circuit 'LR(RQ)G(RQ)'.

Cet échantillon avait lui aussi subi plusieurs cycles de température (deux montées et deux descentes), entre 600°C et 800°C par pas de $\pm 50^\circ\text{C}$, sous air. La figure 36 montre, malgré un point aberrant à la deuxième descente en température, une bonne stabilité de l'échantillon. Considérant que plus l'échantillon passe de temps à haute température, meilleur est le collectage de courant, les données du dernier cycle de température (M2) ont été retenues pour la modélisation par circuit équivalent.

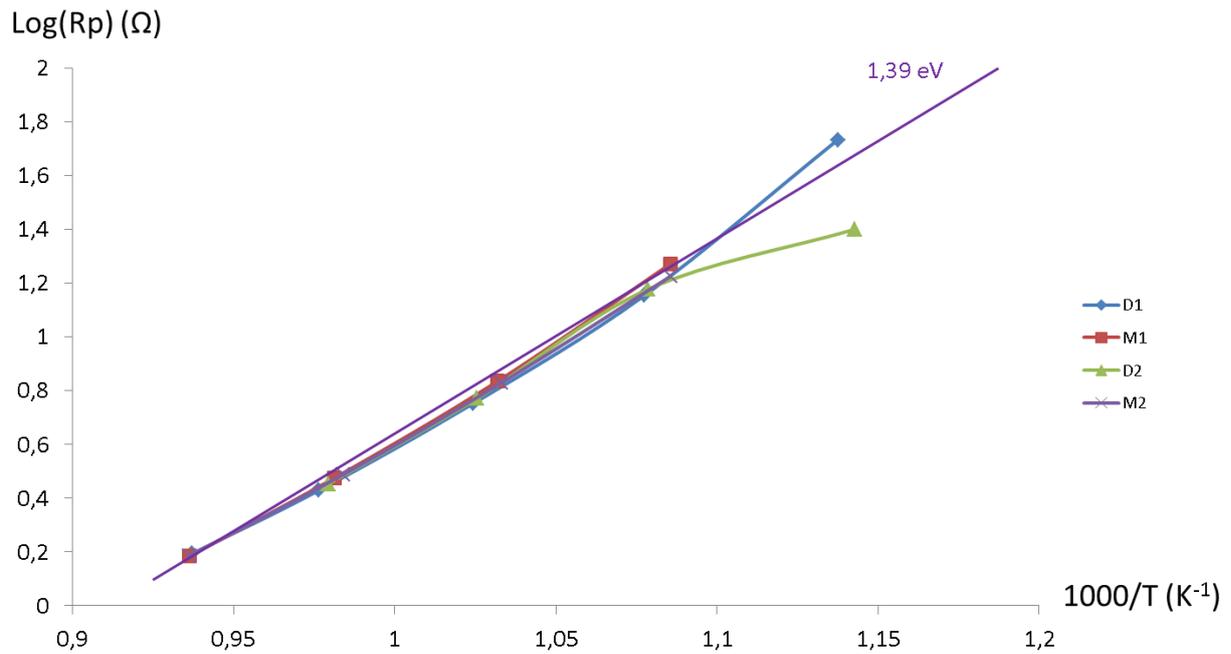


Figure 36. $\text{Log}(R_p) = f(1000/T)$ pour une cellule de CCO pur déposé par ESD sur du CGO, sous air, en fonction des cycles de température

La pente de la courbe correspondante donne une énergie d'activation de 1,39 eV, soit la même énergie d'activation pour notre échantillon de CCO pur déposé par sérigraphie, étudié plus tôt dans ce chapitre. Même similitude en ce qui concerne la fréquence à laquelle les diagrammes se rejoignent. Quelle que soit la température, les diagrammes se superposent à partir d'une fréquence de 10^2 Hz (figure 37).

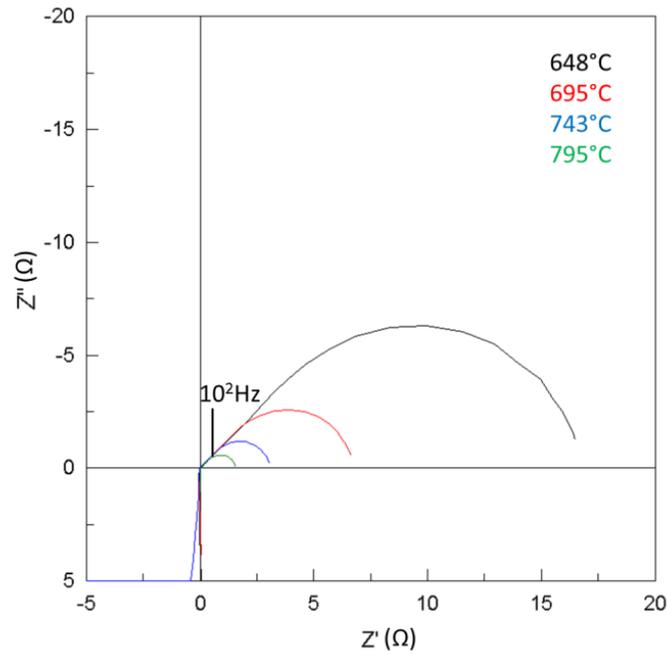


Figure 37. Evolution des diagrammes d'impédance d'une cellule de CCO pur, déposé par ESD sur CGO, sous air, en fonction de la température

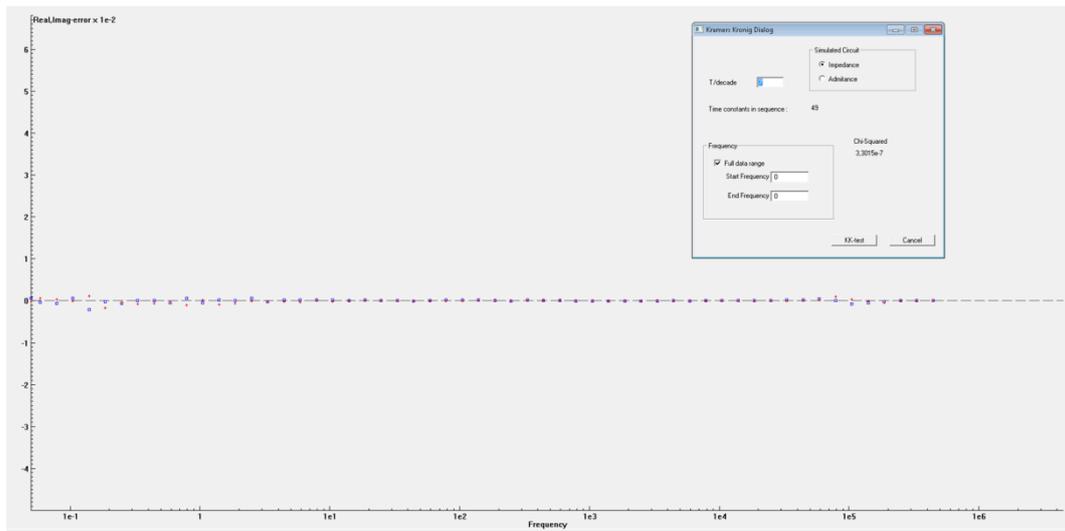


Figure 38. Erreur résiduelle après transformation de Kramers-Krönig sur les données du diagramme enregistrées à 695°C

Après validation de la fiabilité des données par K-K test (figure 38), les χ^2 étaient compris entre 10^{-5} et 10^{-7} . La modélisation de ce jeu de données a donc été effectuée avec le circuit précité (figure 39). Ces données datant d'avant l'optimisation de l'acquisition des données (cf chapitre II), c'est-à-dire en deux fils, les paramètres L1 et R1 (l'inductance et la résistance série) ayant déjà été peu considérés dans le

cadre d'un montage optimisé, présentent des erreurs plus grandes et n'ont donc pas été considérés ici non plus.

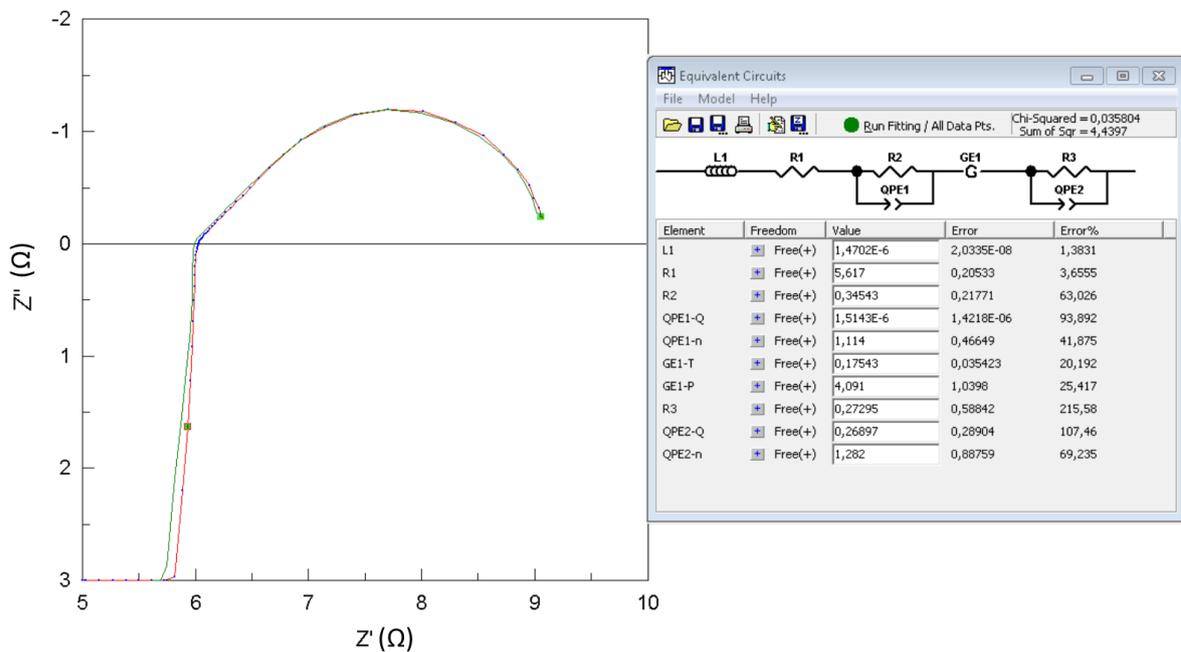


Figure 39. Affinement des données enregistrées à 743°C pour un échantillon de CCO déposé par ESD sur du CGO, sous air

Incidemment, les valeurs des paramètres extraits ainsi présentent des erreurs gigantesques. L'affinement réalisé sur les données à 795°C ne converge même pas tellement les erreurs sont importantes.

Ces erreurs peuvent avoir deux origines. Tout d'abord le montage n'ayant pas encore été optimisé lors de ces mesures, les jeux de données sont moins fiables et plus difficiles à affiner. Toutefois, lors de sa thèse, G. Mignardi avait obtenu des erreurs acceptables pour ses affinements. L'autre explication serait alors que le circuit utilisé n'est pas valable ici. En effet, précédemment, notre échantillon était constitué d'un dépôt d'environ 60 μm (soit plus que trois fois plus épais que celui-ci) et poreux alors que dans ce cas, le dépôt est dense et ne fait qu'une quinzaine de micromètres d'épaisseur. Le Gerischer utilisé précédemment, reflétant une diffusion de surface au détriment d'une diffusion au cœur du matériau, n'a peut-être plus de raison d'être ici. En effet, la densité et la qualité de l'interface, améliorée grâce à la technique de dépôt par ESD, permet une meilleure diffusion au sein du matériau et à l'interface électrode/électrolyte. En vue d'une analyse qualitative, les résultats

obtenus suite à l'affinement avec le circuit incluant un Gerischer sont présentés dans le tableau 15.

T(°C)	R2	Q1	n1	T1	P1	R3	Q2	n2	Rs
648	2,36	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,54	0,2	1,52	10,38	$5,58 \cdot 10^{-2}$	0,93	9,69
695	1,25	$2,05 \cdot 10^{-2}$	0,55	0,41	4,46	4,38	$6,34 \cdot 10^{-2}$	0,96	7,56
743	0,35	$1,51 \cdot 10^{-6}$	1,11	0,18	4,09	0,27	$2,69 \cdot 10^{-2}$	1,28	5,62

T(°C)	f_{01}	C_{01}	P1	1/T1	f_{02}	C_{02}
648	3,19	$2,12 \cdot 10^{-2}$	1,52	5	0,23	$6,61 \cdot 10^{-2}$
695	5,16	$2,47 \cdot 10^{-2}$	4,46	2,46	0,54	$6,76 \cdot 10^{-2}$
743	272902	$1,69 \cdot 10^{-6}$	4,09	5,7	1,63	$3,58 \cdot 10^{-1}$

Tableau 15. Paramètres issus de l'affinement avec un Gerischer

L'aberration des valeurs qui ressortent de cet affinement est manifeste au vu des valeurs de n supérieur à 1 sachant que ce paramètre est borné entre 0 et 1 (cf chapitre II). Néanmoins, une brève observation des valeurs de f_{01} et C_{01} à 743°C révèle un processus intervenant à l'interface. Ce qui en soit permet de se conforter dans l'idée de l'utilisation d'un Warburg et non d'un Gerischer pour les échantillons préparés par ESD. Egalement, le deuxième bloc (R3QPE2) ayant été associé à la diffusion gazeuse en surface n'a plus lieu d'être.

Aussi, pour le suite, nous avons conservé le circuit proposé par G. Mignardi pour modéliser les données obtenues sur les échantillons préparés par la méthode ESD [8], soit une inductance pour modéliser l'effet inductif des câbles de mesures, avec une résistance en série représentant la résistance de l'électrolyte et du dispositif de mesure suivi d'un élément de Warburg en série avec un bloc (RCPE) (figure 40).

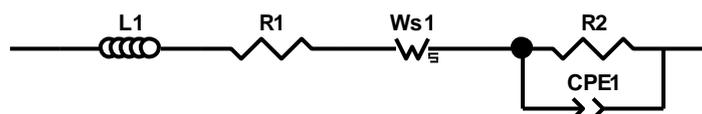


Figure 40. Circuit équivalent utilisé pour modéliser les échantillons préparés par ESD

La figure 41 montre clairement l'amélioration de la qualité de l'affinement avec ce circuit comparé à celui avec le Gerischer. Le χ^2 calculé sur l'affinement est également bien meilleur, passant de $\sim 10^{-2}$ avec le circuit comportant le Gerischer à $\sim 10^{-5}$ avec le circuit de la figure 40.

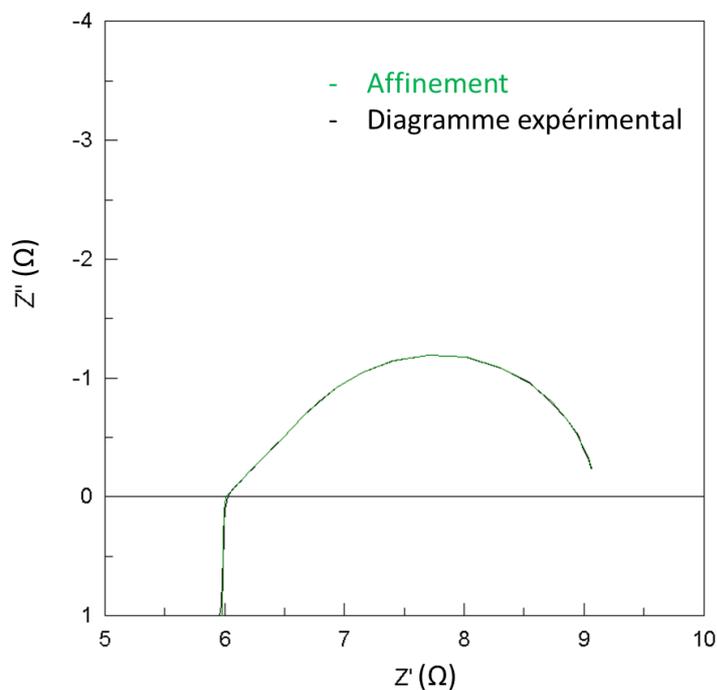


Figure 41. Résultat de l'affinement du diagramme d'impédance de la figure 39 avec le circuit de la figure 40

Les résultats de l'affinement sur la série de données obtenues lors du cycle thermique M2 sont présentés dans le tableau 16.

T(°C)	W-R	W-T	W-P	R2	CPE-T	CPE-P
648	2,72	$1,02.10^{-1}$	0,38	14,17	$4,44.10^{-2}$	0,9
695	1,16	$4,79.10^{-2}$	0,4	5,65	$5,17.10^{-2}$	0,92
743	0,63	$3,37.10^{-2}$	0,37	2,5	$5,77.10^{-2}$	0,94
795	0,27	$1,36.10^{-2}$	0,36	1,31	$6,24.10^{-2}$	0,9

Tableau 16. Résultats de l'affinement obtenu sur le CCO pur déposé par ESD

Les fréquences propres associées au bloc (R2CPE1) sont comprises entre 0,2 et 2,5 Hz, ce qui correspond au phénomène de réduction de l'oxygène dans l'électrode, phénomène visible dans la partie basse fréquence du diagramme d'impédance. Sa capacité propre quant à elle est de l'ordre de 4.10^{-2} F, ce qui peut correspondre à des espèces adsorbées ayant du mal à diffuser dans le massif du matériau. Le paramètre résistif du Warburg (qui, rappelons le, est synonyme de phénomène de diffusion ionique à l'interface électrode/électrolyte) est le moins contributif de la résistance totale de l'échantillon, ce qui tend à montrer l'intérêt de la technique ESD pour l'amélioration de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes mis en jeu, dans une deuxième temps, un échantillon a été préparé de la même manière mais en composite avec du CGO cette fois.

La préparation de l'échantillon est la même que précédemment à la différence qu'il y a cette fois deux seringues contenant les nitrates précurseurs. Une contenant le nitrate de calcium et le nitrate de cobalt destinés à la synthèse du CCO et une contenant les précurseurs du CGO, le mélange se faisant *in situ*.

La composition de cette électrode composite est équimolaire, soit 50% molaire de CCO et 50% molaire de CGO. Cette proportion molaire correspond en masse à environ 74% de CCO pour 26% de CGO.

Les résultats de la modélisation sur cet échantillon sont présentés dans le tableau 17.

T(°C)	W-R	W-T	W-P	R2	CPE-T	CPE-P
740	0,37	0,26	0,41	0,35	$2,28.10^{-2}$	0,83
684	0,12	0,26	0,56	1,25	$3,43.10^{-2}$	0,69
628	0,35	$6,61.10^{-9}$	0,84	3,2	$2,5310^{-2}$	0,68

Tableau 17. Paramètres issus de l'affinement des données obtenues sur une électrode composite 74% en masse de CCO, 26% en masse de CGO, déposée par ESD

Ces résultats montrent un paramètre W-R plus ou moins constant mais toutefois plus faible que pour l'électrode de CCO pur. Le paramètre R2 quant à lui est bien plus bas que dans le cas du CCO pur. La fréquence et la capacité propre associées au bloc (R2CPE1) sont toujours dans une gamme correspondant aux espèces adsorbées. La diminution de R2 semble donc indiquer que la surface n'est plus saturée en oxygène réduit adsorbé puisqu'il peut désormais diffuser dans le massif du matériau grâce à l'ajout de CGO. Le W-R, bien que ne présentant pas de variation majeure en fonction de la température, présente une valeur bien inférieure à celles relevées plus haut, indiquant un échange facilité à l'interface. L'amélioration de la cinétique de cet échange peut elle aussi être expliquée par l'ajout du CGO et donc une meilleure diffusion des ions oxyde vers cette interface.

Comparons maintenant ces résultats avec ceux obtenus sur un échantillon présentant un taux de CGO plus élevé. Les mêmes méthodes de préparation et d'analyse ont été utilisées ici encore mais avec une électrode composite constituée à 50% en masse de CCO et 50% en masse de CGO. Les résultats du traitement des données sont présentés dans le tableau 18.

T(°C)	W-R	W-T	W-P	R2	CPE-T	CPE-P
603	1,16	0,12	0,32	3,29	0,06	0,87
627	0,83	0,09	0,32	1,96	0,07	0,9
641	0,69	0,07	0,33	1,5	0,07	0,9
676	0,44	0,05	0,32	0,82	0,09	0,9
699	0,25	0,03	0,26	0,66	0,09	0,9
725	0,12	0,003	0,18	0,58	0,11	0,8
751	0,08	0,001	0,17	0,45	0,15	0,7
775	0,06	0,0003	0,17	0,39	0,21	0,7

Tableau 18. Paramètres issus de la modélisation d'une cellule composite 50% massique CCO et 50% massique CGO, préparée par ESD

La diminution du paramètre R2 est observée avec l'augmentation de la proportion massique de CGO. Les capacités et fréquences propres associées confirment qu'il s'agit de la réaction de réduction de l'oxygène sur les sites où est adsorbé l'oxygène. Le paramètre résistif de Warburg quant à lui ne représente désormais qu'une fraction négligeable de l'impédance totale de l'échantillon.

Les figures 42 et 43 présentent une comparaison des logarithmes des paramètres résistifs du Warburg et du paramètre R2, en fonction de $1000/T$, suivant la composition du dépôt.

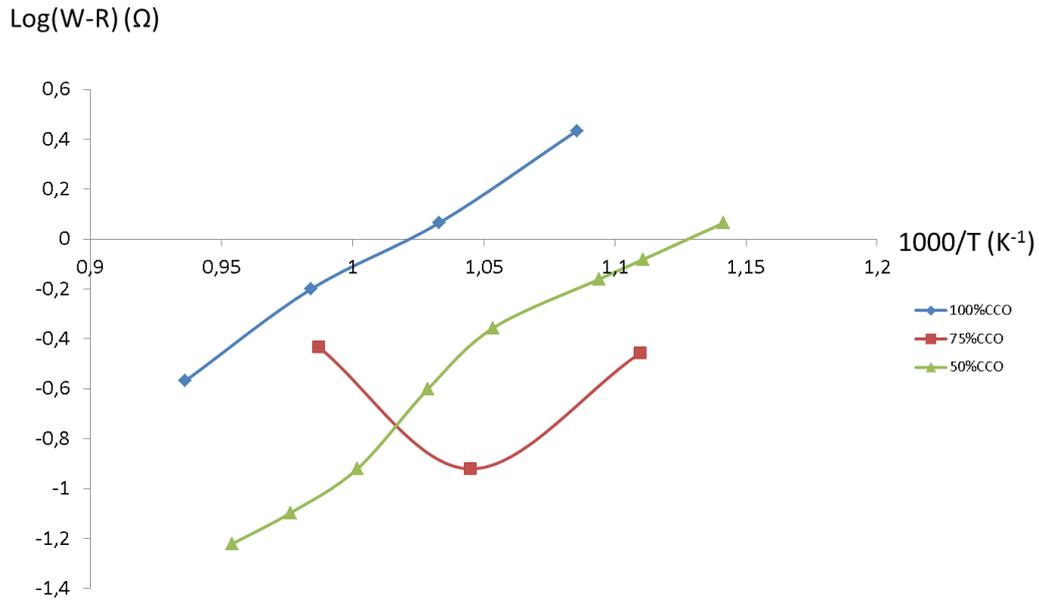


Figure 42. $\text{Log}(W-R) = 1000/T$ suivant la composition du dépôt effectué par ESD

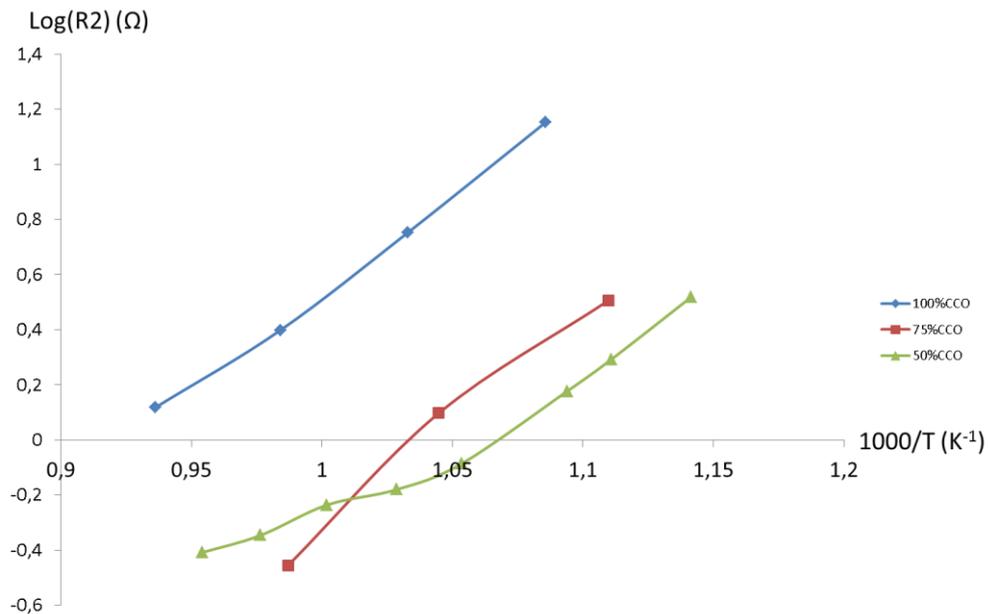


Figure 43. $\text{Log}(R2) = 1000/T$ suivant la composition du dépôt effectué par ESD

Concernant le paramètre $W-R$ de l'élément de Warburg, malgré un point aberrant pour la composition 75%CCO-25%CGO, il semble assez net que sa valeur diminue avec l'ajout de CGO. Ceci s'explique encore une fois par le fait que le CGO améliore les propriétés de diffusion ionique de l'électrode. Les porteurs de charges arrivent plus facilement à l'interface d'où la diminution de la résistance du phénomène modélisé par le Warburg. Pour le paramètre $R2$, une nette diminution est également

observée suite à l'ajout du CGO. Cette résistance étant associée au phénomène de réduction de l'oxygène, cette diminution s'explique ici aussi par une meilleure diffusion de l'oxygène au sein du matériau. En revanche, entre la composition avec 75% de CCO et celle avec 50% en masse de CCO, la différence n'est pas très marquée. Ce qui nous conforte dans l'idée que la percolation ionique est effectivement atteinte dès l'ajout de 25% de CGO. Cependant, la diminution de la teneur en CCO diminue aussi le transfert de charge électronique pour la réduction de l'oxygène adsorbé.

Pour conclure ce paragraphe, plusieurs mécanismes allant de la diffusion gazeuse en surface à la diffusion d'espèces chargées à l'interface électrode/électrolyte ont pu être identifiés grâce à la technique de l'EIS et à la modélisation. Les résultats des différentes analyses des paramètres obtenus de cette façon ont également permis de montrer l'importance de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte mais également de la microstructure de l'échantillon. Des paramètres intrinsèques au CCO ont également pu être isolés, montrant ainsi la nécessité de l'ajout d'un conducteur ionique tel que le CGO pour en faire une électrode composite. Il ressort clairement de cette étude que la diffusion ionique au sein de CCO est le facteur limitant la réponse de l'électrode. Ce facteur limite non seulement l'insertion de l'oxygène à la surface du matériau mais également sa diffusion au sein même du matériau. Cependant, les performances de l'électrode sont considérablement améliorées lorsque le matériau est utilisé en composite, l'ajout de CGO permettant la diffusion ionique au sein même du matériau. Il semblerait également, d'après les interprétations tirées plus haut, que l'ajout de CGO au-delà de 25% en masse, ne soit pas nécessaire.

Malgré des performances assez faibles, dans le cadre d'une étude préliminaire, nous l'avons néanmoins étudié à l'état pur dans les conditions de pile complète.

IV.3. Test de cellule complète

Après avoir montré les qualités du CCO en tant que matériau potentiel d'électrode composite en tant que cathode pour SOFC, des premiers tests en cellule complète ont été effectués. Ces premiers tests n'ont malheureusement pas pu être effectués sur des cellules optimisées mais ce paragraphe va essayer de donner un bref aperçu du potentiel d'une cellule utilisant le CCO comme cathode de pile à combustible à oxyde solide.

Le montage utilisé (figure 44) pour tester les performances de puissance développées par une cellule complète a été mis au point par R. Ihringer de la société FIAXELL©.



Figure 44. Photo du montage de test de performance de pile à combustible à oxyde solide

L'échantillon est placé sur le porte-échantillon (à gauche sur la figure 44) lui-même placé dans un four (à droite sur la figure 44).

L'échantillon est inséré entre une mousse de nickel et une grille d'or pour assurer le collectage de courant, eux même coincés contre le porte échantillon à l'aide de feuillets en feutre d'alumine, maintenu par un plaque sur laquelle quatre ressorts appliquent une pression constante pour assurer un maintien et une force homogène répartie sur l'échantillon. La figure 45 détaille le montage. L'avantage est que les gaz non consommés par la cellule sont directement brûlés *in situ* évitant le relargage accidentel d'hydrogène.

La mise en route de ce genre d'expérience n'est toutefois pas aisée. Il faut avant tout ajuster un débit d'air et un débit de combustible (de l'hydrogène pur dans notre cas) suffisant pour obtenir une OCV correcte et comparable avec celles de la littérature.

La société Fiaxell a accepté de nous fournir plusieurs échantillons afin de procéder aux réglages du montage. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 43.

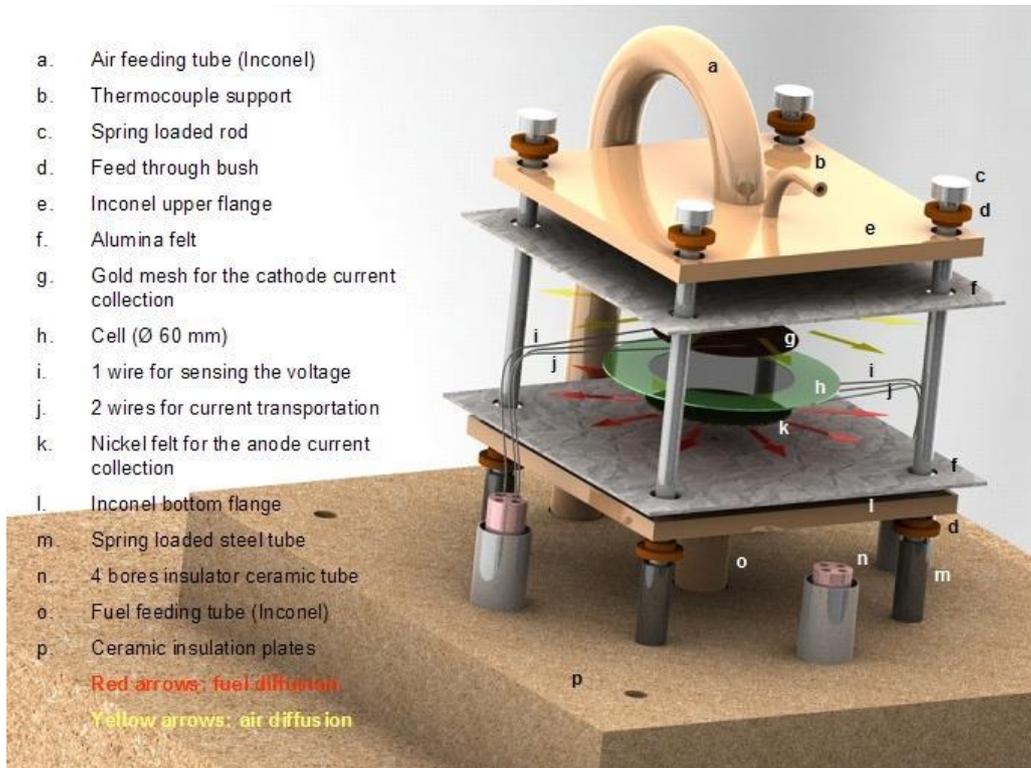


Figure 45. Schéma de fonctionnement du banc de test de performance [38]

Les réglages retenus pour les débits de gaz sont de $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'hydrogène et $400 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'air. Ces débits nous ont permis de retrouver les puissances obtenues par Fiaxell sur leur cellule test (figure 46).

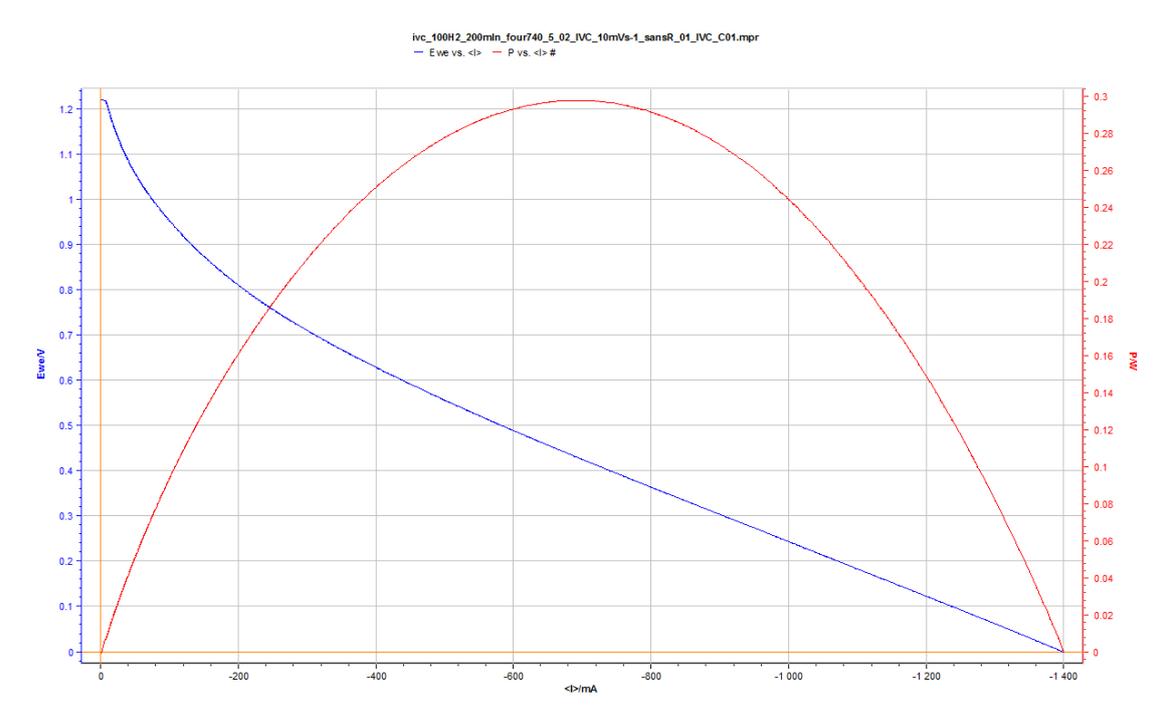


Figure 46. Courbe Intensité/Potentiel et courbe de puissance de l'échantillon préparé par Fiaxell

Un autre test pour confirmer qu'il s'agissait des bonnes valeurs de débit a été réalisé avec une cellule d'une surface plus grande cette fois, la courbe de puissance obtenue est présentée figure 47.

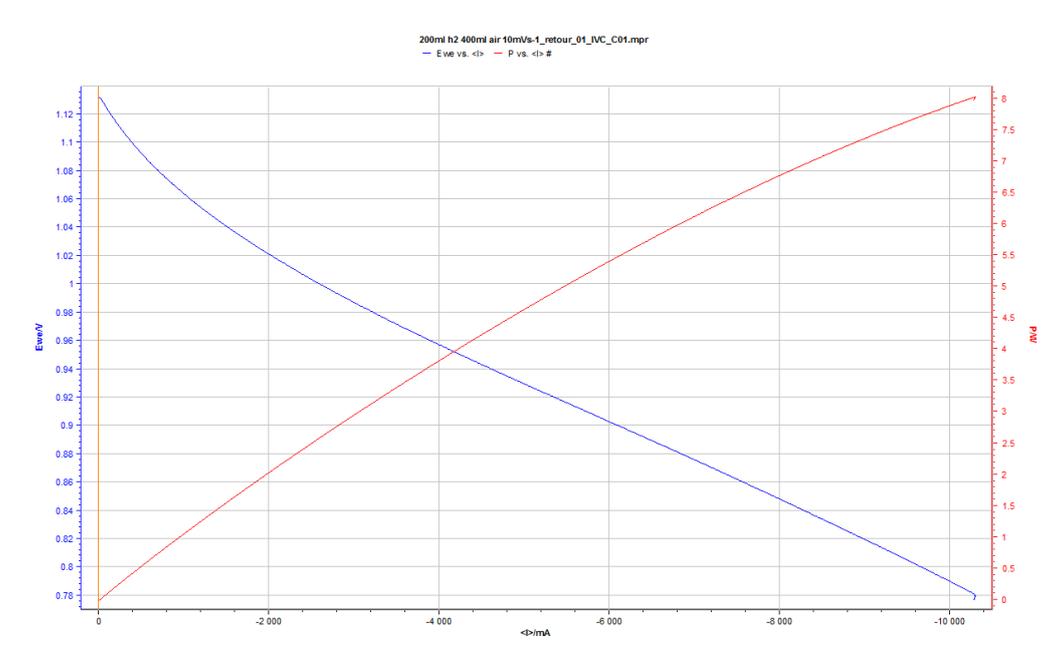


Figure 47. Courbe intensité potentiel et courbe de puissance sur une cellule plus large préparée par Fiaxell

L'étape suivante a été de tester une cellule avec une anode et un électrolyte support de zircone sur laquelle nous avons déposé le CCO pur comme cathode. Cependant, à cause de la finesse de l'électrolyte, nous n'avons pas pu réaliser ce dépôt par sérigraphie, ne disposant pas des bonnes racles. La cathode a, par conséquent, été déposée au pinceau. La courbe obtenue est présentée figure 48.

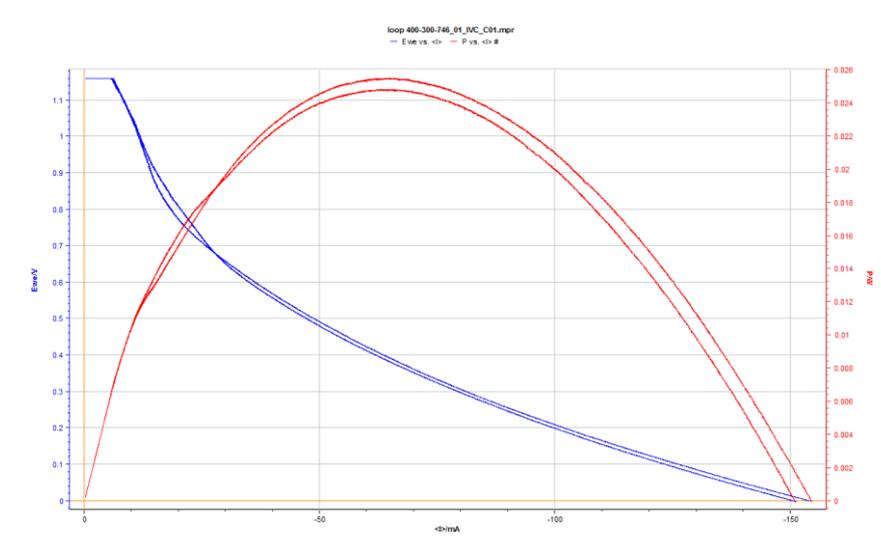


Figure 48. Courbe intensité potentiel et courbe de puissance obtenues sur une cellule Fiavel avec une cathode de CCO déposée à la main

Cette courbe a été enregistrée à deux reprises afin de tester la stabilité de l'échantillon. Les valeurs proches obtenues confirment sa stabilité. Toutefois on peut noter que la puissance développée par cette cellule est plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des cellules tests.

CCO risquant de réagir avec YSZ, dans un deuxième temps, l'ajout d'une interface protectrice de CGO entre l'électrolyte YSZ et la cathode CCO a été envisagée. La première méthode de dépôt, de cette couche de protection, mise en œuvre a été le dépôt par spin-coating. L'idée consiste à préparer une encre de CGO de la même manière que sont préparées les encres de CCO ou de BCO (décrit dans le chapitre III), d'en déposer une goutte sur un électrolyte d'YSZ attaché sur un support rotatif. La force centrifuge devant, théoriquement, étaler l'encre sur la surface du substrat. Plusieurs essais, avec différentes granulométries de CGO et différentes températures de recuit ont ensuite été testées. Malheureusement, outre le fait que la force centrifuge est nulle au centre du substrat, ne permettant pas un dépôt d'une

épaisseur homogène, les recuits ont tous conduits à des surfaces craquelées (figure 49).

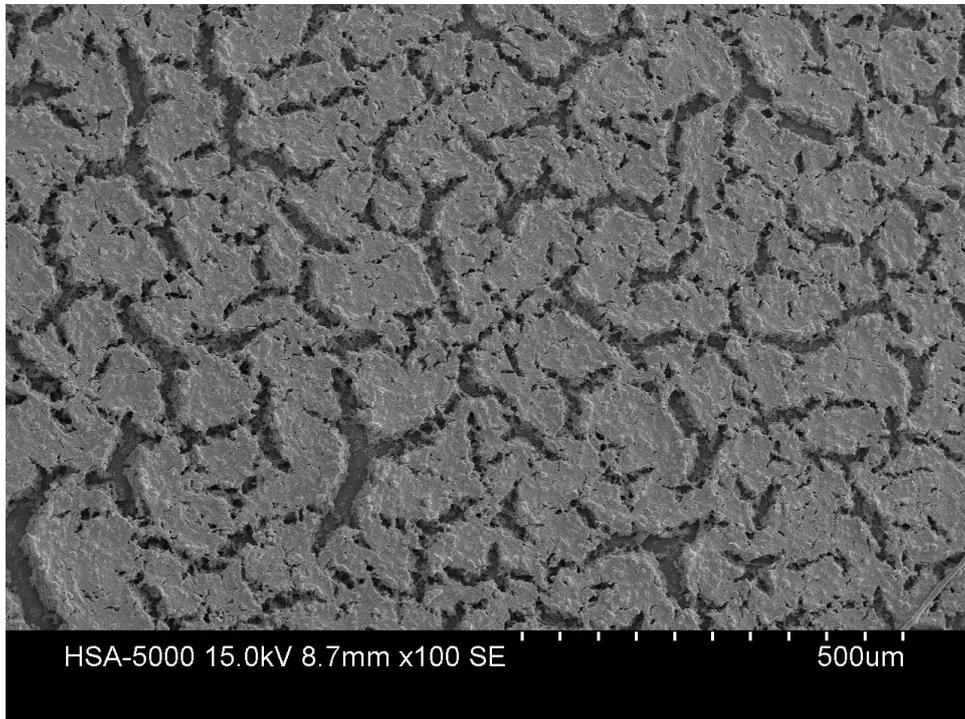


Figure 49. Image MEB de la surface d'un dépôt de CGO sur YSZ par spin-coating après recuit

Une autre technique, plus compliquée à mettre en place mais assurant des dépôts plus homogène et plus stable a donc été envisagée. Il s'agit de la déposition physique en phase vapeur (ou PVD, de l'anglais, Physical Vapor Deposition). Ce nom est en réalité un terme générique regroupant plusieurs techniques bien distinctes, dans cette étude, la technique précisément employée est la pulvérisation cathodique. Le principe de cette technique consiste à mettre un substrat (qui joue le rôle d'anode) dans une enceinte contenant une cathode (la cible). L'enceinte est alors mise sous atmosphère raréfiée avant d'appliquer une grande différence de potentiel entre les parois de l'enceinte et la cathode. Un plasma froid, constitué d'électrons et d'ions va alors se former, la différence de potentiel va les attirer vers la cathode, qui, ainsi bombardée de particules chargées, va voir ses atomes pulvérisés en particules neutres, en phase gazeuse. Ces particules en phase gazeuse vont ensuite se condenser sur le substrat.

Une cellule commerciale fine d'YSZ supporter par une anode composite Ni/YSZ a été envoyé au laboratoire IRTES-LERMPS de Belfort pour réaliser un dépôt de CGO avec la collaboration de Pascal Briois. Une cathode de CCO a ensuite été déposée à

la main par-dessus cette couche de protection. La courbe de puissance obtenue sur la cellule ainsi préparée est présentée figure 50.

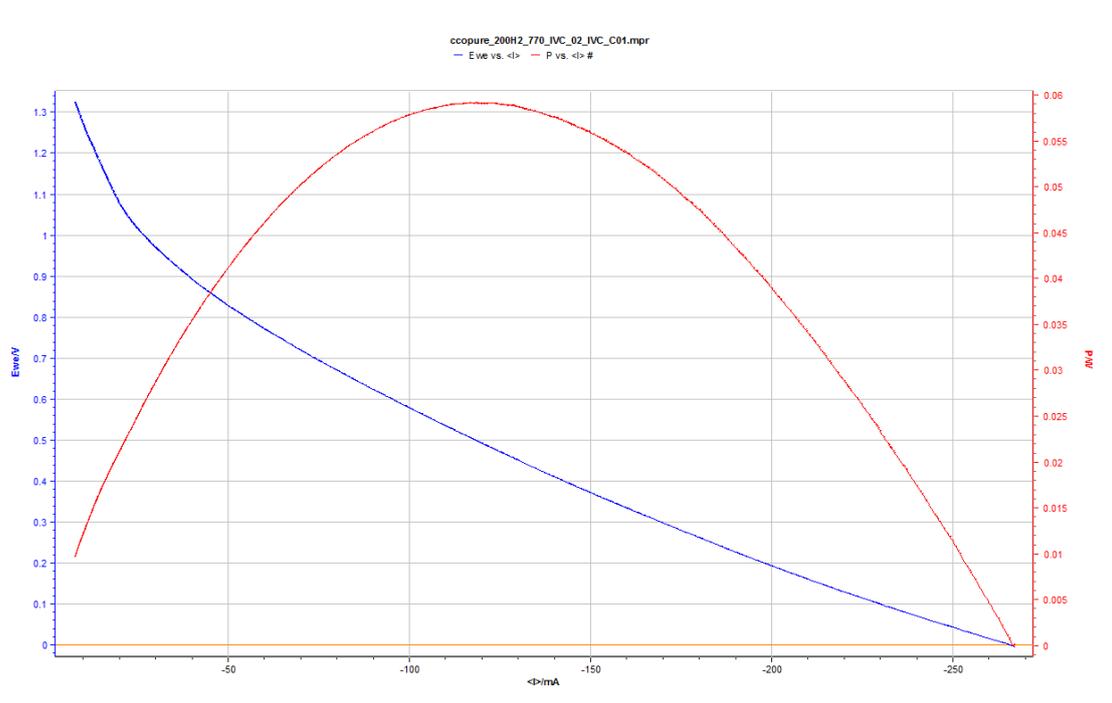


Figure 50. Courbe intensité potentiel et courbe de puissance sur la cellule préparée en collaboration avec l'université de Belfort

Il est clair que la puissance développée est loin de celle affichée par les cellules préparées entièrement par l'industriel avec du LSCF comme cathode de référence. Cependant, en plus de remarquer que la puissance obtenue ici est tout de même deux fois supérieure à celle obtenue sans la couche protectrice, attestant de l'intérêt et du bénéfice apporté par le CGO interfacial, il faut rappeler que là où Fiaxell a optimisé au maximum sa cellule complète, la nôtre présente une cathode de CCO pur, ce qui n'est pas optimal comme démontré dans les paragraphes précédents mais que son épaisseur n'est pas non plus contrôlée du fait du dépôt à la main. La figure 51 présente une comparaison entre les différentes cellules testées et les différents débits de gaz utilisés jusqu'à l'ajustement optimal.

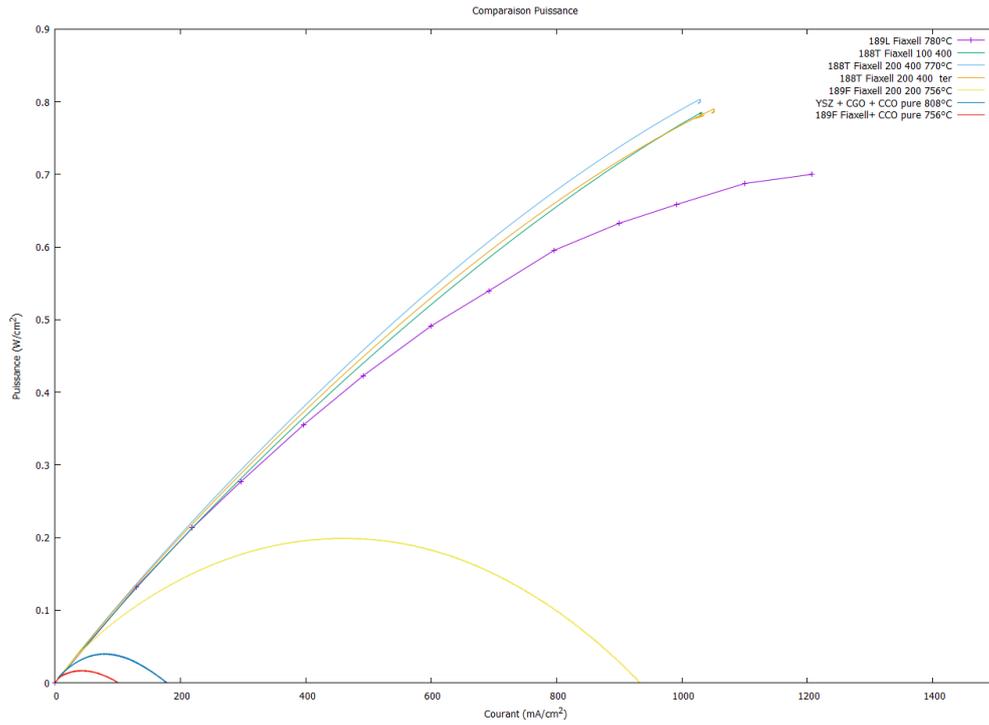


Figure 51. Comparaison des différentes courbes de puissances obtenues sur les différentes cellules testées

Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons montré que, bien que présentant des propriétés de conduction ionique et électronique intrinsèques, le CCO utilisé pur n'est pas assez performant pour être considéré comme un MIEC potentiellement applicable à un système de type SOFC, ses performances étant limitées par la diffusion des ions oxyde dans le cœur du matériau. Cependant, des performances sont considérablement améliorées par l'ajout de CGO en composite, de même l'ajout d'une interface dense entre l'électrode poreuse et l'électrolyte améliore ses performances.

La faisabilité d'une cellule complète avec ce matériau à la cathode a également été montrée. Les premières mesures ont été réalisées sur du CCO pur et non optimisé, il est clair que l'utilisation d'un composite avec une interface optimisée devrait considérablement améliorer les performances.

Nous tenons à remercier sincèrement le Professeur Elisabeth Djurado du LEPMI à Grenoble pour les échantillons préparés par ESD, le Docteur Pascal Briois de l'IRTES-LERMPS à Belfort pour l'échantillon préparé par PVD, le Docteur Didier Fasquelle de l'ULCO à Calais pour la sérigraphie sur cellules fines, ainsi que le Docteur Raphaël Irhinger de la société Fiaxell à Lausanne pour le prêt des cellules tests. Tous nos remerciements vont également au Docteur Edouard Capoen et à Monsieur Romain Jooris pour leur participation active à la mise en œuvre des mesures d'impédances ainsi que du banc de test de piles.

Références :

- [1] E. Woermann, A. Muan, Phase equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32 (1970) 1455
- [2] A.C.Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *Physical Review B*, 62 (2000) 166
- [3] P. Boullay, R. Seshadri, F. Studer, M. Hervieu, D. Groult, B. Raveau, Chemical and Physical Aspects of the Misfit Layer Oxides $\text{Ti}_d[(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{O}]_{1+x}(\text{CoO}_2)$, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 92
- [4] M. Hervieu, P. Boullay, C. Michel, A. Maignan, B. Raveau, A New Family of Misfit Layered Oxides with Double Rock Salt Layers $\text{Bi}_\alpha(\text{A}_{0.75\pm\epsilon}\text{Bi}_{0.25\pm\epsilon}\text{O})_{(3+3x)/2}\text{MO}_2$ (A=Ca, Sr and M=Co, Cr), *Journal of Solid State Chemistry*, 142 (1999), 305
- [5] S. Lambert, H. Leligny, D. Grebille, Three Forms of the Misfit Layered Cobaltite $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.62}$, A 4D Structural Investigation, *Journal of Solid State Chemistry*, 160 (2001) 322
- [6] D. Grebille, S. Lambert, F. Bourée, V. Peticek, Contribution of powder diffraction for structure refinements of aperiodic misfit cobalt oxides, *Journal of Applied Crystallography*, 37 (2004) 823
- [7] H. Muguerra, D. Grebille, F. Bourée, *Acta Crystallographica Section B*, Disordered misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.62}$ structure revisited via a new intrinsic modulation, 64 (2008) 144
- [8] G. Mignardi, Innovative $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ cathodes: optimisation of microstructure and composition, Thèse Université Lille 1 (2014)
- [9] H. Leligni, D. Grebille, O. Pérez, A.C. Masset, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, A bismuth cobaltite with an intrinsically modulated misfit layer structure: $[\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.82}$, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, figure 2. Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, (1999) 409
- [10] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, H. Yamada, High temperature thermoelectric properties of oxide $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 1659

- [11] Y. Hu, V. Thoréton, C. Pirovano, E. Capoen, C. Bogicevic, N. Nuns, A.S. Mamede, G. Dezanneau, R.N. Vannier, Oxide diffusion in innovative SOFC cathode materials, *Faraday Discussions*, 176 (2014) 31
- [12] Y. Wakisaka, S. Hirata, T. Mizokawa, Y. Suzuki, Y. Miyazaki, T. Kajitani, Electronic structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ studied by photoemission spectroscopy: Phase separation and charge localization, *Physical Review B*, 78 (2008) 235107
- [13] A. Rolle, V. Thoréton, P. Rozier, E. Capoen, O. Mentré, B. Boukamp, S. Daviero-Minaud, Evidence of the Current Collector Effect: Study of the SOFC Cathode Material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *Fuel Cells*, 12 (2012) 288
- [14] V. Thoréton, Propriétés de transport de l'oxygène dans les cobaltites $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$: apport du SIMS et du LEIS, Thèse Université Lille1 (2012).
- [15] V. Thoréton, Y. Hu, C. Pirovano, E. Capoen, N. Nuns, A. S. Mamede, G. Dezeanneau, C. Y. Yoo, H. J. M. Bouwmeester, R. N. Vannier, Oxygen transport kinetics of the misfit layered oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 19717
- [16] V. Thoréton, Y. Hu, I. Kehal, X. Flandre, Da Huo, C. Pirovano, A. Rolle, E. Capoen, N. Nuns, A.S. Mamede, G. Dezanneau, R.N. Vannier, Oxide Ion Transport in promising Cobaltites for SOC, *Procedia Engineering*, 98 (2014) 115
- [17] K. Nagasawa, S. Daviero-Minaud, N. Preux, A. Rolle, P. Roussel, H. Nakatsugawa, O. Mentre, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$: A Thermoelectric Material for SOFC Cathode, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 4738
- [18] K. Nagasawa, O. Mentre, S. Daviero-Minaud, N. Preux, A. Rolle, H. Nakatsugawa, *ECS Transaction* 25 (2009) 2625
- [19] S. Yu, S. He, H. Chen, L. Guo, Effect of calcination temperature on oxidation state of cobalt in calcium cobaltite and relevant performance as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes, *The Electrochemical and Thermal Performances of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ as a Cathode Material for IT-SOFCs*, *Journal of Power Sources*, 280 (2015) 581
- [20] P. Guo, X. Huang, X. Zhu, Z. Lü, Y. Zhou, L. Li, Z. Li, B. Wei, Y. Zhang, W. Su, *Fuel Cells*, 13 (2013) 666
- [21] A.J. Samson, M. Søggaard, N.V.Nong, N. Pryds, N. Bonanos, Enhanced electrochemical performance of the solid oxide fuel cell cathode using $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 10606

- [22] J. Zou, J. Park, He. Yoon, T. Kim, J. Chung, Preparation and evaluation of $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ($0 < x \leq 0.5$) as novel cathodes for intermediate temperature-solid oxide fuel cells, *International Journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 8592
- [23] J. Zou, J. Park, H. Yoon, N. M. Sammes, J. Chung, Effects of transition metal ion dopants on the performance of $\text{Ca}_{2.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ cathode, *Journal of Alloys and Compounds*, 558 (2013) 188
- [24] S.F. Wang, Y.F. Hsu, J.H. Chang, S. Cheng, H.C. Lu, Characteristics of Cu and Mo-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ cathode materials for use in solid oxide fuel cells, *Ceramics International*, 42 (2016) 11239.
- [25] A. Rolle, H.A.A. Mohamed, D. Huo, E. Capoen, O. Mentré, R.N. Vannier, S. Daviero-Minaud, B.A. Boukamp, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, a growing potential SOFC cathode material: Impact of the layer composition and thickness on the electrochemical properties, *Solid State Ionics*, 294 (2016) 21
- [26] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica A*, 32 (1976) 751
- [27] A. Rolle, S. Boulfrad, K. Nagasawa, H. Nakatsugawa, O. Mentré, J. Irvine, S. Daviero-Minaud, Optimisation of the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) cathode material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 7328
- [28] M.J. Jorgensen, M. Mogensen, Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite Cathodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 148(5) (2001) A 433
- [29] E. Djurado, A. Salaün, G. Mignardi, A. Rolle, S. Daviero-Minaud, R.N. Vannier, Electrostatic spray deposition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ layers to be used as cathode materials for IT-SOFC, *Solid State Ionics*, 286 (2016) 102
- [30] D. Johnson, Z. View version 3.3a, copyright 1990-2011, Schribner Associates, Inc.
- [31] B.A. Boukamp, Equivalent Circuit (version 1.2), copyright 1985-2009, University of Twente/WisSEQ
- [32] DIFFRAC.EVA, Release 2014, Copyright © Bruker AXS 2010-2014, Version 4.0 (32 Bit) EVA V2.
- [33] E. Ruiz-Trejo, J.D. Sirman, Y.M. Baikov, J.A. Kilner, Oxygen ion diffusivity, surface exchange and ionic conductivity in single crystal Gadolinia doped Ceria, *Solid State Ionics*, 113-115 (1998) 565
- [34] N. Hildenbrand, B.A. Boukamp, P. Nammensma, D.H.A. Blank, Improved cathode/electrolyte interface of SOFC, *Solid State Ionics*, 192 (2011) 12

- [35] N. Hildenbrand, P.Nammensma, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, B.A. Boukamp, Influence of configuration and microstructure on performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ intermediate-temperature solid oxide fuel cells cathodes, *Journal of Power Sources*, 238 (2013) 442
- [36] R.K. Sharma, M. Buriel, L. Dessemond, V. Martin, J.M.Bassat, E. Djurado, An innovative architectural design to enhance the electrochemical performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 316 (2016) 17
- [37] D. Marinha, C. Rossignol, E. Djurado, Influence of the Electrospaying parameters on the microstructure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{F}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ films for SOFCs
- [38] <http://www.fiaxell.com/>

V. Les Cuspidines : des matériaux d'anode potentiels

De nos jours, le composé le plus largement utilisé en tant qu'anode de SOFC est un cermet (c'est-à-dire un composite constitué d'une céramique et d'un métal) d'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium et de nickel. Le taux de nickel est généralement compris dans une fourchette allant de 30 à 40% en volume afin d'assurer la percolation des électrons et des ions tout en gardant une microstructure ayant les propriétés mécaniques requises [1].

Malheureusement, comme il a déjà été dit dans le premier chapitre, malgré leurs bonnes propriétés, ces cermets souffrent d'un manque de tolérance au soufre et au carbone présent dans le biogaz, limitant ainsi leur application.

Plusieurs études sont en cours depuis quelques années afin de trouver une alternative à ces cermets et permettre une alimentation en combustible plus souple des prototypes de SOFC. Parmi les candidats potentiels, on peut notamment retrouver les chromites ainsi que les titanates.

La composition $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ par exemple affiche une ASR de $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 900°C sous hydrogène humide ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 97\%/3\%$) [2]. Les titanates, quant à eux, présentent une tolérance aux dépôts de carbone apparemment plus élevée que les chromites [3]. Le système $\text{SrTiO}_3\text{-LaTiO}_3$ en particulier a été l'objet de nombreuses études [3-5]. Ce système est remarquable dans le sens où il présente des structures modulables en fonction du nombre de blocs présents. En effet, les phases de ce système, pouvant être décrites par la formule $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$, correspondent à des structures lamellaires pouvant être visualisées comme un empilement de n blocs de type pérovskite décalés les uns par rapport aux autres, le terme $n = \infty$ correspondant à SrTiO_3 et le terme $n=4$ à $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ (figure 1) [6,7].

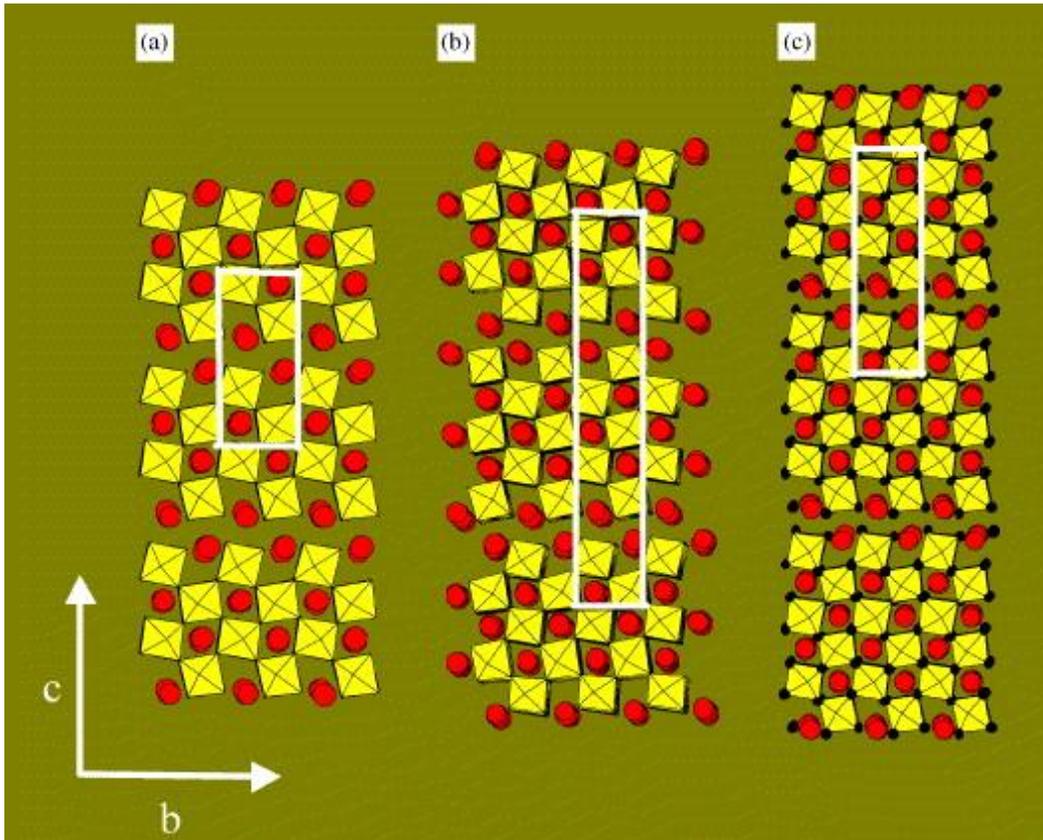


Figure 1. a) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ ($n = 4$) b) $\text{La}_4\text{SrTi}_5\text{O}_{17}$ ($n = 5$) c) $\text{La}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{18}$ ($n = 7$) [6].

Dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, un autre type de structure a attiré notre attention : $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$, de structure cuspidine.

Ce matériau cristallise dans le groupe d'espace $Pnam$ (62). Il appartient au système orthorhombique et présente des paramètres de mailles suivants : $a = 11,0071(2) \text{ \AA}$; $b = 11,4002(2) \text{ \AA}$; $c = 3,9438(4) \text{ \AA}$ [8].

Sa structure, peut être décrite comme un enchainement infini d'entités TiO_4 prenant la forme de bipyramides à base triangulaire liées par un sommet, entre lesquels se trouvent intercalées des chaînes de La_2O (figure 2).

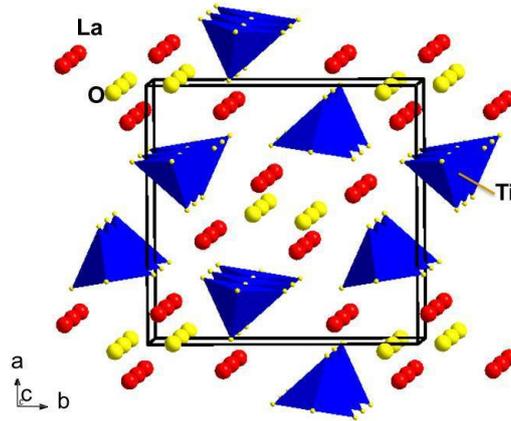


Figure 2. Structure du $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$.

Il est intéressant de remarquer que ce composé est en fait le membre extrême ($x = 2$) de la solution solide $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ [9].

Sa structure est ainsi très proche de celle du composé $x = 0$, $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, lequel est constitué d'un enchainement de paires de tétraèdres GaO_4 qui peuvent être vus comme des bipyramides lacunaires en oxygène. La solution solide rapportée entre ces deux composés [9] permet de mettre en évidence un remplissage successif des lacunes entre les entités TiO_4 jusqu'à l'obtention des chaînes infinies pour $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ (figure 3).

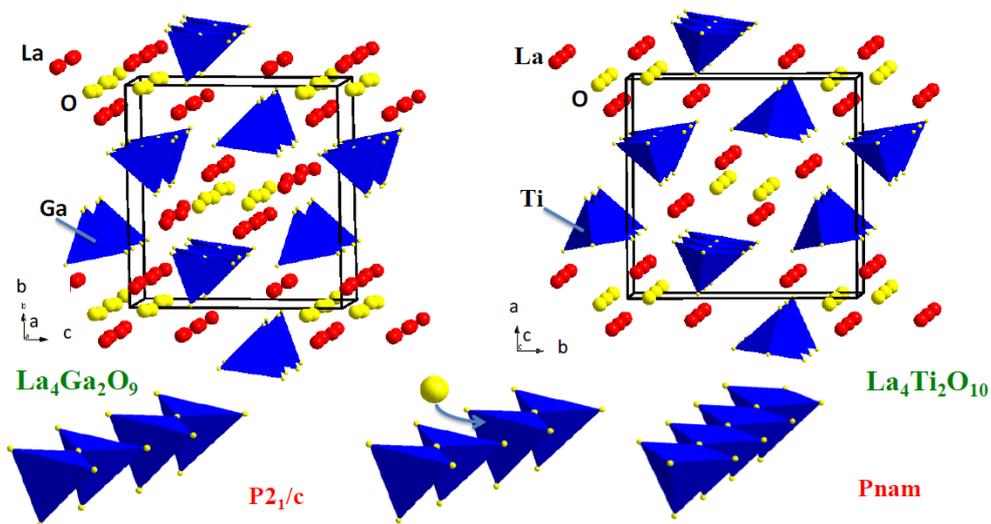


Figure 3. Les structures des deux extrémités de la solution solide $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$. A gauche, $x = 0$, à droite, $x = 2$.

Ainsi, le $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ et présente des paramètres de mailles égaux au double de ceux du $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$. M.C. Martin-Sedeño *et al.* ont étudié la substitution partielle du gallium par du germanium. Ils ont obtenu une conductivité de $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{La}_4\text{Ga}_{1,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_{9,3}$ contre $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, la conductivité semble être essentiellement ionique [10].

Un composé similaire au $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, le $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, a également été étudié par l'équipe d'O. Joubert à Nantes [11,12]. En substituant le gallium avec du titane ou du germanium, on obtient la même solution solide que dans le cas des deux composés $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$. Dans ce cas comme dans le précédent, la substitution partielle du gallium par le germanium conduit à une augmentation de la conductivité du matériau. Le titane améliore également la conductivité, dans une certaine mesure, lorsqu'il est introduit sur le site du gallium. Un maximum de conductivité d'environ $6 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ est observé à 850°C pour la composition $\text{La}_4\text{Ga}_{0,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{9,65}$ [9] (figure 4).

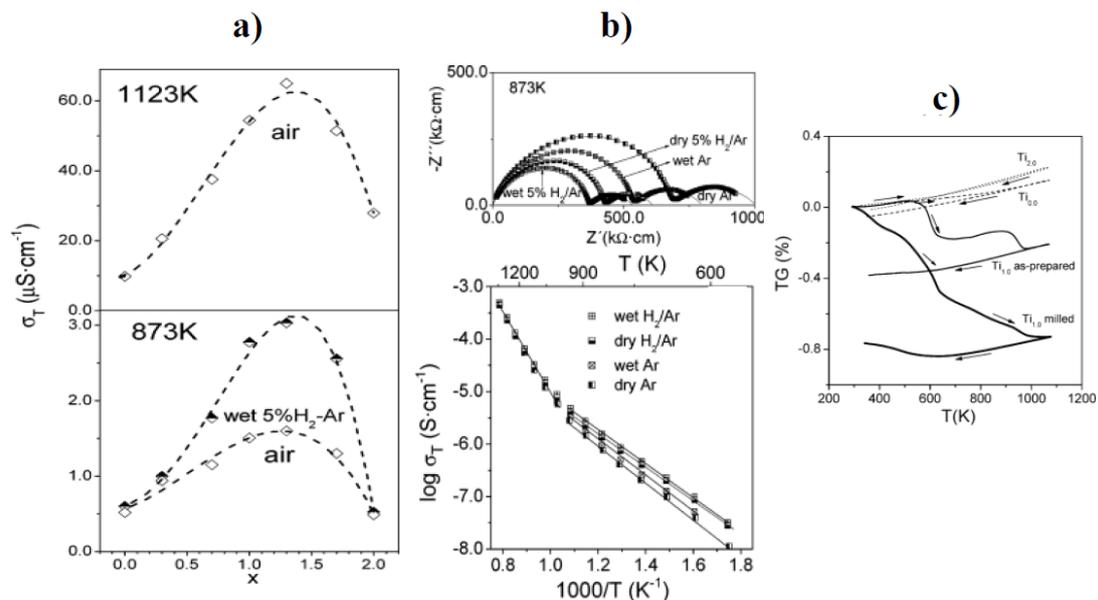


Figure 4. a) Conductivité de la solution solide $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ à 850°C sous air (en haut) et à 600°C sous 5% d'hydrogène humide dans l'argon (en bas) b) Evolution des diagrammes d'impédance (en haut) et de la conductivité (en bas) du composé $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ en fonction de l'atmosphère c) ATG en fonction du taux de titane dans $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ [9].

La figure 4 a) montre une augmentation de la conductivité sous atmosphère humide, ce qui laisse entendre une contribution protonique dans la conductivité totale du matériau. Cela est confirmé par la perte d'eau enregistrée par ATG (figure 4 c) pour le composé intermédiaire $\text{La}_4\text{GaTiO}_{9,5}$ mais pas pour les deux autres compositions.

La présence d'eau est justifiée par la présence de lacune en oxygène laissant la place pour l'incorporation de l'eau. En effet, une simulation atomique de la structure du composé $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ a mis en évidence une énergie de formation des lacunes d'oxygène la plus basse sur le site situé entre deux bipyramides à base triangulaire [14,15], expliquant par là même occasion l'existence et l'évolution de la structure de la solution solide $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9\text{-La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$. Les mêmes auteurs ont confirmé la possibilité d'insertion d'un ion oxyde en site interstitiel juste en dessous du titane, sous la bipyramide, formant ainsi un octaèdre, sans donner les coordonnées de ce site dans leur article. Un mécanisme de diffusion des ions oxyde a été proposé sur cette base, impliquant une rotation des sites O(2) et O(3) afin d'effectuer un transfert de l'oxygène supplémentaire au sein de la structure (figure 5 et figure 6).

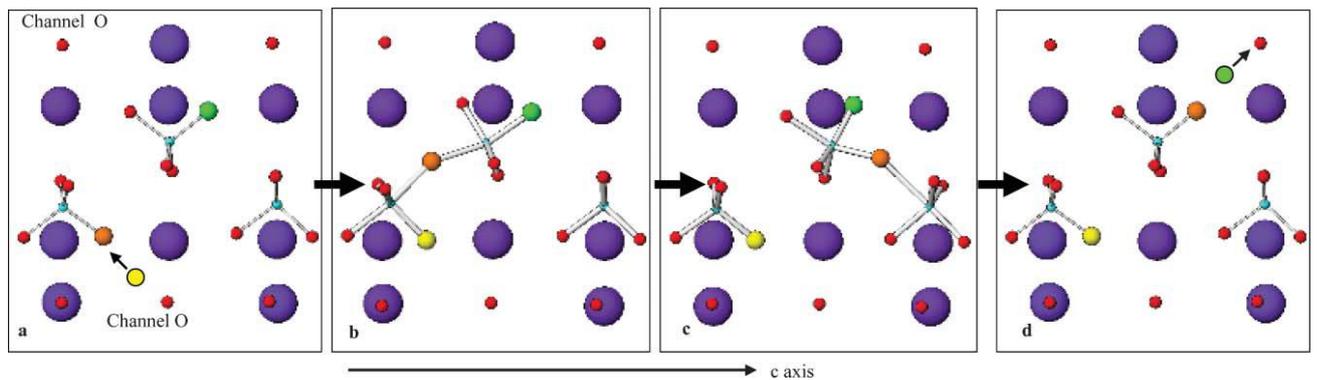


Figure 5. Rotation des sites oxygènes lors du mécanisme lacunaire coopératif [14].

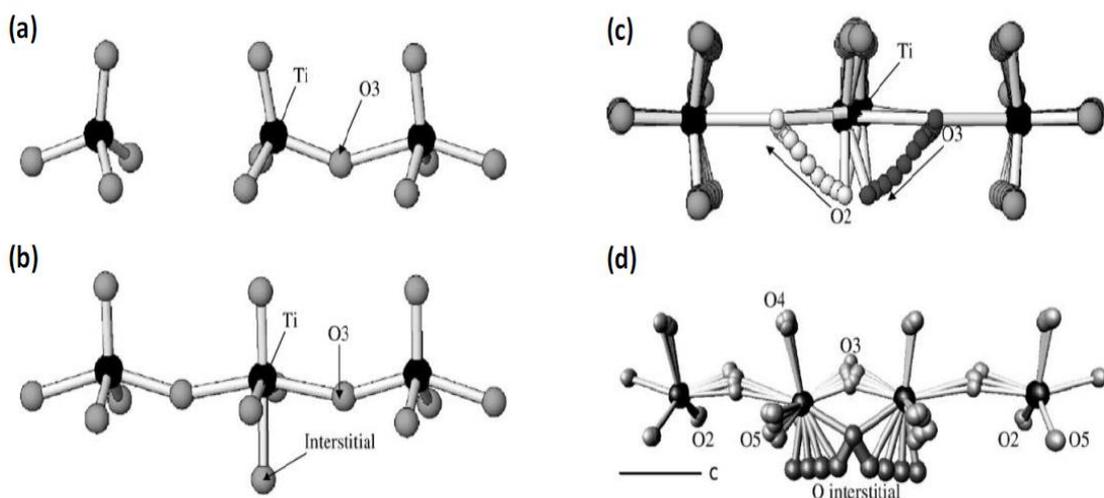


Figure 6. Position et transfert de l'oxygène interstitiel dans $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ [13].

L'énergie d'activation calculée pour ce mécanisme est de 1,51 eV, valeur proche de celle relevée expérimentalement (1,6 eV) [9]. L'énergie d'activation pour un mécanisme de diffusion via des sites interstitiels a également été calculée, elle s'avère être plus faible (0,49 eV), toutefois elle part de l'hypothèse que des défauts de types Frenkel soient formés et l'addition de l'énergie nécessaire à la formation de ces défauts à l'énergie d'activation du mécanisme dépasserait celle du mécanisme proposé.

Afin de confirmer la possibilité d'insérer de l'oxygène en plus dans la structure du $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$, comme l'article de E. Kendrick ne stipulait pas de coordonnées précises pour la position de cet oxygène interstitiel, une recherche de cavité a été effectuée dans le cadre de la thèse de I. Kehal [16] à l'aide du logiciel ATOMS [16]. Une cavité suffisamment grande a ainsi été mise en évidence entre les chaînes de TiO_4 aux coordonnées $(0, 0,46, \frac{3}{4})$. Un oxygène sur cette position se trouvera à des distances de 2,24 Å du lanthane, 2,43 Å du site O(2) et 2,47 Å du site O(3) (figure 7 et tableau 1)

Position de l'oxygène interstitiel O_{int}	0 $0,46$ $0,75$
Liaison	Distance (Å)
La- O_{int}	2,24
O_{int} - O_5	2,43
O_2 - O_{int}	2,47
O_{int} - O_{int}	2,17

Tableau 1. Coordonnées de l'oxygène interstitiel et distances aux autres atomes

La distance de 2,17 Å entre deux sites interstitiels est trop courte pour permettre l'occupation simultanée de deux sites et suppose donc un remplissage partiel de ce site avec un taux d'occupation de au plus 50%. Sur cette base, un chemin de diffusion hypothétique a pu être proposé (figure 7).

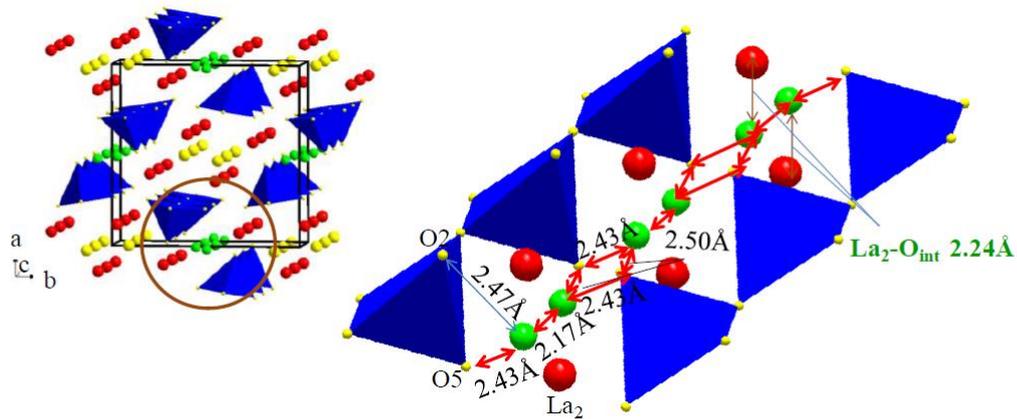


Figure 7. Position de la cavité et chemin de diffusion possible avec les distances par rapports aux autres atomes

Afin de confirmer la possibilité d'insertion d'ion oxyde supplémentaire dans la structure, I. Kehal a considéré la substitution partielle du titane par plusieurs éléments de valences supérieures à 4. Le vanadium, le niobium, le molybdène et le tungstène ont été choisis comme substituants. Si des phases pures n'ont pu être obtenues pour le niobium et le tungstène, l'étude a permis de mettre en évidence des solutions solides $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10+x/2}$ pour $0 \leq x < 0.3$ et $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$ pour $0 \leq x < 0.2$. L'analyse plus détaillée de la solution solide au vanadium par diffraction X sur poudre n'ayant pas permis de confirmer la position des ions oxyde interstitiels, dans le cadre de cette thèse, nous avons repris la caractérisation de ces deux solutions solides en faisant notamment appel à la diffraction des neutrons. La caractérisation de la solution solide au molybdène a été reprise. Ces phases ont tout d'abord été préparées par voie solide. Afin d'obtenir des poudres plus fines et de pouvoir les densifier pour réaliser des mesures de conductivité, nous avons également tenté de synthétiser ces poudres par voie Pecchini. Par cette voie, des phases pures n'ont pu être obtenues que pour les composés au vanadium pour lesquels des mesures de conductivités ont été réalisées. Enfin, deux compositions ont été sélectionnées pour l'étude par diffraction des neutrons : $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ et $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_{10,1}$. Le premier a été analysé sur 3T-2 au laboratoire Léon Brillouin en collaboration avec Florence Porcher et le second sur D2B à l'Institut Laue Langevin dans le cadre d'une procédure Easy Access.

V.1. Etude et caractérisation de la solution solide $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$

V.1.1. Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$

Dans un premier temps, les compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$ avec $x = 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3$ ont été réalisées par voie solide à partir des réactifs suivants : oxyde de lanthane La_2O_3 , oxyde de titane TiO_2 , et oxyde de molybdène MoO_3 . Les réactifs ont été pesés dans les proportions stœchiométriques. Les poudres ont ensuite été broyées à l'aide d'un broyeur planétaire à la vitesse de 500 tours/min pendant 5h dans l'éthanol, puis séchées dans une étuve à 100 °C pendant une nuit avant d'être placées dans un creuset en alumine et subir un premier traitement thermique à 1200°C pendant 12h, puis plusieurs traitement à 1300°C pendant au moins 24h.

La_2O_3 étant très hygroscopique et formant facilement des carbonates avec le dioxyde de carbone de l'air, a été porté à 900°C pendant 12h avant la synthèse puis conservé à l'étuve à 100°C.

Après synthèse, l'ensemble des poudres a été caractérisé par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE configuré en géométrie Bragg-Brentano, équipé d'une anode en cuivre ($\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\text{Cu K}\alpha_2 = 1,5443 \text{ \AA}$) et d'un détecteur de type LynxEye PSD. La plupart des analyses a été réalisée avec un temps d'acquisition 0,5 s par pas de 0,02°, pour un domaine en 2θ allant de 5° à 80° à température ambiante.

Les diffractogrammes obtenus pour les phases préparées à partir d'oxyde de lanthane sont reportés sur la figure 8. Des pics en plus sont clairement observés pour les compositions avec $x > 0,2$, confirmant la limite de solution solide pour $x=0,2$.

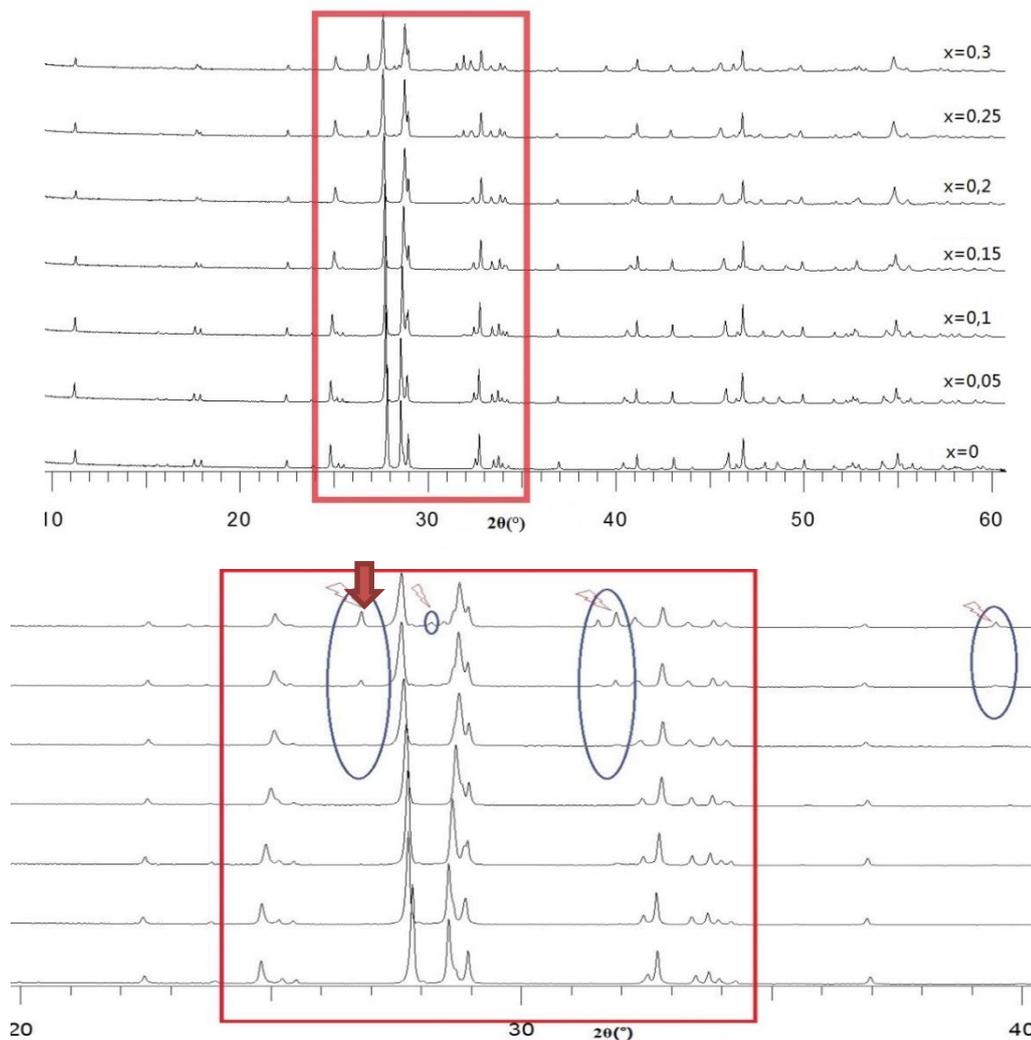


Figure 8. Diffractogrammes de rayons X des composés $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$ préparés à partir de La_2O_3 , TiO_2 et MoO_3

Ces poudres ont également été caractérisées par diffusion Raman. Les mesures ont été réalisées à l'aide du spectromètre multicanal XY800 DILOR muni d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Nous avons utilisé la longueur d'onde 647,1 nm d'un laser à Krypton ionisé Spectra Physics avec une faible puissance (10 mW en sortie) pour irradier nos échantillons, disposés sur la tête plate de la platine macroscopique. Le logiciel LABSPEC équipant cette chaîne de mesures, permet l'acquisition et le traitement des données.

La figure 9 représente le spectre obtenu pour le domaine spectral $30 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ de chaque composition de notre système $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,30$). On peut remarquer peu de variations de l'allure spectrale pour des compositions dont la teneur en molybdène n'excède pas $x = 0,20$. Au-delà de cette valeur, un élargissement des raies, accompagné d'une perte d'intensité est observé. Cet

élargissement peut être dû, pour le domaine spectral des modes internes, à l'apparition de ceux relatifs au molybdates localisés à des valeurs du nombre d'onde proches de ceux des titanates. La perte de signal est plus à rapprocher du changement de structure qui se caractérise par les modes de réseau localisés à très basses fréquences et en particulier en dessous de 200 cm^{-1} en nombre d'onde dans notre cas. La figure 9a montre pour ce domaine spectral, la disparition de la structure fine et du doublet vers 100 cm^{-1} avec l'augmentation de la teneur en molybdène.

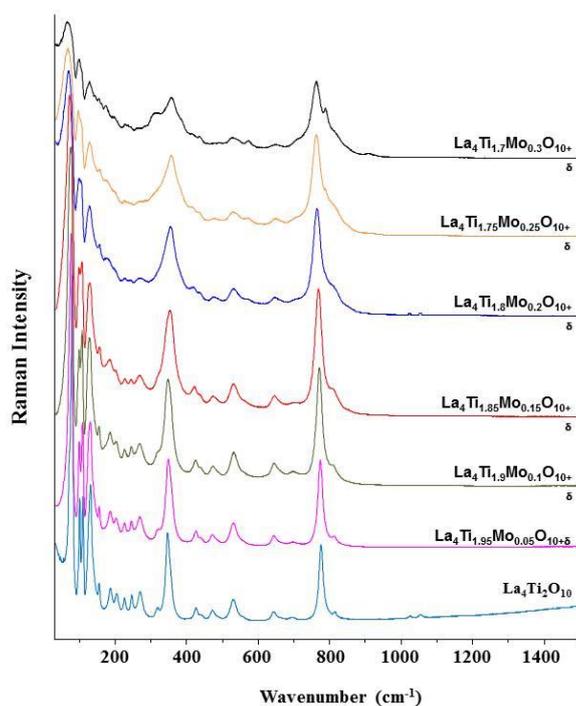


Fig. 9a : Spectres de diffusion Raman des composés $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,30$) préparés à partir de La_2O_3 , TiO_2 et MoO_3 par voie solide

Afin de pouvoir mieux appréhender la limite de la solution solide, nous avons suivi en fonction de x , la variation du nombre d'onde de deux modes internes localisés vers 770 cm^{-1} et 350 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison Ti-O et de la déformation angulaire O-Ti-O et le mode de réseau caractéristique de la forme cuspidine de La_2TiO_5 vers 70 cm^{-1} . Les figures 9b et 9c permettent de mieux apprécier les glissements de ces bandes.

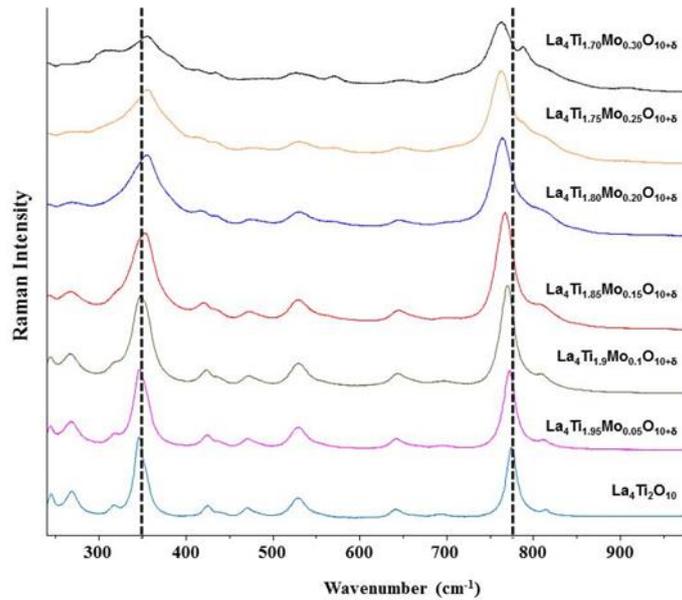


Figure 9b : Evolution spectrale pour le domaine des modes internes des ions titanate et molybdate

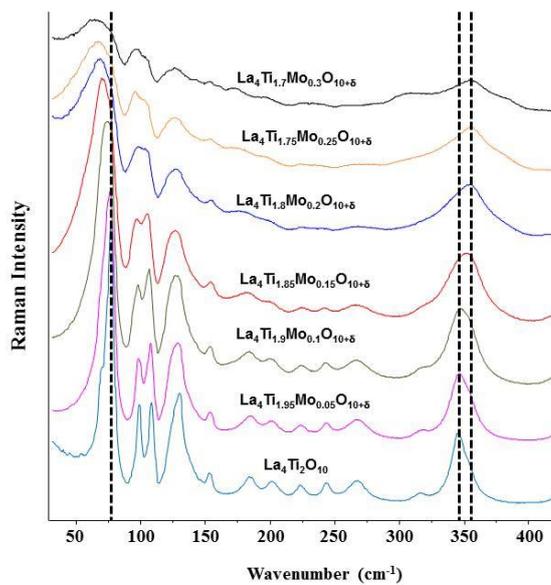


Figure 9c : Evolution spectrale pour le domaine 30 – 400 cm^{-1}

Nous avons reporté aux figures 10a et 10b les variations les plus significatives du nombre d'onde des modes d'élongation et de déformation angulaire en fonction de x , teneur en molybdène. La présence de nouveaux modes liés à la formation de molybdates dans le même domaine spectral que ceux relatifs aux titanates rend la détermination de la limite de la solution solide délicate. Néanmoins, nous remarquons un changement de pente des courbes au-delà de $x=0,2$. Une rupture de pente est également constatée pour la composition $x= 0,10$, aussi bien pour le mode

d'élongation que pour le mode de déformation angulaire. Cette évolution peut s'interpréter comme étant due à une légère modification d'orientation des entités moléculaires au sein de la maille.

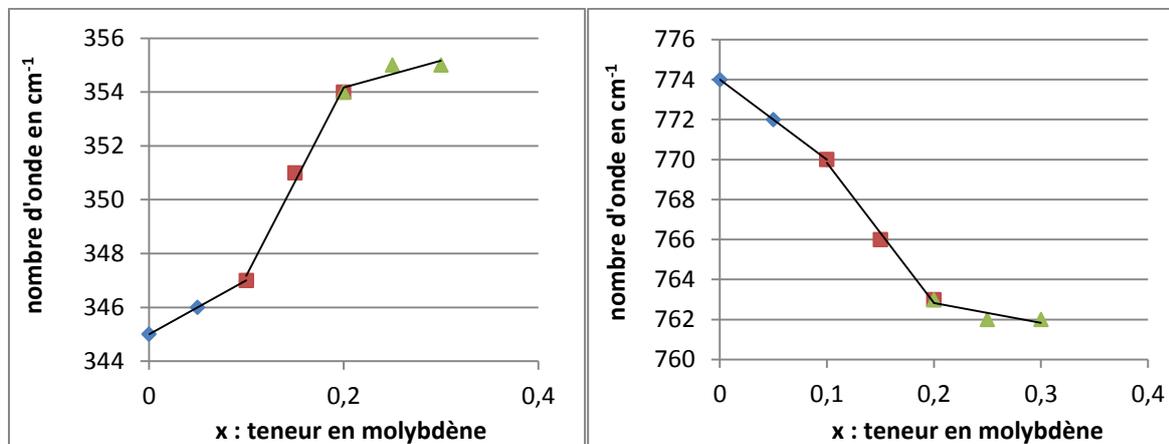


Fig 10-a : évolution du nombre d'onde relatif à La déformation angulaire O-Ti-O

Fig 10-b : évolution du nombre d'onde relatif à l'élongation de la liaison Ti-O

Notre attention s'est alors portée sur la variation en nombre d'onde du mode de très basse fréquence localisé vers 70 cm⁻¹ relatif au réseau cristallin et représentée par la figure 10c. L'évolution confirme les observations précédentes à savoir les ruptures de pente pour des valeurs de x autour 0,10 et 0,20.

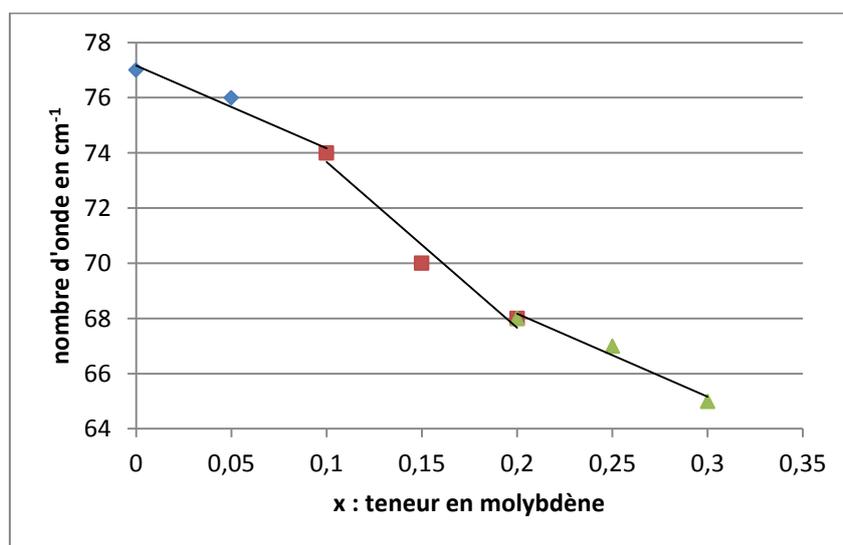


Figure 10-c : Evolution du nombre d'onde de réseau en fonction de x

Les paramètres de maille ont été affinés à l'aide du programme du logiciel Fullprof (V3.00, Février 2015) [17] par ajustement de profil avec contrainte de maille en utilisant pour le profil une fonction mathématique pseudo-voigt (mélange d'une fonction gaussienne et lorentzienne) de type Thompson-Cox-Hastings. La résolution de l'appareil a été prise en compte par analyse d'un échantillon étalon de LaB₆. Cela a permis d'affiner les paramètres de maille et également d'évaluer la taille des cristallites. Les résultats de l'affinement sont dans le tableau 1.

x	phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Tailles des cristallites (nm)
0	La ₄ Ti ₂ O ₁₀	11,0071(3)	11,3916(3)	3,9443(1)	494,57(1)	110
0,05	La ₄ Ti _{1,95} Mo _{0,05} O _{10+δ}	11,0183(3)	11,3574(2)	3,9494(1)	494,22(1)	113
0,1	La ₄ Ti _{1,9} Mo _{0,1} O _{10+δ}	11,0261(3)	11,3269(3)	3,9544(1)	493,87(1)	109
0,15	La ₄ Ti _{1,85} Mo _{0,15} O _{10+δ}	11,0373(3)	11,2826(3)	3,9629(1)	493,51(1)	93
0,2	La ₄ Ti _{1,8} Mo _{0,2} O _{10+δ}	11,0483(4)	11,2435(4)	3,9696(1)	493,11(2)	77
0,25	La ₄ Ti _{1,75} Mo _{0,25} O _{10+δ}	11,0574(6)	11,2331(5)	3,9742(2)	493,19(2)	71
0,3	La ₄ Ti _{1,7} Mo _{0,3} O _{10+δ}	11,0687(5)	11,2137(5)	3,9767(2)	493,59(4)	59

Tableau 1. Paramètres de maille et taille des cristallites déduits des affinements des diffractogrammes de rayons X en fonction du taux de substitution

L'étoile « * » pour x = 0,3, indique la présence de pics supplémentaires dans le diagramme de DRX, nous n'avons pas obtenu la convergence de l'affinement pour cette composition. La figure 11 montre l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution. Lorsque le taux de substitution augmente, une augmentation des paramètres a et c est observée alors que le paramètre b diminue. A partir de x=0,2, on observe clairement un changement de pente, traduisant la limite de la solution solide. L'évolution du volume (figure 12) confirme cette limite.

Du fait de la faible différence de rayons ioniques des cations Ti⁴⁺ et Mo⁶⁺ en environnement V ($r(\text{Ti}^{4+})=0,51\text{Å}$ $r(\text{Mo}^{6+})=0,50$ [19], il est difficile d'expliquer cette évolution qui est probablement due à l'insertion d'ions oxyde supplémentaires qui conduisent à une contraction de la maille.

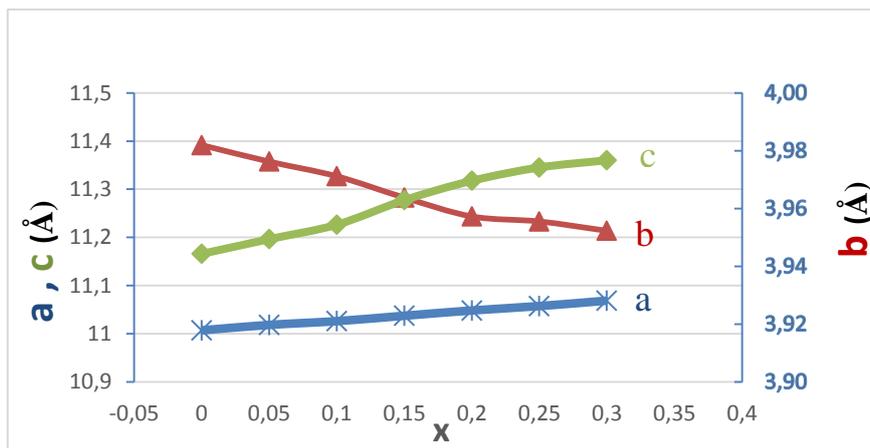


Figure 11. Evolution des paramètres de maille des composés $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ en fonction du taux de substitution

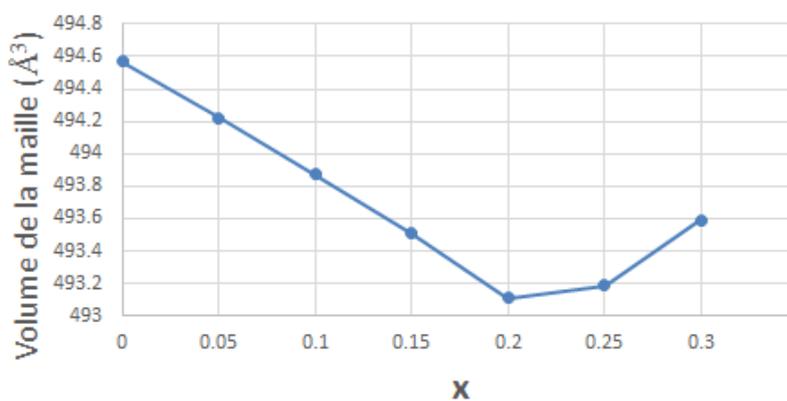


Figure 12. Evolution du volume de maille des composés $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ en fonction du taux de substitution

Ces synthèses ont été réalisées sur un gramme (1g). Afin de réaliser une analyse par diffraction des neutrons, nous avons tenté de préparer 5 grammes (5g) de produit pour la composition $x = 0,2$ dans les mêmes conditions. Dans ce cas, des pics supplémentaires sont observés (figure 13).

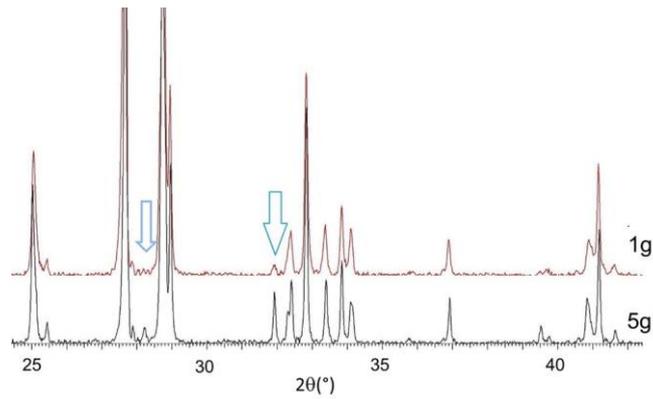


Figure 13. Comparaison des diffractogrammes obtenus pour la composition $x=0,2$ pour une synthèse de 1g et une synthèse de 5g préparés à partir de La_2O_3 , TiO_2 et MoO_3 .

Le pic situé vers 32° est plus intense pour la préparation 5g, il pourrait être attribué à une phase de type LaTiO_3 . On observe également un petit pic en plus vers $28,5^\circ$ qui n'a pu être identifié. Il convient également de remarquer que l'écartement entre les deux pics les plus intenses est plus faible pour la préparation 5g que 1g. Or, cet écartement augmente avec le taux de molybdène dans la structure (cf figure 8). Cela revient à dire que la phase obtenue est probablement légèrement moins riche en molybdène.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les paramètres de maille des deux préparations (tableau 2). Le paramètre de maille b de la phase correspondant à 5g est légèrement plus grand que celui obtenu lors de la préparation de 1g. Par extrapolation, ce paramètre correspondrait à un taux de molybdène de 0,18 au lieu de 0,20, laissant supposer la sublimation d'un peu d'oxyde de molybdène lors de la préparation en plus grande quantité.

Masse(g)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	volume(Å ³)
5	11,0436(2)	11,2608(2)	3,9660(1)	493,22(2)
1	11,0483(4)	11,2435(4)	3,9696(1)	493,11(2)

Tableau 2. Paramètres de maille suivant la synthèse de 5g ou 1g de produit pour une composition cible $x=0,2$.

En fait, le point de fusion de MoO_3 est égal à 795°C et le point d'ébullition de MoO_3 est égal à 1155°C . Il est connu que MoO_3 peut se sublimer dès 800°C . Or nous avons fait nos synthèses à 1200°C et 1300°C . De plus, nous avons utilisé la même

taille de creuset sans couvercle pour les deux synthèses. Une partie de l'oxyde MoO_3 s'est donc probablement volatilisée dans le four pour la plus grosse synthèse. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons également fait une analyse élémentaire de la poudre par spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). Les spectres et le résultat de l'analyse sont donnés dans la figure 14 et le tableau 3, respectivement. Le rapport théorique Mo/Ti attendu est égal à 0,11. Pour la synthèse de 1g de réactifs de $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_{10+\delta}$, nous avons obtenu Mo/Ti 0,08, contre 0,07 pour la synthèse de 5g. Malgré l'imprécision de ce type d'analyse, l'hypothèse d'une sublimation partielle de l'oxyde de molybdène semble être vérifiée.

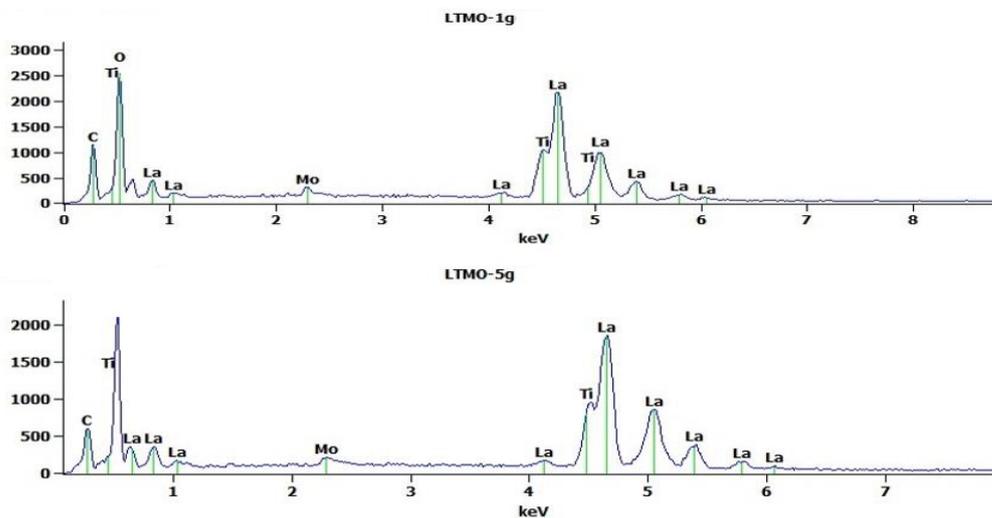


Figure 14. Spectres EDS pour la synthèse de 5g ou 1g de produit pour une composition cible $x=0,2$.

Masse	La(%)	Ti(%)	Mo(%)	Mo/Ti(EDS)	Mo/Ti (théorique)
1g	60,68	36,43	2,89	0,08	0,11
5g	58,89	38,39	2,72	0,07	

Tableau 3. Résultat de l'analyse d'élémentaire par EDS pour la synthèse de 5g ou 1g de produit pour une composition cible $x=0,2$.

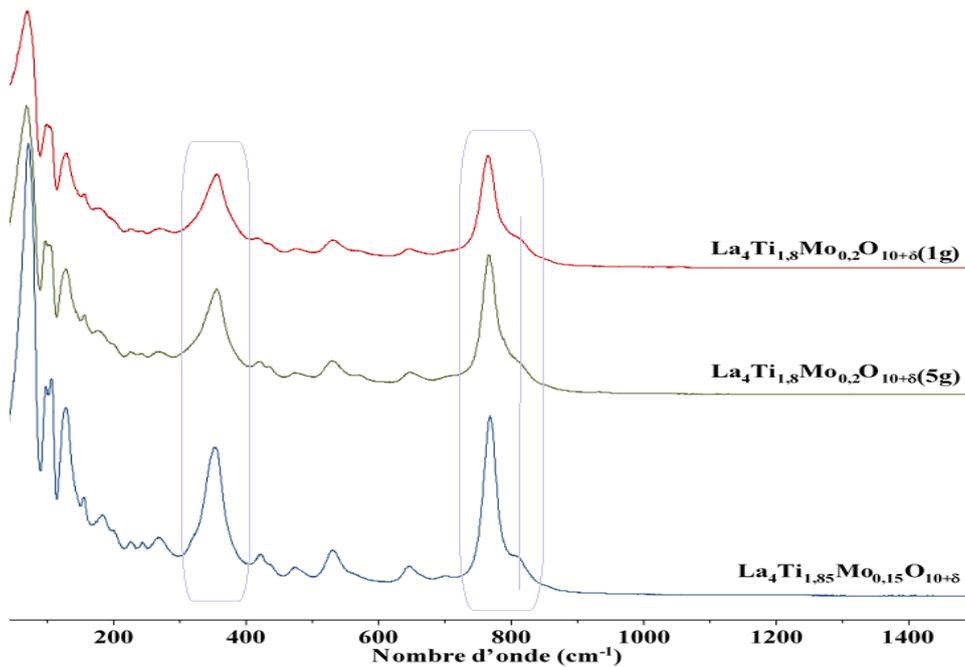


Figure 15. Spectre Raman des composés $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_{10+\delta}$ (vert : 5g de réactifs ; rouge : 1g de réactifs) et $\text{La}_4\text{Ti}_{1,85}\text{Mo}_{0,15}\text{O}_{10+\delta}$ (bleu).

Nous avons également comparé les spectres Raman des deux synthèses (figure 15). La composition $x=0,15$ est également reportée à titre de comparaison. Les allures des trois spectres diffèrent par la disparition du doublet vers 100 cm^{-1} et le glissement en nombre d'onde du mode de réseau vers 70 cm^{-1} . Les valeurs des nombres d'onde relevées pour la synthèse de 1g de composé sur les modes d'élongation, de déformation angulaire et de réseau fixe la valeur de x à 0,18 pour cette composition.

Aussi malgré l'impureté, c'est la synthèse correspondant à 5g que nous avons étudiée par diffraction des neutrons.

V.1.2. Etude de la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$ avec $x \sim 0,2$ par diffraction des neutrons

L'analyse par diffraction des neutrons a été réalisée sur le diffractomètre D2B à l'Institut Laue Langevin dans le cadre d'une procédure Easy Access à une longueur d'onde $\lambda=1,594983\text{\AA}$.

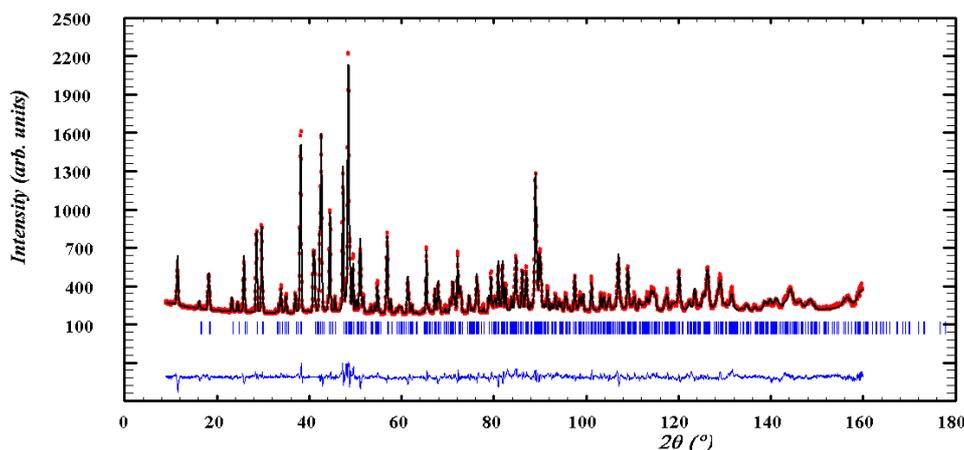


Figure 16. Profil de diffraction des neutrons calculé avec le modèle structural proposé par Kasunič [20] (en noir) comparé aux données expérimentales (en rouge) pour la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$ avec $x \sim 0,2$ ($R(\text{all})=3,99\%$, $\text{GOF}=2,83$, $R_p=4,06$, $R_{wp}=5,35$)

	wyckoff	Occ.	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}} (\text{\AA})^2$
La(1)	4c	1.	0,1337(9)	0,0657(8)	1/4	0,006(2)
La(2)	4c	1.	0,4074(8)	0,2119(7)	3/4	0,005(2)
Ti/Mo(1)	4c	0,902/0,098	0,201(2)	0,372(2)	1/4	0,004(8)
O(1)	4c		0,007(2)	0,102(2)	3/4	0,006(3)
O(2)	4c		0,268(2)	0,034(1)	3/4	0,007(3)
O(3)	4c		0,230(2)	0,376(2)	3/4	0,013(3)
O(4)	4c		0,286(1)	0,233(1)	1/4	0,009(3)
O(5)	4c		0,042(2)	0,321(2)	1/4	
O(5)	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{12}	U_{23}
	0,009(6)	0,07(2)	0,005(7)	-0,016(8)	0	0

$P_{\text{man}} (62)$, $a=11,0454(7)\text{\AA}$, $b=11,2631(8)\text{\AA}$, $c=3,9691(3)\text{\AA}$

Tableau 4. Paramètres structuraux correspondant à la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$ avec $x \sim 2$

Les données ont été affinées à l'aide du programme Jana2006 [21] en introduisant le modèle structural proposé par Kasunič [20]. La qualité de l'affinement est confirmée par la bonne adéquation entre le modèle structural et les données expérimentales (figure 16). L'affinement a conduit à un taux d'occupation pour le molybdène en site titane de 10%, en bon accord avec la composition attendue ($\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$ avec

$x \sim 0,2$). Du fait d'une forte agitation thermique sur le site O(5), correspondant au site apical des bipyramides à base triangulaire TiO_5 , un modèle anisotrope a été utilisé pour affiner les paramètres de déplacement atomique relatifs à cet atome. Une agitation plus grande le long de la direction $[0\ 1\ 0]$ est confirmée. Cette direction correspond à l'axe des chaînes TiO_4 (cf figure 7). Le résultat de l'affinement est donné dans le tableau 4.

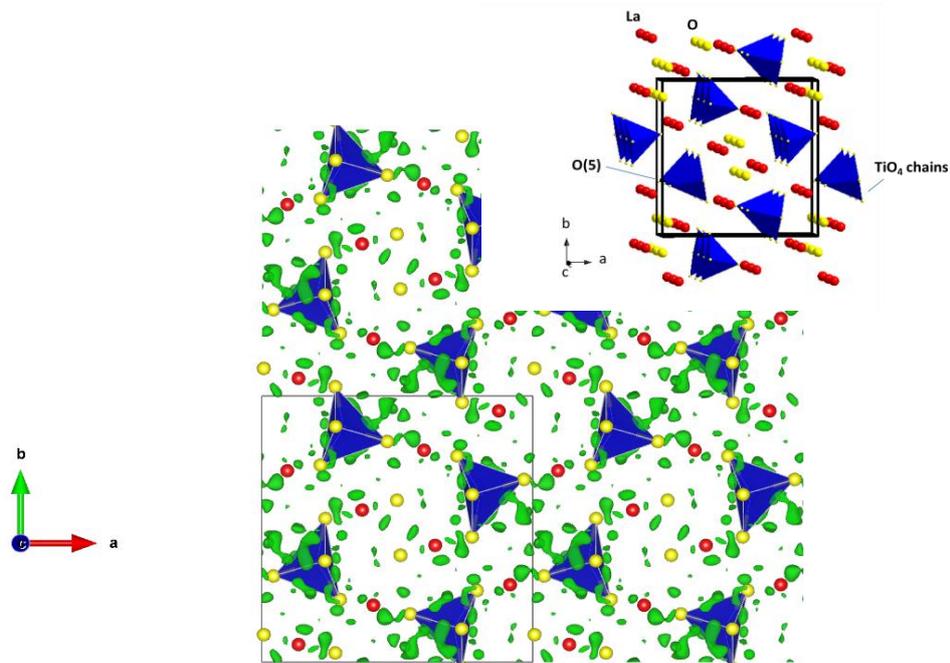


Figure 17. Carte de Fourier différence montrant la densité de nucléon résiduelle (en vert) principalement localisée entre les chaînes TiO_4 , après avoir introduit dans l'affinement le modèle structural de la cuspidine pour la composition $La_4Ti_{2-x}Mo_xO_{10+x}$ avec $x \sim 0,2$

A partir de ces données, nous avons pu calculer une carte de Fourier différence afin de localiser la densité de nucléon résiduelle. Comme le montre la figure 17, pratiquement aucun résidu n'est observé à la position apicale de la bipyramide à base triangulaire pour former une unité octaédrique TiO_6 comme proposé par Kendrick *et al.* [13]. La densité résiduelle de nucléon (en vert sur le figure 17) se trouve principalement localisée entre les chaînes TiO_4 à proximité de la cavité que nous avons identifiée (figure 7), montrant ainsi un chemin de diffusion possible pour les ions oxyde le long de la direction $[0\ 0\ 1]$, entre les chaînes TiO_4 via les sites O(5) (figure 7).

Afin de mesurer la conductivité ionique de ces phases, nous avons tenté de les densifier en partant d'une poudre plus fine préparée par voie Pecchini. La synthèse

n'ayant pas abouti à des phases pures, nous avons repris l'étude des phases $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10+x/2}$.

V.2. Diffusion ionique dans les phases $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10+x/2}$

V.2.1. Etude de la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ par diffraction des neutrons

De la même façon que pour la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+x}$ avec $x \sim 0,2$, nous avons étudié la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ par diffraction des neutrons. La poudre a été préparée par voie solide. Nous n'avons pas rencontré de difficulté de synthèse dans ce cas. Les mesures ont été réalisées sur 3T-2 au Laboratoire Léon Brillouin en collaboration avec Florence Porcher.

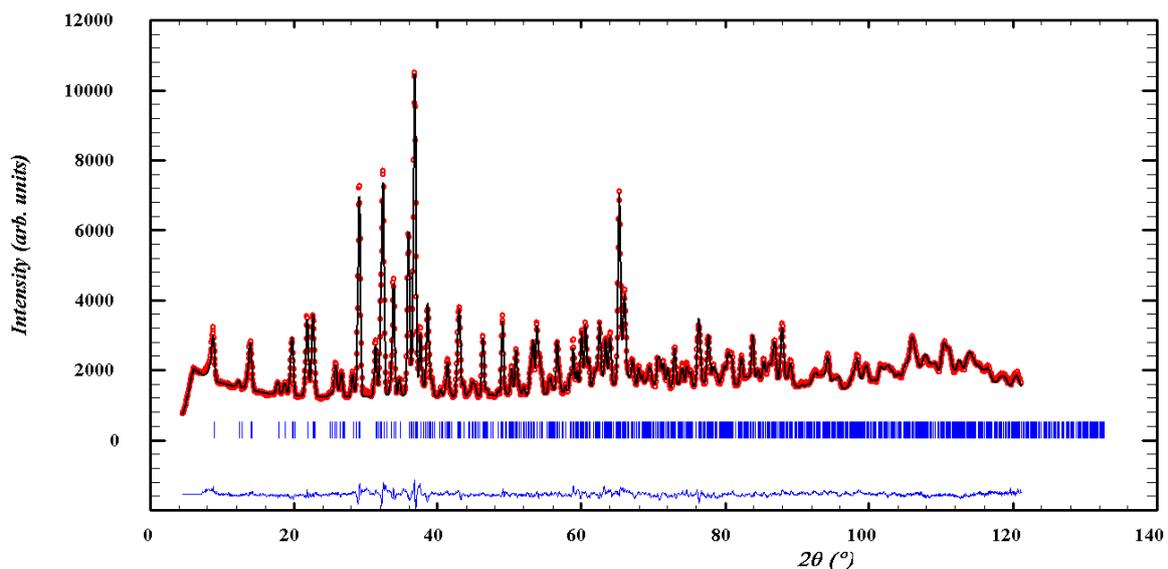


Figure 18. Profil de diffraction des neutrons calculé avec le modèle structural proposé par Kasunič [20] (en noir) comparé aux données expérimentales (en rouge) pour la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ ($R(\text{all})=2,58\%$, $\text{GOF}=2,73$, $R_p=2,24$, $R_{wp}=2,86$)

Le résultat de l'affinement est donné dans le tableau 5. La qualité de l'affinement est confirmée par la bonne adéquation entre le modèle structural et les données expérimentales (figure 18). Un modèle anisotrope a été utilisé pour l'affinement des déplacements atomiques de tous les atomes. Là encore, une forte agitation

thermique est observée pour l'atome O(5) avec un paramètre de déplacement atomique élevé suivant la direction [0 0 1].

Le résultat du calcul de transformée de Fourier différence est donné sur la figure 19. Comme précédemment, aucun résidu n'est observé dans la position proposée par Kendrick *et al.* [13] et un résidu est clairement visible à proximité de la cavité que nous avons identifiée, confirmant la possibilité de diffusion des ions oxyde suivant la direction [0 0 1], entre les chaînes TiO₄.

	Wyckoff	Occ.	x/a	y/b	z/c	
La(1)	4c	1.	0,1339(8)	0,0637(7)	1/4	
La(2)	4c	1.	0,4065(8)	0,2128(7)	3/4	
Ti/V(1)	4c	0,95/0,05	0,195(2)	0,372(2)	1/4	
O(1)	4c		0,0085(9)	0,101(2)	3/4	
O(2)	4c		0,269(1)	0,0341(9)	3/4	
O(3)	4c		0,234(2)	0,375(1)	3/4	
O(4)	4c		0,2851(9)	0,2319(9)	1/4	
O(5)	4c		0,042(2)	0,321(2)	1/4	
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₃	U ₁₂	U ₂₃
La(1)	0,004(4)	0,008(4)	0,004(3)	0,000(3)	0	0
La(2)	0,012(4)	0,017(5)	0,007(4)	-0,006(4)	0	0
Ti/V(1)	0,00(1)	0,01(1)	0,017(8)	-0,003(8)	0	0
O(1)	0,001(6)	0,015(7)	0,009(6)	0,003(5)	0	0
O(2)	0,014(6)	0,009(5)	0,011(5)	0,006(5)	0	0
O(3)	0,039(8)	0,004(5)	0,008(5)	0,003(5)	0	0
O(4)	0,009(6)	0,009(5)	0,012(6)	0,007(5)	0	0
O(5)	0,014(6)	0,06(1)	0,005(5)	-0,010(7)	0	0

P₄m₁ (62), a=11,022(2)Å, b=11,293(2)Å, c=3,9680(4)Å

Tableau 5. Paramètres structuraux correspondant à la composition La₄Ti_{1,9}V_{0,1}O_{10,05}

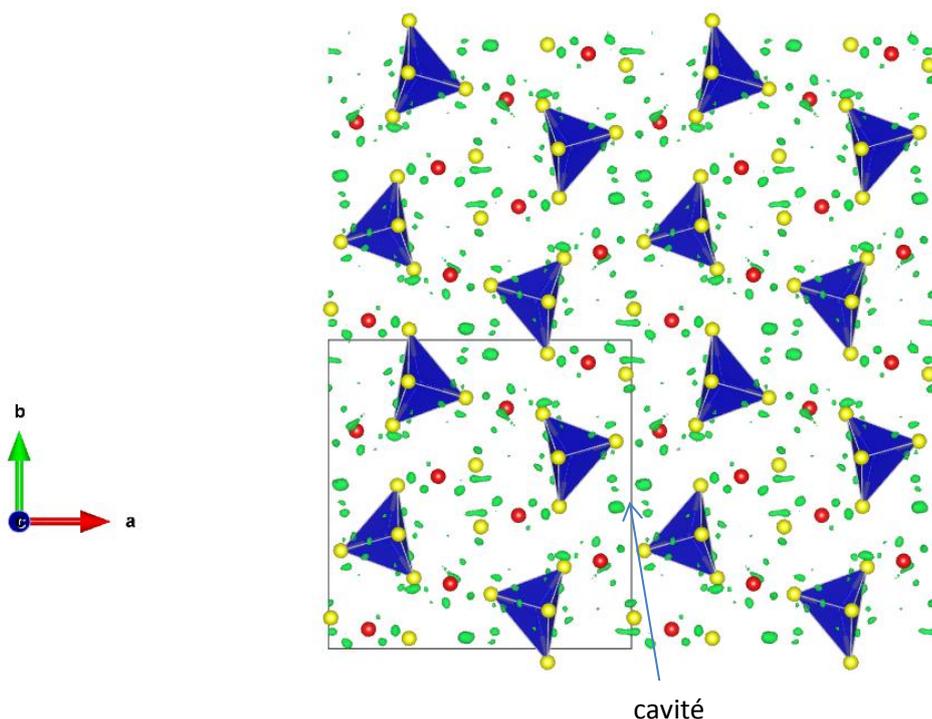


Figure.19 Carte de Fourier différence montrant la densité de nucléon résiduelle (en vert) principalement localisée entre les chaînes TiO_4 , après avoir introduit dans l'affinement le modèle structural de la cuspidine pour $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$

N'ayant pas réussi à obtenir des céramiques denses en partant des poudres préparées à l'état solide, nous avons repris la synthèse de ces composés par voie Pecchini avec pour objectif l'obtention de poudres fines, plus facilement densifiables afin de pouvoir réaliser des mesures de conductivité et confirmer l'influence de l'insertion d'ions oxyde supplémentaires dans la structure sur les propriétés électriques du matériau.

V.2.2. Synthèse des phases $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10+x/2}$ avec $x = 0, 0,1$ et $0,2$ par voie Pecchini

Cette étude a été menée en collaboration avec le Dr Nicoleta Cioatera de l'Université de Craiova en Roumanie. Nous avons repris ses conditions de synthèse. Les phases ont été préparées par voie Pecchini. Grâce à la complexation des ions et la formation d'un gel, cette voie permet une meilleure répartition des éléments et un abaissement des températures de synthèse.

Les phases ont été préparées à partir de nitrate de lanthane ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich, 99.9%), d'isopropoxyde de titane $\text{TiC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (Alfa Aesar, 95%) et de vanadate d'ammonium NH_4VO_3 (Prolabo, 99%). Pesés dans les proportions stœchiométriques, le nitrate de lanthane et le vanadate d'ammonium sont dissous dans une solution d'acide citrique à laquelle est ajoutée l'isopropoxyde de titane dissous dans du propanol-2 (2-propanol, Aldrich, 99.9%) et l'éthylène glycol (Aldrich, 99.8%). Le gel ainsi obtenu est séché à 120°C puis calciné à 900°C pendant 5 heures.

L'analyse par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'obtention de phases pures (figure 20) avec des pics de Bragg plus larges que ceux observés pour des synthèses par voie solide, du fait de taille de cristallite plus faible.

La finesse des poudres est confirmée par microscopie électronique à balayage (figure 21).

Les paramètres de maille ont été affinés à l'aide du programme Fullprof [17]. Ils sont comparés à ceux obtenus par I. Kehal pour des phases synthétisées à l'état solide [15] dans le tableau 6.

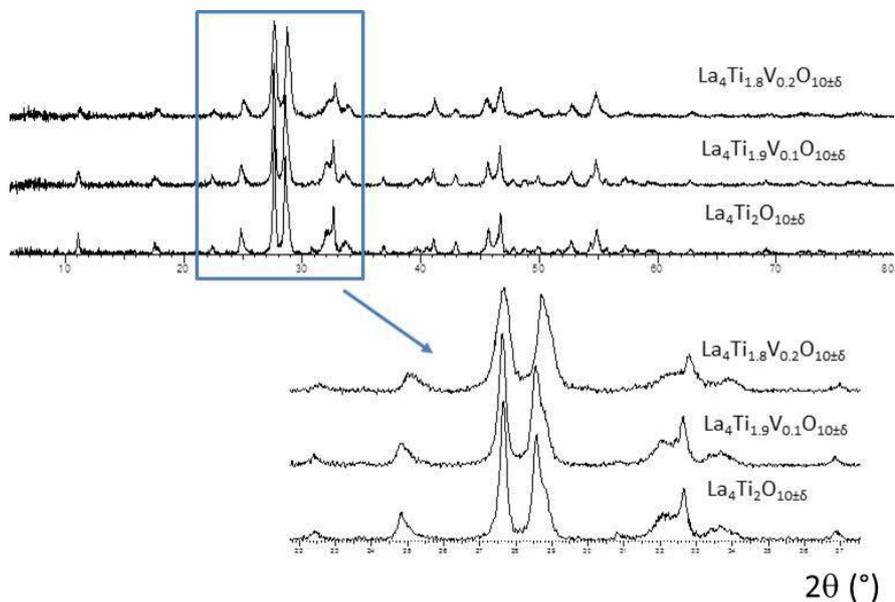


Figure 20. Diffractogrammes de rayons X des phases $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10+x/2}$ avec $x=0, 0,1$ et $0,2$ préparées par voie Pecchini

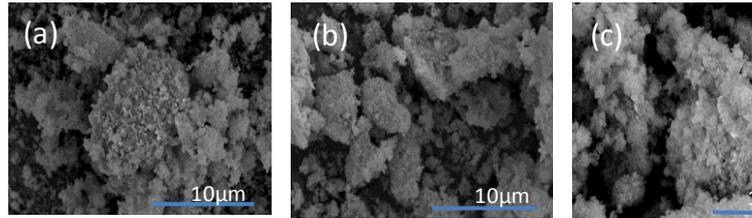


Figure 21. Image par microscopie électronique à balayage des poudres $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10+x/2}$ avec (a) $x=0$, (b) 0,1 et (c) 0,2 préparées par voie Pecchini

Voie de synthèse	x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volume (Å ³)	Crystallite Size (nm)
Etat solide	0	11,0044(2)	11,39941(1)	3,94183(5)	494,481(1)	107
Pechini		11,026(2)	11,325(2)	3,960(1)	494,8(3)	28
Etat solide	0.1	11,0219(2)	11,3143(2)	3,96218(7)	494,10(2)	69
Pechini		11,030(3)	11,324(2)	3,961(1)	494,5(2)	23
Etat solide	0.2	11,0321(3)	11,2691(3)	3,97214(1)	493,83(2)	73
Pechini		11,05(6)	11,271(5)	3,970(2)	494,4(4)	15

Tableau 6. Paramètres de maille des phases préparées par voie Pecchini comparés à ceux obtenus par Ibtissam Kehal pour des phases préparées par voie solide [15]

Globalement, quelle que soit la voie de synthèse, les paramètres de maille obtenus sont assez proches à l'exception de la composition $x=0$. La possibilité d'hydratation de cette composition pourrait expliquer la différence obtenue.

Les spectres Raman de la composition $x=0$ préparées par les deux voies de synthèse sont comparés sur la figure 22. Ils sont assez proches, les bandes plus larges observées pour la composition préparée par voie Pecchini s'expliquent par la différence de microstructure des deux échantillons.

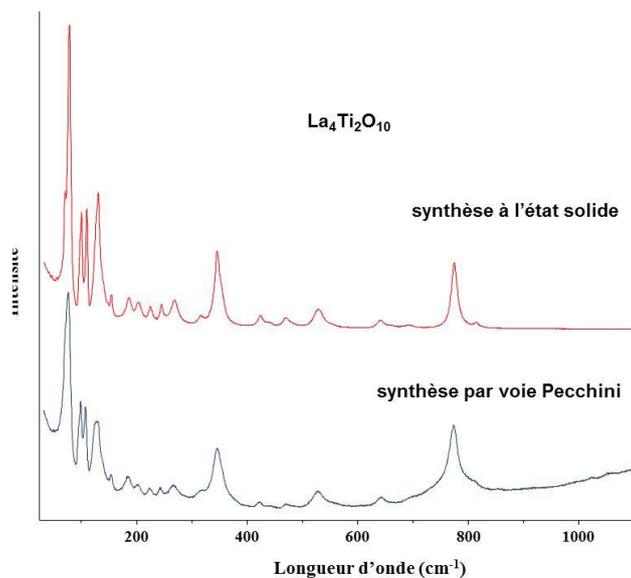


Figure 22. Spectres Raman obtenus sur $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ préparé par voie solide et par voie Pecchini

Afin de définir les conditions de frittage de ces phases, une analyse dilatométrique a été réalisée sur la composition $x=0,2$, à l'aide d'un dilatomètre de marque Netsch de l'ambiante à 1500°C avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Comme le montre la figure 23, le retrait commence à 900°C et n'est pas terminé à 1500°C .

Sur cette base les échantillons ont été frittés à 1200°C pendant 2 heures avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ au chauffage et au refroidissement. Une analyse par diffraction X des échantillons après frittage ayant montré une dégradation de la composition $x=0,1$, seuls le composé non dopé et la composition $x=0,2$ ont été retenus pour réaliser les mesures de conductivité. Des densités relatives égales à 63% pour le composé non substitué et 81% pour la composition $x=0,2$ ont été obtenues.

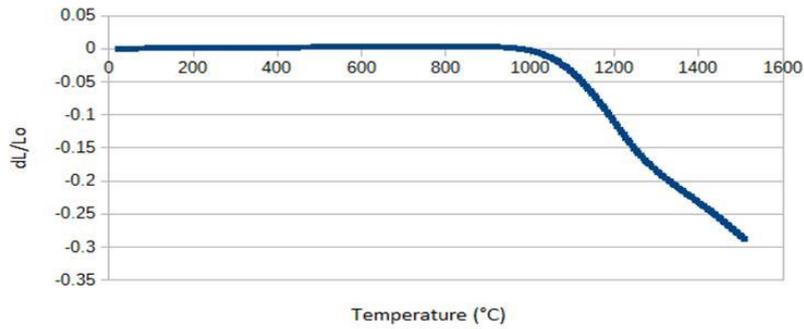


Figure 23. Courbe dilatométrique obtenue sur la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{10.1}$ préparée par voie solide et par voie Pecchini

V.2.3. Conductivité de $\text{La}_4\text{Ti}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{10.05}$ comparée à celle de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$

Les mesures de conductivité ont été réalisées par spectroscopie d'impédance à l'aide d'un fréquencesmètre de type Solartron 1255 sous air de l'ambiante à 800°C. Un diagramme type obtenu sur le composé non dopé est présenté figure 24.

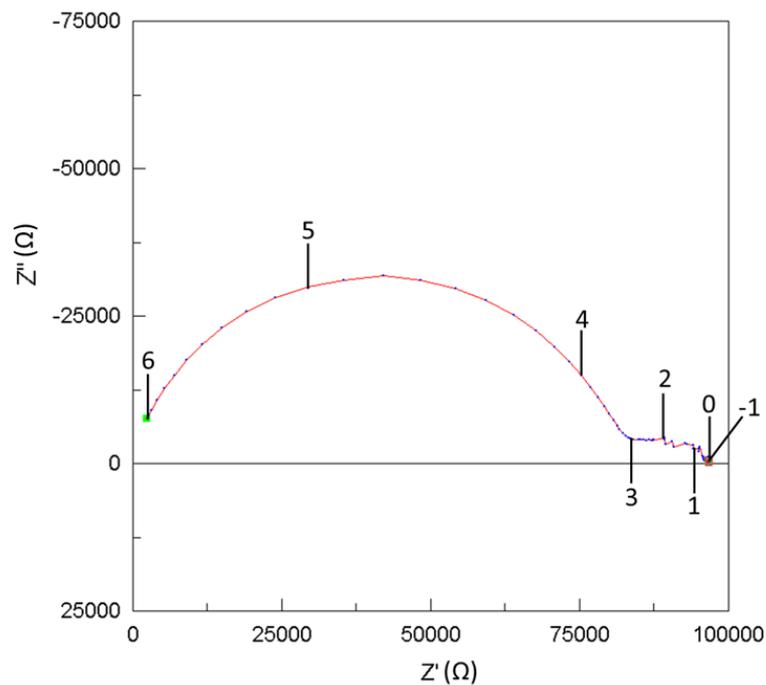


Figure 24. Diagramme d'impédance sur une cellule de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ à 630°C, sous air

Une analyse préliminaire, des données de spectroscopie a été réalisée à l'aide du logiciel ZView. Les diagrammes obtenus montrent, graphiquement, deux contributions claires, une à haute fréquence et une à basse fréquence qui peuvent être modélisés par deux blocs (RCPE) en série (figure 25).



Figure 25. Circuit équivalent proposé pour la modélisation des diagrammes d'impédances des phases $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ et $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10\pm\delta}$

Les résultats des affinements sont présentés figure 26 et dans le tableau 7. Le faible écart entre la courbe modélisée et la courbe expérimentale atteste de la qualité de l'affinement.

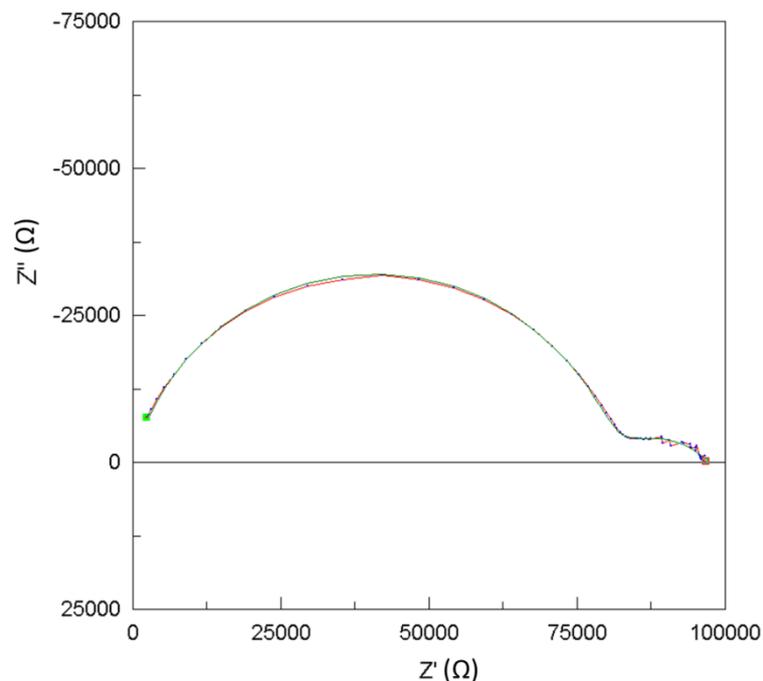


Figure 26. Affinement du diagramme d'impédance obtenu sur $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$, sous air, à 653°C . Courbe modélisée en vert et courbe expérimentale en rouge à points bleus

T(°C)	R1	f ₀₁	C ₀₁	R2	f ₀₂	C ₀₂
751	2421	3,10.10 ²	2,12.10 ⁻⁷	18382	315524	2,74.10 ⁻¹¹
707	5504	1,84.10 ²	1,57.10 ⁻⁷	35181	157954	2,86.10 ⁻¹¹
652	15794	9,58.10 ¹	1,05.10 ⁻⁷	79617	67527	2,96.10 ⁻¹¹
600	41936	5,07.10 ¹	7,49.10 ⁻⁸	174550	30308	3.10 ⁻¹¹

T(°C)	R1	f ₀₁	C ₀₁	R2	f ₀₂	C ₀₂
751	265,3	2,85.10 ²	2,11.10 ⁻⁶	2853	3644384	1,53.10 ⁻¹¹
707	556,1	1,80.10 ²	1,59.10 ⁻⁶	4755	2236883	1,5.10 ⁻¹¹
652	1463	8,51.10 ²	1,28.10 ⁻⁶	9245	1060580	1,62.10 ⁻¹¹
600	3985	4,19.10 ¹	9,54.10 ⁻⁷	17633	495167	1,82.10 ⁻¹¹

Tableau 7. Paramètres issus de l'affinement des diagrammes obtenus sur La₄Ti₂O₁₀ en haut et sur La₄Ti_{1,8}V_{0,2}O_{10±δ} en bas

L'observation des fréquences propres et des capacités propres associées aux deux blocs (RCPE) montre clairement deux phénomènes distincts. Les capacités de l'ordre de 10⁻¹¹ F pour le paramètre C₀₂ sont caractéristiques de la réponse du massif du matériau alors que les capacités du bloc (R1CPE1) pourraient être attribuées à la réponse des joints de grains du matériau, bien qu'un peu élevées. Ces attributions sont cohérentes avec la proportion des résistances associées. En effet, la résistance caractérisant le massif du matériau est bien plus importante.

Afin d'évaluer l'influence de la substitution partielle du titane par le vanadium, seuls l'évolution de la conductivité correspondant au massif (grains) est reportée sur la figure 27.

L'inverse de la résistance R2 a été calculé, multiplié par e/S, avec e l'épaisseur du barreau de matériau utilisé pour les mesures et S la surface de sa section. A titre informatif, l'épaisseur du barreau de La₄Ti₂O₁₀ était de 0,129 cm et sa section de 0,821 cm, pour la phase dopée au vanadium, son épaisseur était de 0,245 cm et sa section de 0,721 cm

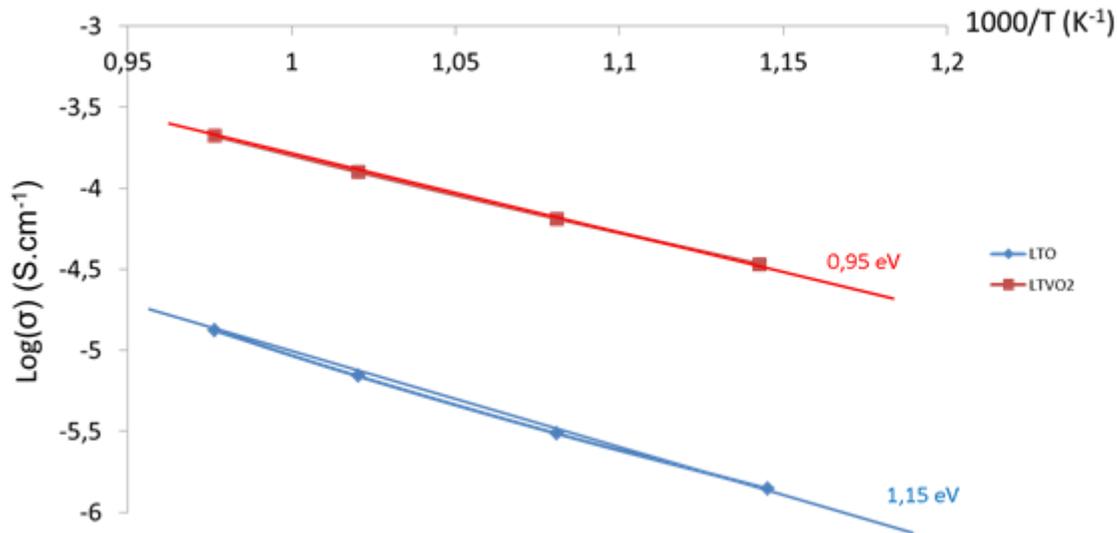


Figure 27. Conductivité en fonction de la température pour la composition $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ (LTO) et $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10\pm\delta}$ (LTVO2)

Les conductivités sont faibles mais une augmentation très nette est observée pour le composé au vanadium, confirmant une mobilité accrue des porteurs de charge dans le solide lorsque le titane est partiellement substitué par du vanadium. Le processus est thermiquement activé avec des énergies d'activation de l'ordre de l'électronvolt.

Néanmoins, afin de vérifier un éventuel intérêt de ces matériaux en tant qu'anode de pile à combustible, en collaboration avec Axel Löfberg, nous avons réalisé un test catalytique en considérant la réaction de reformage à sec du méthane.

V.3. Potentialité comme matériau d'anode de pile à combustible alimentée avec du méthane

Afin de vérifier la potentialité de ce matériau comme anode de piles à combustible en condition d'alimentation directe par du méthane, nous avons tout d'abord étudié la réactivité de ces matériaux avec la cérine dopé au gadolinium et la zircone stabilisée à l'yttrium. Dans les conditions du reformage à sec du méthane, le matériau se retrouvant en milieu réducteur, nous l'avons ensuite caractérisé sous hydrogène avant d'effectuer des tests catalytiques.

V.3.1. Réactivité des cuspidines avec des électrolytes classiques

Dans sa thèse [15], Ibtissam Kehal avait montré une absence de réactivité de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ et des phases partiellement substituées au vanadium avec CGO, YSZ et les galate de lanthane (LSGM). Ici nous avons refait le test pour les phases partiellement substituées au molybdène, en ne considérant que CGO et YSZ. 50% de composé $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($x = 0, 0,1$ et $0,2$) a été mélangé à 50% en masse de CGO et YSZ et traité traitement thermique à $850\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48h.

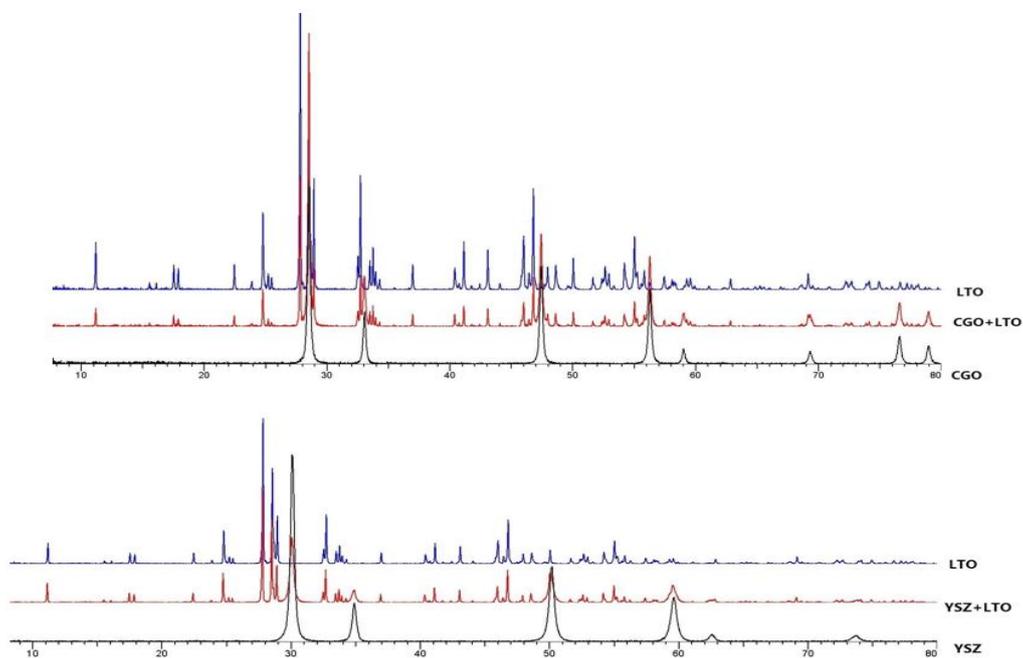


Figure 28. Test de réactivité de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ avec les électrolytes CGO et YSZ

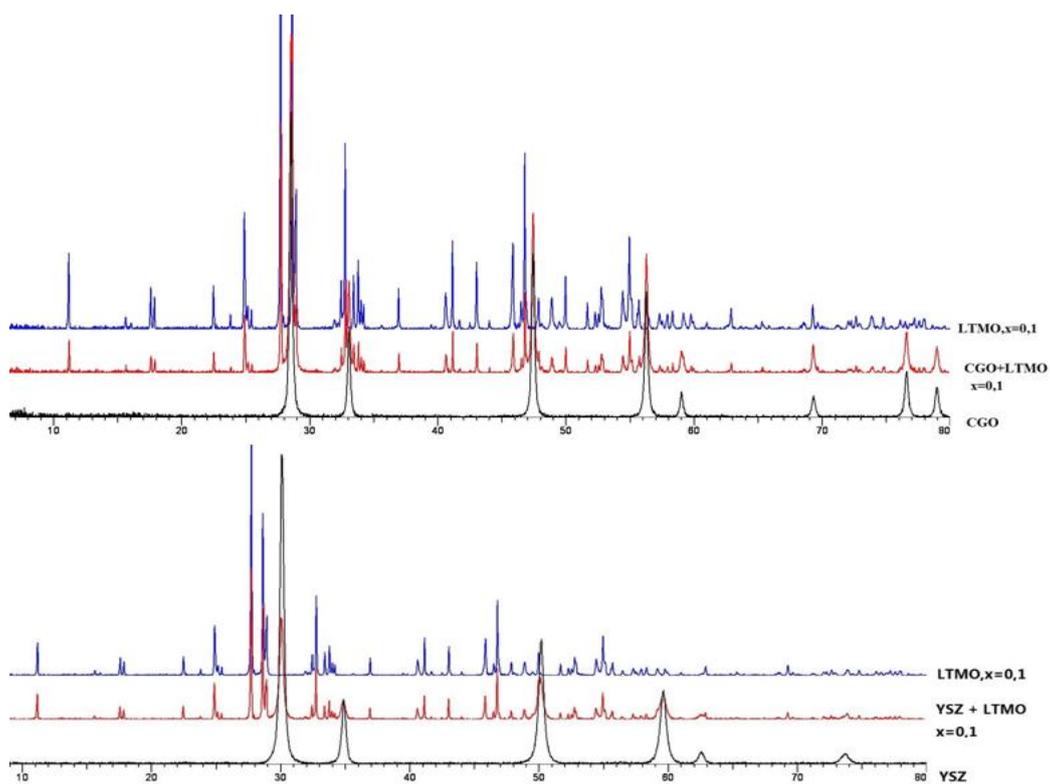


Figure 29. Test de réactivité de $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{10+\delta}$ avec les électrolytes CGO et YSZ

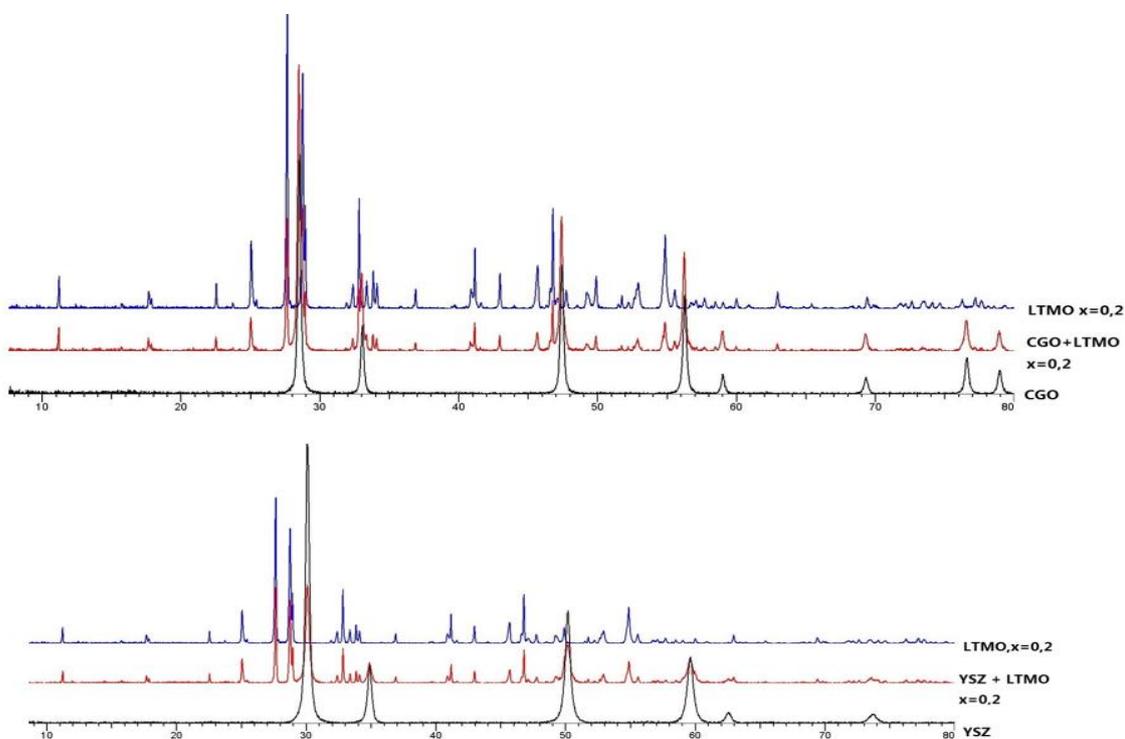


Figure 30. Test de réactivité de $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_{10+\delta}$ avec les électrolytes CGO et YSZ.

Comme dans le cas des phases au vanadium, l'analyse par diffraction des rayons X des mélanges après recuit ne révèle aucune réactivité (figures 28 et 30).

V.3.2. Stabilités sous hydrogène

Ces phases étant initialement étudiées pour une potentielle application comme électrode à hydrogène soit pour une SOFC soit pour un électrolyseur haute température, leur stabilité sous atmosphère réductrice a été vérifiée en température, à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE, configuré en géométrie Bragg-Brentano, équipé d'une anode en cuivre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5443 \text{ \AA}$) et d'un détecteur 1D Lynxeye ainsi que d'une chambre HTK 900. La stabilité de la phase non dopée ainsi que de celles dopées au vanadium avait déjà été démontré dans la thèse de I. Kehal [15]. Les résultats alors obtenus avait mis en évidence que ces phases était stables sous air et sous 3% d'hydrogène mais également que, alors qu'aucune réduction n'était observée sur la phase non dopée, celles avec du vanadium présentaient un décrochement dans l'évolution des paramètres de maille, synonyme de réduction du vanadium. Toutefois, cette réduction était réversible et ne remettait pas en doute la stabilité sous atmosphère réductrice. Dans ce chapitre, la substitution du titane par du molybdène a été considérée, nous amenant à contrôler la stabilité de cette nouvelle phase.

Une montée et une descente en température allant de l'ambiante jusqu'à 800°C ont été effectuées sous air, avec une mesure tous les 25°C, avec un temps d'acquisition de 0,5 s par pas de 0,02°. Les figures 31 et 32 présentent la montée et la descente sous air, puis la montée sous 3% d'hydrogène, respectivement. L'analyse confirme la stabilité des matériaux.

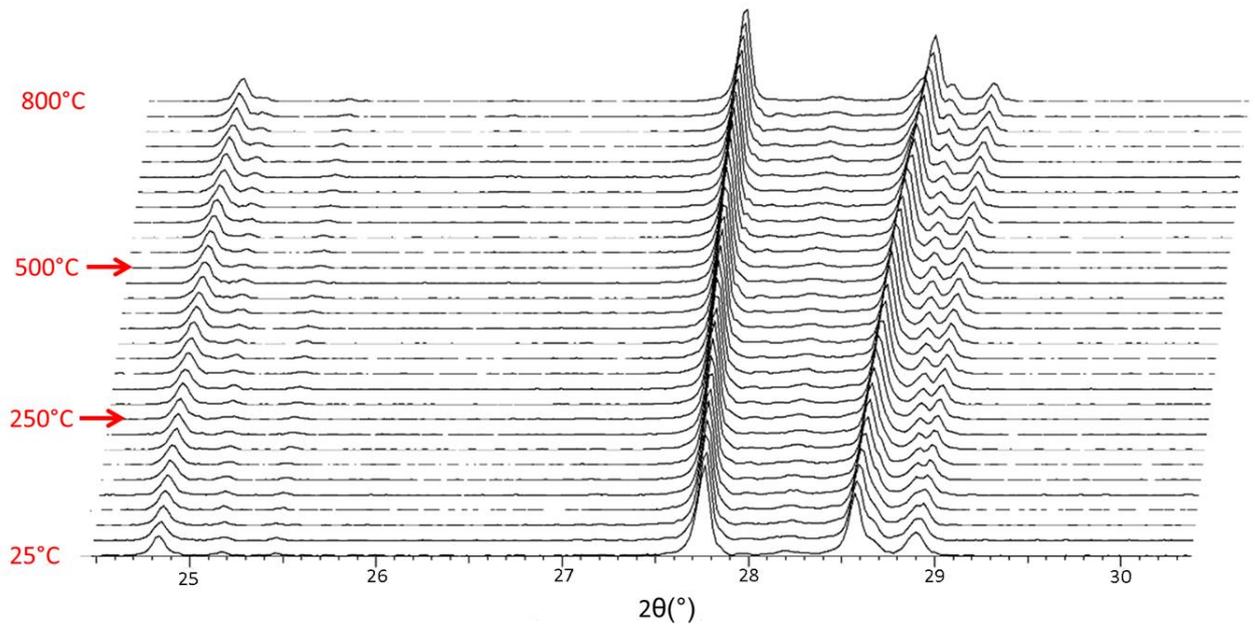
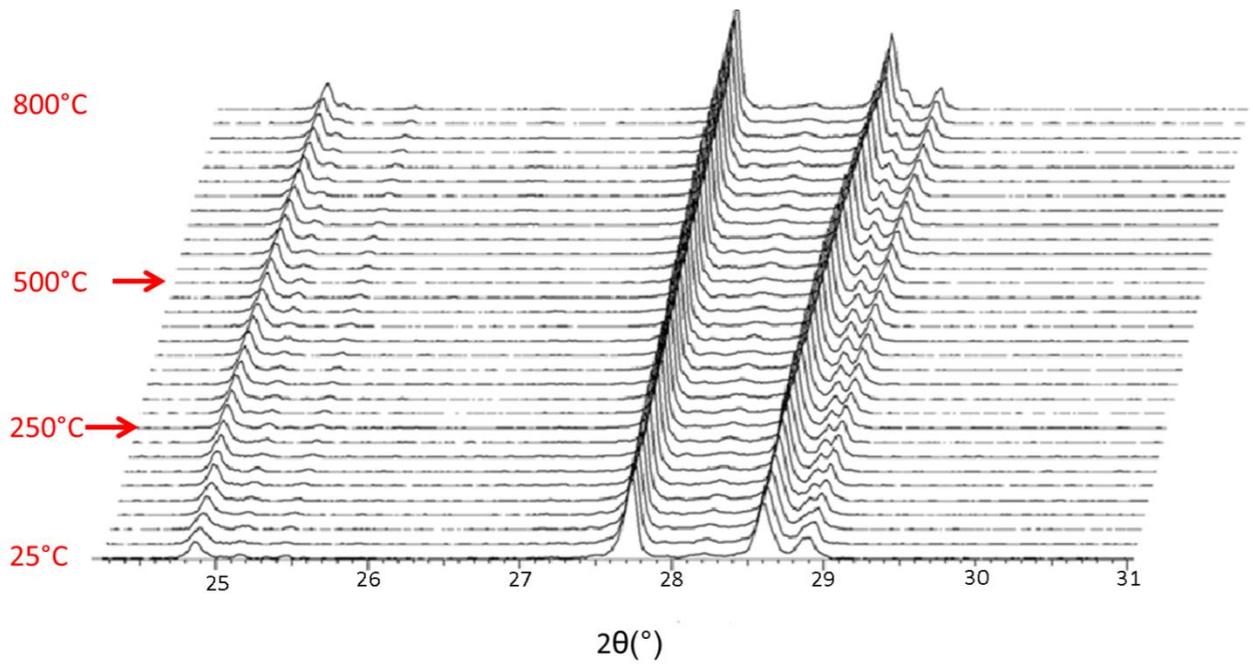


Figure 30. Diffractogrammes en température, sous air, de la phase $\text{La}_4\text{Ti}_{1.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{10\pm\delta}$. Montée en température en haut et descente en bas

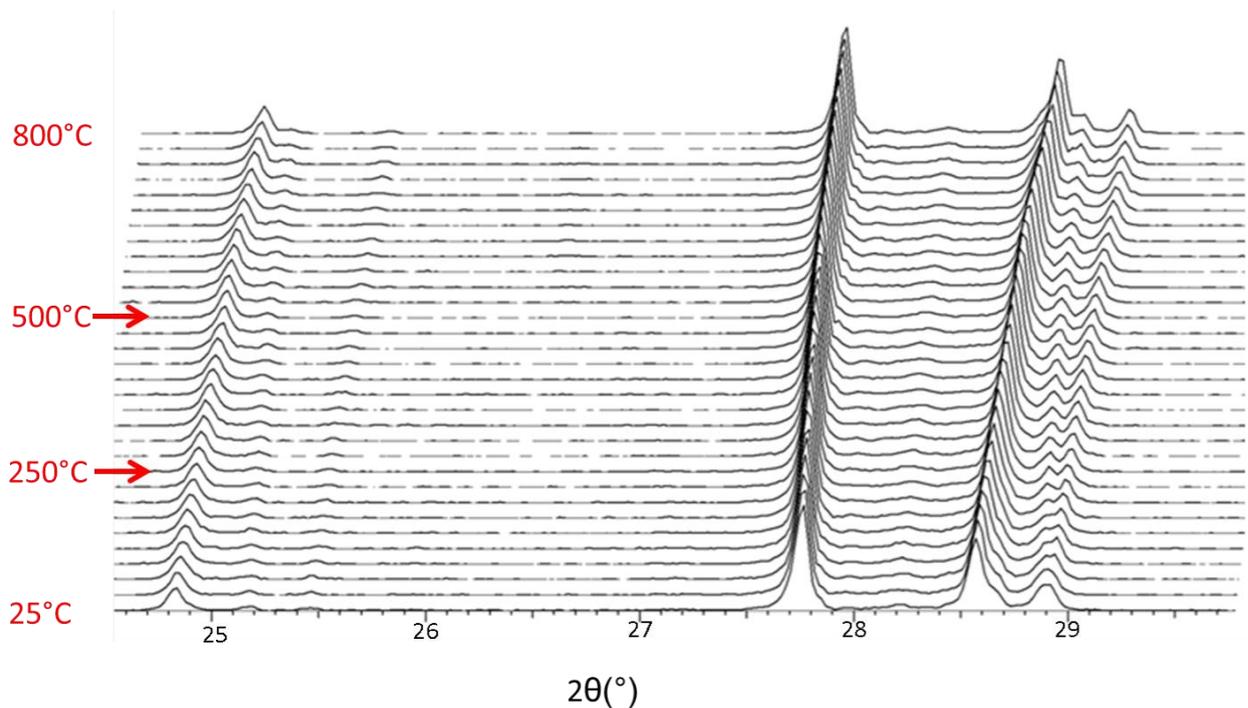


Figure 31. Diffractogrammes en température, sous 3% d'hydrogène, de la phase $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{10\pm\delta}$.
Montée en température

V.3.3. Tests catalytiques

Afin de tester la potentialité de ces phases comme anode de piles à combustible en condition d'alimentation directe par du méthane, un test catalytique pour le reformage à sec du méthane a été effectué sur la phase $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10\pm\delta}$. Ce test a été réalisé à 800°C avec une quantité de poudre d'environ 10 mg, sous une atmosphère contenant 5% de CH_4 et 5% de CO_2 .

Malheureusement, comme le montre la figure 32, le pourcentage de conversion est proche de zéro. De plus, une déposition du carbone en surface de l'électrode a été notée. Même si ce dépôt semble diminuer lorsque le matériau est prétraité à 700°C sous une atmosphère contenant 25% d'hydrogène, ces premiers résultats catalytiques ne nous ont pas conduits à poursuivre ces expériences sur les autres compositions.

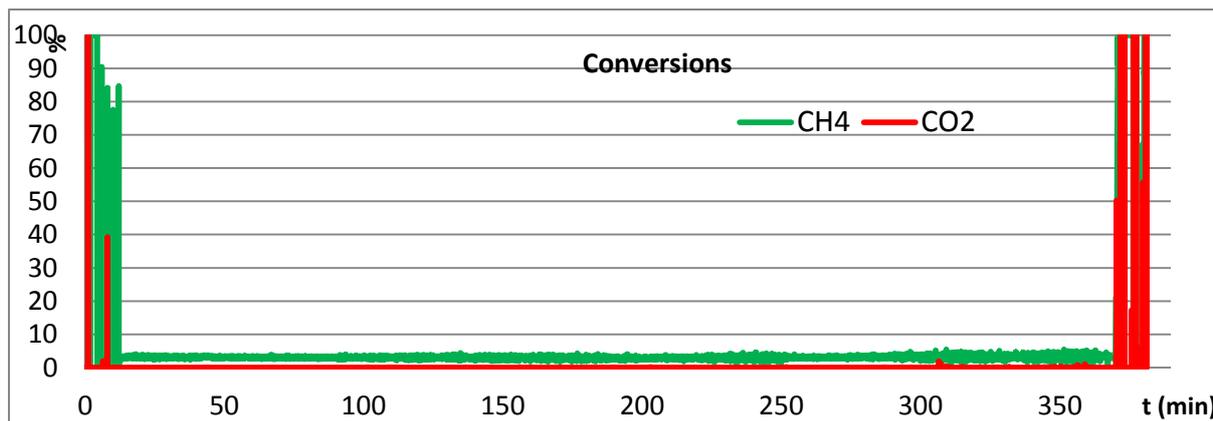


Figure 32. Taux de conversion pour la phase $\text{La}_4\text{Ti}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{10\pm\delta}$

Conclusion

Cette étude nous a permis de confirmer les chemins de diffusion dans les composés dérivés de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ de structure cuspidine lorsque le titane est partiellement substitué par du molybdène ou du vanadium. Dans les deux cas, la diffusion des neutrons confirme la possibilité d'insérer des ions oxyde supplémentaires dans la structure entre les chaînes TiO_4 , ce qui rend possible la diffusion des ions oxyde suivant la direction $[0\ 0\ 1]$ via les sites O(5). Une amélioration de la conductivité ionique a été montrée pour les phases partiellement substituées au vanadium mais les conductivités restent modestes. Même si nous n'avons pas fait les mesures, la faible réductibilité de ces composés ne laisse pas espérer des conceptions électroniques importantes sous hydrogène. Le matériau n'étant pas au rendez-vous pour ces performances catalytiques nous n'avons pas poursuivi l'étude au-delà, bien qu'aucune réaction de ces phases avec la cérine gadolinée et la zircone stabilisée à l'yttrium n'ait été mise en évidence.

Références :

- [1] M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, Structure/Performance Relations for Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 475
- [2] S. Tao, J.T.S. Irvine, A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells, *Nature Materials*, 2 (2003) 320
- [3] C. Pérrilat-Merceroz, P. Roussel, R.N. Vannier, P. Gelin, S. Rosini, G. Gauthier, Lamellar titanates: A breakthrough in the search for new solid oxide fuel cell anode materials operating on methane, *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) 573
- [4] A. Ovalle, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vasquez, D. Marrero-Lopez, J.T.S. Irvine, Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1997
- [5] J. Canales-Vasquez, S. Tao, J.T.S. Irvine, Electrical properties in $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19-\delta}$: a potential anode for high temperature fuel cells, *Solid State Ionics*, 159 (2003) 159
- [6] Marina OA, and JW Stevenson. 2003. "Electrical and Thermal Properties of Strontium Titanate-Based Compounds." In *Solid State Ionic Devices III: Proceedings of the International Symposium*, vol. 2002-26, ed. Wachsman, ED., et al, pp. 91-100. Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ.
- [7] C. Pérrilat-Merceroz, P. Roussel, M. Huvé, E. Capoen, R.N. Vannier, G. Gauthier, New insights on the structure and reducibility of 3D versus 2D La / Sr titanates for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, 247-248 (2013) 76
- [8] M. Kasunic, A. Meden, S.D. Skapin, D. Suvorov, A. Golobic, Order-disorder of oxygen anions and vacancies in solid solutions of La_2TiO_5 and $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, *Acta Crystallographica. Section B, Structural science*, 65 (2009) 558
- [9] M.C. Martín-Sedeño, D. Marrero-López, E.R. Losilla, L. León-Reina, S. Bruque, P. Núñez, M.A.G. Aranda, Structural and Electrical Investigation of Oxide Ion and Proton Conducting Titanium Cuspidines, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 5989
- [10] M.C. Martín-Sedeño, E.R. Losilla, L. León-Reina, S. Bruque, D. Marrero-Lopez, P. Nuñez, M.A.G. Aranda, Enhancement of Oxide Ion Conductivity in Cuspidine-Type Materials, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 4960
- [11] O. Joubert, A. Magrez, A. Chesnaud, M.T. Caldes, V. Jayaraman, Y. Piffard, L. Brohan, Structural and transport properties of a new class of oxide ion conductors:

- $\text{Nd}_4[\text{Ga}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}\text{O}_{7+x}\text{O}_{1-x}]\text{O}_2$ (M = Ti, Ge), *Solid State Sciences*, 4 (2002) 1413
- [12] A. Chesnaud, O. Joubert, M.T. Caldes, S. Ghosh, Y. Piffard, L. Brohan, Cuspidine-Like Compounds $\text{Ln}_4[\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\text{O}_{1-x}]\text{O}_2$ (Ln = La, Nd, Gd; $x \leq 0.4$), *Chemistry of Materials*, 2 (2004) 5372
- [13] E. Kendrick, M. Russ, P.R. Slater, A computational study of oxide ion migration and water incorporation in the cuspidine system, $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 819
- [14] E. Kendrick, M.S. Islam, P.R. Slater, Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 3104.
- [15] I. Kehal, « Développement et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à oxyde solide (SOFC) : des titanates de lanthane de structure cuspidine aux cobaltites », Thèse Université Lille 1, 2015
- [16] ATOMS 6.4 and shape software, for Atomic Structure Display, K. 521 Hidden Valley Road, TN 37663 USA, Editor.
- [17] <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [18] J. Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* 192, (1993), 55
- [19] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica* A32 (1976) 751.
- [20] M. Kasunič, A. Meden, S.D. Škapin, D. Suvorov, A. Golobič, *Acta Crystallographica* B65(2009) 558.
- [21] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* 229(5) (2014) 345.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était l'étude et la caractérisation de matériaux d'électrode innovants pour piles à combustible. Nous avons principalement considérés deux types de composés : des cobaltites $Ba_2Co_9O_{14}$ (BCO) et $Ca_3Co_4O_9$ (CCO), potentiellement utilisables comme cathode et des titanates de lanthane, de structure cuspidine, qui auraient pu présenter un intérêt comme matériau d'anode.

Si au cours de ce travail, nous avons eu l'occasion d'utiliser de nombreuses techniques de caractérisations telles que l'ATG, le MEB, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la diffraction des neutrons, c'est surtout la spectroscopie d'impédance électrochimique qui a été au centre de notre étude. Pour toutes ces techniques mais particulièrement la dernière citée, nous avons pu mettre en évidence l'importance de l'optimisation d'un montage expérimental pour l'acquisition de données de qualité. Ainsi la qualité des données est considérablement améliorée lorsqu'un montage 4 fils est utilisé pour les mesures de spectroscopie d'impédance. Suite à ces optimisations expérimentales, une étude approfondie a été menée sur le matériau BCO. Une ASR de seulement $0,0363 \Omega \cdot \text{cm}^2$ est mesurée sous air à 780°C . Une analyse approfondie des données de spectroscopie d'impédance sous différentes pressions partielles d'oxygène a permis de confirmer que sous air, la réaction de réduction d'oxygène à proprement parlé n'était pas l'étape limitante du processus de transport de l'oxygène mais plutôt la diffusion des ions oxyde à l'interface électrode/électrolyte.

CCO a été étudié dans les mêmes conditions. L'étude a clairement montré que les performances du matériau étaient limitées par la diffusion des ions oxyde dans le cœur du matériau. Elles sont considérablement améliorées par l'ajout de CGO en composite, de même que par l'ajout d'une interface dense entre l'électrode poreuse et l'électrolyte. Dans ce cas le dépôt d'une couche interfaciale entre l'électrode et l'électrolyte par pulvérisation électrostatique est prometteur car il permet un parfait contrôle de l'interface. La faisabilité d'une cellule complète avec ce matériau à la cathode a également été montrée. Les premières mesures ont été réalisées sur du CCO pur et non optimisé, il est clair que l'utilisation d'un composite avec une interface optimisée devrait considérablement améliorer les performances. La faisabilité d'une cellule complète avec ce matériau à la cathode a également été

montrée. La puissance maximale mesurée est de 60 mW/cm² mais ces premiers tests ont été réalisés sur un composé pur, non optimisé. Ces performances devraient être considérablement améliorée par l'utilisation d'un composite avec l'ajout d'une interface déposée par ESD.

Enfin, l'analyse des cuspidines par diffraction des neutrons nous a permis de confirmer la possibilité d'insérer des ions oxyde supplémentaires dans la structure et pour la première fois de confirmer un mécanisme de diffusion des ions oxyde via les oxygène apicaux des chaînes TiO₄ de la structure. La conductivité est augmentée de presque deux ordres de grandeurs lorsque le titane est partiellement substitué par 10% de vanadium mais les conductivités restent faibles. La phase dopée au vanadium La₄Ti_{1,9}V_{0,1}O₁₀ n'a malheureusement révélé aucune activité catalytique pour le reformage à sec du méthane, laissant peu d'espoir à ces matériaux pour des applications comme anode de piles à combustible directement alimentée par du méthane. Si les derniers résultats sont décevants d'un point de vue applicatif, nous avons pu mesurer la richesse de ces matériaux d'un point de vue structural.

La fabrication de matériaux avec des microstructures contrôlées, nous a permis d'aller le plus loin dans la caractérisation de ces phases. Comme toutes optimisations, elles ne sont jamais absolues et sont toujours perfectibles, c'est pourquoi il est important de continuer de concentrer une attention toute particulière à l'obtention de données et de mesures expérimentales toujours mieux résolues et plus précises d'autant que les échantillons étudiés sont de mieux en mieux optimisés eux aussi et de plus en plus performants. Ces performances conduisant à des résistances de plus en plus faibles et des cinétiques de plus en plus rapide, il est important pour les recherches à venir d'obtenir des données d'une résolution la meilleure possible. Sur cette base, les paramètres microstructuraux tels que la porosité, la tortuosité pourront également être pris en compte pour améliorer les modèles et mieux comprendre les mécanismes mis en jeu aux électrodes.