



# **Preuve de concept de réversibilité (fonctionnement alterné en mode électrolyse et pile à combustible) dans des dispositifs à base de sels fondus et oxyde solide comme électrolyte (Hybrid Electrochemical Cells – HEC)**

Simon Hubert

## **► To cite this version:**

Simon Hubert. Preuve de concept de réversibilité (fonctionnement alterné en mode électrolyse et pile à combustible) dans des dispositifs à base de sels fondus et oxyde solide comme électrolyte (Hybrid Electrochemical Cells – HEC). Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. <NNT : 2023UPSLC010>. <tel-04835635>

**HAL Id: tel-04835635**

**<https://pastel.hal.science/tel-04835635v1>**

Submitted on 13 Dec 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Preuve de concept de réversibilité (fonctionnement  
alterné en mode électrolyse et pile à combustible) dans  
des dispositifs à base de sels fondus et oxyde solide  
comme électrolyte (*Hybrid Electrochemical Cell – HEC*)**

Soutenue par

**Simon HUBERT**

Le 28 septembre 2023

École doctorale n° 388

**Chimie physique et chimie  
analytique de Paris centre**

Spécialité

**Chimie Analytique**



ParisTech



Composition du jury :

Alexa, COURTY Professeure, Sorbonne Université	<i>Présidente de jury</i>
Annie, LE GAL LA SALLE Chargée de recherche, Université de Nantes	<i>Rapporteure</i>
Gilles, TAILLADES Professeur, Université de Montpellier	<i>Rapporteur</i>
Jean-Marc, BASSAT Directeur de Recherche, Université de Bordeaux	<i>Examineur</i>
Pascal, BRIOIS Maître de conférences, Université de technologie de Belfort Montbéliard	<i>Examineur</i>
Aurélie, ROLLE Maître de Conférences, Université de Lille	<i>Examinatrice</i>
Armelle, RINGUEDÉ Directrice de recherche, ENSCP	<i>Directrice de thèse</i>



# Remerciements

En tout premier lieu, je tiens à remercier monsieur Michel MORTIER, directeur de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et monsieur Christian LERMINIAUX, directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour m'avoir accueilli au sein de son établissement.

J'exprime ma vive reconnaissance à madame Alexa COURTY, Professeure de Sorbonne Université et directrice de l'école doctorale 388, la bourse de financement de thèse qui m'a été décernée en 2020 ainsi pour avoir tenu le rôle de présidente de mon jury en 2023.

Ce fut également un grand honneur et un grand plaisir pour moi que mon manuscrit ait pu être rapporté par madame Annie LE GAL LA SALLE, chargée de recherche au CNRS et monsieur Gilles TAILLADES, professeur de l'Université de Montpellier.

Je tiens à exprimer mes plus sincères et chaleureux remerciements à monsieur Jean-Marc BASSAT, directeur de recherche au CNRS, monsieur Pascal BRIOIS, maître de conférences à l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard et madame Aurélie ROLLE, maître de conférences à l'Université de Lille – Centrale Lille (ENSCL), pour avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail.

Je ne remercierai jamais assez ma seule et unique directrice de thèse Armelle RINGUEDÉ qui m'a donné toute sa confiance dès mon arrivée au sein de l'équipe en tant que stagiaire. Elle m'a guidé tout au long de mon parcours au sein d'I2E grâce à sa grande disponibilité et ses précieux conseils qu'elle me distribuait lorsque c'était nécessaire tout en me laissant la liberté et l'autonomie de creuser les aspects du projet qui m'intéressait le plus. C'est sans parler de tous les moments inestimables de communication, de partage et de convivialité que nous avons pu vivre dans le quotidien du laboratoire et pendant les déplacements en congrès qui ont toujours participé à une atmosphère saine et agréable. C'est principalement grâce à ses initiatives que les liens et la bonne humeur de l'équipe ont été garanties tout au long de ma thèse. Je lui suis aussi extrêmement reconnaissant car j'ai pu grandement approfondir mes compétences grâce à sa passion pour le projet et son expertise en électrochimie du solide et plus spécifiquement en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Enfin, être à ses côtés tout au long de mon séjour au laboratoire lorsqu'elle remplit ses devoirs de cheffe d'équipe, de directrice adjointe d'école doctorale, d'enseignante ou encore d'élue au conseil de laboratoire,



m'a permis de mieux appréhender et comprendre le monde complexe de la recherche académique et de l'enseignement.

Je voudrais remercier Virginie LAIR pour son aide, ses corrections, ses interventions toujours très pertinentes et son humour. Valérie ALBIN pour son accompagnement technique et toute son assistance au quotidien au laboratoire sur les manipulations expérimentales et sur la plateforme d'analyse (ATG-DSC).

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance envers Ahmed Haïtam MESKINE dont j'ai été le stagiaire à la fin de sa thèse, qui m'a transmis toute son expérience en lien avec les piles à combustible à carbonates fondus et hybrides tant sur le plan théorique qu'expérimental. Aussi pour sa patience et sa rigueur qui m'ont permis d'aborder cette thèse de façon claire et sereine.

J'aimerais également remercier chaleureusement Marie-Hélène CHAVANNE pour sa générosité, sa gentillesse et sa bonne humeur lors des moments conviviaux et des travaux, congrès sur lesquels nous avons collaboré sur la technique de dépôt de couche atomique (ALD).

Je remercie Michel CASSIR pour nos échanges, sa sagesse scientifique, son œil éclairé et sa passion indéfectible sur la thématique des carbonates fondus et ses applications.

Je remercie grandement mes stagiaires, principalement Struan DOW pour son importante participation dans l'obtention de cellules électrochimiques plus performantes, sa forte implication et sa grande gentillesse. Maksim TITOV, mon premier stagiaire, pour son aide et son sérieux. Et Greta PARODI pour son enthousiasme son sérieux et sa bonne humeur.

Je tiens à manifester mes remerciements à Fan SUN, Philippe VERMAULT et Stéphanie DELANOYE de l'équipe Métallurgie Structurale (MS) pour ma formation au Microscope Électronique à Balayage, pour les caractérisations au microscope électronique en transmission ainsi que pour leur disponibilité pour toute interrogation. Il en va de même pour Sylviane CHEVREUX pour son aide technique sur le diffractomètre à rayon X ainsi que pour Gilles WALLEZ qui m'a grandement éclairé concernant les méthodes de calcul de taille des cristallites à partir de diffractogramme sur poudre.

Je voudrais aussi rendre hommage à monsieur Olivier HERNANDEZ, mon premier maître de stage en 2018, pour sa gentillesse, sa générosité et son engouement. C'est lui qui m'a sensibilisé au domaine de l'énergie et plus particulièrement aux piles à combustible, c'est grâce à lui si je me suis orienté vers cette thématique si passionnante.

Je voudrais enfin exprimer toute ma gratitude à tous les membres de l'équipes I2E que je n'ai pas déjà cité, en particulier Ludovic CARRÉ et Florian RAFFIN (le trio infernal), Lamis ATWI, Ersan GÜRBÜZ, Corentin NOËL, Borhan BIN MOHAMAD SULTAN, Mélisande CHEVAUCHERIE, Thomas SANCHEZ, Junsoo HAN, Stella PAPADOPOULOU, Baojie DOU, Chengyang XIE, Xuejie LI, pour leur soutien, pour les amitiés créées et pour tous les bons moments que nous avons pu partager au laboratoire comme en dehors.

Merci à tous les membres de l'Association des Thésards de Chimie Paris (ATCP) qui ont participé à créer un vrai lien entre les doctorants de l'école et à ponctuer les années d'évènements scientifiques et festifs, je pense notamment à Alexandre GUILLOT, Pauline PERRIN, Elie FAYAD, Anna BLIN ou encore Nao HARRADA.

Je remercie chaleureusement Carlos SEPÚLVEDA VÁSQUEZ et Camila FERNANDA ARCOS, pour leur constante bonne humeur et enthousiasme, ce fut un grand plaisir de pouvoir les accueillir pendant leur(s) échange(s) de recherche entre le Chili et la France au travers du programme ECOS. Ce furent des échanges culturels très riches et la naissance d'une amitié durable. Dans l'attente de les revoir bientôt !

C'est avec fierté que je voudrais remercier Mme Catherine MARIUZZO, l'Académie française ainsi que tous les membres de la commission, pour m'avoir décerné la bourse Jean Walter ZELLIDJA qui m'a permis de réaliser un échange de recherche à l'*Energy Materials Lab* de l'Université Sejong en Corée du Sud. Je voudrais ainsi citer le programme ANR POSEYDON 21-CE05-0025 qui a permis de compléter le financement des frais pendant ce séjour à l'étranger. Merci aussi à Antoine MERCIER, directeur adjoint au relations internationales à Chimie ParisTech - PSL, pour m'avoir accompagné avec gentillesse dans l'élaboration du dossier de candidature.

Je tiens à exprimer ma vive gratitude à M. PARK Jun-Young, professeur à l'Université Sejong, d'avoir accepté de participer à ce projet, pour son accueil chaleureux au sein de son équipe qui a permis mon intégration naturelle, sa générosité, les moments partagés autour d'un repas avec ses étudiants, ses conseils avisés dans le domaine des piles à combustible et sur le contexte énergétique mondial. Enfin, je souhaite remercier du « fond du cœur » tous les membres de son équipe à l'*Energy Materials Lab*, pour leur accueil inégalable, leur sympathie, leur ouverture d'esprit, leur passion contagieuse pour la recherche ainsi que tous les moments partagés en dehors du travail qui resteront gravés dans ma mémoire. Particulièrement JO Min-Gyeong qui m'a encadré et apporté son aide tout au long de ces deux mois et qui m'a formé

sur les montages de mesure électrochimique locaux et la sérigraphie, PARK Gwang-Ho le doctorant de l'équipe, avec qui discuter science et profiter de son expertise est toujours un plaisir et Sung-Yong CHOI une personne très éclairée, sympathique et généreuse, une rencontre extrêmement enrichissante, avec qui ce sera toujours un grand plaisir de partager des activités et des repas. Je n'oublie évidemment pas CHOI Sung-Ryul, PARK Gwang-min, AN Won-Yeong, BAE Yeong-eun, KIM Seo-Hyeon, Muhammad ASIF et CHOO Myeon-Ja qui ont tous contribué à ce que je me sente comme chez moi.

Je remercie Oumou COULIBALY, Isabelle NICOLAI et Nathalie OUVRY du service administratif de l'IRCP pour leur gentillesse, leur patience et leur accompagnement dans mes démarches administratives.

Merci à Giulio CORDARO, Omar RAHMOUNI et Pablo CASTELLANI, postdoctorant et doctorants de la Fédération Hydrogène pour les discussions passionnantes sur le domaine, le partage des connaissances, leurs conseils et les activités partagés pendant les Plénières de la FrH<sub>2</sub>.

Toute ma gratitude va à Zakir AMIROV & Aynur GULIYEVA, c'est grâce à eux si j'ai trouvé la motivation de poursuivre en thèse, parce qu'ils ont toujours cru en moi en tant que chercheur et parce qu'ils sont toujours présents dans les bons moments comme dans les moments difficiles. De même à Sagar SHARMA, sur qui je pourrais toujours compter pour discuter de tout et qui m'a toujours épaulé durant cette thèse, pour son humour, son autodérision et évidemment pour son costume, toujours tiré à quatre épingles ! (en voilà une expression à noter). On en fait plus de véritables amis comme ceux-là.

Finalement, je remercie infiniment mes parents pour toutes les clés qu'ils m'ont donnés et qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici, pour leurs encouragements, leur bienveillance, leur confiance dans tout ce que j'ai entrepris... et aussi pour leur détermination à faire de mon pot de thèse, un buffet inoubliable ! Mon frère Lucas, pour avoir toujours veillé sur moi, surtout dans les moments difficiles, mes grands-parents pour tout ce qu'ils m'ont apporté, c'est aussi grâce à eux que j'ai pu réaliser ce parcours, et pour leur présence dans tous les moments importants, à ma cousine Pauline pour son soutien et sa présence lorsque j'étais nouveau à Paris. Et pour finir en beauté bien sûr, tout mon amour à Maëlle pour son soutien indéfectible, sa présence apaisante, son aide au quotidien dans la dernière ligne droite et le bonheur qu'elle me crée.

# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>3</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>7</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS ET ACRONYMES .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>33</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>35</b>
<b>CHAPITRE 1           ÉTAT DE L'ART.....</b>	<b>39</b>
1.           Généralités sur les dispositifs électrochimiques de la filière H <sub>2</sub> .....	41
2.           Les piles à combustible Haute Température.....	45
2.1.   Les piles à combustible à Oxyde Solide (SOFC) .....	45
2.2.   Les piles à combustible à Carbonates Fondus (MCFC) .....	48
3.           Les piles à combustible Hybrides SO / MC .....	50
3.1.   Généralités sur les électrolytes à base de cérine et de carbonates .....	51
3.2.   Mécanismes de conduction.....	56
3.3.   Performances .....	68
3.4.   Stabilité/durabilité .....	71
3.5.   Synthèse, mise en forme et microstructure de l'électrolyte.....	73
3.6.   Électrodes .....	74
3.7.   Travaux antérieurs au sein du laboratoire d'accueil .....	76
4.           Électrolyse de la vapeur d'eau à haute température et réversibilité .....	77
5.           Objectifs du présent travail et méthodologie .....	81
<b>CHAPITRE 2           MATÉRIELS ET MÉTHODES.....</b>	<b>83</b>
1.           Introduction .....	85
2.           Préparation des matériaux .....	85
2.1.   Matériau d'électrolyte composite .....	85
2.2.   Poudre d'oxydes par procédé d'auto-combustion .....	86

2.3.	Matériaux d'électrode hybride « cermet-carbonate » .....	91
3.	Fabrication des cellules .....	91
3.1.	(Co-)Pressage uniaxial.....	91
3.2.	Sérigraphie.....	92
3.3.	Frittage.....	92
4.	Méthodes de caractérisations physico-chimiques.....	93
4.1.	Diffraction des rayons X (DRX) ( <b>Annexe 1</b> ).....	93
4.2.	Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ( <b>Annexe 2</b> ) .....	94
4.3.	Microscopie Électronique en Transmission (MET).....	95
4.4.	Analyses thermiques (ATG/DSC) .....	95
4.5.	Mesure de la surface spécifique (BET) .....	97
5.	Bancs de test électrochimique et analyse des gaz en ligne.....	97
5.1.	Banc d'essai dit « SOFC ».....	97
5.2.	Banc d'essai dit « MCFC » .....	100
5.3.	Montage en atmosphère unique.....	103
5.4.	Montage en atmosphère unique « coréen » .....	104
5.5.	Montage en cellule complète « coréen » .....	105
5.6.	Montage de mesure de conductivité en bain de sels fondus.....	106
6.	Mesures électrochimiques .....	107
6.1.	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique ( <b>Annexe 3</b> ).....	107
6.2.	Mesures par voltampérométrie linéaire, densités de courant et de puissance .....	110
<b>CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT D'ÉLECTRODE ADAPTÉE POUR UN FONCTIONNEMENT RÉVERSIBLE .....</b>		<b>113</b>
1.	Introduction .....	115
2.	Synthèse des matériaux d'électrode .....	116
3.	Caractérisation des poudres .....	120
3.1.	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	120
3.2.	Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	124

3.3.	Microscopie Électronique en Transmission (MET) .....	126
3.4.	Analyses Thermiques (ATG/DSC).....	130
3.5.	Mesure de Surface Spécifique (BET).....	135
4.	Mise en forme des électrodes .....	137
4.1.	Co-pressage .....	137
4.2.	Sérigraphie.....	141
5.	Étude de stabilité électrochimique en configuration symétrique.....	145
6.	Comparaison des variations de la conductivité ionique des cellules à électrodes co-pressées et sérigraphiées.....	149
7.	Conclusions .....	150
<b>CHAPITRE 4</b>	<b>ÉTUDE ET OPTIMISATION POUR UN FONCTIONNEMENT EN CELLULE COMPLÈTE.....</b>	<b>153</b>
1.	Introduction .....	155
2.	Étude électrochimique en cellule hybride complète co-pressée.....	156
3.	Étude électrochimique en cellule hybride complète à électrodes sérigraphiées 177	
4.	Conclusions .....	182
<b>CHAPITRE 5</b>	<b>ÉTUDE D'ÉLECTROLYTE HYBRIDE.....</b>	<b>187</b>
1.	Introduction .....	189
2.	Étude de vieillissement en atmosphère réductrice.....	189
3.	Synthèse de cérine dopée au samarium, nanoparticulaire .....	196
4.	Étude électrochimique d'un nouveau sel fondu .....	205
5.	Conclusions .....	219
<b>CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>221</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>		<b>225</b>
<b>ANNEXES .....</b>		<b>241</b>
Annexe 1 : Diffraction des Rayons X .....		241
Annexe 2 : Microscopie Électronique à Balayage .....		242

Annexe 3 : Spectroscopie d'Impédance Électrochimique.....	243
Annexe 4 : Fiches ICDD des phases indexées .....	244
Annexe 5 : Diffraction des rayons X sur les poudres d'oxyde de métaux NiO et Cu <sub>x</sub> O ...	257
Annexe 6 : Clichés MEB et données EDS de grains de poudre de l'alliage Ni <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> .....	258
Annexe 7 : Clichés MEB et données EDS de poudre du cermet SDC-Ni <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> . ....	260
Annexe 8 : Stabilité thermodynamique du système Cu-Cu <sub>2</sub> O-CuO .....	262

# Liste des abréviations et acronymes

ADS : Adsorption

AFC : *Alkaline Fuel Cell*

ALD : *Atomic Layer Deposition*

ASR : *Area Specific Resistance*

ATG/DSC : Analyse Thermogravimétrique/*Differential Scanning Calorimetry*

BET : Brunauer-Emmett-Teller (Surface spécifique)

BSCF :  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

BZY : Zirconate de Baryum dopé à l'Yttrium  $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

CSC: *Ceria-Salt ceramic Composites*

DES : Desorption

DFT : *Density Functional Theory*

DMFC : *Direct Methanol Fuel Cell*

DRX: Diffraction des Rayons X

$E_a$ : Energie d'activation

*eb*: électrode en bain / *bath electrode*

EDS : *Energy Dispersive Spectroscopy*

*eg* : électrode par broyage / *grinded electrode*

*egb* : électrode par broyage et bain / *grinded & bath electrode*

EMF: *ElectroMotive Force*

eV: électron-Volt

FC: *Fuel cell*

FEM: Force ÉlectroMotrice

FTIR: *Fourier-Transform InfraRed spectroscopy*



GC : *Gaz Chromatography*

GDC : *Gadolinium doped-ceria*

HEC : *Hybrid electrolysis cell*

HFC : *Hybrid fuel cell*

ICDD : *International Center for Diffraction Data*

ICSD : *Inorganic Crystal Structure Database*

IT : *Intermediate temperature*

LDC : *Lanthanum doped-ceria*

LFN :  $\text{LaFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$

LNO:  $\text{La}_2\text{NiO}_4$

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

LSCM :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$

LSM :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

LT-SOFC : *Low Temperature-Solid Oxide Fuel Cell*

MCC : *Molten Carbonate Cell*

MCEC : *Molten Carbonate Electrolysis Cell*

MCFC : *Molten Carbonate Fuel Cell*

MEB : *Microscopie Électronique à Balayage*

MET : *Microscopie Électronique en Transmission*

MIEC : *Mixed Ionic Electronic Conductor*

OCV : *Open Circuit Voltage*

PAC : *Phosphoric Acid Cell*

PAFC : *Phosphoric Acid Fuel Cell*

PCC : *Protonic Ceramic Cell*

PCFC : *Protonic Ceramic Fuel Cell*

PEMC : *Proton Exchange Membrane Cell*

PEMFC : *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*

RHFC : *Reversible Hybrid Fuel Cell*

RMFC : *Reversible Molten Carbonate Fuel Cell*

R<sub>p</sub> : Résistance de polarisation

R<sub>s</sub> : Résistance en série

RSOFC : *Reversible Solid Oxide Fuel Cell*

SAED : *Selected-Area Electron Diffraction*

SDC : *Samarium Doped-Ceria*

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

(SO-MC)FC : *Solid Oxide-Molten Carbonate Fuel Cell*

SOEC : *Solid Oxide Electrolysis Cell*

SOFC : *Solid Oxide Fuel Cell*

SSFCu :  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$

XPS : *X-ray Photoelectronic Spectrometry*

YDC : *Yttrium Doped-Ceria*

YSZ : *Ytria Stabilized Zirconia*



# Liste des Figures

Figure 1.1 – Représentation de la chaîne de valeur de l'hydrogène au sein du réseau énergétique, adapté d'un article de la société KPMG [1]. .....	41
Figure 1.2 – Représentation d'une cellule électrochimique dans le cas d'un électrolyte conducteur protonique (PEMC <i>Proton Exchange Membrane Cell</i> , PAC <i>Phosphoric Acid Cell</i> ou PCC <i>Protonic Ceramic Cell</i> ) (a) en mode pile et (b) en mode électrolyse. ....	42
Figure 1.3 – Les fonctionnements des différents types de pile à combustible, avec les gaz classiques alimentés aux électrodes, l'espèce conductrice de l'électrolyte et une mise en perspective de la relation entre la température de fonctionnement, l'efficacité, la complexité du système, le coût de fabrication et le coût des matériaux de ces technologies [3] (PA = <i>Phosphoric Acid</i> , PFSA = <i>PerFluoroSulfonic Acid</i> , KOH = hydroxyde de potassium). ....	43
Figure 1.4 – (a) Schéma simplifié du fonctionnement d'une cellule de pile à combustible à oxyde solide avec des matériaux standard de la littérature ; (b) Diagrammes d'Arrhenius comparatifs de la conductivité ionique, sous air, en fonction de la température, des électrolytes usuels de la technologie SOFC : YSZ ( <i>Yttria Stabilized Zirconia</i> ), GDC ( <i>Gadolinium Doped Ceria</i> ) et LDC ( <i>Lanthanum Doped Ceria</i> ) et les bi-couches YSZ/GDC et YSZ/LDC, d'après H. Sumi <i>et al.</i> [11]. ....	46
Figure 1.5 – Schéma adapté de Kei Hoa <i>et al.</i> [13] représentant une anode composite poreuse (conducteur électronique / conducteur ionique) ainsi que les réactions rédox mises en jeu au niveau des TPB ( <i>Triple Phase Boundaries</i> ). ....	48
Figure 1.6 – Schéma du fonctionnement d'une pile à combustible de type MCFC [25], les réactions chimiques associées aux électrodes sont présentées aux Équations 1.5 et 1.6. ....	49
Figure 1.7 – Diagramme d'Arrhenius représentant la conductivité des électrolytes composites à base de cérine et de sels fondus (CSC - <i>Ceria-salt Ceramic Composites</i> ) par rapport aux oxydes solides conventionnels YSZ et GDC [42]. ....	51
Figure 1.8 – Diagramme d'Arrhenius représentant la conductivité en fonction de la température, de l'électrolyte composite SDC-(Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> pour différents ratios volumiques de phases, à savoir 30, 40, 50 et 60 % vol de carbonates [62]. ....	53

Figure 1.9 – Diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ . Les données expérimentales sont en trait pointillé rouge [99]; les données calculées sont en trait plein [100]. .....	55
Figure 1.10 – Illustration des deux phases percolantes interpénétrées de cérine conductrice des ions oxygène et du sel conducteur de protons selon Zhu [42]. .....	57
Figure 1.11 – Illustrations (a) du processus de conduction ionique triple dans l'électrolyte composite selon Li <i>et al.</i> [101] ; (b) de la zone de déplétion à l'interface oxyde-carbonate se traduisant par la formation de chemins de conduction super-ionique, adapté de Zhu <i>et al.</i> [109]. .....	59
Figure 1.12 – Représentation de la conduction du proton à l'interface du composite SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ selon le modèle de « balancement » ( <i>Swing model</i> ) de Wang <i>et al.</i> [114]. .....	61
Figure 1.13 – Conductivité des ions ( $\blacktriangle$ ) $\text{CO}_3^{2-}$ , ( $\blacksquare$ ) $\text{O}^{2-}$ et ( $\blacktriangledown$ ) $\text{H}^+$ en fonction de la teneur en carbonate dans le composite SDC- $(\text{Li},\text{Na})_2\text{CO}_3$ quand le mélange $\text{CO}_2\text{-O}_2$ (50-50 % vol) est utilisé comme atmosphère du côté oxygène à 650°C d'après Zhao <i>et al.</i> [116]. .....	63
Figure 1.14 – Illustration de la conductivité ionique à travers le composite SDC-carbonates et les procédés catalytiques qui surviennent aux électrodes avec une atmosphère oxydante de (a) $\text{O}_2$ ; (b) $\text{O}_2\text{-CO}_2$ selon Zhao <i>et al.</i> [116]. .....	63
Figure 1.15 – Représentation de la conduction au sein du composite SDC- $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$ d'après M. Asghar <i>et al.</i> [119]. .....	64
Figure 1.16 – Mécanisme de la “ roue dentée ” pour la migration des (1) cations de métaux alcalins ( $\text{M}^+$ ) dans les carbonates, (2) des anions oxyde ( $\text{O}^{2-}$ ) de la phase oxyde à l'interface, (3) des ions oxyde dans le volume, (4) des oxygènes neutres O dans les carbonates, (5) des protons avec l'aide des lacunes de $\text{M}^+$ , (6) des protons dans les carbonates et (7) des protons dans la chaîne de liaison du matériau à base de cérine à l'interface, d'après Zhang <i>et al.</i> [121]. .....	65
Figure 1.17 – Illustration schématique de la migration de $\text{CO}_3^{2-}$ , de l'effet catalytique de $\text{Na}^+$ et du $\text{CO}_2$ et du procédé redox de l'oxygène avec l'électrolyte composite cérine-carbonate. Les sphères colorées représentent les différentes espèces d'après Jing <i>et al.</i> [89]. .....	66

Figure 1.18 – Récapitulatif du modèle mécanistique formulé par Grishin *et al.* pour les mécanismes de transport et les phénomènes à l'interface oxyde solide-carbonates fondus [122].

..... 67

Figure 2.1 – Diagrammes représentant les protocoles des procédés de synthèse de SDC par auto-combustion (a) urée-nitrate et (b) glycine-nitrate. .... 88

Figure 2.2 – Étapes du protocole de synthèse par combustion urée-nitrate de  $(\text{SDC})_{0,13}-(\text{NiO})_{0,70}-(\text{Cu}_x\text{O})_{0,17}$  avec une quantité de combustible de 200 % par rapport à la stœchiométrie de la réaction, à 800°C (a) mélange des nitrates, (b) fonte des sels de nitrates et ajout du combustible, (c) « coraux » obtenus à la sortie du four de synthèse. .... 89

Figure 2.3 – Étapes du protocole de synthèse par combustion urée-nitrate de  $\text{Sm}_{0,20}\text{Ce}_{0,80}\text{O}_{1,95}$  avec une quantité de combustible de 100 % par rapport à la quantité stœchiométrique, à 800°C (a) mélange des nitrates, (b) fonte des sels de nitrates et ajout du combustible, (c) coraux obtenus à la sortie du four de synthèse. .... 89

Figure 2.4 – Étapes du protocole de synthèse par combustion glycine-nitrate de  $\text{Sm}_{0,20}\text{Ce}_{0,80}\text{O}_{1,95}$  avec une quantité de combustible de 250% et une ignition à 500°C (a) mélange des réactifs puis dissolution dans un minimum d'eau distillée, (b) chauffe à 70°C et formation d'un gel, (c) poudre de type « meringue » obtenue à la sortie du four de synthèse. .... 90

Figure 2.5 – Étape du protocole de synthèse par combustion glycine-nitrate de  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$  avec une quantité de combustible de 120% par rapport à la stœchiométrie (a) dissolution des précurseurs nitrate et du combustible dans un minimum d'eau, (b) chauffe à 280°C jusqu'à obtention d'un gel beige, (c) gel chauffé à 360°C jusqu'à son auto-combustion, (d) broyage de la poudre obtenue en sortie de synthèse à l'aspect de « coco ». .... 90

Figure 2.6 – Images représentant les étapes de dépôt par sérigraphie (a) support et masque avant dépôt ; (b) support avec l'encre déposée au travers du masque ; (c et d) exemples de cellules sérigraphiées. .... 92

Figure 2.7 – (a) Représentation schématique du bloc d'analyse TG-DSC : (1) Four avec élément chauffant à graphite, (2) Canne suspendue, (3) Thermobalance, (4) Cloche de suspension, (5) Sortie du four, (6) Arrivée de gaz ; (b) Photographie de la canne DSC plateau de type S (Pt / PtRh 10%,  $T_{\text{max}} = 1500^\circ\text{C}$ ). .... 96

Figure 2.8 – Description de la plateforme dédiée et du banc d'essai dit « SOFC » [202]. ..... 99

Figure 2.9 – Schéma du banc d’essai dit « SOFC » avec gestion de gaz.....	99
Figure 2.10 – Photographie (a) de la plateforme de test, (b) du système interne et des flasques associées au montage tout céramique.....	101
Figure 2.11 – Schéma du banc d’essai dit « MCFC » couplé à la Chromatographie en phase Gazeuse. ....	101
Figure 2.12 – Détail de l'assemblage tout céramique d'une cellule test de type SOFC avec les deux porte-cellule identiques combinés aux tubes multivoies en alumine et aux flasques OpenFlanges™. L'anode support est en vert, l'électrolyte en gris et la cathode sérigraphiée en noir. L'étanchéité est assurée par une combinaison de feuilles de mica (en bleu) et de colle céramique (en rouge) à base d'alumine.....	102
Figure 2.13 – Schéma de la configuration de la Chromatographie en phase Gazeuse pour les analyses de composition de gaz du montage dit « MCFC », colonne 1 : Hayesep-D 100/120 10ft 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth ; colonne 2 : Molesieve 5A 80/120 5.05 mm 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth. ....	102
Figure 2.14 – Schéma du banc d’essai à chambre unique : (1) entrée de gaz, (2) panneau extérieur des connections électriques, (3) joint torique supérieur, (4) sortie des gaz, (5) circuit d’eau de refroidissement, (6) plaque de fixation, (7) mise à la terre du blindage électrique, (8) tube d’alumine, (9) tige poussoir en alumine, (10) passages électriques étanches, (11) vis de serrage, (12) joint torique inférieur, (13) tube en alumine, (14) tube porte-échantillon, (15) thermocouple Pt–Pt/Rh 10%, (16) four à résistance, (17) cellule de mesure ; d’après A. Ringuedé [204]. ....	103
Figure 2.15 – Schéma de la préparation des échantillons avant mesures électrochimiques en atmosphère contrôlée.....	104
Figure 2.16 – Schéma du montage utilisé pour les mesures électrochimiques en atmosphère unique. ....	105
Figure 2.17 – Schéma du montage à deux atmosphères pour les tests électrochimiques de cellule complète en mode pile ou électrolyse. ....	106
Figure 2.18 – Programme de chauffe jusqu’à température de fonctionnement de 650°C pour la cuisson et le renforcement de la colle céramique lors des tests de performance à deux atmosphères.....	106

Figure 2.19 – Schéma détaillé du montage de mesure de conductivité en bain de sels fondus. .....	107
Figure 2.20 – Représentation de Nyquist d'un circuit $R \parallel C$ [206] avec $Z = A \times 1 + B \times j$ .	108
Figure 2.21 – L'allure typique d'un diagramme de Nyquist à haute température provenant d'une cellule complète fabriquée pendant ce projet. ....	109
Figure 2.22 – Courbe de polarisation typique d'une cellule électrochimique haute température du mode électrolyse au mode pile, découpée et numérotée selon la zone de surtension associée : (1) $\eta_{act}$ , (2) $\eta_{ohms}$ , (3) $\eta_{conc}$ . ....	111
Figure 3.1 – Diagrammes représentant les protocoles de préparation de la poudre d'électrode composite triphasée (a) initial, (b) <i>eb</i> ( <i>bath electrode</i> ), (c) <i>eg</i> ( <i>grinded electrode</i> ), (d) <i>egb</i> ( <i>grinded&amp;bath electrode</i> ). ....	119
Figure 3.2 – Diffractogrammes des poudres $SDC_{0,22}-NiO_{0,39}-CuO_{0,39}$ (en vert) et SDC (en noir) synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à 800°C en sortie du four de synthèse avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573), de NiO (n°ICDD 04-001-9376) et de CuO (n°ICDD 04-007-1375). ....	121
Figure 3.3 – Diffractogrammes des poudres $Ni_{0,5}Cu_{0,5}$ (en vert) et $SDC_{0,22}-Ni_{0,39}Cu_{0,39}$ (en noir) synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à 800°C puis réduites sous atmosphère $H_2-N_2$ (70-30 % vol) à 800°C pendant 5 h avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573) et de $Ni_{0,5}Cu_{0,5}$ (n°ICDD 04-003-7260). ....	122
Figure 3.4 – Diffractogrammes des poudres de cuivre métallique (en orange), de l'alliage $Ni_{0,5}Cu_{0,5}$ (en bleu) et de nickel métallique (en vert) résultant de la réduction des phases d'oxydes synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à 800°C puis réduites sous atmosphère $H_2-N_2$ (70-30 % vol) à 800°C pendant 5 h avec des phases indexées de Ni (n°ICDD 04-010-6148), de Cu (n°ICDD 04-009-2090) et de NiCu (n°ICDD 04-003-7260). ....	123
Figure 3.5 – Variation du paramètre maille du système cristallographique cubique Fm-3m selon la fraction volumique de cuivre dans l'alliage $Ni_{(1-x)}Cu_x$ synthétisé par auto-combustion urée-nitrate à 800°C puis réduit sous atmosphère $H_2-N_2$ (70-30 % vol) à 800°C pendant 5 h. ....	123
Figure 3.6 – Cartographie MEB/EDS de la poudre de $(SDC)_{0,22}-(NiO)_{0,39}-(CuO)_{0,39}$ synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C, avec un grossissement x878 : l'image 1 est recadrée automatiquement par logiciel à partir de l'image 2 servant à la cartographie .....	125



Figure 3.7 – Cartographie MEB/EDS de l'échantillon de la poudre $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C puis réduite sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2\text{-N}_2$ 70-30 % vol) à 800°C pendant 5 h. ....	125
Figure 3.8 – Cartographie MEB/EDS de l'échantillon de la poudre $\text{SDC}_{0,22}\text{-Ni}_{0,39}\text{Cu}_{0,39}$ synthétisé par auto-combustion urée-nitrate à 800°C puis réduit sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2\text{-N}_2$ 70-30 % vol) à 800°C pendant 5 h. ....	126
Figure 3.9 – Cliché MET (a, b, c et d) de la poudre de $\text{SDC}_{0,22}\text{-Ni}_{0,39}\text{Cu}_{0,39}$ synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C, (e) de la cristallite isolée (f) cliché de diffraction SAED correspondant. ....	127
Figure 3.10 – Cliché MET et de diffraction SAED de (a, a') poudre d'oxyde de nickel, (b, b') de nickel métallique et (c, c') de cuivre métallique synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à 800°C puis réduites (b, b', c, c') sous atmosphère $\text{H}_2\text{-N}_2$ (70-30 % vol) à 800°C pendant 5 h. ....	128
Figure 3.11 – (a) Cliché MET de la poudre de SDC (b) cliché de diffraction d'une cristallite SDC synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C. ....	129
Figure 3.12 – (a) Cliché MET de la poudre $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ (b) cliché de diffraction d'une cristallite $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C puis réduite sous atmosphère $\text{H}_2\text{-N}_2$ (70-30 % vol) à 800°C pendant 5 h. ....	129
Figure 3.13 – Cycles thermiques imposés aux poudres dans l'analyseur thermique, à savoir un cycle sous air jusqu'à 1000°C pour une oxydation complète et une purge sous $\text{N}_2$ avant le cycle de réduction sous $\text{H}_2\text{-N}_2$ (80-20 % vol) jusqu'à 800°C. ....	130
Figure 3.14 – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de cermet $\text{SDC-NiOCu}_x\text{O}$ (13-87 % mol) synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C, réalisée entre 40 et 800°C avec une rampe de $3^\circ\text{C.min}^{-1}$ sous atmosphère contrôlée $\text{H}_2\text{-N}_2$ (80-20 % vol). ....	131
Figure 3.15 – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de cermet $\text{SDC}_{0,13}\text{-NiO}_{0,87}$ synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C, réalisée entre 40 et 800°C avec une rampe de $3^\circ\text{C.min}^{-1}$ sous atmosphère contrôlée $\text{H}_2\text{-N}_2$ (80-20 % vol). ....	132
Figure 3.16 – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de NiO synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C, réalisée	

entre 40 et 800°C avec une rampe de 3°C.min <sup>-1</sup> sous atmosphère contrôlée H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (80-20 % vol). .....	132
Figure 3.17 – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de Cu <sub>x</sub> O synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 500°C, réalisée entre 40 et 800°C avec une rampe de 3°C.min <sup>-1</sup> sous atmosphère contrôlée H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (80-20 % vol). ....	133
Figure 3.18 – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de cermet (NiO) <sub>0,5</sub> (CuO) <sub>0,5</sub> synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C, réalisée entre 40 et 800°C avec une rampe de 3°C.min <sup>-1</sup> sous atmosphère contrôlée H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (80-20 % vol). ....	134
Figure 3.19 – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de cermet NiO <sub>0,5</sub> CuO <sub>0,5</sub> synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C, réalisée entre 40 et 800°C avec une rampe de 3°C.min <sup>-1</sup> sous atmosphère contrôlée d'air synthétique N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (80-20 % vol) avant réduction (en sortie de synthèse) puis après un cycle sous atmosphère réductrice H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (80-20 % vol). ....	135
Figure 3.20 – Isothermes de sorption de l'échantillon SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO (12-08-80 %mol) <i>eb</i> (en noir) et de l'échantillon <i>eg</i> (en vert) à la température de l'azote liquide (77 K) (ADS = adsorption, DES = désorption). ....	136
Figure 3.21 – Diffractogramme de la surface de l'électrode <i>eg</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO (12-08-80 %mol) d'une cellule complète co-pressée avant réduction <i>in situ</i> et fonctionnement avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573), de NiO (n°ICDD 04-001-9376) et de CuO (n°ICDD 04-007-1375). ....	137
Figure 3.22 – Diffractogramme de la surface de l'électrode <i>eg</i> co-pressée SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO (12-08-80 %mol) après réduction <i>in situ</i> côté hydrogène et fonctionnement en deux atmosphères d'une cellule complète avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573) et de NiCu (n°ICDD 04-003-7260). ....	138
Figure 3.23 – Cliché MEB de la tranche de cellules co-pressées symétriquement (a) composé d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et d'électrodes <i>eb</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO avant fonctionnement, (b) composé d'un électrolyte SDC-(Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et d'électrode <i>eg</i> SDC-(Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO après réduction <i>in situ</i> et fonctionnement en cellule complète.	139

Figure 3.24 – Cartographie MEB/EDS de la tranche d’une cellule complète composée d’un électrolyte SDC-(Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et d’électrodes SDC-(Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO après fonctionnement : image recadrée automatiquement par logiciel à partir de la dernière image servant à la cartographie.....	140
Figure 3.25 – Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés de la tranche d’une électrode à hydrogène co-pressée <i>eb</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO après fonctionnement.....	140
Figure 3.26 – Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés de la tranche d’une électrode à hydrogène co-pressée <i>eg</i> SDC-(Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO après fonctionnement (a) grossissement x3,5k, (b) grossissement x20k.....	141
Figure 3.27 – Diffractogramme de la surface de l’électrode <i>eg</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO (12-08-80 %mol) d’une cellule complète sérigraphiée avant réduction <i>in situ</i> et fonctionnement avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573), de NiO (n°ICDD 04-001-9376) et de CuO (n°ICDD 04-007-1375).....	142
Figure 3.28 – Diffractogramme de la surface de l’électrode <i>eg</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO (12-08-80 %mol) sérigraphiée après réduction <i>in situ</i> côté hydrogène et fonctionnement en deux atmosphères d’une cellule complète avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573), de NiCu (n°ICDD 04-003-7260), de NiO (n°ICDD 04-001-9376), de CuO (n°ICDD 04-007-1375) et de Cu <sub>2</sub> O (n°ICDD 04-007-9767).....	143
Figure 3.29 – Cliché MEB de la tranche d’une électrode à hydrogène sérigraphiée <i>eg</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO après fonctionnement (a) préparée à l’ <i>Energy Materials Lab</i> avec un électrolyte de 600 µm d’épaisseur, grossissement x100 ; (b) préparée à l’IRCP/I2E avec un électrolyte de 1,9 mm d’épaisseur, grossissement x150 .	144
Figure 3.30 – Cliché MEB de la tranche de cellules en configuration sérigraphie composé d’un électrolyte SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et d’électrodes <i>eg</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO (a) préparée à l’IRCP/I2E, (b) préparée à l’ <i>Energy Materials Lab</i> .	144
Figure 3.31 – Allure des diagrammes de Nyquist à 650°C selon l’atmosphère imposée à la cellule composée d’un électrolyte SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et d’électrodes co-pressées symétriquement SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO-CuO dites <i>eb</i> , en monoatmosphère réductrice de H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> (64-20-16 % vol) (en bleu), réductrice de H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> (64-20-16 % vol) (en violet), oxydante de N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (56-30-14 % vol), en double atmosphère MCFC réductrice de H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> (64-20-16 % vol) et oxydante de N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (56-30-14 % vol).	146

Figure 3.32 – Variation de la conductivité selon la composition de l’atmosphère oxydante (carrés) ou réductrice (triangles) et la fraction volumique à 650°C d’une cellule composée d’un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d’électrodes co-pressées symétriquement SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO-CuO dites *eb*. \*p(CO<sub>2</sub>) = 0,2 % vol. .... 147

Figure 3.33 – Variation du logarithme de la résistance spécifique (ASR) selon la température, sous atmosphère réductrice de type MCFC H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 64-20-16 %vol, d’une cellule composée d’un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d’électrodes co-pressées symétriquement SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO-CuO dites *eb*. .... 148

Figure 3.34 – Variation de la résistance spécifique selon la fraction volumique X d’hydrogène mélangé dans le CO<sub>2</sub> (triangles pleins) ou dans un mélange [N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>] [(0,8-X)-0,2 % vol] (triangles vides) avec un débit total de 100 mL.min<sup>-1</sup> et à 650°C d’une cellule composée d’un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d’électrodes co-pressées symétriquement SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO-CuO dites *eb*. .... 149

Figure 3.35 – Diagramme d’Arrhenius de l’électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> combiné avec des électrodes symétriques SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO-CuO dites *eg* mises en forme (a) par co-pressage, (b) par sérigraphie..... 150

Figure 4.1 – Courbe voltampérométrique représentant la variation de tension aux bornes de la cellule, de 0,5 à 1,6 V en fonction de la densité de courant appliquée ou débitée, en mode électrolyse et pile à combustible, respectivement, de la cellule (1) co-pressée composée d’un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (900 mg) d’épaisseur 1,9 mm recouvert de laque d’or du côté oxygène et d’une électrode à hydrogène « initiale » SDC-(NiO,CuO) (22-78 %mol) + (Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (100 mg), à 650°C sous atmosphères MCFC..... 157

Figure 4.2 – Schéma représentant l’assemblage réalisé lors du montage de la cellule dans le banc de test, (a) la cellule (Ø = 12.8 mm) est glissée à l’intérieur de 2 anneaux de mica Thermiculite® recouverts d’alumine puis (b) est recouverte d’un collecteur de courant de grille d’or (1024 mailles.cm<sup>-2</sup>) sur chaque face et de nouveau d’un anneau de mica Thermiculite® de diamètre intérieur inférieur (Ø = 6 mm). .... 158

Figure 4.3 – Schéma représentant l’assemblage complet sélectionné pour le montage en cellule complète dans le banc de test dit « SOFC ». La cellule élémentaire (Ø = 12.8 mm) est glissée à l’intérieur de 2 anneaux de mica Thermiculite® et recouverte d’un collecteur de courant de

grille d'or ( $1024 \text{ mailles.cm}^{-2}$ ) sur chaque face puis de feutre d'alumino-silicate (2 feutres côté hydrogène, 1 feutre côté air). ..... 158

Figure 4.4 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de cellules composées d'un électrolyte  $\text{SDC-(Li,K)}_2\text{CO}_3$  (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm, de laque d'or déposée côté oxygène et, côté hydrogène, d'une électrode cermet co-pressée sans carbonates  $\text{SDC-NiO,CuO}$  (cellule 2, en gris) ou d'une électrode *eg* co-pressée  $\text{SDC-(Li,K)}_2\text{CO}_3\text{-(NiO,CuO)}$  (12-08-80 %mol) (50 mg) (cellule 3, en noir) à  $650^\circ\text{C}$  sous atmosphères MCFC..... 159

Figure 4.5 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de cellules en mode pile à combustible, de l'OCV jusqu'à 0,4 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de cellules composées d'un électrolyte  $\text{SDC-(Li,K)}_2\text{CO}_3$  (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm, de laque d'or déposée côté oxygène et, côté hydrogène, d'une électrode cermet co-pressée sans carbonates  $\text{SDC-NiO,CuO}$  (cellule 2, en gris) ou d'une électrode *eg* co-pressée  $\text{SDC-(Li,K)}_2\text{CO}_3\text{-(NiO,CuO)}$  (12-08-80 %mol) (50 mg) (cellule 3, en noir) à  $650^\circ\text{C}$  sous atmosphères MCFC..... 160

Figure 4.6 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (4) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte  $\text{SDC-(Li,Na,K)}_2\text{CO}_3$  (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes *eg*  $\text{SDC-(Li,Na,K)}_2\text{CO}_3\text{-(NiO,CuO)}$  (12-08-80 %mol) (50 mg) à  $650^\circ\text{C}$  sous atmosphères MCFC sèche. .... 162

Figure 4.7 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule en mode pile à combustible, de l'OCV (1,04 V) jusqu'à 0,4 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (4) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte  $\text{SDC-(Li,Na,K)}_2\text{CO}_3$  (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes *eg*  $\text{SDC-(Li,Na,K)}_2\text{CO}_3\text{-(NiO,CuO)}$  (12-08-80 %mol) à  $650^\circ\text{C}$  sous atmosphères MCFC sèche. .... 163

Figure 4.8 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de 1,6 à 0,4 V en fonction de la densité de courant appliquée ou débitée, en mode électrolyse et pile à combustible, respectivement, de la cellule (4) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte  $\text{SDC-(Li,Na,K)}_2\text{CO}_3$  (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes *eg*  $\text{SDC-(Li,Na,K)}_2\text{CO}_3\text{-(NiO,CuO)}$  (12-08-80 %mol) à  $650^\circ\text{C}$  sous atmosphères MCFC sèche. .... 163

Figure 4.9 – Diagramme de Nyquist, à l’OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (5) co-pressée symétriquement composée d’un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (500 mg) d’épaisseur 1,0 mm et d’électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC sèche..... 164

Figure 4.10 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule en mode pile à combustible, de l’OCV (1.04 V) jusqu’à 0,35 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (5) co-pressée symétriquement composée d’un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (500 mg) d’épaisseur 1,0 mm et d’électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC sèche (en gris) et SOFC + 10 % CO<sub>2</sub> (en noir). ..... 165

Figure 4.11 – Diagramme de Nyquist, à l’OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (6) co-pressée en configuration « électrode support » composée d’un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (250 mg) d’épaisseur 0,6 mm et d’électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (150 mg et 50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC post-réduction (sèche et sans air). .... 166

Figure 4.12 – Diagramme de Nyquist, à l’OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (7) co-pressée symétriquement composée d’un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d’épaisseur 1,4 mm et d’électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) sous atmosphères MCFC à 650°C (en noir), à 600°C (en gris foncé) et à 550°C (en gris clair).. 168

Figure 4.13 – Diagrammes d’Arrhenius représentant le logarithme de la conductivité ionique et de l’inverse de l’ASR des électrodes de la cellule (7) co-pressée symétriquement composée d’un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d’épaisseur 1,4 mm et d’électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) sous atmosphère MCFC, en fonction l’inverse de la température à 550, 600 et 650°C. .... 168

Figure 4.14 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule en mode pile à combustible, de l’OCV jusqu’à 0,4 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (7) co-pressée symétriquement composée d’un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d’épaisseur 1,4 mm et d’électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) sous atmosphères MCFC à 650°C (en noir), à 600°C (en gris foncé) et à 550°C (en gris clair). ..... 169

Figure 4.15 – Diagramme de Nyquist, à l’OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (8) co-pressée symétriquement composée d’un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg)

d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eb* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C, avant réduction (en noir) et après 5 h de réduction sous N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 70-30 %vol côté oxygène et sous H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 64-20-16 %vol côté hydrogène (en gris)..... 170

Figure 4.16 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de l'OCV jusqu'à 0,5 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (8) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eb* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC sèche (en noir) et humide (en gris)..... 171

Figure 4.17 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de 1,6 à 0,5 V en fonction de la densité de courant appliquée ou débité, en mode électrolyse et pile à combustible, respectivement, de la cellule (8) co-pressée composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrode *eb* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC. .... 171

Figure 4.18 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (9) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eb* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (29-21-50 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC. .... 172

Figure 4.19 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de l'OCV (1,023 V) jusqu'à 0,5 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (9) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eb* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (29-21-50 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC. .... 172

Figure 4.20 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de l'OCV jusqu'à 0,5 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (10) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères (SO-MC)FC (en noir) et MCFC (en gris). .... 173

Figure 4.21 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (10) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères (SO-MC)FC (en noir) et MCFC (en gris). .... 174

Figure 4.22 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de 1,6 à 0,4 V en fonction de la densité de courant appliquée ou débitée, en mode électrolyse et pile à combustible, respectivement, de la cellule (10) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes <i>eg</i> SDC-(Li,NaK) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères (SO-MC)FC. ....	175
Figure 4.23 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 70 mV, d'une cellule sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (500 mg) d'épaisseur 1,0 mm et d'électrodes <i>eg</i> SDC-(Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C sous atmosphère MCFC sèche. ....	177
Figure 4.24 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 70 mV, d'une cellule sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes <i>egb</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) sous atmosphère MCFC sèche à 650°C (en gris) et 680°C (en noir). ....	178
Figure 4.25 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 70 mV, d'une cellule sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes <i>eg</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C sous atmosphère (SO-MC)FC en faisant varier la pression partielle <i>x</i> d'hydrogène de 94 à 35% vol (du noir au gris clair). ....	179
Figure 4.26 – Diagrammes de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 70 mV, d'une cellule sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes <i>egb</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C sous atmosphère (SO-MC)FC en fonction de la pression partielle d'oxygène de 14 à 4% vol (du noir au gris clair). ....	180
Figure 4.27 – variation des résistances spécifiques ionique et de polarisation d'une cellule sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes <i>egb</i> SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C sous atmosphère (SO-MC)FC en en fonction de la pression partielle d'oxygène de 0,4 à 0,14 atm. ....	180
Figure 4.28 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de l'OCV jusqu'à 0,5 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant d'un	



électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm avec des électrodes *eg* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) sérigraphiées symétriquement, à 650°C sous atmosphère MCFC..... 181

Figure 4.29 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, d'une demi-cellule co-pressée sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> d'épaisseur 0,6 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C avant et après réduction in situ dans le banc d'essai en cellule complète coréen..... 182

Figure 5.1 – Diagramme d'Arrhenius de l'électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> recouvert de laque d'or sur chacune de ses faces lors de la montée en température sous atmosphère réductrice H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (95-05 %vol) entre 250 et 600°C. .... 191

Figure 5.2 – Suivi de conductivité d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (70–30 %mas), recouvert d'or sur chaque face et sous atmosphère réductrice H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (95-05 %vol) à 600°C. En noir la conductivité (en S.cm<sup>-1</sup>), en vert la variation de conductivité par rapport à la valeur de la conductivité initiale (en pourcentage), le tout en fonction du temps (en heures et en jours). 192

Figure 5.3 – Diffractogramme de la surface de l'électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> après l'étude de sa stabilité à 600°C H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (95-05 %vol) pendant plus de 1700 h..... 193

Figure 5.4 – Diagramme d'Arrhenius de l'électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> recouvert de laque d'or sur chacune de ses faces lors de la montée en température sous atmosphère réductrice H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (80-20 %vol) entre 300 et 600°C. .... 194

Figure 5.5 – Suivi de conductivité d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> avec un ratio entre la phase oxyde et l'eutectique ternaire de carbonate de 70–30 %mas, recouvert d'or sur chaque face et sous atmosphère H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (80–20 %vol). En noir la conductivité (en S.cm<sup>-1</sup>), en vert la variation de conductivité par rapport à la valeur de la conductivité initiale (en pourcentage), le tout en fonction du temps (en heures et en jours). .... 195

Figure 5.6 – Diffractogrammes des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à 800°C avec différents ratios de combustible par rapport à la quantité stœchiométrique : 80, 100, 150, 200, 250 %..... 197

Figure 5.7 – Cliché MEB de la poudre en sortie de synthèse (crue) de SDC synthétisée à 800°C par voie urée-nitrate avec une quantité de combustible de 200 % par rapport à la stœchiométrie (a) grossissement x30k (b) grossissement x60k. ....	198
Figure 5.8 – Observations MET de la poudre en sortie de synthèse (crue) de SDC synthétisée à 800°C par voie urée-nitrate avec une quantité de combustible de 200 % par rapport à la stœchiométrie (a) cliché d'un agrégat de particules, grossissement x40k, (b) cliché de diffraction SAED d'une particule. ....	199
Figure 5.9 – Diffractogramme de poudres de SDC synthétisées par auto-combustion glycine-nitrate avec différents ratios molaires de combustible par rapport à la quantité stœchiométrique, à 250°C : 100, 150 et 200 %, et à 350°C : 250 %. ....	200
Figure 5.10 – Cliché MEB de la poudre en sortie de synthèse (crue) de SDC synthétisée à 250°C par voie glycine-nitrate avec une quantité de combustible de 200% par rapport à la stœchiométrie (a) grossissement x10k (b) grossissement x20k. ....	201
Figure 5.11 – Diffractogramme des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion glycine-nitrate à 500°C avec différents ratios molaires de combustible par rapport à la quantité stœchiométrique : 100, 150, 200 et 250 %mol. ....	202
Figure 5.12 – Diffractogrammes des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion avec un ratio molaire de combustible par rapport à la quantité stœchiométrique de 200 % avec l'urée à 800°C, et la glycine combustible à 250 et 500°C. ....	203
Figure 5.13 – Taille des cristallites pour les poudres de SDC synthétisées par auto-combustion urée et glycine-nitrate selon le ratio combustible-oxydant. ....	204
Figure 5.14 – Courbes DSC de l'oxycarbonate $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ sous atmosphère contrôlée de $\text{CO}_2$ (100 %vol) et avec une rampe de température de $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (a) à la chauffe et (b) au refroidissement entre 40 et 800°C. ....	206
Figure 5.15 – Diagramme d'Arrhenius de la conductivité de la phase solide $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ selon la composition de l'atmosphère ( $\text{CO}_2$ 100 %vol, Air- $\text{CO}_2$ 30-70 %vol, Air- $\text{CO}_2$ 80-20 %vol) à la chauffe et au refroidissement entre 250 et 470°C. ....	207
Figure 5.16 – Diagramme de Nyquist de la pastille d'oxycarbonates solides $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ à la chauffe à 385°C et sous atmosphère contrôlée d'Air- $\text{CO}_2$ 70-30 %vol. ....	207

Figure 5.17 – Diagramme d'Arrhenius de la conductivité de la phase fondue $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ selon la composition de l'atmosphère ( $\text{CO}_2$ 1,00 atm, Air- $\text{CO}_2$ 0,30-0,70 atm, Air- $\text{CO}_2$ 0,80-0,20 atm) à la chauffe et au refroidissement entre 550 et 750°C. ....	208
Figure 5.18 – Diagramme de Nyquist du sels d'oxycarbonates fondus $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ à la chauffe à 600°C et sous atmosphère contrôlée d'Air- $\text{CO}_2$ 70-30 % vol, (a) allure globale, (b) zoom à haute fréquence. ....	209
Figure 5.19 – Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ au cours de deux cycles thermiques entre 300 et 600°C avec des électrodes de laque d'or sous une atmosphère inerte de diazote $\text{N}_2$ (100 % vol). ....	211
Figure 5.20 – Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ au cours d'un cycle thermique entre 300 et 600°C avec des électrodes de laque d'or sous une atmosphère (a) oxydante $\text{N}_2\text{-O}_2$ (80-20 % vol), (b) réductrice $\text{H}_2\text{-CO}_2$ (80-20 % vol). ....	212
Figure 5.21 – Diagramme de Nyquist de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ à 320°C sous air à la première chauffe. ....	213
Figure 5.22– Diagramme de Nyquist de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ à 600°C sous air à la première chauffe. ....	213
Figure 5.23 – Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ au cours de deux cycles thermiques entre 250 et 600°C avec des électrodes de laque d'or sous une atmosphère (a) oxydante humidifiée $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$ (64-20-16 % vol) et (b) réductrice humidifiée $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$ (64-20-16 % vol). ....	214
Figure 5.24 – Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ au cours de deux cycles thermiques entre 300 et 600°C avec des électrodes de laque d'or sous une atmosphère réductrice (a) sèche $\text{H}_2\text{-CO}_2$ (80-20 % vol) et (b) humidifiée $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ (64-20-16 % vol). ....	215
Figure 5.25 – Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ au cours de deux cycles thermiques entre 300 et 600°C avec des électrodes de laque d'or sous une atmosphère oxydante $\text{N}_2\text{-CO}_2\text{-O}_2$ (56-30-14 % vol). ....	216

Figure 5.26 – Variation de la conductivité d’un électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ avec des électrodes de laque d’or selon la teneur de l’atmosphère en $\text{CO}_2$ dilué dans l’air à $600^\circ\text{C}$ .....	216
Figure 5.27 – Superposition des diagrammes d’Arrhenius du sel fondu pur $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ entre $580$ et $750^\circ\text{C}$ (ronds bleus), de l’électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ entre $300$ et $600^\circ\text{C}$ (triangles verts), de SDC pur ( <i>FUEL CELL MATERIALS</i> ) entre $300$ et $800^\circ\text{C}$ théorique d’après [216] (carreaux oranges) et expérimentale (carreaux rouges) et du sel solide pur $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ entre $250$ et $450^\circ\text{C}$ (carrés jaunes) avec des électrodes d’or sous air $\text{N}_2\text{-O}_2$ (80-20 %vol).....	218



# Liste des Tableaux

Tableau 1.1 – Les différents types de pile à combustible et leurs propriétés générales. ....	44
Tableau 1.2 – Compositions et températures de fusion de quelques mélanges eutectiques pertinents de carbonates alcalins .....	49
Tableau 1.3 – Nombre de transport de trois types d'espèces électroactives dans un composite SDC-(Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (50-50 %mas) à 500, 525 et 550°C adapté de Zhu <i>et al.</i> [62]. ....	58
Tableau 1.4 – Sélection des piles à combustible hybrides présentant les performances les plus élevées dans la littérature autour de 500°C. ....	70
Tableau 1.5 – Rassemblement des piles à combustible hybrides présentant des tests de durabilité notoires dans la littérature. ....	72
Tableau 2.1 – Précurseurs nécessaires à la synthèse du matériau d'électrolyte.....	86
Tableau 2.2 – Précurseurs commerciaux nécessaires à la synthèse par procédé d'auto-combustion. ....	88
Tableau 3.1 – Récapitulatif des proportions X et Y fixées entre chaque phase pour leur association selon les 4 modes de préparation choisis, en pourcentage massique et pourcentage molaire.....	119
Tableau 3.2 – Données obtenues par la méthode des dichotomies successives pour les différentes phases étudiées et comparées aux fiches de l'ICDD (Annexe 4).....	121
Tableau 3.3 – Longueurs mesurées à l'aide du cliché de diffraction SAED de la Fig. 3.7(c) et $d_{hkl}$ correspondants comparés au $d_{hkl}$ théorique de la fiche 04-016-4573 de l'ICDD (cf Annexe 4.1).....	127
Tableau 3.4 – Longueurs mesurées à l'aide des clichés de diffraction des Fig. 3.10, 3.11 et 3.12 et $d_{hkl}$ correspondant comparées au $d_{hkl}$ théorique d'après les fiches de l'ICDD présentées à l'Annexe 4. ....	130
Tableau 3.5 – Récapitulatif des données DSC extraites des diagrammes de chaque poudre, en particulier la $T_{ONSET}$ des pics superposés, et la température au maximum de chaque pic et épaulement attribués à la réduction de CO, Cu <sub>2</sub> O ou NiO.....	134

Tableau 3.6 – Données obtenues à partir des analyses d’adsorption de N <sub>2</sub> des échantillons de poudre d’électrode SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NiO,CuO (12-08-80 %mol) <i>eb</i> et <i>eg</i> .....	136
Tableau 4.1 – Calcul des tensions théoriques aux bornes des cellules en courant ouvert (OCV) en fonction des choix d’atmosphère effectués dans le projet (cf Chap. 2 § 6.2).....	155
Tableau 4.2 – Tableau récapitulatif des performances en température à 650, 600 et 550°C de la cellule (7) co-pressée symétriquement composée d’un électrolyte SDC-(Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (700 mg) d’épaisseur 1,4 mm et d’électrodes <i>eg</i> SDC-(Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) sous atmosphère MCFC. ....	167
Tableau 4.3 – Récapitulatif des caractéristiques et résultats obtenus pour les tests en cellule complète co-pressée numérotées de 1 à 10. ....	176
Tableau 5.1 – Taille moyenne des cristallites calculée par la méthode de Williamson-Hall des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à 800°C avec différentes quantités de combustible. ....	198
Tableau 5.2 – Taille moyenne des cristallites calculée par la méthode de Williamson-Hall des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion glycine-nitrate avec différentes quantités de combustible à 250°C : 100, 150 et 200 % et à 350°C : 250 %.....	200
Tableau 5.3 – Taille moyenne des cristallites calculée par la méthode de Williamson-Hall des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion glycine-nitrate avec différentes quantités de combustible à 500°C : 100, 150, 200 % et 250 %.....	202
Tableau 5.4 – Valeurs des énergies d’activation (E <sub>a</sub> ) calculées pour SDC-LiNaK selon les atmosphères imposées et la zone de température (basse, intermédiaire ou haute).....	218

# Introduction Générale

La lutte contre le changement climatique nécessite la diminution des émissions de CO<sub>2</sub> comme indiqué par le protocole de Kyoto (2005) et l'accord de Paris (2015). Avec l'augmentation de la consommation d'énergie, la pollution atmosphérique des centrales électriques à combustibles fossiles va s'intensifier. C'est pourquoi les sources d'énergie dites renouvelables, plus vertes et plus durables, telles que l'éolien, le photovoltaïque, le nucléaire et l'hydraulique connaissent un déploiement sans précédent. Cependant, la gestion de l'énergie produite par ces technologies nécessite un vecteur adapté qui soit complémentaire au système électrique classique actuel. Ce vecteur énergétique doit permettre d'apporter plus de flexibilité entre la production d'électricité et son utilisation en proposant un moyen de stockage fiable. L'hydrogène issu de sources décarbonées est un bon candidat dans ce rôle. Produit par électrolyse de l'eau par l'intermédiaire d'un électrolyseur, il peut être stocké et transporté sous différentes formes en grandes quantités et sur de longues distances avant d'être réutilisé. Une fois formé, cet hydrogène peut en effet être reconverti en électricité à la demande par l'intermédiaire d'une pile à combustible. Par conséquent, l'hydrogène pourrait jouer un rôle majeur dans la décarbonation du mix énergétique mondial.

Par leur efficacité énergétique et leurs hauts rendements, les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques très prometteurs et plusieurs technologies sont déjà utilisées pour différentes applications telles que l'industrie, le transport ou le résidentiel à l'échelle du MW. En outre, l'Union Européenne vise une production d'hydrogène de 6 GW en 2024 et de 40 GW en 2030 grâce à la création d'une « Alliance européenne pour un hydrogène propre ». Les piles à combustible à haute température sont intéressantes notamment pour la production stationnaire d'énergie et la cogénération d'électricité et de chaleur. Elles sont représentées par deux grandes familles qui se différencient par la nature de leur électrolyte, la pile à combustible à oxyde solide (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) et la pile à combustible à carbonates fondus (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*). Très récemment, un net regain d'intérêt est porté aux piles à combustible à conducteurs céramique protonique (PCFC, *Protonic Ceramic Fuel Cell*). Leurs rendements électriques peuvent être supérieurs à 50% (plus de 85% en cogénération) et leurs durées de vie au-delà de 45000 h. Les puissances atteintes vont de quelques kW à 60 MW (MCFC). Malgré l'intérêt et la maturité actuelle de ces technologies, les températures extrêmes de fonctionnement (650-1000°C) entraînent la dégradation ou le vieillissement des matériaux impliqués dans leur fabrication et freine encore un développement à plus grande échelle.



L'abaissement de la température est un enjeu primordial qui entraîne un choix innovant de nouveaux matériaux et d'architecture.

Un nouveau concept pourrait permettre un abaissement drastique de la température de fonctionnement sans en altérer l'efficacité : utiliser des composites oxyde solide/carbonates fondus en tant qu'électrolytes, combinant ainsi une excellente conductivité ionique, induite par les carbonates fondus, avec la modularité et les hautes densités de puissance des oxydes solides. Ce système hybride très prometteur peut être envisagé comme une amélioration des MCFC ou des SOFC avec un fonctionnement inférieur ou égal à 650°C. Cependant c'est encore une technologie qui nécessite de nombreuses recherches afin d'en exploiter tout le potentiel. Très peu de données ne sont en effet disponibles sur son utilisation sur de longues durées, mais aussi en tant qu'électrolyseur de la vapeur d'eau et encore moins sur le concept de dispositif réversible pouvant fonctionner en mode pile ou en mode électrolyse. Ce sera donc l'objet de ces travaux de thèse.

Par conséquent, le présent travail s'articulera autour de deux axes. Le premier consistera au développement, l'optimisation et la fabrication des matériaux d'électrolyte et d'électrode ainsi que de la mise en forme d'une cellule électrochimique hybride. Le deuxième portera sur son utilisation en tant que pile à combustible performante réversible et utilisable comme électrolyseur.

Le premier chapitre sera consacré à l'état de l'art de la technologie des piles à combustible. À la suite d'un bref descriptif des systèmes fonctionnant à haute température, de leurs principaux avantages et de leurs limitations, un rapport quasi exhaustif sur les systèmes hybrides à base d'oxyde solide et de carbonates fondus sera présenté en particulier les matériaux d'électrolyte employés et leur conductivité, les mécanismes de conduction au sein de ce matériau complexe, les matériaux d'électrode hybride employés, les performances des cellules atteintes en mode pile à combustible ainsi que leur stabilité. Enfin, après une présentation des travaux antérieurs réalisés à l'IRCP/I2E, les électrolyseurs ainsi que les systèmes réversibles haute température seront discutés.

Le Chapitre 2 exposera les techniques de synthèse des poudres entrant dans la composition de l'électrolyte et de l'électrode, les méthodes de mise en forme pour la fabrication des cellules électrochimiques et les techniques de caractérisation employées pour les poudres de matériaux et les cellules. Ensuite les bancs de test et les techniques de mesures électrochimiques seront exposés.

Le Chapitre 3 présentera les modes de préparations employés pour la fabrication des poudres d'électrode à hydrogène puis leur caractérisation dans leur état brut ou après différentes mises en forme. Alors, l'étude du comportement électrochimique d'une telle cellule en température et sous différentes atmosphères uniques sera présentée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le Chapitre 4 dévoilera toutes les avancées réalisées pendant ce projet concernant les tests en cellule complète (à deux atmosphères) comme pile et dispositif réversible. L'influence des paramètres de fabrication et de fonctionnement sera discutée grâce à l'interprétation des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance et voltampérométrie linéaire. Cela permettra par conséquent d'optimiser ces paramètres jusqu'à obtenir la preuve de concept de réversibilité avec des performances suffisamment élevées pour établir des résultats fiables ( $P_{\max} > 300 \text{ mW.cm}^{-2}$ ).

Enfin, le dernier chapitre abordera différentes voies d'exploration concernant l'amélioration et/ou l'optimisation du matériau d'électrolyte. D'un côté la stabilité en conductivité du composite  $\text{SDC}-(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  a été étudié à long terme, de l'autre, l'optimisation de la microstructure de la phase oxyde de SDC a été mise en œuvre. Enfin, une nouvelle phase oxycarbonate a été étudiée électrochimiquement en température et sous différentes atmosphères en tant que sel fondu dans un composite.



# Chapitre 1

## État de l'art

---

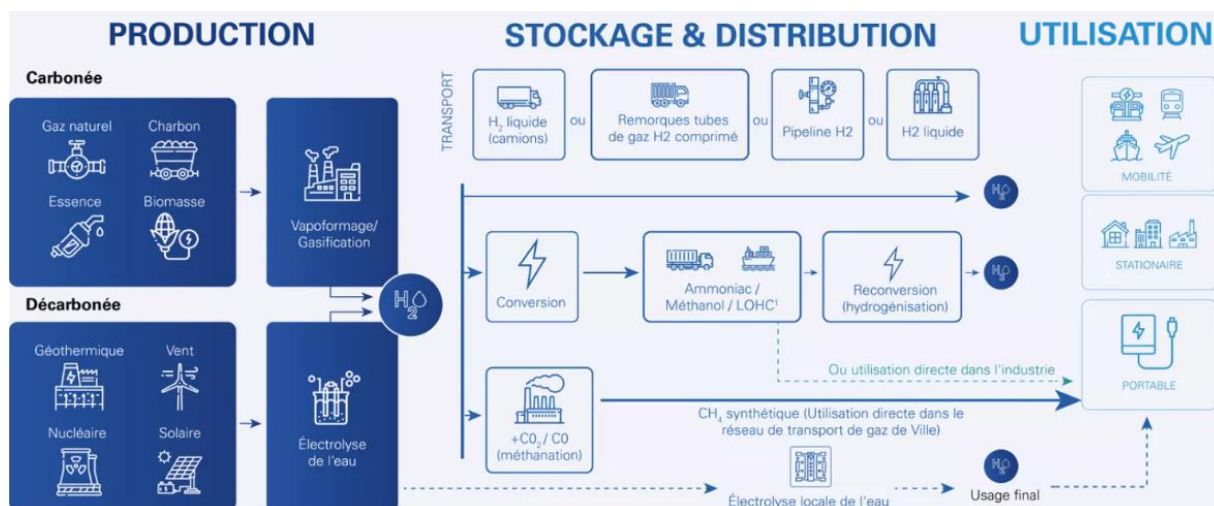


## 1. Généralités sur les dispositifs électrochimiques de la filière H<sub>2</sub>

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique capable de convertir l'énergie chimique détenue dans un combustible, par exemple la liaison chimique du dihydrogène, directement en un courant électrique généré entre deux électrodes auxquelles se déroule une réaction d'oxydo-réduction. De manière générale, l'oxydation du combustible a lieu à l'anode tandis que la réduction de l'oxygène se manifeste à la cathode. La réaction bilan est présentée ci-dessous (**Équation 1.1**).



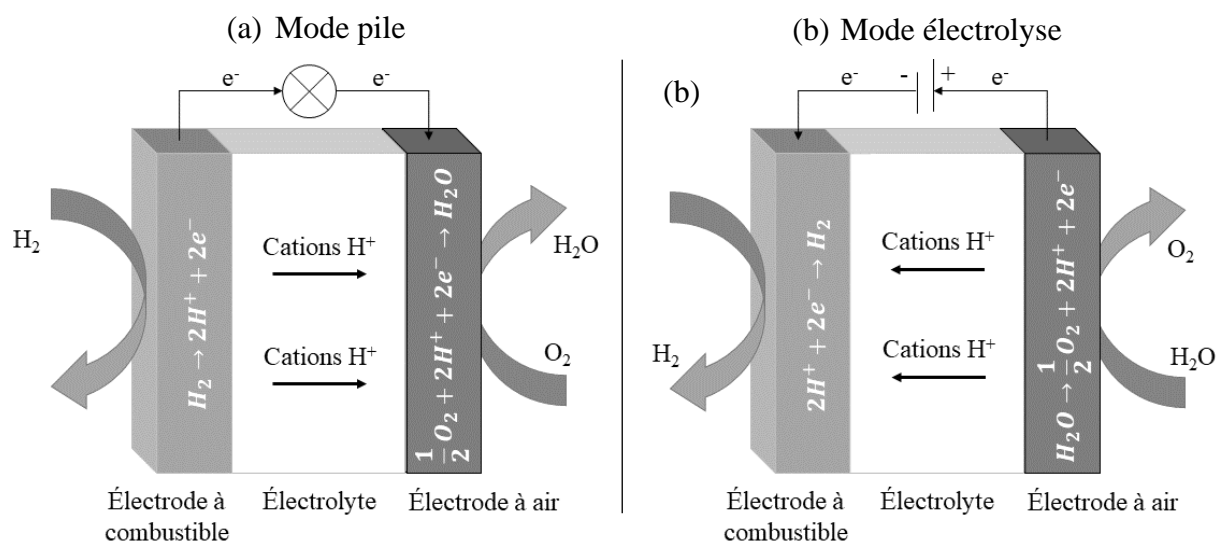
Le principe d'un électrolyseur correspond au fonctionnement inverse d'une pile à combustible. De ce fait, en fournissant de l'énergie électrique au dispositif alimenté en vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), il est possible de casser les liaisons atomiques, produisant ainsi du dihydrogène et du dioxygène séparément. Comme le montre la **Fig. 1.1**, ces gaz produits seront dits « décarbonés » si l'énergie électrique est issue de ressources nucléaires et/ou renouvelables (solaires, éoliens, ...) dont le surplus de production et l'intermittence, respectivement, peuvent être distribués ou stockés sous forme gazeuse, liquide ou convertis en d'autres composés (ammoniac, méthane, hydrures etc..). Ce combustible vert peut ensuite être reconverti en électricité *via* une pile à combustible lorsque le rapport production/demande, en électricité, s'inverse. En d'autres termes, cela permettrait d'exploiter les pertes d'énergies électriques non-stockables à ce jour, et d'offrir plus de flexibilité entre l'offre et la demande en électricité.



**Figure 1.1 – Représentation de la chaîne de valeur de l'hydrogène au sein du réseau énergétique, adapté d'un article de la société KPMG [1].**

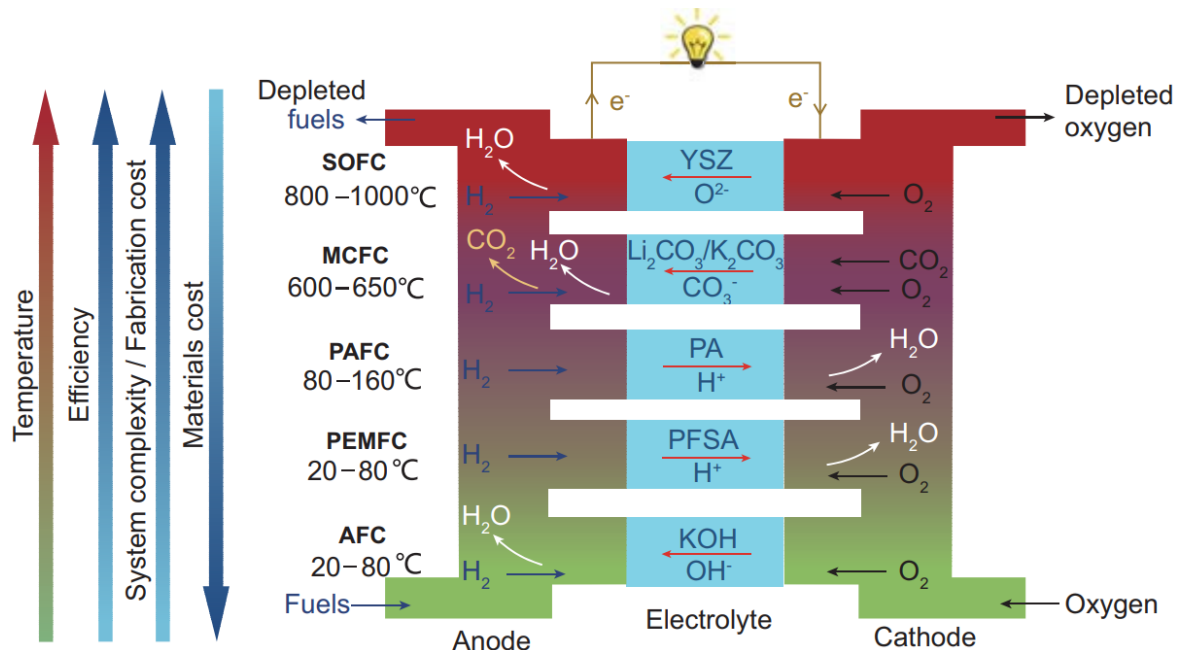
Les cellules électrochimiques élémentaires (*Single Cell*) sont constituées au minimum de trois composants. Les deux électrodes sont poreuses pour permettre l'accès aux gaz

jusqu'aux sites de réaction et intègrent des catalyseurs qui activent les réactions électrochimiques. Un électrolyte est placé entre les deux, imperméable aux gaz et aux électrons. Il permet d'éviter le mélange des deux atmosphères (réductrice et oxydante) et force le passage des électrons d'une électrode à l'autre *via* un circuit extérieur à alimenter tandis que le transport ionique est assuré d'un côté à l'autre par l'intermédiaire de ses ions mobiles. Le principe de fonctionnement d'une cellule à électrolyte conducteur protonique fonctionnant en mode pile et en mode électrolyse est présenté aux **Fig. 1.2(a)** et **(b)**, respectivement.



**Figure 1.2 – Représentation d'une cellule électrochimique dans le cas d'un électrolyte conducteur protonique (PEMC *Proton Exchange Membrane Cell*, PAC *Phosphoric Acid Cell* ou PCC *Protonic Ceramic Cell*) (a) en mode pile et (b) en mode électrolyse.**

Les cellules électrochimiques peuvent fonctionner à basse température (< 250°C) ou haute température (> 500°C), et sont caractérisées par la composition de leur électrolyte liquide ou solide qui leur confère de(s) espèce(s) électroactive(s) propres. Il existe donc différentes variétés de dispositifs électrochimiques qui sont classées selon ces caractéristiques en mode pile à combustible à la **Fig. 1.3** et au **Tableau 1.1**. Entre autres, il est possible de citer pour les opérations à basse température les piles à combustible à membrane polymère échangeuse de protons (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), alcalines (AFC – *Alcaline Fuel Cell*), ou encore à acide phosphorique (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*). Ces faibles températures induisent une durée de vie importante (dégradation limitée) ainsi qu'un temps de démarrage rapide qui permet leur utilisation dans des applications mobiles telles que le transport [2]. Cependant ces conditions demandent aussi l'emploi d'un catalyseur capable d'accélérer les réactions, et le platine est un des rares capables d'offrir les performances suffisantes (en particulier pour les PEMFC). La rareté de ce métal précieux et son prix très élevé limitent la viabilité de ces dispositifs et entrave leur développement sur le long terme.



**Figure 1.3 – Les fonctionnements des différents types de pile à combustible, avec les gaz classiques alimentés aux électrodes, l'espèce conductrice de l'électrolyte et une mise en perspective de la relation entre la température de fonctionnement, l'efficacité, la complexité du système, le coût de fabrication et le coût des matériaux de ces technologies [3] (PA = *Phosphoric Acid*, PFSA = *PerFluoroSulfonic Acid*, KOH = *hydroxyde de potassium*).**

Nous nous intéresserons dans ce manuscrit aux piles à combustible fonctionnant à haute température (400 - 1000°C) qui comprennent les piles à combustible à oxyde solide (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*), à carbonates fondus (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*) et plus récemment à céramique protonique (PCFC – *Protonic Ceramic Fuel Cell*). Leurs températures de fonctionnement en font de bons candidats pour les applications stationnaires. Elles permettent de s'affranchir de catalyseurs onéreux (avec du Ni, du Cu, du Co et du Fe à la place des métaux nobles dont le Pt), d'utiliser un large éventail de combustibles grâce aux possibilités de reformage interne des hydrocarbures légers [4] tout en les convertissant en électricité de manière très efficace (> 50 %), d'autant plus si la chaleur dégagée par la formation de l'eau est valorisée (rendement global  $\simeq 90\%$ ) [5,6]. Elles possèdent les meilleures performances du marché (en particulier pour les SOFC) et offrent l'avantage de pouvoir fonctionner de manière réversible en mode pile à combustible ou en mode électrolyse selon les besoins, tels que décrits précédemment.



**Tableau 1.1 – Les différents types de pile à combustible et leurs propriétés générales.**

Type de pile	Température de travail (°C)	Combustible	Électrolyte	Ion de transfert	Rendement	Applications
AFC	60 -80	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (l)	OH <sup>-</sup>	60 %	Spatial, Portable, Transport
PEMFC	80 – 110	H <sub>2</sub> réformé	Polymère (s)	H <sup>+</sup>	35-60 %	Portable, Transport, Stationnaire
DMFC	50 – 120	CH <sub>3</sub> OH	Polymère (s)	H <sup>+</sup>	40 %	Portable
PAFC	160 – 120	H <sub>2</sub> réformé	Acide Phosphorique (l)	H <sup>+</sup>	40 %	Militaire, Stationnaire
PCFC	400 – 600	H <sub>2</sub>	Céramique (s)	H <sup>+</sup>	60 %	Stationnaire
MCFC	600 – 800	H <sub>2</sub> /CO réformé	Sels fondus (l)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	> 50 %	Stationnaire
SOFC	800 – 1000	H <sub>2</sub> /CO, CH <sub>4</sub> réformé	Céramique (s)	O <sup>2-</sup>	> 60 %	Stationnaire Transport

Malgré ces avantages non négligeables, les conditions de travail extrêmes des dispositifs à oxyde solide sont encore la cause de limites qui les relèguent encore aujourd'hui, à l'étape de recherche et développement contrairement aux dispositifs à membrane échangeuse de protons (PEMC), et aux dispositifs à carbonates fondus (MCC) dans une moindre mesure, qui connaissent un certain succès commercial. En effet, ces conditions de travail ont pour conséquence un temps d'allumage relativement important, une sélection de matériaux limitée en termes de compatibilités chimique et thermomécanique. Surtout, une durée de vie particulièrement inférieure à celle d'autres types de piles est enregistrée (objectif de l'ordre de 40 000 h) due à des pertes de performances au cours du temps induites par un certain nombre de complications additionnelles, internes aux matériaux, tels que l'épuisement, l'agglomération ou la diffusion des catalyseurs dans la cellule [7]. Cela sera discuté plus précisément dans les paragraphes suivants. Par ailleurs, dans l'optique de mettre en série et d'empiler les cellules unitaires au sein de *stacks*, il est nécessaire d'employer des matériaux d'interconnexion qui soient adaptés à ces températures avec : une conductivité électronique pure et élevée, une faible dégradation (oxydation) et une réactivité chimique négligeable avec les autres composants. Dans le cas de l'AFC et de la MCFC, il faut aussi prendre en compte le caractère très corrosif de l'électrolyte (KOH et carbonates fondus, respectivement). Ces derniers sont à l'état fondu, ce qui confère une conductivité ionique plus élevée mais contraint à les maintenir dans une matrice solide afin de garantir les propriétés mécaniques et limiter les fuites. L'aluminate de lithium (LiAlO<sub>2</sub>) utilisé dans ce rôle est connu pour être un isolant électrique, ce qui engendre

une perte ohmique très élevée comparée aux autres types de piles et qui explique les faibles performances enregistrées.

Ces dernières années, les études se sont donc massivement tournées vers un abaissement de la température de fonctionnement afin de préserver au mieux les matériaux dans le temps tout en conservant leurs avantages de modulabilité et des performances élevées en termes de densité de puissance délivrée. Des efforts considérables ont donc été déployés pour, entre autres, optimiser les procédés de synthèse et de mise en forme, développer de nouveaux matériaux d'électrolyte et optimiser leurs architectures, puis ajuster les matériaux d'électrodes aux espèces ioniques impliquées dans le processus de transport, ainsi qu'améliorer les interfaces [8,9].

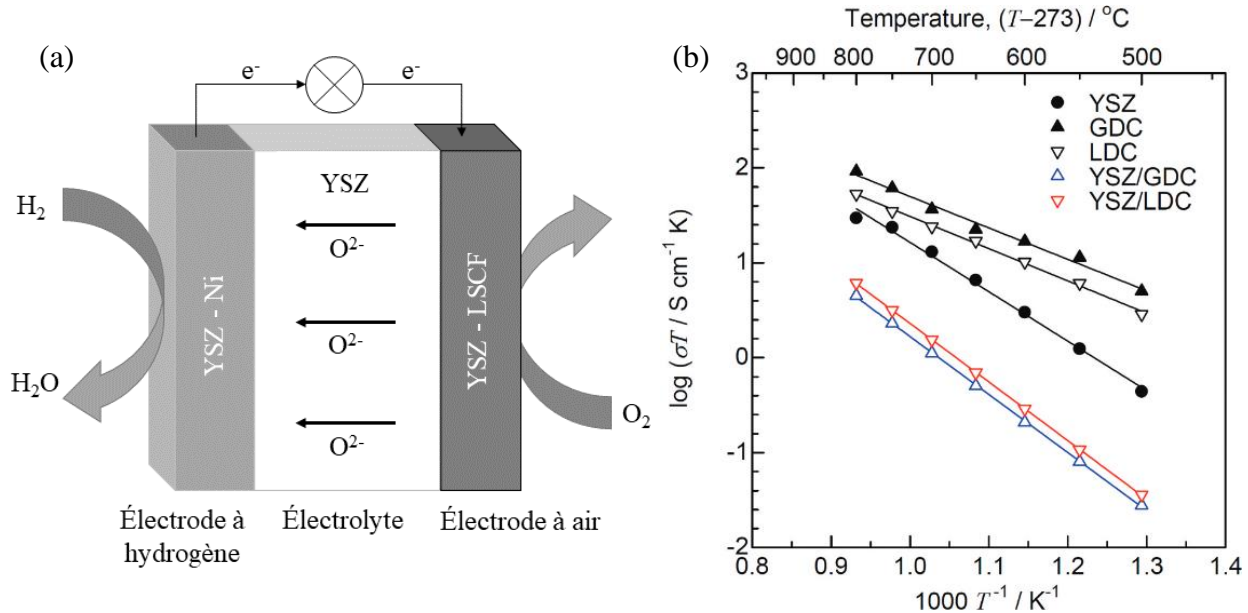
## 2. Les piles à combustible Haute Température

### 2.1. Les piles à combustible à Oxyde Solide (SOFC)

Les piles à combustible à oxyde solide se caractérisent par un électrolyte solide dense composé d'une céramique conductrice des ions oxyde ( $O^{2-}$ ) qui migrent généralement par un mécanisme lacunaire de l'électrode à air à l'électrode à hydrogène, comme le présente la **Fig. 1.4(a)**. Cet électrolyte doit être chimiquement stable dans les deux atmosphères, oxydante et réductrice. Étant donné les atmosphères de travail, cela impose un domaine d'ionicité étendu, classiquement  $10^{-20} < p(O_2) < 0,21$  atm. Seuls les oxydes dopés répondent au mieux à ces critères, le dopage permettant d'accroître le nombre de lacunes d'oxygène pour favoriser le transport des ions oxyde. Dans les SOFC conventionnelles haute température (entre 800 et 1000°C), la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (8YSZ :  $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-\delta}$ ), de structure cubique, est la plus utilisée.

Néanmoins, dans le but de réduire le coût des composants et des technologies, et d'éviter les contraintes thermiques et chimiques des constituants entre eux pour augmenter la durée de vie de ces dispositifs, de nombreuses études se sont orientées vers un abaissement notable de la température d'opération, d'abord entre 600 et 800°C, et plus récemment dans une gamme encore inférieure, entre 400 et 600°C. Ces piles à combustible sont depuis appelées IT-SOFC, pour *Intermediate Temperature-Solid Oxide Fuel Cell*. Deux voies sont alors explorées : diminuer considérablement l'épaisseur de l'électrolyte classique jusqu'à 10 à 5  $\mu m$ , ce qui impose une configuration dite à électrode support, ou développer de nouveaux matériaux plus conducteurs que 8YSZ dans la gamme de température envisagée. À cet effet, les oxydes à base

de cérium, substitués par des Terres Rares (GDC pour *Gd doped ceria*, SDC pour Sm, YDC pour Y etc...) [10] sont très prometteurs de par leur conductivité plus élevée que 8YSZ pour des températures inférieures à 600°C (cf **Fig. 1.4(b)**), et ont donc déjà fait l'objet de nombreux travaux.



**Figure 1.4 – (a) Schéma simplifié du fonctionnement d'une cellule de pile à combustible à oxyde solide avec des matériaux standard de la littérature ; (b) Diagrammes d'Arrhenius comparatifs de la conductivité ionique, sous air, en fonction de la température, des électrolytes usuels de la technologie SOFC : YSZ (*Yttria Stabilized Zirconia*), GDC (*Gadolinium Doped Ceria*) et LDC (*Lanthanum Doped Ceria*) et les bi-couches YSZ/GDC et YSZ/LDC, d'après H. Sumi *et al.* [11].**

Ceci constitue néanmoins une température maximale d'utilisation pour la cérine dopée dans un fonctionnement de type pile à combustible : sous atmosphère riche en dihydrogène le cérium de valence (+IV) peut être aisément réduit en cérium (+III) (cf **Équation 1.2**), introduisant alors une conductivité électronique dans le matériau. Cette réaction rédox induit un court-circuit interne qui diminue significativement le potentiel aux bornes de la pile et donc les performances globales de la cellule. Cette réduction partielle a aussi pour conséquence une expansion de la maille qui conduit à une instabilité mécanique de l'électrolyte sur le long terme [12].



Pour les deux électrodes (à oxygène et à hydrogène), l'objectif est d'utiliser un matériau possédant des performances et des caractéristiques les plus optimisées. Tout d'abord les électrodes doivent être poreuses (30 à 40 %vol) pour faciliter l'accès des gaz aux sites réactionnels. Par ailleurs, les matériaux doivent posséder une bonne conductivité électronique (supérieure à 10<sup>2</sup> S.cm<sup>-1</sup>), et une conductivité ionique suffisante (environ 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup>) [13]. Les

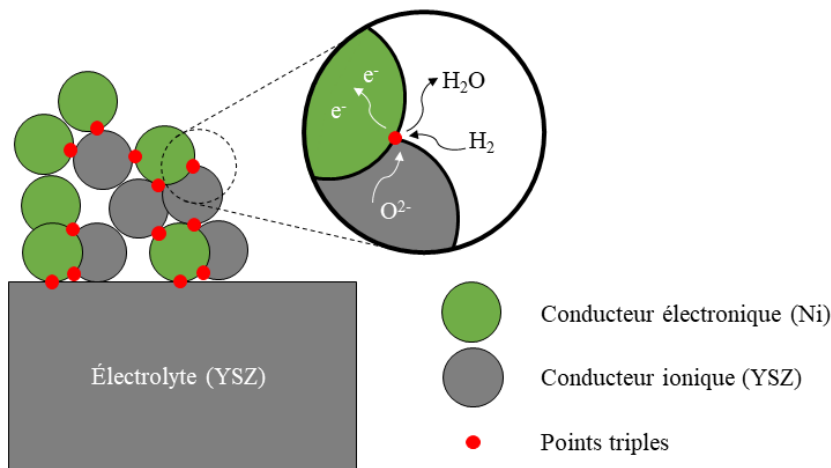
matériaux MIEC (*Mixed Ionic Electronic Conductors*) tels que les pérovskites LSCM ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ) [14] pour l'électrode à hydrogène et LSM ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , avec  $x = 0,2$  à  $0,4$ ) [15], LSCF ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ) [16,17], BSCF ( $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ ) [18] ou les nickelates LNO ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) [19] pour l'électrode à oxygène sont des matériaux monophasés qui constituent un bon exemple. Ainsi les réactions électrochimiques (cf **Équation 1.3** et **1.4**) sont délocalisées à l'ensemble du volume de l'électrode, ce qui minimise les résistances et donc les pertes associées. Cependant, ces matériaux présentent généralement des coefficients de dilatation thermique très différents de ceux de l'électrolyte, pouvant engendrer des décollements à l'interface électrode/électrolyte et donc une diminution de la surface d'échange entre les deux composants. Pour pallier ces écarts, le développement de matériaux composites (conducteur électronique / conducteur ionique, puis plus récemment MIEC / conducteur ionique) s'est rapidement développé car ceux-ci permettent de combiner intimement leurs propriétés de conduction et d'accommoder les propriétés thermomécaniques avec l'électrolyte. Ainsi, la phase conductrice ionique est souvent identique à celle de l'électrolyte. Au moins pour ces mêmes raisons, des cermets composites céramique-métal sont souvent employés à l'électrode à hydrogène tels que YSZ(SDC)-Ni ou YSZ(SDC)-Cu (au moins 30 %mas en catalyseur) afin aussi d'ajuster les propriétés de conduction électronique et de catalyse vis-à-vis de la réaction d'oxydation de  $\text{H}_2$  (ou de réduction de  $\text{H}_2\text{O}$  en mode électrolyse) [20].

La **Fig. 1.4(a)** représente une cellule élémentaire de pile à combustible à oxyde solide, telle qu'étudiée dans de nombreux laboratoires académiques : technologie électrolyte support, par exemple de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ), qui assure la tenue mécanique de l'ensemble. Sur chaque face de l'électrolyte sont déposées les électrodes, ici le cermet Ni-YSZ coté hydrogène et le composite LSCF-YSZ coté air. La cathode est le siège de la réduction de l'oxygène (cf **Équation 1.3**), produisant des ions oxyde qui vont migrer au travers de l'électrolyte dense jusqu'à l'anode qui est le siège de l'oxydation du dihydrogène (cf **Équation 1.4**).



La **Fig. 1.5** illustre les zones de réaction dans le cas de l'électrode à  $\text{H}_2$ , mettant en évidence les deux phases complémentaires percolantes, l'une conductrice ionique et l'autre électronique, et la phase gazeuse *via* la porosité. Le réseau structuré homogène de ces trois

phases permet de faire réagir les espèces électroactives dans des zones appelées zone de contact triple (*Triple Phase Boundaries*) [21]. Plus important est le nombre de ces zones, plus délocalisée sera la réaction de transfert de charge, donc plus faible sera la résistance associée à ces phénomènes et meilleures seront les performances.



**Figure 1.5 – Schéma adapté de Kei Hoa *et al.*[13] représentant une anode composite poreuse (conducteur électronique / conducteur ionique) ainsi que les réactions rédox mises en jeu au niveau des TPB (*Triple Phase Boundaries*).**

La technologie électrolyte support présentée à la **Fig 1.4(a)** consiste à déposer les électrodes sur un électrolyte épais. Une épaisseur minimale de 100  $\mu m$  est requise pour assurer la tenue mécanique de l'assemblage, ce qui induit des pertes par chute ohmique importantes. Ainsi, une deuxième technologie consiste à utiliser une électrode comme support mécanique, en général l'électrode à hydrogène, avec une épaisseur de 300 à 500  $\mu m$ . Ceci permet en outre d'abaisser l'épaisseur de l'électrolyte déposé jusqu'à 10 à 5  $\mu m$ . Cet ordre de grandeur est imposé par les températures de traitement thermique et de frittage requises pour avoir les propriétés microstructurales adaptées, tout en limitant les problèmes de réactivité chimique principalement entre cathode et électrolyte. Les performances électrochimiques globalement atteintes par ces dispositifs sont de l'ordre de 1000  $mW.cm^{-2}$  à 800°C ce qui fait de cette configuration une des plus performantes à ce jour.

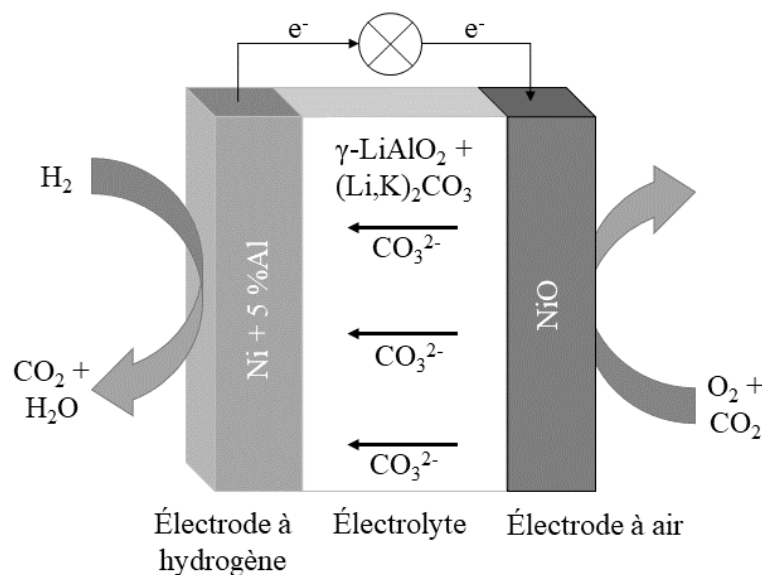
## 2.2. Les piles à combustible à Carbonates Fondus (MCFC)

Pour la cellule de type MCFC, les mêmes caractéristiques globales que pour la SOFC sont recherchées concernant les trois éléments principaux. L'électrolyte est conventionnellement constitué des carbonates alcalins  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  et  $K_2CO_3$  en mélanges eutectiques binaires (cf **Tableau 1.2**) retenus dans une matrice poreuse (50-60 %) en aluminat de lithium ( $LiAlO_2$ ). Cette dernière permet d'assurer la tenue mécanique de l'ensemble à la

température d'utilisation de la pile. Les espèces mobiles assurant la conductivité sont principalement les ions carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Il faut savoir que la conductivité des carbonates à l'état fondu est fortement dépendante de la nature du cation et varie dans l'ordre suivant :  $\sigma(\text{Li}_2\text{CO}_3) > \sigma(\text{Na}_2\text{CO}_3) > \sigma(\text{K}_2\text{CO}_3)$ . Par conséquent, le mélange eutectique  $(\text{Li,Na})_2\text{CO}_3$  est meilleur conducteur que  $(\text{Li,K})_2\text{CO}_3$ , et la conductivité de ce dernier est accrue si la teneur en  $\text{Li}^+$  augmente. Par ailleurs, l'eutectique  $(\text{Li,Na})_2\text{CO}_3$  est moins corrosif vis-à-vis des électrodes [22]. La température de fonctionnement des MCFC doit être supérieure à la température de fusion des mélanges de carbonates. Dans le cas des eutectiques de  $(\text{Li,Na})_2\text{CO}_3$  et  $(\text{Li,K})_2\text{CO}_3$ , elle est autour de  $500^\circ\text{C}$  (cf **Tableau 1.2**), et les piles opèrent généralement entre 600 et  $650^\circ\text{C}$ .

**Tableau 1.2 – Compositions et températures de fusion de quelques mélanges eutectiques pertinents de carbonates alcalins**

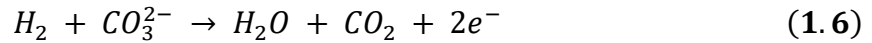
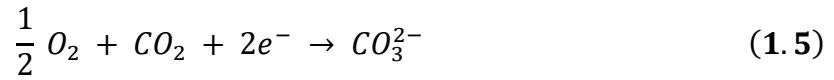
Mélange eutectique	Composition / %mol			Température de fusion	Réf.
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$		
$\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	52	48	/	501	[23]
$\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$	42,7	/	57,3	498	[24]
$\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$	62	/	38	488	[24]



**Figure 1.6 – Schéma du fonctionnement d'une pile à combustible de type MCFC [25], les réactions chimiques associées aux électrodes sont présentées aux Équations 1.5 et 1.6.**

Les électrodes, elles, sont classiquement composées d'oxyde de nickel poreux (40-70 %), du côté cathodique avec une lithiation *in situ* ( $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ) et d'un alliage de nickel métallique et de chrome ou d'aluminium du côté anodique [26]. Les réactions électrochimiques aux électrodes sont présentées aux **Équations 1.5** et **1.6**, pour l'air et l'hydrogène, respectivement. Le fonctionnement est schématisé dans la **Fig. 1.6**. Le dioxyde de carbone est combiné à l'air du côté de la cathode pour former des carbonates et provoquer cette migration au travers de l'électrolyte avec formation d'eau et de  $\text{CO}_2$  à l'anode. Cette conduction ionique

est, de plus, largement facilitée par l'état liquide des carbonates à la température de fonctionnement, l'énergie d'activation étant fortement diminuée.



La possibilité de faire participer le CO<sub>2</sub> ou le CO dans le fonctionnement de la pile permet aujourd'hui non seulement de valoriser ces gaz au travers d'une pile à combustible mais aussi d'utiliser ce type de dispositif pour la séparation du CO<sub>2</sub> ou du CO dans les gaz d'échappement des centrales à charbon par exemple [27].

La limite principale de ces piles est liée à la matrice solide d'aluminate de lithium qui est isolante, responsable de plus de 70 % des pertes ohmiques, taux bien plus élevé que les autres types de dispositifs. Par ailleurs, le caractère très corrosif des espèces carbonates peut provoquer de sérieuses dégradations des matériaux qui l'entourent sur le long terme tels que les plaques bipolaires métalliques qui assurent la connexion électrique entre deux cellules élémentaires, les collecteurs de courant et les plaques isolantes des deux atmosphères gazeuses consécutives [28]. Il faut ajouter à cela des dégradations indésirables, comme la dissolution du Ni cathodique dans l'électrolyte dont les ions Ni<sup>2+</sup> peuvent diffuser vers l'anode pouvant entraîner leur réduction par l'hydrogène, et son dépôt sous forme de dendrites avec le risque d'un court-circuit entre les deux électrodes. Il est à souligner aussi la volatilisation du sel fondu de l'électrolyte au cours du temps engendrant une perte de conductivité [26]. Malgré ces limites, cette technologie est déjà relativement mature, elle est déjà utilisée dans plusieurs pays, notamment aux États-Unis et en Corée du Sud. Sa robustesse a en effet été prouvée par Posco (fournisseur coréen d'électricité) qui a pu mettre en œuvre une centrale de 60 MW produits par des MCFC [29]. Il est de plus prévu de pouvoir recharger les cellules en électrolyte en cours de fonctionnement pour pallier cette dernière limite d'évaporation des sels. Notons en dernier lieu, malgré leur intérêt, les faibles valeurs de densité de courant et de densité de puissance générées par ce type de dispositifs (< 150 mA.cm<sup>-2</sup> à 0,7 V et entre 150 et 250 mW.cm<sup>-2</sup> maximum), soit 5 à 10 fois inférieures à celles des SOFC [30].

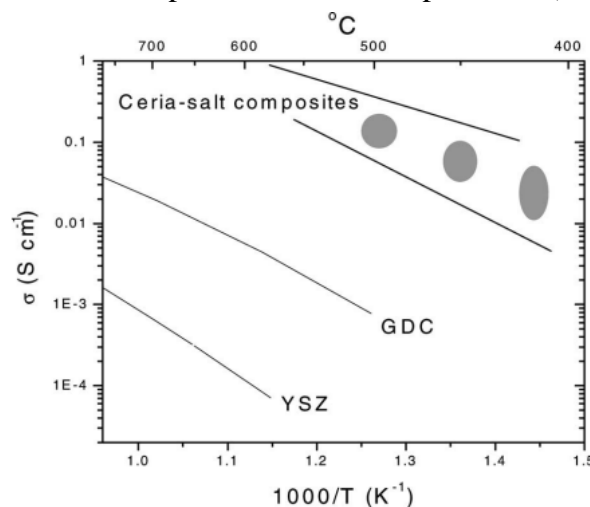
### 3. Les piles à combustible Hybrides SO / MC

Ainsi, une des nouvelles voies de recherche dans le domaine des piles à combustible haute température est d'allier les matériaux des MCFC avec ceux des SOFC, dans un composite.

En effet, l'affinité chimique de certains matériaux offre l'opportunité de remplacer la matrice isolante d'aluminate de lithium par une matrice active oxyde solide et ainsi d'abandonner le composant responsable des principales limites de la technologie MCFC. La matrice, en plus d'assurer la tenue mécanique, participe activement à la migration de certaines espèces mobiles dans d'électrolyte dont les ions oxyde  $O^{2-}$  le plus fréquemment. Le composite ainsi obtenu réunirait les avantages des deux technologies tout en possédant une conduction multi-ionique qui lui confère des performances remarquables à plus basse température (450-650°C). Ces dispositifs sont appelés *Hybrid Fuel Cell*, HFC.

### 3.1. Généralités sur les électrolytes à base de cérine et de carbonates

Les matériaux d'électrolytes composites composés de phases de sels fondus et d'oxydes solides ont été suggérés pour la première fois dans la littérature dans les années 1990 par Zhu et Mellander [31]. Une importante conduction protonique est alors mentionnée entre 300 et 600°C pour un composite alliant des nitrates de métaux à de l'alumine. Les recherches ont ensuite été poursuivies avec l'utilisation de différents sels fondus toujours associés à l'alumine [32–34]. Par la suite, les sulfates, les chlorures, les fluorures, les carbonates ou les hydroxydes fondus sont combinés à la cérine dopée [35–41]. Mais ce sont bien les carbonates fondus qui sont finalement mis en avant par Zhu en 2003 [42]. En effet le composite de cérine dopée au samarium combinée au mélange eutectique binaire de carbonate de lithium et de sodium SDC- $(Li,Na)_2CO_3$  est déjà présenté comme possédant une conductivité accrue : jusqu'à  $0,90 \text{ S.cm}^{-1}$  à 660°C. De ce fait, le composite obtenu serait  $10^4$  fois plus conducteur que YSZ et 10 à 100 fois plus que la cérine dopée aux mêmes températures (cf **Fig. 1.7**).



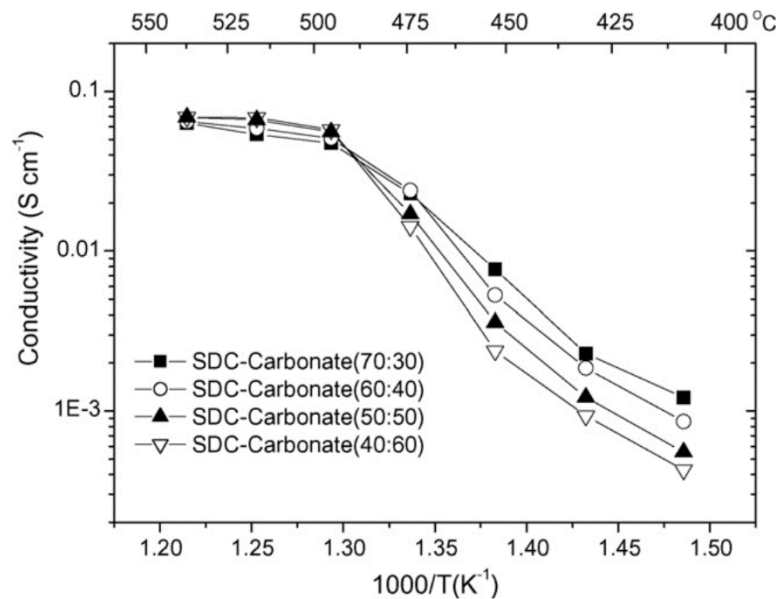
**Figure 1.7 – Diagramme d'Arrhenius représentant la conductivité des électrolytes composites à base de cérine et de sels fondus (CSC - Ceria-salt Ceramic Composites) par rapport aux oxydes solides conventionnels YSZ et GDC [42].**



Par la suite, ces travaux sino-suédois sont suivis par de nombreux autres groupes du monde entier en Chine [37,43], en France [44], au Royaume-Uni [45], au Pakistan [46], au Portugal [47], en Inde [48–50], en Finlande [51], en Malaisie [52,53], en Corée du Sud [54], au Japon [55], ou encore en Indonésie [56]. Ainsi, l'alumine de la phase oxyde a rapidement laissée sa place à des matériaux ioniquement actifs porteurs de défauts issus de la technologie SOFC. La cérine dopée au gadolinium (GDC) ou au samarium (SDC) sont les premiers matériaux à avoir été mis en évidence et SDC a été adoptée dans la plupart des travaux publiés jusqu'ici, tandis que l'instabilité de l'alumine et de YSZ au contact des sels fondus a d'abord été discutée par Ferreira *et al.* [57] puis définitivement démontré par Ricca *et al.* [58]. En outre, l'instabilité chimique et mécanique de la SOFC liée à la réduction du cérium est ici limitée grâce aux faibles contacts des particules de SDC avec l'atmosphère réductrice du côté de l'électrode à hydrogène [59–61] avec leur confinement par les sels fondus.

Ainsi un comportement électrochimique singulier est observé lorsque la conductivité de l'électrolyte est mesurée en fonction de la température. Huang *et al.* [43] l'ont décrit pour la première fois avec le composite SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> avec une nette discontinuité dans la variation de la conductivité de plusieurs ordres de grandeur à une température de transition plus faible que le point de fusion de la phase carbonate (475 au lieu de 498°C). La **Fig. 1.8** reprend ces observations [62]. Cela indiquerait selon eux, l'existence d'un effet composite. Ce saut en température est principalement dépendant du type de carbonates utilisés, et généralement 20 à 50°C plus bas que le point de fusion de l'eutectique de carbonates. Il est supposé que les défauts (lacunes cationiques) s'accumulent au niveau de l'interface et que lorsque la fusion est initiée à une certaine température causée par les interactions interfaciales, la mobilité des défauts dans la zone augmente fortement, ce qui mène à l'amélioration de la conductivité dans le composite (zone de température intermédiaire). Avec l'augmentation de la température, la fusion des carbonates s'étend depuis le sous-réseau jusqu'au reste du volume, et les carbonates deviennent hautement mobiles jusqu'à dominer la conductivité totale du composite avec une énergie d'activation de 0,25 eV sous air (zone haute température). Il faut noter qu'en test en cellule complète, l'OCV augmente de façon continue après la fusion, ce qui signifie qu'avant celle-ci, le matériau est poreux et non hermétique au gaz. Les carbonates fondus possèdent en outre, une bonne mouillabilité avec la surface de la cérine dopée et remplissent les pores [63]. Dans la zone basse température, la phase carbonate solide est isolante, la phase oxyde solide gouverne donc la conductivité avec une énergie d'activation d'environ 1,2 eV sous air [64]. Les comportements électrochimiques du composite sont aussi associés à la teneur en phase oxyde

solide, qui pourraient être interprétées comme la conséquence du seuil de percolation pour former des interfaces continues [12].



**Figure 1.8** – Diagramme d'Arrhenius représentant la conductivité en fonction de la température, de l'électrolyte composite SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour différents ratios volumiques de phase, à savoir 30, 40, 50 et 60 %vol de carbonates [62].

Zhu *et al.* [36] ont étudié pour la première fois l'effet de la teneur en phase oxyde solide pour le composite GDC-(Ba,Sr)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ils comparent les performances des cellules complètes avec une teneur en GDC allant de 0 à 40 % mol. Les meilleures performances sont alors obtenues pour la plus haute teneur en GDC, soit une densité de puissance maximale de 580 mW.cm<sup>-2</sup> à 600°C. Avec l'utilisation de mélanges eutectiques de carbonates plus classiques tels que (Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, plusieurs travaux [43,62,65,66] démontrent que lorsque la teneur en carbonates est faible, la conductivité est proche de celle de la phase oxyde solide. Elle augmente cependant de plusieurs ordres de grandeur lorsque la teneur atteint 30 %vol, ce qui correspondrait au seuil théorique de percolation. La **Fig. 1.8** présente les diagrammes d'Arrhenius de l'électrolyte pour des teneurs en carbonates allant de 30 à 60 %vol. Pour la plus faible teneur en carbonate (30 %vol), la conductivité est la plus élevée à basse température mais la plus faible à haute température, et le comportement inverse est observé pour la teneur la plus élevée (60 %vol). En effet, la phase majoritaire dans le composite gouverne la conductivité. À basse température, la phase carbonate solide est moins conductrice que la phase oxyde, mais devient plus conductrice que la phase oxyde à des températures supérieures à son point de fusion. Les auteurs préconisent un ratio de phase oxyde-carbonate d'environ 50-50 %vol et/ou 70-30 %mas, soit environ 60-40 %mol. Ceci est en accord avec les résultats de Xia *et al.* qui démontrent que parmi une teneur en carbonate de 10, 30 et 50 %mas, les meilleures performances sont obtenues pour une teneur de 30 %mas de carbonates avec une densité de courant de 1 A.cm<sup>-2</sup> à 0,7 V et une densité de

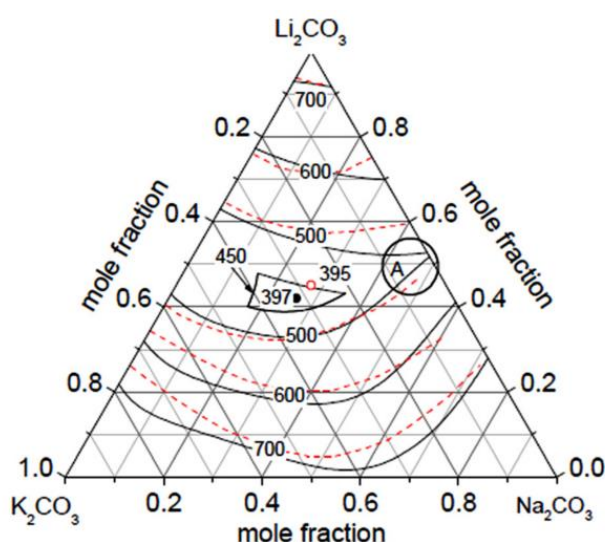
puissance maximale de  $720 \text{ mW.cm}^{-2}$  contre  $550$  et  $573 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour une teneur de  $10$  et  $50 \%$  mas respectivement. Ce ratio a en effet été respecté dans une certaine mesure pour la plupart des travaux suivants.

Notons par ailleurs qu'un certain nombre d'études se sont concentrées sur l'influence du dopage de la cérine sur la conductivité ionique des électrolytes composites avec d'autres lanthanides tels que  $\text{Y}^{3+}$  [67],  $\text{Nd}^{3+}$  [54] ou  $\text{Eu}^{3+}$  [68] voir avec des métaux alcalino-terreux tels que  $\text{Ca}^{2+}$  [46,69,70]. D'autres ont partiellement remplacé  $\text{Sm}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$  pour réaliser des co-dopages. Le groupe de Petit a par exemple associé  $\text{Gd}^{3+}$  à  $\text{Y}^{3+}$  [45,71,72] et à  $\text{Ca}^{2+}$  [73,74] pendant plusieurs années, tandis que d'autres ont associé  $\text{Sm}^{3+}$  à  $\text{Nd}^{3+}$  [75],  $\text{Sr}^{2+}$  [76],  $\text{Ca}^{2+}$  [77,78],  $\text{Zr}^{2+}$  [79] ou  $\text{Ba}^{2+}$  [80]. Jaiswal *et al.* ont quant à eux contribué à l'étude de dopages plus originaux en 2015 avec l'étude des paires  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$  [81],  $\text{La}^{3+}$ - $\text{Sr}^{2+}$  [82,83],  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$  [84] et dernièrement avec  $\text{Dy}^{3+}$ - $\text{Ca}^{2+}$  [85] en 2018. Encore plus récemment, Sinh [86] a présenté un électrolyte composite doté d'une phase oxyde de cérine tri-dopée ( $\text{Ce}_{0,76}\text{Pr}_{0,08}\text{Sm}_{0,08}\text{Gd}_{0,08}\text{O}_{2-\delta}$ ) qui enregistre une conductivité de  $0,06 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $650^\circ\text{C}$ . De manière opposée, selon Ferreira *et al.* [57], la cérine non dopée fournirait au sein du composite une meilleure conductivité que GDC. Ils suggèrent alors un « effet composite » inattendu et adoptent ensuite cette configuration pour étudier plus précisément les mécanismes et les espèces électro-actives mis en jeu selon la température et la composition des atmosphères [87]. Il faut savoir que ces travaux ont été suivis très récemment par ceux de Jing *et al.* [88] qui présentent un électrolyte atteignant une conductivité de  $0,34 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $550^\circ\text{C}$  et discutent des phénomènes électrochimiques qui ont lieu quand  $\text{CeO}_2$  est associé à  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [89]. Les travaux de Ricca *et al.* ne montrait pas nécessairement de gain en conductivité entre  $\text{CeO}_2$  non dopée et dopée [90].

Concernant la phase carbonate, de la même façon que dans les MCFCs, différentes compositions ont été associées à la phase oxyde. Le groupe de Meng utilise le mélange binaire composé de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (**Tableau 1.2**) dès 2002 et obtiennent des conductivités allant jusqu'à  $0,06 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $550^\circ\text{C}$  [62,91,92]. De même que Benamira *et al.* [44], qui sont partis du principe que cet eutectique est celui utilisé conventionnellement dans la technologie MCFC. L'idée est simplement de sélectionner cette composition et de remplacer la matrice d'aluminate de lithium isolante par la cérine dopée. Cette configuration a été utilisée jusqu'en 2016 [93] fournissant jusqu'à  $0,09 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$ . De leur côté, Huang *et al.* lui préfèrent dès la deuxième étude [94] le mélange eutectique binaire composé de  $58 \%$  mol  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $42 \%$  mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et démontrent en 2010 que celui-ci permettrait d'obtenir un composite plus performant en terme de densité de puissance maximale, à  $500^\circ\text{C}$  ( $500 \text{ mW.cm}^{-2}$  au lieu de  $300 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) [95]. Zhu

*et al.* [42] ont utilisé un mélange binaire avec un ratio éloigné de cet eutectique (67:33 %mol) jusqu'en 2010, année durant laquelle ils ont finalement adopté la composition eutectique citée précédemment [96] comme pour la grande majorité des recherches qui suivent.

Il faut noter que l'utilisation du carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a également été relativement étudiée dans certains travaux du groupe de Zhu, Raza et Wang dans le but de mettre en évidence la présence d'une structure fine de type « noyau-enveloppe » (*core-shell*) [97] apportant, *via* un procédé plus simple, des performances plus élevées comparées au mélange binaire  $(\text{Li},\text{Na})_2\text{CO}_3$  entre 400 et 500°C (1150 au lieu de 725  $\text{mW.cm}^{-2}$  à 500°C) [98]. Cette configuration a permis, par la suite, l'étude de certains co-dopages de cérine et le développement d'électrodes plus efficaces.



**Figure 1.9 – Diagramme de phase du système  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ . Les données expérimentales sont en trait pointillé rouge [99]; les données calculées sont en trait plein [100].**

Enfin, de façon plus originale, le mélange eutectique ternaire a été associé pour la première fois à la cérine dopée au samarium dans un électrolyte composite en 2009 par Zhang *et al.* [45].  $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$ , en proportion 43,5-31,5-25 %mol, se caractérise en effet par une température de fusion de 397°C, la plus basse de tous les autres mélanges (cf **Fig. 1.9**). Cela entraîne conséquemment une hausse de la conductivité à des températures plus faibles. Pourtant, ces derniers abandonnent rapidement ce mélange au profit de  $(\text{Li},\text{Na})_2\text{CO}_3$  qui permet, d'après eux, d'obtenir les performances les plus élevées [101]. *A contrario*, Khan *et al.* [102] démontrent que selon leur procédé, le composite associant l'eutectique ternaire serait plus conducteur qu'avec les autres mélanges (atteignant 0,29  $\text{S.cm}^{-1}$  à 600°C). Une étude systématique est réalisée en comparant la conductivité des différents mélanges de sels fondus combinés à 75 %mas de GDC sous air et à 600°C. Les différentes compositions d'électrolyte composites sont alors classées par ordre décroissant de conductivité : GDC- $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3 >$

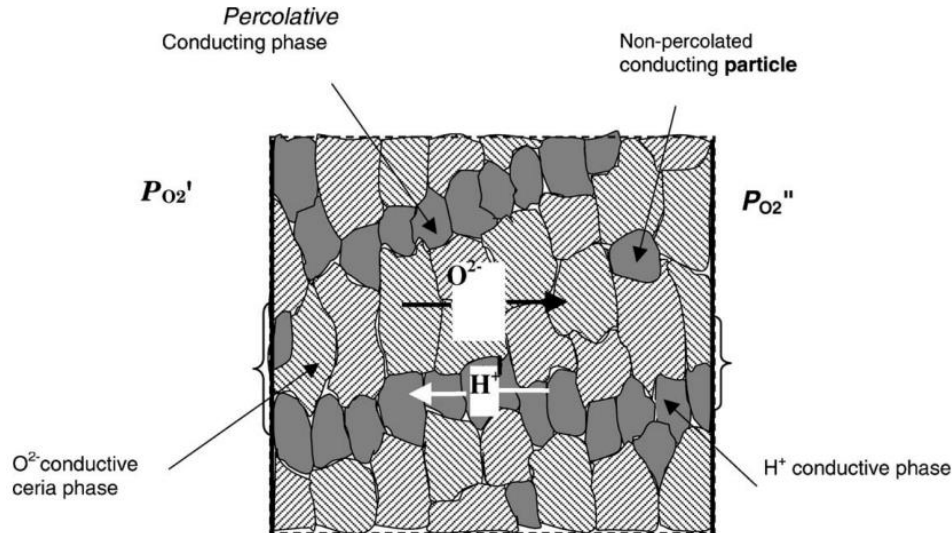
$\text{GDC}-(\text{Li},\text{Na})_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-(\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-\text{K}_2\text{CO}_3$ . L'amélioration de la conductivité serait due à la basse température de fusion de l'eutectique ternaire  $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$ , à une meilleure percolation et un meilleur recouvrement de la phase carbonate avec la phase oxyde. Les auteurs rapportent également que les performances en mode pile à 600°C sont supérieures dans le cas de  $\text{GDC}-(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$  (224 mW.cm<sup>-2</sup>) par rapport à  $\text{GDC}-(\text{Li},\text{Na})_2\text{CO}_3$  (180 mW.cm<sup>-2</sup>). Dans un autre registre, Amar *et al.* associent depuis 2011 l'eutectique ternaire à l'alumine [34] et à la cérine dopée [103] pour la synthèse électrochimique d'ammoniac à partir de l'électrolyse de l'eau et du diazote et démontrent une vitesse maximale de formation de  $5.39 \times 10^{-9} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  à 450°C et 0,8 V avec le composite  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$ . De son côté, le groupe de Lund utilise un ratio molaire de carbonates  $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$  de 50-25-25 quelque peu éloigné de la composition de l'eutectique ternaire [104] mais enregistrent la meilleure conductivité à notre connaissance de 0,72 S.cm<sup>-1</sup> à 600°C pour l'électrolyte  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$  [105].

Quelques tendances peuvent donc être dégagées. Alors que l'eutectique  $(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3$  semble définitivement laissé de côté, l'utilisation de  $(\text{Li},\text{Na})_2\text{CO}_3$  au sein du composite s'est généralisée dans la plupart des recherches. Il est bon de souligner que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$  permettraient une utilisation à plus basse température (500°C). Le premier permet l'emploi d'une synthèse *one pot* améliorant les propriétés d'interfaces et par conséquent la conductivité ionique tandis que le deuxième possède la température de fusion la plus basse de tous les autres mélanges. Malgré tout, les résultats restent très disparates d'une équipe à une autre, et donc d'un procédé de fabrication à un autre. Il est difficile de comparer les différents matériaux tant il y a de facteurs pouvant influencer le comportement du composite. Penchons-nous alors sur les mécanismes et chemins de conduction qui sont discutés dans la littérature afin de comprendre plus en détails les phénomènes liés à cette conductivité exacerbée.

### 3.2. Mécanismes de conduction

Lors de leurs premières études sur les électrolytes composites d'alumine associée à différents sels fondus, Zhu et Mellander [31,106] annonçaient un intérêt majeur de double conduction par les ions oxyde ( $\text{O}^{2-}$ ) et par les protons ( $\text{H}^+$ ) au travers de la phase oxyde et de la phase de sels fondus, respectivement. Ce raisonnement repose sur la notion de percolation des phases d'un côté à l'autre de l'électrolyte. L'amélioration de la conductivité par le composite est alors basée sur le principe d'additivité des espèces mobiles. C'est aussi ce mécanisme qui est repris lors des premières études du composite oxyde-carbonates [36,42], comme on peut le

voir à la **Fig. 1.10**. Zhu *et al.* avancent que les protons migrent à travers la phase carbonate en se fixant au réseau d'ion  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ce dernier deviendrait un intermédiaire porteur de proton sous la forme d'espèces  $\text{HCO}_3^-$  et les protons « sauteraient » d'un ion carbonate à un autre. Ils précisent tout de même que le détail de la conduction des espèces demeure inconnu.



**Figure 1.10 – Illustration des deux phases percolantes interpénétrées de cériine conductrice des ions oxygène et du sel conducteur de protons selon Zhu [42].**

S'il est assumé que les composites basés sur des sels fondus de nitrate, de chlorure, de fluorure ou d'hydroxyde sont des conducteurs protoniques notoires, ceci est beaucoup moins évident lorsqu'on considère les carbonates fondus pourtant connus dans les systèmes MCFC pour leur conduction par les ions carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Cependant, plusieurs travaux reportent la détection d'eau (visuellement ou par chromatographie en phase gazeuse) de chaque côté des cellules complètes lorsque seulement de l'hydrogène et de l'air alimentent l'anode et la cathode respectivement [43,63,107]. Cette preuve est une première étape démontrant l'existence de la conductivité protonique dans les composites à base de cériine dopée et de carbonates fondus et sera ensuite définitivement démontrée par la méthode de la FEM (Force ÉlectroMotrice) sous différents taux d'humidification des électrodes [96]. Le nombre de transport du proton  $t_H$  se situerait dans une gamme comprise entre 0 et 1, et serait inférieur à celui de l'oxygène.

Par ailleurs, le groupe de Meng [62,91] fait très tôt le choix d'assurer une conduction en  $\text{CO}_3^{2-}$  en ajoutant 50 % vol de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère oxydante et avance rapidement l'existence d'un troisième type de conduction. Le nombre de transport de chaque espèce électroactive est

ainsi calculé pour différentes températures par la méthode des forces électromotrices (FEM) en négligeant le nombre de transport de l'électron. L'équation suivante est ainsi considérée :

$$t_C + t_H + t_O + t_{e^-} = 1 \quad (1.7)$$

$t_C$  est le nombre de transport de l'ion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ;

$t_H$  est le nombre de transport du proton ( $\text{H}^+$ ) ;

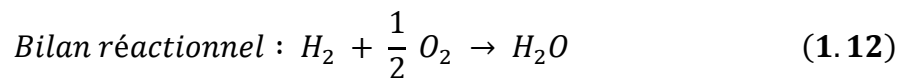
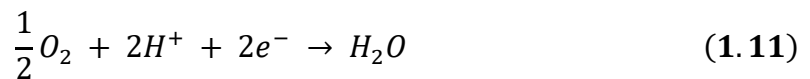
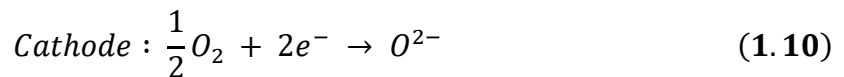
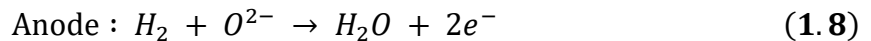
$t_O$  est le nombre de transport de l'ion oxyde ( $\text{O}^{2-}$ ) ;

$t_{e^-}$  est nombre de transport de l'électron ( $e^-$ ).

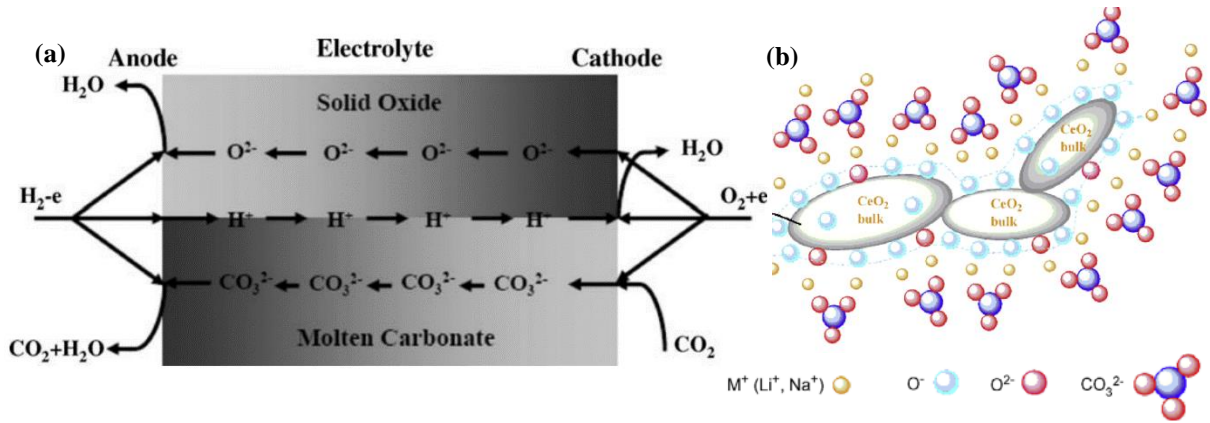
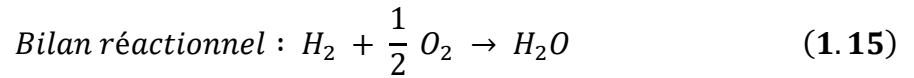
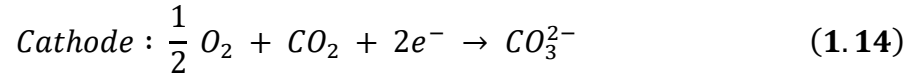
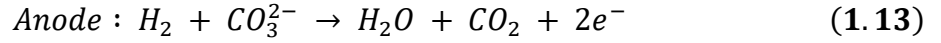
**Tableau 1.3 – Nombre de transport de trois types d'espèces électroactives dans un composite SDC-(Li,K) $_2$ CO $_3$  (50-50 %mas) à 500, 525 et 550°C adapté de Zhu *et al.* [62].**

Espèce électroactive	500°C	525°C	550°C
Ion carbonate	0,67	0,68	0,67
Proton	0,02	0,06	0,09
Ion oxygène	0,31	0,26	0,24

Il est montré dans le **Tableau 1.3** que l'ion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) serait l'espèce mobile majeure tandis que le proton semble être très minoritaire. En outre, Zhu et Mat [108] distinguent les espèces intrinsèques et extrinsèques au composite. Les métaux alcalins  $\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$  sont les espèces intrinsèques et le proton  $\text{H}^+$  est l'espèce extrinsèque. Selon cette notion, des porteurs de charge peuvent provenir de l'atmosphère environnante, alors que le matériau ne les contient pas initialement. À l'instar des autres auteurs, ils assument que les porteurs de charge engagés dans le processus peuvent varier en fonction de l'atmosphère environnante. En l'occurrence, selon les atmosphères dites SOFC ou MCFC, l'ion carbonate pourrait contribuer à la conductivité du composite. Selon eux, les réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes sont les suivantes :



En outre, le groupe de Li [63,101] démontre une amélioration remarquable des performances lorsque du  $\text{CO}_2$  est mélangé à de l'oxygène côté cathode (passage de  $\sim 550$  à  $720 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) alors que du  $\text{CO}_2$  est détecté du côté anodique. Ils établissent alors définitivement le concept de conduction triple  $\text{O}^{2-}/\text{H}^+/\text{CO}_3^{2-}$  au sein du composite lorsque cette atmosphère est utilisée à la cathode (**Fig. 1.11(a)**) et présentent les réactions électrochimiques relatives à l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$ , suivant les **Équations 1.13, 1.14 et 1.15**.



**Figure 1.11 – Illustrations (a) du processus de conduction ionique triple dans l'électrolyte composite selon Li *et al.* [101] ; (b) de la zone de déplétion à l'interface oxyde-carbonate se traduisant par la formation de chemins de conduction super-ionique, adapté de Zhu *et al.* [109].**

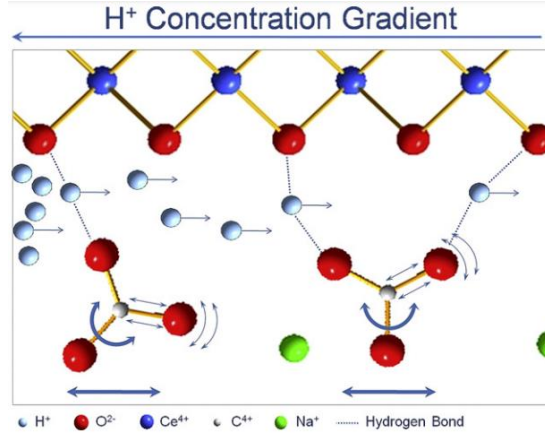
Parallèlement, le groupe de Meng [62] avait également fait une proposition originale : supposant qu'une telle exaltation des performances ne peut uniquement résulter des phases individuelles oxyde et carbonate quasiment isolantes à environ  $300^\circ\text{C}$ , un phénomène de transition « super-ionique » a été attribué à la zone interfaciale du composite en dessous de  $600^\circ\text{C}$ . La même année, Zhu et Mat [108] s'accordent à dire qu'une conduction « super-ionique » existerait au niveau de l'interface oxyde-carbonate. Ils déclarent que « l'effet composite » induit entre les deux phases entraînerait l'apparition d'une conductivité hybride  $\text{O}^{2-}/\text{H}^+$  par l'intermédiaire de chaînes de conduction d'ions/atomes telles que  $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}$ ,  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  et  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Ici, le proton « sauterait » d'un ion oxygène à un autre au niveau de l'interface et ce processus dynamique pourrait également favoriser davantage la mobilité des espèces  $\text{O}^{2-}$  et inversement. Ainsi, dans la suite de leurs travaux, Zhu *et al.* [109,110] attribuent un rôle particulier aux porteurs de charges négatives de deuxième ordre (ions superoxyde ( $\text{O}_2^-$ ),



peroxyde ( $\text{O}_2^{2-}$ ) et oxyde ( $\text{O}^{2-}$ ). Ils s'accumuleraient à la surface des particules d'oxyde, et interagiraient avec les cations de la phase carbonate ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ), conduisant ainsi à l'instauration d'un champ électrique à l'interface entre ces deux phases et, donc, à l'établissement de chemins de « conduction superionique » (**Fig. 1.11(b)**). Les auteurs supposent que la distribution de ce champ électrique tout au long de l'interface est primordiale pour que la conduction ionique par des espèces oxygène puisse avoir lieu. En outre, la valeur théorique de l'énergie de migration de l'ion oxyde est calculé à 0,2 eV à l'interface ce qui est beaucoup plus faible que dans le volume de la cérine dopé (1,0 eV). Enfin, c'est Huang *et al.* [43] qui, très tôt, mettent un nom sur ce phénomène. Ils évoquent l'existence d'une zone de charge d'espace (« *space charge layer* ») à l'interface du composite en référence aux travaux de J. Maier [111]. Cette explication sera suivie dans les années suivantes par d'autres groupes tels que Xia *et al.* [63] dans le cas des (SO-MC)FC (*Solid Oxide – Molten Carbonate composite Fuel Cell*). En effet, J. Maier avait déjà fait remarquer la formation d'une telle zone à l'interface dans le cas de certains composites oxyde solide-sels fondus en 1995. La formation de cette zone est alors considérée comme étant responsable de propriétés électrochimiques améliorées. Selon lui, cette zone peut se manifester dans le cas où des ions oxyde s'accumulent à l'interface, cette dernière étant également enrichie en cations contenus dans le sel fondu. Par conséquent, les concentrations plus élevées de défauts et d'ions à cet endroit par rapport au reste du volume pourraient justifier des chemins de « conduction super-ionique ».

Certains auteurs discutent aussi d'une possible conductivité protonique au sein de la cérine dopée lorsqu'elle est exposée à une atmosphère réductrice d'hydrogène [45] en référence à de récents travaux dans le domaine des SOFC [112,113]. En 2011, Wang *et al.* [114] reportent une conduction ionique dominée par les protons devant l'ion oxyde avec le composite SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sa conduction ionique étant plus élevée lorsque le composite est alimenté par 5% vol d' $\text{H}_2$  et non pas par de l'air. Ils proposent alors un modèle empirique de « balancement » (*Swing model*) basé sur le raisonnement initial de Zhu *et al.* [36] dans lequel les protons formeraient des liaisons hydrogène métastables avec le réseau d'oxygène de la surface de SDC et des carbonates  $\text{Ce}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\text{CO}_2^{2-}$  près de l'interface (cf **Fig. 1.12**). Les auteurs expliquent que lorsque les carbonates sont à l'état fondu, la vibration des liaisons C–O ainsi que la mobilité et la rotation des espèces  $\text{CO}_3^{2-}$  augmentent. Ces mouvements faciliteraient la rupture et la formation rapide des liaisons hydrogène à l'interface, menant à un transport du proton plus efficace à longue distance conduit par un gradient de concentration. Les carbonates servent ici de « ponts » pour les  $\text{H}^+$  qui se déplacent d'une liaison métastable à une autre. Cette mobilité

est très importante, assurant ainsi une conductivité élevée du matériau composite, qui se caractérise du point de vue mécanistique par une énergie d'activation relativement faible ( $E_a(H^+) = 0,272 \text{ eV}$ ); le mécanisme est par conséquent activé à des températures plus basses.



**Figure 1.12 – Représentation de la conduction du proton à l'interface du composite SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  selon le modèle de « balancement » (*Swing model*) de Wang *et al.* [114].**

Enfin, les travaux récents de Xiong *et al.* [115] ont prouvé expérimentalement pour l'électrolyte composite BZY- $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$ , en recourant eux aussi à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*), que l'espèce préférentielle de conduction impliquant le proton est bien  $\text{HCO}_3^-$  dans le milieu carbonates et qu'elle se manifeste au voisinage de l'interface avec l'oxyde.

En 2010, Huang *et al.* [95], publient une explication plus rigoureuse des phénomènes de conduction pour les trois espèces  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  à travers la chimie des défauts et la notation de Kröger-Vink. Selon eux, la conduction à travers la phase oxyde requiert d'une part, une continuité de cette phase et, d'autre part, une mobilité suffisante des lacunes d'oxygène à des températures élevées selon le modèle du saut activé. En outre, la présence des carbonates induit une accumulation des porteurs ioniques à la surface des particules d'oxyde, entraînant ainsi une augmentation des défauts lacunaires dans le volume (le site régulier d'oxygène dans le volume de la maille (O) et la surface (S)) :



De même, la phase carbonate  $\text{M}_2\text{CO}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  et/ou  $\text{K}$ ) peut être sujette à l'interaction interfaciale et introduire un désordre cationique causé par la formation de la zone de déplétion. Ce désordre se traduit par l'enrichissement de l'interface en cations, qui crée des lacunes cationiques dans le volume selon l'Équation 1.17, favorisant ainsi l'augmentation de la conductivité du composite au-dessous du point de fusion des carbonates. Les indices A et M

sont respectivement attribués par les auteurs aux sites à l'interface et à ceux dans le volume de la phase carbonate :



Les auteurs soulignent ainsi que la chimie des défauts peut être appliquée aussi bien à la phase carbonate à l'état solide qu'à l'état liquide. Ainsi, en accord avec un modèle de quasi-réseau (*quasi-lattice model*), le milieu fondu maintient localement une structure orientée, et seules les distances entre les atomes qui la constituent ainsi que le nombre de coordination cation–anion diminuent. Ils éclairent aussi la question de la conduction par  $H^+$  au sein des composites soumis à une atmosphère d'hydrogène. Selon eux, la conduction par proton à travers des liaisons temporaires entre  $H^+$  et  $CO_3^{2-}$  peut être représentée par les réactions suivantes, où X indique le site  $CO_3^{2-}$  dans le réseau du carbonate :



Néanmoins, ils admettent qu'à des températures plus basses, qui supposent une mobilité restreinte des carbonates, le proton est associé d'abord au site d'oxygène dans la maille de l'oxyde, et devient ensuite une espèce interstitielle à l'interface, où il peut être véhiculé à travers des lacunes cationiques dans la phase carbonate :



Comme une sorte de conclusion à toutes ces propositions, en 2012, Zhao *et al.* [116] calculent le nombre de transport et la conductivité de chaque espèce par la mesure quantitative de  $H_2O$  et  $CO_2$  en sortie à la cathode et à l'anode, par l'intermédiaire d'un piège à froid et par chromatographie en phase gazeuse respectivement. Ils rapportent de nouveau que la conductivité ionique de  $CO_3^{2-}$  est majoritaire devant celle de  $O^{2-}$  puis  $H^+$  comme le montre la **Fig. 1.13**. Ils démontrent aussi par rapport à une alimentation uniquement en oxygène à la cathode, que la conductivité ionique de  $O^{2-}$  et  $H^+$  diminue ce qui indiquerait une certaine compétition entre les conductions de  $CO_3^{2-}$  et  $O^{2-}/H^+$ . En outre, il est aussi montré que la conductivité de  $O^{2-}$  et  $H^+$  augmente avec la teneur en carbonate dans le composite ce qui signifierait que la phase carbonate facilite la conduction des deux ions. Cela confirme les déclarations de Huang *et al.* [95] selon lesquelles la conduction d' $O^{2-}$  a lieu dans la phase carbonates fondus en raison de l'équilibre entre  $CO_3^{2-}$  et  $O^{2-}$  de l'**Équation 1.20**. En effet, le transfert de  $CO_3^{2-}$  serait égal au transfert d'un ion  $O^{2-}$  et d'une molécule de  $CO_2$  simultanément.



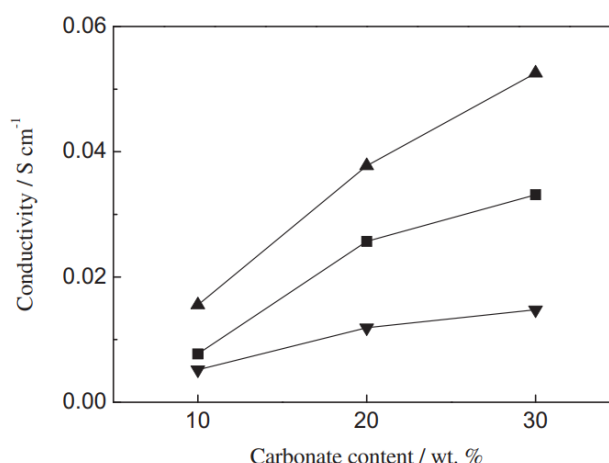


Figure 1.13 – Conductivité des ions (▲)  $\text{CO}_3^{2-}$ , (■)  $\text{O}^{2-}$  et (▼)  $\text{H}^+$  en fonction de la teneur en carbonate dans le composite  $\text{SDC}-(\text{Li,Na})_2\text{CO}_3$  quand le mélange  $\text{CO}_2\text{-O}_2$  (50-50 %vol) est utilisé comme atmosphère du côté oxygène à  $650^\circ\text{C}$  d'après Zhao *et al.* [116].

La Fig. 1.14 propose un schéma résumant la plupart des propositions réalisées au moment de la publication. Celle-ci illustre en effet l'influence de l'atmosphère sur l'existence des différentes espèces mobiles comme l'avait évoqué Zhu et Mat [108], lorsque du  $\text{CO}_2$  est introduit à la cathode. Celui-ci réagit électrochimiquement à la surface des électrodes et permet la conduction des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  selon les Équations 1.13 et 1.14 qui s'ajoute à celle de  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{H}^+$ . Par ailleurs, cela permet aussi d'illustrer que l'existence du transfert de  $\text{CO}_3^{2-}$  diminue le taux de  $\text{O}^{2-}$  et de  $\text{H}^+$  conduits par diffusion.

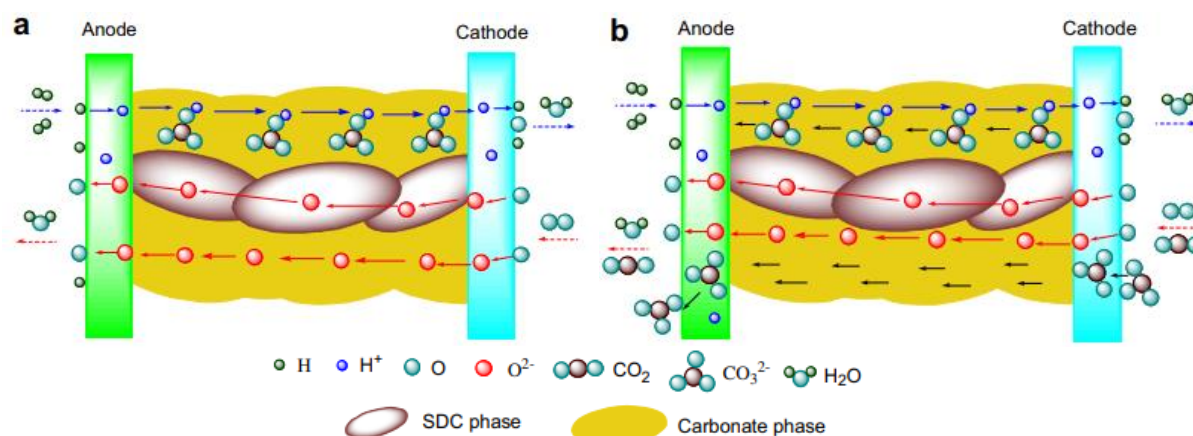


Figure 1.14 – Illustration de la conductivité ionique à travers le composite SDC-carbonates et les procédés catalytiques qui surviennent aux électrodes avec une atmosphère oxydante de (a)  $\text{O}_2$  ; (b)  $\text{O}_2\text{-CO}_2$  selon Zhao *et al.* [116].

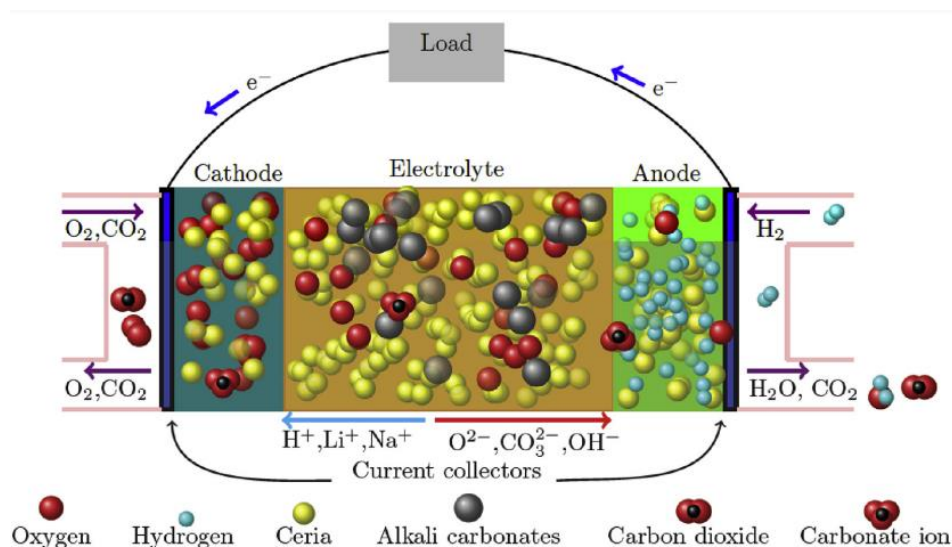
Remarquons que Ferreira *et al.* [117] sont les premiers à introduire une toute nouvelle espèce extrinsèque détectée lorsque de l'eau est introduite dans les atmosphères environnantes, l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$ . À l'aide des techniques de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de diffraction des rayons X (DRX), ils ont pu démontrer que lorsque le composite  $\text{SDC}-(\text{Li,Na})_2\text{CO}_3$  est exposé à une atmosphère humide à température ambiante, les vibrations relatives aux liaisons OH et à la molécule d'eau sont observées. De même,

l'eutectique se décomposerait de manière quasi-totale en carbonate de sodium hydraté et en hydroxyde de lithium. Les auteurs en déduisent donc que l'ion  $\text{OH}^-$  pourrait être une espèce mobile non-négligeable dans la conduction ionique du composite lorsque l'atmosphère s'y prête. Benamira *et al.* [118] ont renforcé cette hypothèse en démontrant que la transition superionique apparaît à plus basse température lorsque le composite est placé sous atmosphère réductrice de type MCFC ( $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  64-20-16 %mol). L'équilibre d'autodissociation de l'eau serait en jeu :

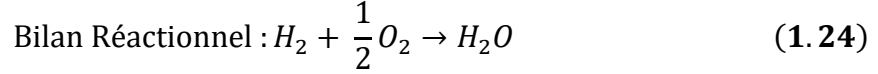
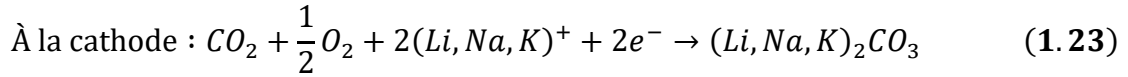
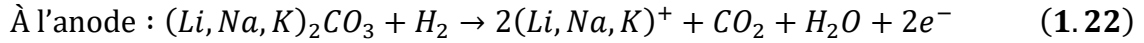


Les hydroxydes possèdent une température de fusion plus basse que les carbonates ( $\text{KOH}$  :  $360^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiOH}$  :  $471^\circ\text{C}$ ). Il serait alors possible de considérer une phase d'hydroxydes fondus ou un mélange carbonates-hydroxydes fondus qui aurait pour effet un nombre d'espèces mobiles plus élevé, augmentant de fait la conductivité et à plus basse température.

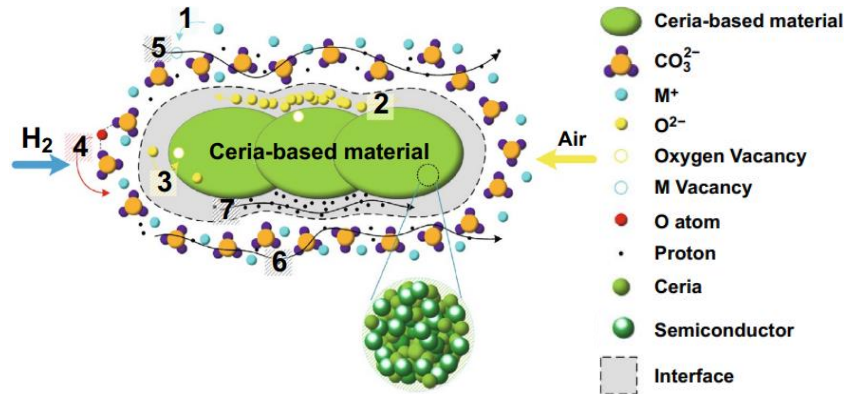
En 2017, Asghar *et al.* [119] dressent le bilan des connaissances mécanistiques de ce système composite. Ils présentent l'électrolyte comme possédant une conduction ionique multipolaire complexe incluant des ions intrinsèques ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ) et des ions extrinsèques ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$ ). Le schéma de fonctionnement est présenté à la **Fig. 1.15**. De plus, ils introduisent les **Équations 1.22** et **1.23** de réactions électrochimiques aux électrodes impliquant les ions alcalins comme un intermédiaire actif dans le transfert de l'ion oxyde, de l'électrode à oxygène à l'électrode à hydrogène, et du proton, de l'électrode à hydrogène à l'électrode à oxygène, lorsqu' $\text{H}_2$  et un mélange  $\text{O}_2\text{-CO}_2$  alimentent les électrodes respectives.



**Figure 1.15 – Représentation de la conduction au sein du composite SDC- $(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  d'après M. Asghar *et al.* [119].**

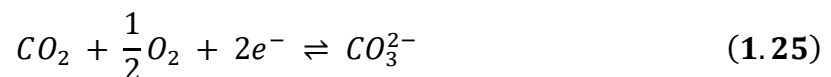


Plus récemment, Ricca *et al.* [120] ont reporté le schéma d'un modèle de « roue dentée » (*cogwheel*) qui permet d'englober tous les mécanismes proposés jusqu'ici. Zhang *et al.* [121] ont repris cette démonstration dans un article dans lequel ils passent en revue la plupart des mécanismes de conduction superionique au sein du composite. Le schéma récapitulatif est présenté à la **Fig. 1.16**.

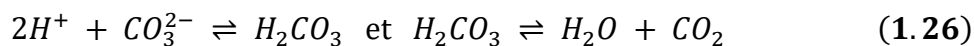


**Figure 1.16** – Mécanisme de la “ roue dentée ” pour la migration des (1) cations de métaux alcalins ( $M^+$ ) dans les carbonates, (2) des anions oxyde ( $O^{2-}$ ) de la phase oxyde à l'interface, (3) des ions oxyde dans le volume, (4) des oxygènes neutres  $O$  dans les carbonates, (5) des protons avec l'aide des lacunes de  $M^+$ , (6) des protons dans les carbonates et (7) des protons dans la chaîne de liaison du matériau à base de cérium à l'interface, d'après Zhang *et al.* [121].

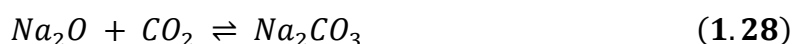
Dernièrement Jing *et al.* [89] ont aussi proposé un nouveau procédé rédox (**Fig. 1.17**) à l'aide de la technique de caractérisation XPS (*X-ray Photoelectronic Spectrometry*) couplée à des analyses DRX afin d'évaluer la zone de présence des espèces ou leur gradient de concentration dans le composite. Ceci a permis de conclure que lorsque la mobilité des espèces augmente avec la fusion du sel à haute température, le carbonate de sodium solubilisé se dissocierait en  $Na^+$  et  $CO_3^{2-}$ , grâce à une énergie de liaison abaissée. Le  $CO_3^{2-}$  est produit sous atmosphère Air- $CO_2$  à l'électrode à oxygène selon la réaction électrochimique :



Pour maintenir la neutralité électrique, les ions sodium enrichissent donc le côté oxygène selon un gradient de concentration lorsque la cellule est alimentée en  $H_2$  et Air- $CO_2$  aux électrodes respectives. Du côté hydrogène, la réaction suivante aurait lieu :



Et les réactions du côté oxygène aideraient à piéger l'O<sub>2</sub> au travers de la précipitation du sodium sous forme oxyde et le CO<sub>2</sub> par carbonatation de l'oxyde qui peut ensuite être resolubilisé selon les **Équation 1.27, 1.28 et 1.29**.



Le CO<sub>2</sub> agirait comme un agent de piégeage et de transport d'O<sub>2</sub> qui aiderait à capturer une importante quantité d'oxygène en association avec Na<sup>+</sup>. Un O<sub>2</sub> est saisi à l'électrode correspondante et diffuserait au travers de l'électrolyte, selon un gradient de concentration. Il se lierait alors aux H<sup>+</sup> dissociés ou aux molécules d'H<sub>2</sub> à l'électrode correspondante pour former H<sub>2</sub>O. Le rôle du sodium se rapprocherait plus à un « catalyseur » permettant de capter l'oxygène lorsque O<sup>2-</sup> est généré puis lié au sodium pour former Na<sub>2</sub>O. Avec la génération de Na<sub>2</sub>O, la teneur de ces deux ions serait réduite dans l'électrolyte, en effet, le gradient de concentration en sodium déplacé vers le côté oxygène y provoquerait un enrichissement. Cela pourrait également provoquer une dégradation électrochimique du système. Un volume trop important de Na<sub>2</sub>O bloquerait en effet les chemins de conduction, son point de fusion étant atteint à 1275°C. Un approvisionnement en CO<sub>2</sub> suffisant doit permettre de compenser la perte de carbonate et améliorer les performances du composite.

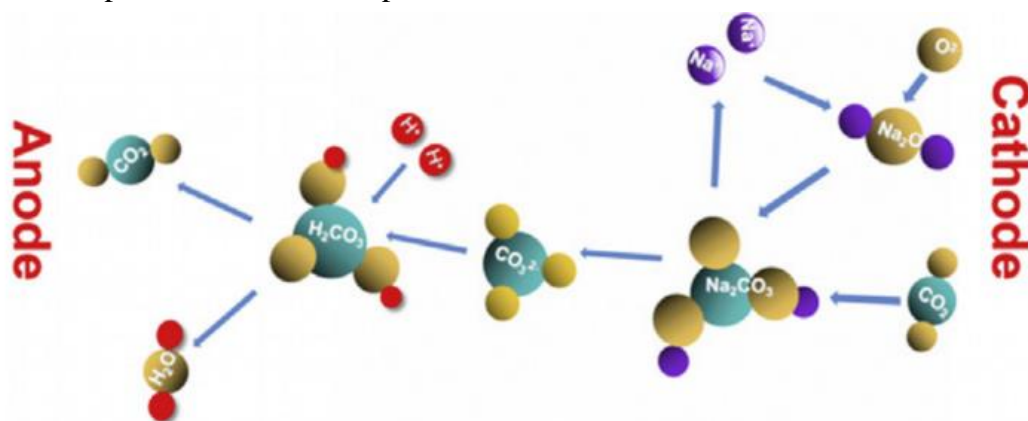


Figure 1.17 – Illustration schématisée de la migration de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, de l'effet catalytique de Na<sup>+</sup> et du CO<sub>2</sub> et du procédé redox de l'oxygène avec l'électrolyte composite cérine-carbonate. Les sphères colorées représentent les différentes espèces d'après Jing *et al.* [89].

Enfin, au sein de l'IRCP/I2E, A. Grishin et A. Ringuedé [122] ont développé une nouvelle méthodologie d'étude du comportement électrochimique du composite SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> selon la température et les atmosphères afin d'évaluer la réactivité et la



stabilité de l'électrolyte en fonction des gaz approvisionnés en atmosphère unique. La variation de la conductivité de l'électrolyte a été suivie entre 250 et 600°C pendant 2 cycles de montée et redescende en température sous de nombreuses atmosphères oxydantes et réductrices en présence ou non de CO<sub>2</sub> et/ou de vapeur d'eau. En couplant les techniques de spectroscopie d'impédance, d'analyse thermique et de DRX, il a été possible de calculer les énergies d'activation des différentes lois d'Arrhenius observées et d'identifier des espèces mobiles caractéristiques autres que le proton ou les ions carbonate et oxyde. En effet, la phase carbonate est instable en atmosphère réductrice sèche privée de CO<sub>2</sub> et dans toutes les atmosphères humides. Après un passage à haute température (au-dessus de la température de fusion de l'eutectique) le mélange initial recristallise au refroidissement au travers de différentes phases combinant les cations de métal alcalin de l'eutectique initial. Des phases hydroxyde type NaOH et KOH sous hydrogène sec sont identifiées mais aussi différentes formes de carbonates hydrogénés et hydratés tels que KHCO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>[H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O et NaK<sub>2</sub>[H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O sous atmosphère humide. Les résultats ont permis d'identifier les réactions électrochimiques ayant lieu dans chaque phase du composite initial (cf **Équations 1.2, 1.30 et 1.31**) et il s'est avéré que son comportement s'expliquait indubitablement par d'autres réactions chimiques ayant lieu à l'interface oxyde solide-carbonates fondus où la concentration des défauts est plus élevée. Cela confirme les théories de conduction exaltée à l'interface. En outre, si les atmosphères sont composées de dioxyde de carbone, alors l'équilibre des réactions est déplacé dans le sens inverse et le mélange eutectique de carbonates demeure stable. Le modèle mécanistique est présenté à la **Fig. 1.18**.

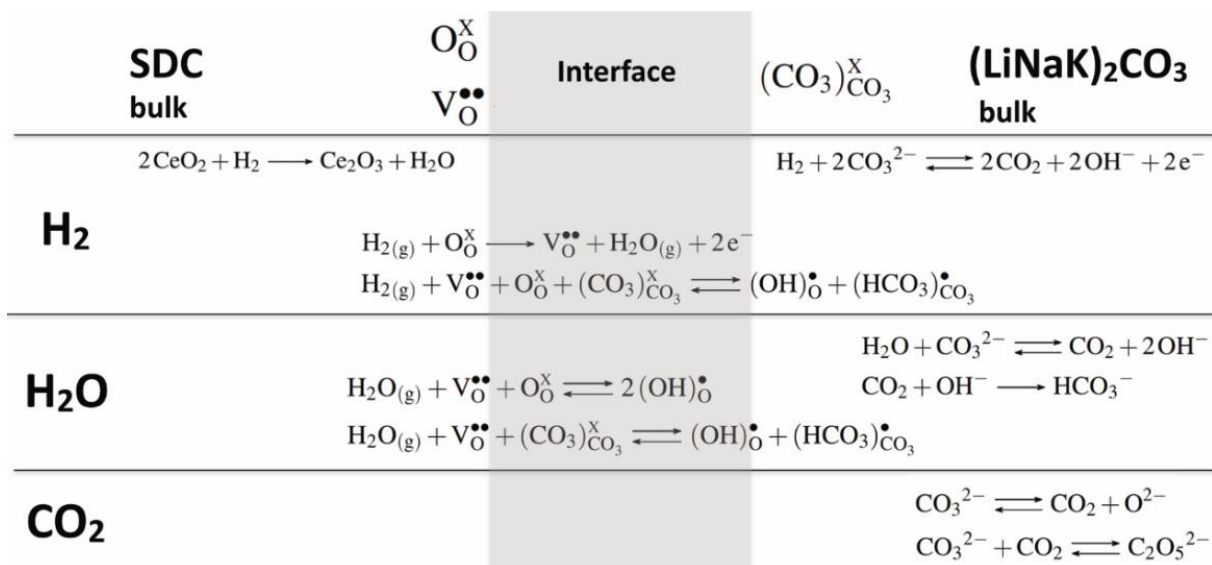
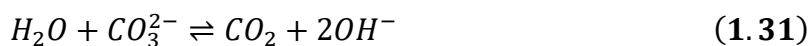
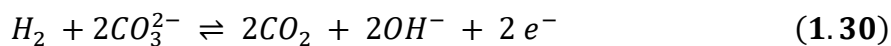


Figure 1.18 – Récapitulatif du modèle mécanistique formulé par Grishin *et al.* pour les mécanismes de transport et les phénomènes à l'interface oxyde solide-carbonates fondus [122].





Les piles à combustible hybrides (HFC) permettent une utilisation à température intermédiaire (400–600°C) voire basse température (en dessous de 400°C). Ce sont des progrès très importants lorsqu'on compare à la MCFC et à la SOFC ordinaires étant donné que l'utilisation de catalyseurs nobles aux électrodes n'est toujours pas nécessaire à ces températures. Les nombreux mécanismes mis en jeu dans la conduction ionique de cet électrolyte sont restés peu, mal connus et même controversés pendant longtemps, malgré tous les résultats et les hypothèses formulées par certains experts. Ils ne se sont, en effet, pas encore accordés sur un modèle mécanistique compréhensif pour ce système complexe à ions mobiles multiples. Cependant il faut noter que les derniers modèles présentés par Asghar *et al.*, Zhang *et al.*, Jing *et al.* et Grishin *et al.* se complètent sous plusieurs angles en termes d'espèces mobiles, de réactions chimiques aux électrodes, de mécanismes de transport et de schémas compréhensifs.

### 3.3. Performances

De très nombreuses études se sont attachées à démontrer les très hautes performances atteignables par les piles à combustible hybrides afin de prouver leur caractère très prometteur. Ainsi, le choix des matériaux de SOFC et de MCFC les plus performants ont été choisis pour entrer dans la composition de l'électrolyte : GDC ou SDC en tant que matrice céramique active et préférentiellement les mélanges eutectiques (Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et (Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en proportion 55-45 et 62-38 %mol respectivement, en tant que sels fondus et depuis le mélange eutectique ternaire (Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43,5-31,5-25 %mol ) attire de plus en plus l'attention. Par ailleurs, un ratio oxyde-carbonates 70-30 %mas est généralement reporté. Les électrodes sont généralement basées sur le composite électrolytique associant la phase à des catalyseurs métalliques (Ni, Cu, Zn, Li) pour l'électrode à hydrogène [123,97,107,98,124,125,51,126–131], et à des oxydes de métaux lithiés ou au MIEC LSCF pour l'électrode à oxygène [125,130,131]. Il faut noter que dans tous les travaux, le contact entre le collecteur de courant et les électrodes est assuré par un dépôt de laque d'argent qui peut induire une conductivité électronique supplémentaire et donc une amélioration des performances.

Ainsi, Xia *et al.* ont enregistré la plus haute densité de puissance à notre connaissance [124] avec une cellule composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dont la phase oxyde est

préparée par co-précipitation d'oxalates, d'épaisseur 250  $\mu\text{m}$  avec des électrodes du même composite associé au nickel. La cellule atteint une densité de courant d'environ 2,4  $\text{A.cm}^{-2}$  à 0,7 V et une densité de puissance maximale de 1,7  $\text{W.cm}^{-2}$  à 650°C en présence de  $\text{CO}_2$  sous l'atmosphère cathodique  $\text{O}_2\text{--CO}_2$ , 50–50 % vol. Lorsqu'on prend en compte la température, il faut noter les performances obtenues par Raza *et al.* [98] qui atteignent déjà une densité de courant à 0,7 V de 1,5  $\text{A.cm}^{-2}$  et une densité de puissance de 1,1  $\text{W.cm}^{-2}$  à seulement 470°C sous air et hydrogène pur aux électrodes respectives. La cellule employée est composée d'un électrolyte SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et d'électrodes hybrides catalysées au nickel et au cuivre. Toutes les cellules notables sont reportées dans le **Tableau 1.4**.

**Tableau 1.4 – Sélection des piles à combustible hybrides présentant les performances les plus élevées dans la littérature autour de 500°C.**

Électrolyte	Électrodes		Atmosphères	Température (en °C)	OCV (en V)	$\sigma_{\text{électrolyte}}$ sous air (en $\text{S.cm}^{-1}$ )	j à 0,7 V (en $\text{mA.cm}^{-2}$ )	$P_{\text{max}}$ (en $\text{mW.cm}^{-2}$ )	Référence
	Hydrogène	Air							
SDC- $\text{LiNa}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- Ni/Cu	BSCF	$\text{H}_2/\text{Air}$	500	0,92	n/a	690	820	Mat <i>et al.</i> , 2007 [123]
SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- Ni	Électrolyte- NiO:Li	$\text{H}_2/\text{Air}$	500	0,98	~ 0,4 à 600°C	1000	780	Wang <i>et al.</i> , 2008 [97]
SDC- $\text{LiNa}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- Ni	Électrolyte- NiO:Li	$\text{H}_2/\text{Air}$	500	1,02	n/a	800	605	Gao <i>et al.</i> , 2010 [107]
SDC- $\text{LiNa}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- Ni/Cu	Électrolyte- NiO/CuO:Li	$\text{H}_2/\text{Air}$	500	0,94	n/a	1150	750	Raza <i>et al.</i> , 2010 [98]
SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$				450	1,02		1500	1100	
SDC- $\text{LiNa}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- Ni	Électrolyte- NiO/CuO:Li	$\text{H}_2/\text{O}_2\text{-CO}_2$	650	1,06	n/a	2400	1700	Xia <i>et al.</i> , 2010 [124]
SDC- $\text{LiNa}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- Ni	Électrolyte- $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{H}_2/\text{Air}$	500	1,02	n/a	550	400	Gao <i>et al.</i> , 2010 [125]
SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- NiZn	Électrolyte- NiZnO	$\text{H}_2/\text{Air}$	500	1,03	n/a	1500	1107	Raza <i>et al.</i> , 2011 [132]
SDC- $\text{LiNa}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- Ni	Électrolyte-NiZnO:Li	$\text{H}_2/\text{Air}$	500	0,92	n/a	600	600	Fan <i>et al.</i> , 2012 [126]
SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- LiNiCuZn	Électrolyte- LiNiCuZnO	$\text{H}_2/\text{Air}$	470	1,00	n/a	1000	1000	Jing <i>et al.</i> , 2012 [127]
SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- NiCuZn	Électrolyte-NiCuZnO	$\text{H}_2/\text{Air}$	500	1,03	n/a	650	600	Zhao <i>et al.</i> , 2012 [128]
SDC- $\text{LiNa}_2\text{CO}_3$	Ni-SDC	Électrolyte- NiO:Li	$\text{H}_2/\text{O}_2$	700	1,01	n/a	738	1000	Yao <i>et al.</i> , 2017 [129]
SDC- $\text{LiNaK}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- Ni	Électrolyte-LSCF	$\text{H}_2/\text{Air-CO}_2$	550	1,20	0,55 à 600°C	1500	1100	Asghar <i>et al.</i> , 2017 [119]
(Ca,Sm)DC- $\text{LiNaK}_2\text{CO}_3$	Électrolyte- LiNiCuZn	Électrolyte-LSCF	$\text{H}_2/\text{Air-CO}_2$	500	1,14	0,28 à 600°C	750	560	M. Asghar <i>et al.</i> , 2018 [78]
$\text{CeO}_2$ - $\text{LiNaK}_2\text{CO}_3$	$\text{Ni}_{0,28}\text{Li}_{0,72}$	$\text{Ni}_{0,28}\text{Li}_{0,72}\text{O}$	$\text{N}_2\text{-10}\%\text{H}_2/\text{Air}$	500	1,00	0,27 à 500°C	850	750	Jing <i>et al.</i> , 2020 [88]

### 3.4. Stabilité/durabilité

Après les impressionnants résultats présentés dans la partie précédente, il faut rappeler que quasiment aucun de ces travaux n'a fait l'objet d'une étude de stabilité dans le temps. En effet, faire coexister de hautes performances ( $> 500 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) avec une durabilité satisfaisante (quelques mois à quelques années, de l'ordre de 30 000 h pour un dispositif commercialisable) peut s'avérer complexe. Une bonne connaissance des mécanismes de transport dans l'électrolyte et des réactions aux électrodes paraît indispensable afin de réunir les conditions optimales nécessaires à un vieillissement satisfaisant.

Parmi les observations notables, il a ainsi été montré que la conductivité ionique demeure presque constante lorsque l'électrolyte est thermostaté entre 400 et 800°C [133]. En effet, l'évaporation des carbonates reste minime et une atmosphère contenant du  $\text{CO}_2$  permettrait de stabiliser la phase carbonate en contrant les pertes par évaporation lors des durées de fonctionnement allant jusqu'à 200 h [134]. Il est flagrant dans le **Tableau 1.5** que peu d'études complètes de stabilité ont été mises en œuvre depuis 20 ans. Une seule étude datant de 2002 démontre des performances stables en mode pile à combustible et qui se bonifient même pendant environ 3300 h [135]. En outre, les seuls travaux qui présentent des durabilités de plus de 100 h ont été réalisées soit à l'OCV, soit en atmosphère unique avec suivi de la conductivité, notamment une impressionnante stabilité en conductivité de 6000 h a été reportée par Benamira *et al.*, soit plus de 8 mois [118]. Sinon, des durées de fonctionnement à tension constante de l'ordre de 100 h seulement sont présentées en cellule complète avec de hautes performances dont la plus notable démontre 135 h de densité de courant constante à  $1 \text{ A.cm}^{-2}$  à 0,52 V soit  $520 \text{ mW.cm}^{-2}$  [71].

**Tableau 1.5 – Rassemblement des piles à combustible hybrides présentant des tests de durabilité notoires dans la littérature.**

Électrolyte	Électrode		Atmosphères (Anode/Cathode)	Température	Durabilité (h)	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	U (V)	J (mA.cm <sup>-1</sup> )	P (mW.cm <sup>-1</sup> )	Référence
	Hydrogène	Air								
LDC <sub>3</sub> - LiNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Électrolyte-Ni	Électrolyte- NiO:Li	H <sub>2</sub> /Air	550	~3300			900 (0,7 V)	600 (max)	Zhu <i>et al.</i> , 2003 [135]
SDC- LiNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Électrolyte-Ni	Électrolyte- NiO:Li	H <sub>2</sub> /Air	500	110	~ 0.20	0,60	770	400	Huang <i>et al.</i> , 2006 [94]
SDC- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Électrolyte-Ni	Électrolyte- NiO:Li	H <sub>2</sub> /Air	550	12		0,63	1000	780	Ma <i>et al.</i> , 2010 [133]
SDC- (Li,Na) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Électrolyte- NiCu	Électrolyte- NiO,CuO	MCFC	645	200 (OCV)			150	117	Li et Sun, 2010 [134]
GYDC- (Li,Na) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Électrolyte-Ni	Électrolyte- NiO:Li	H <sub>2</sub> -3%H <sub>2</sub> O/Air	550	135	0,26	0,50	1000	520	Zhang <i>et al.</i> , 2010 [71]
GYDC- (LiNa) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Électrolyte-Ni	Électrolyte- SmSrFeCu O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> -3%H <sub>2</sub> O/Air	550	100		0,7	400	250	Zhang <i>et al.</i> , 2011 [72]
GDC- (Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Au	Au	Air	600	1500	0,08				Benamira <i>et al.</i> , 2011 [64]
SDC- (Li,Na) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Au	Au	Air	550	35		0.63	2400	1500	Huang <i>et al.</i> , 2012 [12]
SDC- (Li,Na) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Électrolyte- Ni <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub>	Électrolyte- NiZnO:Li	H <sub>2</sub> /Air	600	100	0,20	0.20	1750		Fan <i>et al.</i> , 2012 [136]
GDC- (Li,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Au	Au	Air	600	6000	0.09				Benamira <i>et al.</i> 2012[118]
GDC- (Li,Na) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Au	Au	Air	580	1000	0.12				Rondão <i>et al.</i> , 2014 [137]

### 3.5. Synthèse, mise en forme et microstructure de l'électrolyte

La méthode d'élaboration et les traitements thermiques employés pour la préparation du composite influencent de manière significative ses propriétés électrochimiques et doivent donc recevoir une attention particulière. La préparation des mélanges eutectiques de carbonates fondus ne nécessite pas d'attention particulière, si ce n'est que la fusion du mélange permettant d'obtenir la composition eutectique doit être réalisée sous une atmosphère empêchant sa vaporisation au-dessus du point de fusion, c'est-à-dire un mélange d'air et de CO<sub>2</sub> à 70-30 % vol.

En revanche, la préparation de la phase oxyde doit être réalisée avec précaution car la totalité de son réseau de joints de grains peut être affectée. En effet, le but n'est pas de produire un électrolyte de cérine dopée dense mais une matrice poreuse. Lorsque la température atteint le point de fusion des carbonates, ces derniers rempliront les pores du substrat de phase oxyde pour former un électrolyte composite relativement dense. C'est pourquoi un bon substrat homogène résultera en une couche d'électrolyte beaucoup plus dense [45]. Pour la plupart des composites oxyde-carbonates étudiés dans la littérature, la partie granulométrique de la cérine dopée est donc de l'ordre submicronique (< 100 nm). Naturellement, en réduisant la taille des particules, sa surface de contact avec la phase carbonate augmente, améliorant ainsi les propriétés d'interface et donc la conductivité ionique mais pourrait aussi augmenter son instabilité [138].

Différentes techniques de synthèses ont donc été employées afin d'obtenir la microstructure la plus adaptée. Des procédés tels que la synthèse à l'état solide, sol-gel, par coprécipitation par les oxalates [48], par agent complexant d'acide citrique [139], par auto-combustion glycine-nitrate [45,140] et citrate-nitrate [141,142] ont été mis en œuvre afin de préparer la phase oxyde. Certains travaux présentent une étude de l'influence de la technique de synthèse employée sur les propriétés du composite. Par exemple, Huang *et al.* [124] comparent les synthèses par voie sol-gel, auto-combustion glycine-nitrate et coprécipitation d'oxalate. Des microstructures différentes sont obtenues en termes de taille de cristallite, de surface spécifique, d'agrégation puis de performances au sein du composite. Un intérêt remarquable est porté à la synthèse par combustion glycine-nitrate. Elle permet d'obtenir des poudres bien cristallisées dans leur état brut, avec des tailles de cristallites de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres pour maximiser le nombre de points triples dans le cermet. De façon générale, les précurseurs à base de nitrate et la glycine sont introduits en quantités

stœchiométriques et mélangés dans l'eau distillée. La solution est agitée et chauffée à température inférieure à 100°C jusqu'à obtenir un gel très visqueux. L'auto-combustion peut alors avoir lieu entre 250 et 500°C et mène à l'obtention d'une fine poudre nanocristalline [143–145].

La méthode classique de fabrication du composite, c'est-à-dire la combinaison de la phase oxyde solide et carbonate consiste d'abord au broyage soigneux du mélange de poudre. Ce dernier subit ensuite un traitement thermique pendant au moins 30 min au-delà du point de fusion des carbonates (entre 500 et 700°C) sous atmosphère contrôlée d'air-CO<sub>2</sub> [64] afin d'initier le revêtement de ces derniers en surface des particules de SDC. Cette encapsulation de la SDC par les carbonates a été mise en évidence dans le cas de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par microscopie électronique à balayage [98] et permettrait d'améliorer l'interface. Certains travaux présentent une préparation du composite à partir de précurseurs en une seule étape, on peut citer par exemple les méthodes par coprécipitation des carbonates [146,147] ou par la méthode sèche gelée (*freeze dried méthode*) par exemple [148] qui, selon les auteurs, en plus d'apporter un gain de temps, offrirait de meilleures propriétés au composite.

Finalement, le composite est généralement compacté à sec, à température ambiante et à haute pression (200-500 MPa) sous forme de pastille puis fritté au-dessus du point de fusion des carbonates afin d'obtenir un électrolyte relativement dense. L'influence de la température de frittage a été étudiée dans plusieurs travaux. Par exemple, entre 500 et 650°C pour le composite SDC-(Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, par Ali *et al.* [141]. Dans ce cas précis, les observations par microscopie et les performances ont démontré de nettes améliorations à 550°C. Cependant, même si l'électrolyte composite peut être pressé en une couche relativement dense pendant sa fabrication, il ne peut pas atteindre une densité maximale à cause de la faible température de frittage (600°C). Il faut noter que quelques études ont présenté une technique de mise en forme de l'électrolyte différente, à savoir l'infiltration d'une pastille poreuse de SDC dans un bain de (Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fondus [149–152].

### 3.6. Électrodes

Après la fabrication d'un électrolyte composite optimisé, il a fallu développer des électrodes à oxygène et des électrodes à hydrogène adaptées à la technologie hybride.

Les électrodes à hydrogène qui ont été développées depuis une quinzaine d'années pour les piles à combustible hybrides ont quasiment toutes été préparées en combinant de la poudre

d'électrolyte avec des catalyseurs de nickel, de cuivre, de zinc et de lithium sous leur forme oxyde et ce en ratio 50-50 % vol, dans la grande majorité des cas. Gao *et al.* [153,154] ont investigué les oxydes de métaux  $\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4-x}\text{Zn}_x$  préparés par auto-combustion glycine-nitrate suivi par Abbas *et al.* [155] avec une méthode de préparation plus complexe. Ensuite de nombreuses variantes ont été employées telles qu'une association de l'électrolyte avec  $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$  [156],  $\text{NiO}$  [71],  $\text{ZnO-NiO}$  [132] et  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  (résistance spécifique de  $0,43 \Omega.\text{cm}^2$ ) [136] allant même jusqu'à l'utilisation de 4 éléments avec  $\text{LiNiCuZnO}$  [128]. D'une manière un peu différente, Yao *et al.* [129] ont synthétisé le composite SDC-NiO en *one pot* et séparément avec un procédé hydrothermal urée-nitrate, sans préciser si le matériau est combiné avec des carbonates ultérieurement. Li *et al.* [157] présentent, de leur côté, une électrode à hydrogène à base de nickel dopé au molybdène et d'oxyde de praséodyme  $\text{PrO-Ni-Mo-SDC}$  avec des performances satisfaisantes ( $429 \text{ mW.cm}^{-2}$  maximum à  $650^\circ\text{C}$ ). Une *review* sur l'amélioration des anodes pour les piles à combustible à oxyde solide basse température reprend et compare bon nombre de ces publications [13].

Concernant l'électrode à oxygène, de nombreux matériaux différents ont été employés. Citons tout d'abord les plus populaires tels que le mélange du matériau d'électrolyte avec la pérovskite LSCF ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) [125,140,158–160] qui participe à de très bonnes performances ( $j_{0,7 \text{ V}} = 1,5 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $P = 1,1 \text{ W.cm}^{-2}$  à  $550^\circ\text{C}$  avec Asghar *et al.* [131]). L'oxyde de nickel lithié combiné au matériau d'électrolyte semble aussi être une composition de choix [71,128]. Très tôt, Li *et al.* [123] ont publié des travaux qui comparent les performances obtenues avec des pérovskites de type BSCF ( $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ), LFN ( $\text{LaFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ ), LSCF ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) et des oxydes de métaux triphasés lorsque des combustibles de type méthanol et éthanol sont employés. Il s'est avéré que les meilleurs résultats ont été offerts par la cathode à base d'oxyde de métaux ( $P = 500 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $580^\circ\text{C}$ ) employée dans plusieurs publications suivantes [123,161,162]. Enfin, de façon plus annexe, notons que des électrodes à oxygène à base de pérovskite SSFCu ( $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ ) [72] et de nickelates  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  dopé au Co ou au Fe sur le site B [163] ou  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  combiné à de l'argent ( $P_{\text{max}} = 700 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $600^\circ\text{C}$ ) ont été testées [164].

Enfin des cellules complètes ont été fabriquées avec des électrodes identiques sur chaque face. Les oxydes de métaux lithiés peuvent en effet être employés comme matériau d'électrode bi-fonctionnel.  $\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{O}$  a été associé dans ce rôle au matériau d'électrolyte en ratio 50-50 % vol par Qin *et al.* [165] dans une cellule alimentée en glycérol comme combustible. En outre, des performances allant jusqu'à  $1 \text{ A.cm}^{-2}$  de densité de courant à  $0,7 \text{ V}$



et  $1 \text{ W.cm}^{-2}$  de densité de puissance maximale ont été obtenues à  $470^\circ\text{C}$  avec des électrodes à base d'oxydes  $\text{LiNiCuZnO}$  [127,166].

### 3.7. Travaux antérieurs au sein du laboratoire d'accueil

Au sein de l'IRCP/I2E, l'équipe d'accueil, Interface, Électrochimie-Énergie, a largement participé aux avancées scientifiques des travaux de recherche mentionnés précédemment, et ce, dès les premiers instants notamment en apportant son expertise dans le domaine des sels fondus et des oxydes solides considérés séparément. Quatre thèses ont en effet traité ce sujet dans le groupe depuis 2005 [90,167–169].

Durant trois années de recherche, Benamira *et al.* [33] ont entre autres, caractérisé la morphologie et la structure du composite [64] et ont relié clairement la discontinuité en conductivité dans les diagrammes d'Arrhenius propre à celui-ci à la température de fusion des carbonates. Ils ont conforté la conductivité dominante de la phase carbonate au-dessus de son point de fusion. Ils ont ainsi démontré qu'exposer le composite à une atmosphère réductrice contenant au moins 20 % vol de  $\text{CO}_2$  sous hydrogène, présente une discontinuité en conductivité déplacée vers des températures plus basses ( $400^\circ\text{C}$  environ) que dans le cas des atmosphères contenant de l'air ou du  $\text{CO}_2$  dans l'air ( $500^\circ\text{C}$  environ, dans  $\text{GDC}-(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3$ ). Le groupe propose depuis lors, une hypothèse importante qui consiste en la formation d'hydroxydes  $\text{OH}^-$  qui contribueraient, d'une part, à l'abaissement de la température de fusion de l'eutectique, et, d'autre part, à l'amélioration de la conductivité ionique totale du composite. Par ailleurs, un test de vieillissement a également été réalisé avec le composite  $\text{GDC}-(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3 : 72,7\text{-}27,3 \text{ \% mol})$  en ratio 70-30 % mas, montre alors une relativement bonne durabilité à  $600^\circ\text{C}$  sous air pendant 6000 h, durant lesquelles la conductivité n'évolue que très peu (de  $9.10^{-2}$  à  $7.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [118]. Depuis, le vieillissement est simulé par des cyclages thermiques.

La stabilité de cet électrolyte composite sous air en termes de conductivité a aussi pu être confirmée quelques temps plus tard par Medina-Lott [169]. De plus, le groupe a renforcé l'hypothèse d'une transformation progressive des carbonates et l'apparition d'ions hydroxyde sous atmosphères hydrogénées. En outre, il a été démontré que ces transformations s'avèrent décuplées sous atmosphère humide.

Ensuite, une approche combinée consistant en calculs quantiques par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) et par dynamique moléculaire,

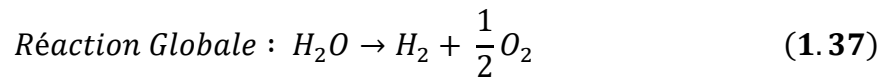
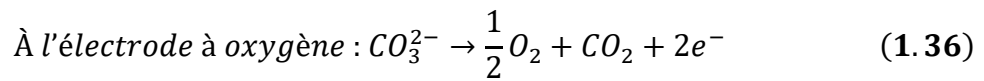
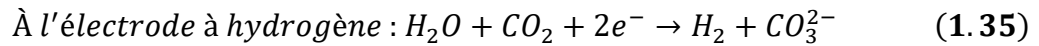
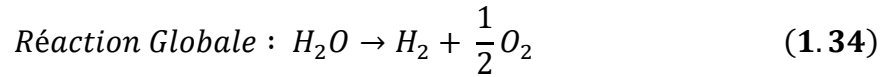
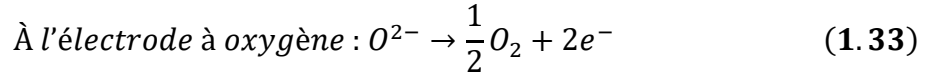
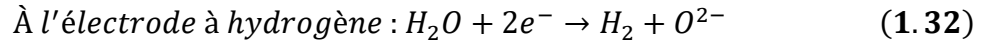
couplée à des investigations expérimentales sur des électrolytes composites contenant différentes phases oxydes (YSZ, GDC) et carbonates, a été entreprise dans les travaux de Ricca [58,90,93,120,170] et a permis entre autres de confirmer la réactivité des carbonates avec la phase oxyde de YSZ et de mieux appréhender les phénomènes interfaciaux dans ce type de matériaux à l'aide d'un modèle mécanistique de roue dentée (*cogwheel model*) [120].

Enfin, Grishin [167] a montré l'amélioration drastique des performances de l'électrolyte lorsqu'une couche mince d'oxyde de cérium est intégrée à l'interface électrode/électrolyte du côté hydrogène. Les performances sont passées de 140 à 325 mA.cm<sup>-2</sup> de densité de courant à 0,7 V et de 115 à 240 mW.cm<sup>-2</sup> de densité de puissance maximale à 600°C. Par ailleurs, il a permis de confirmer expérimentalement les travaux de C. Ricca avec l'étude du comportement électrique de l'électrolyte composite SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en cyclage thermique dans de nombreuses atmosphères. Il a pu démontrer que l'ajout de vapeur d'eau à une atmosphère riche en hydrogène décalait les températures de transition au cours du refroidissement. Elles correspondent à la recristallisation des hydroxydes de potassium et de sodium entre parmi plusieurs espèces de carbonates hydroxylés. Les carbonates se transformeraient partiellement à haute température selon les **Équation 1.30** et **1.31**. Un modèle mécanistique a été formulé et est présenté à la **Fig. 1.18**. D'après les résultats et toujours selon ces équations, l'ajout de CO<sub>2</sub> annihile ces transformations, même en présence d'eau, et stabilise le matériau au cours du cyclage thermique en déplaçant les équilibres de réaction. Ainsi, une composition d'atmosphère réductrice H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 64-16-20 %vol permettrait d'obtenir les meilleures performances du dispositif en termes de durabilité [122].

## 4. Électrolyse de la vapeur d'eau à haute température et réversibilité

Les piles à combustible haute température (SOFC et MCFC) sont capables de convertir l'énergie chimique de la formation de l'eau, à partir d'H<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub>, en électricité avec une efficacité relativement élevée (> 50 %). Il a été démontré qu'une même cellule peut fonctionner de manière inversée en mode électrolyseur (SOEC pour *Solid Oxide Electrolyser Cell* et MCEC pour *Molten Carbonate Electrolyser Cell*), c'est-à-dire produire de l'hydrogène et de l'oxygène par (co-)électrolyse de la vapeur d'eau (et du dioxyde de carbone). En effet, étant donné la robustesse des MCFC et les hautes performances des SOFC, un certain nombre de recherches ont été menées sur leur fonctionnement en mode électrolyse (surtout pour les SOC). Les

réactions d'électrolyse et de co-électrolyse sont présentées aux **Équations 1.32, 1.33 et 1.34** pour les SOEC et aux **Équations 1.35, 1.36 et 1.37** pour les MCEC.



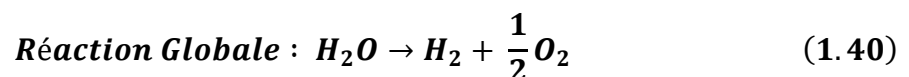
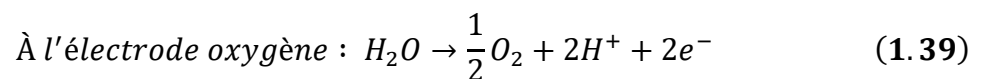
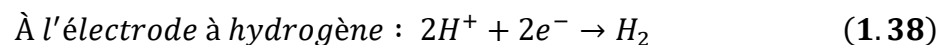
Une des volontés de certains experts serait de pouvoir employer les SOFC de manière réversible ou régénérative pour l'électrolyse à haute température (RSOFC) : un unique dispositif pourrait fonctionner en mode pile et en mode électrolyse, en fonction de la demande de l'utilisateur. Les SOFC ont une densité de puissance et une puissance spécifique supérieure par rapport à de nombreux dispositifs de conversion d'énergie. Les SOEC sont également les cellules d'électrolyse les plus efficaces, avec des rendements d'environ 98 % à 650°C. En comparaison, les électrolyseurs PEM ne peuvent atteindre qu'un rendement de 83,4 % [171]. Le groupe de Mogensen [172–175] a démontré la faisabilité de la co-électrolyse de l'eau et du CO<sub>2</sub> à haute température avec des densités de courant allant jusqu'à 1 A.cm<sup>-2</sup> à 850°C. Les cellules sont la plupart du temps composées d'un électrolyte de YSZ et d'une électrode à base de nickel comme pour beaucoup d'autres travaux qui ont même démontré un fonctionnement de manière réversible pendant 1000 h [176,177].

Le cuivre s'est aussi démarqué avec une catalyse qui semble plus efficace malgré une conductivité inférieure [178]. À plus basse température, on retrouve un électrolyte à base de cérine dopée et des électrodes cermet SDC-Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>, l'électrolyse a démontré aussi des résultats intéressants avec un fonctionnement stable à 0,2 A.cm<sup>-2</sup> à 800°C pendant 500 h [179,180]. Côté oxygène, LSM (La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3-δ</sub>) [175–177] a été largement utilisé de même que LSCF (La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>) [175,181,177] pour laquelle un fonctionnement pendant 4000 h a été mis en œuvre avec un taux de dégradation de seulement 0,6 à 1,4 % pour 1000 h en mode SOFC puis 5,6 % pour 1000 h en mode SOEC [182].

Quelques travaux ont aussi permis de démontrer la faisabilité de fonctionner en mode co-électrolyse avec les cellules à carbonates fondus (MCC) et de manière réversible entre le mode pile et le mode électrolyse (RMCFC). Par exemple, Hu *et al.* [183] ont réussi à faire fonctionner une cellule de ce genre pendant 1019 h de test à  $160 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $650^\circ\text{C}$  en mode pile et en mode électrolyse en utilisant une électrode à hydrogène à base de l'alliage Ni-Cr. Une extrême stabilité est reportée avec de très faibles fluctuations de tension pendant la durée du test. L'ASR (*Area Specific Resistance*) d'une telle électrode est mesurée à  $0,20 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$  [184]. L'oxyde de nickel lithié est, du côté oxygène, l'électrode la plus utilisée pour les RMCFC. Pour des fonctionnements de longue durée, ces électrodes ont un impact très important (ASR élevée) sur les performances de la cellule par rapport à l'électrode à hydrogène. L'ASR varie avec le temps entre  $0,57\text{-}0,50 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$  en mode pile et entre  $0,37\text{-}0,26 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$  en mode électrolyse.

Concernant les systèmes à base d'oxyde solide et de carbonates, seuls deux articles mentionnent l'électrolyse de l'eau *via* une cellule hybride oxyde-carbonates. Les premiers travaux datent de 2006, menés par Zhu *et al.* [185]. D'après eux, ces électrolytes composites connus pour une conduction mixte ou double d' $\text{H}^+$  et d' $\text{O}^{2-}$ , pourrait permettre à l'eau d'être produite à la fois à l'électrode à hydrogène et à l'électrode à oxygène en mode pile (cf §4.2). En mode inverse, c'est-à-dire en mode électrolyse, les mécanismes électrochimiques mis en jeu dépendraient de l'électrode alimentée en eau. Dans le cas de la conduction par ion oxyde, l'eau est fournie à l'électrode à hydrogène de la même manière que pour les SOEC (cf Équations 1.38, 1.39 et 1.40).

Dans le cas d'une conduction protonique, l'eau serait fournie à l'électrode à oxygène. Les protons seraient transportés au travers de l'électrolyte dans la direction opposée à celle des ions oxyde, et l'hydrogène serait produit du côté hydrogène selon les réactions suivantes :



Il est difficile d'exploiter plus cet article et les données reportées. La conclusion de cette étude conduit à la potentielle réversibilité de cellules à base de composite

Dans une autre étude, une cellule « symétrique » composite à conduction protonique et anionique a été mise en œuvre avec un électrolyte à base de cérate de baryum dopé mélangé à

$(\text{Li,Na})_2\text{CO}_3$ , et des électrodes LSCM. Ce système peut être considéré comme similaire au composite SDC-carbonates dans son comportement [186]. L'électrolyse a été mise en œuvre entre 400 et 600°C en étant alimentée en vapeur d'eau dans l'argon du côté oxygène (12 % vol  $\text{H}_2\text{O}$ ). Les protons alors transportés jusqu'à l'électrode à hydrogène ont contribué à la réduction du  $\text{CO}_2$ , fourni de ce côté, ce qui favorise la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone principalement. Un rendement en courant allant jusqu'à 82,5 % et une densité de courant de presque  $200 \text{ mA.cm}^{-2}$  est mesuré à 600°C et à haut débit de vapeur ( $140 \text{ mL.min}^{-1}$ ).

De plus en plus d'études rapportent l'utilisation de cellules « symétriques » à base d'oxyde solide pour un fonctionnement réversible entre le mode pile et le mode électrolyse [127]. Elles consistent en cellules dont les électrodes à hydrogène et à oxygène sont faites du même matériau. Cela offre en effet des avantages non-négligeables tels qu'un gain de coût et de temps de fabrication puisque les deux électrodes peuvent par exemple être frittées en une seule étape. Les problématiques de compatibilités thermiques sont résolues plus facilement étant donné qu'un seul type d'interface doit être maîtrisé. De plus, les problèmes liés à l'empoisonnement des électrodes par les sulfures et le carbone peuvent être résolus en inversant le flux des gaz. En outre, permuter entre le mode pile et le mode électrolyse est rendu plus simple comparé aux autres types de cellule [187,188]. Le matériau d'électrode doit cependant présenter une bonne stabilité à la fois sous atmosphères réductrice et oxydante et être électrocatalytiquement actif à la fois pour la réduction de l'oxygène et l'oxydation du combustible. Ruiz-Morales *et al.* [187] proposent l'utilisation d'une cellule « symétrique » avec un électrolyte de YSZ et des électrodes LSCM ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ) dont les résultats ( $750 \text{ mA.cm}^{-2}$  à 0,7 V et  $550 \text{ mW.cm}^{-2}$  maximum à 950°C) ont inspiré d'autres groupes [189]. Les ferrites de lanthane et de chrome LSCrF ( $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ ) et LCaCrF et ( $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ ) ont aussi reçu une attention particulière en raison de leur stabilité en atmosphères oxydante et réductrice et des performances obtenues en configuration symétrique ( $j > 400 \text{ mA.cm}^{-2}$  à 800°C) [190,191,176]. En outre, les oxydes de métaux lithiés ( $\text{LiNiCuZnO}$ ) ont été utilisées en tant qu'électrode hybride oxyde-carbonates au sein d'une cellule « symétrique » et ont démontré une densité de puissance maximale de  $1 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $1 \text{ W.cm}^{-2}$  à 470°C [127].

Les deux technologies SOC et MCC sont reconnues, d'après la littérature pour pouvoir fonctionner de manière réversible, dispositifs alors dénommés RSOFC et RMCFC. Il paraît donc raisonnable que les systèmes hybrides (SO-MC)FC puissent aussi fonctionner dans les deux modes pile et électrolyse et de manière réversible. Cependant, très peu de données sur

cette thématique sont disponibles à ce jour d'après nos connaissances. Par ailleurs, les cellules « symétriques » à électrode bifonctionnelle semblent prometteuses pour un fonctionnement de manière réversible. Le système hybride pourrait même permettre l'utilisation d'électrodes inspirées des MCFC et des SOFC avec des matériaux à base d'oxydes de métaux lithiés pour lesquels de hautes performances ont été obtenues (une cellule « symétrique » en mode pile [129]). Il semble donc que les cellules oxyde-carbonate possèdent un bon pouvoir de réversibilité.

Cela mérite des recherches plus approfondies qui pourraient présenter à la communauté scientifique des résultats tout à fait inédits concernant les performances précisément atteignables en mode électrolyse, sur la capacité à passer d'un mode à un autre ainsi que sur le vieillissement pendant ces processus.

## 5. Objectifs du présent travail et méthodologie

Dans ces travaux de thèse, et pour les raisons détaillées au début de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la fabrication de cellules hybrides à base d'oxyde solide et de carbonates (HC, (SO-MC)C). Le but est de faire fonctionner ces cellules entre 450 et 650°C, et ce dans les deux modes pile HFC et électrolyse HEC de façon réversible (RHFC). Étant donné que l'objectif est de diminuer la température de fonctionnement, le mélange eutectique ternaire de carbonates  $(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  a été sélectionné car il possède la température de fusion la plus basse (397°C). Celui-ci est associé à la phase oxyde solide de cérine dopée au samarium en tant que point de comparaison avec la grande majorité des travaux de la littérature. L'objectif majeur a donc été de développer et fabriquer une cellule complète hybride composé d'un électrolyte et d'électrodes optimisées afin de pouvoir fonctionner dans cette gamme de température tout en ayant la possibilité de passer du mode pile au mode électrolyse de façon réversible avec des performances satisfaisantes, c'est-à-dire une densité de puissance maximale supérieures à  $300 \text{ mW.cm}^{-2}$ . À cet effet, un travail en deux étapes parallèles a été mené : d'un côté le développement puis l'optimisation de l'électrode à hydrogène et de l'autre le test en mode pile, réversible, de la cellule complète fabriquée. Sachant que très peu de tests en cellule complète ont déjà été réalisés au laboratoire et que ce genre de fonctionnement n'a encore jamais été démontré dans la littérature à notre connaissance, il s'agit ici d'un véritable défi.



## **Chapitre 2**

### **Matériels et Méthodes**

---





## 1. Introduction

Dans ce chapitre seront présentées dans un premier temps les techniques de synthèse des poudres entrant dans la composition de l'électrolyte et des électrodes. Puis les méthodes de mise en forme des composants et la fabrication des cellules électrochimiques seront exposées. Ensuite, les techniques de caractérisation employées pour l'analyse des poudres et des matériaux mis en forme seront décrites. Finalement, les assemblages et les différents bancs de test en température et sous atmosphère contrôlée seront présentés ainsi que les mesures électrochimiques associées permettant d'évaluer les performances des cellules électrochimiques, en atmosphère unique ou en mode pile à combustible/électrolyseur (à deux atmosphères).

## 2. Préparation des matériaux

### 2.1. Matériau d'électrolyte composite

Les électrolytes composites sont préparés par la méthode « solide-solide » à partir des précurseurs regroupés dans le **Tableau 2.1**. Plusieurs compositions de carbonates fondus ont été considérées : l'eutectique binaire de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  qui sera écrit  $(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3$  en proportions 62-38 %mol respectivement ou le ternaire  $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$  en proportions 43,5-31,5-25 %mol. Pour l'obtention de l'eutectique désiré, le mélange de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pureté > 99%, *Sigma-Aldrich*, France) est d'abord broyé dans un mortier puis suit une rampe de chauffe de  $3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $650^\circ\text{C}$  pendant 60 min sous atmosphère contrôlée d'air- $\text{CO}_2$  (70-30 %vol) puis refroidit jusqu'à température ambiante avec la même rampe. Le bain solidifié est alors soigneusement broyé de nouveau.

Pour la préparation du composite, la cérine dopée au samarium commerciale (SDC :  $\text{Sm}_{0,20}\text{Ce}_{0,80}\text{O}_{1,95}$ , pureté > 99,9%, *FUEL CELL MATERIALS*, États-Unis) est mélangée et broyée à son tour avec le mélange eutectique de carbonates préparé au préalable, dans un ratio massique 70-30 %mas, molaire 58-42 %mol. L'ensemble est chauffé à  $650^\circ\text{C}$  pendant 60 min avec une rampe de chauffe de  $3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ , sous les mêmes conditions que pour la préparation de l'eutectique de carbonate seul mais subit une trempe à température ambiante à la fin du palier. Enfin, le composite obtenu est broyé soigneusement jusqu'à obtention d'une poudre fine.

**Tableau 2.1 – Précurseurs nécessaires à la synthèse du matériau d'électrolyte.**

Précurseur	Pureté, %mas ou vol	CAS	Fournisseur
$\text{Sm}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{1.95}$	> 99,9	66402–68–4	<i>FUEL CELL MATERIALS</i>
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\geq 99,0$	554–13–2	Sigma-Aldrich
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\geq 99,8$	497–19–8	
$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\geq 99,0$	6381–79–9	
Air synthétique	> 99,999	$\text{O}_2$ 7782–44–7 $\text{N}_2$ 7727–37–9	Air Liquide
$\text{CO}_2$	> 99,998	124–38–9	

## 2.2. Poudre d'oxydes par procédé d'auto-combustion

Le procédé d'auto-combustion a été utilisé afin de synthétiser les poudres d'oxydes entrant dans la composition des différents constituants des cellules considérées, à savoir la phase oxyde solide de cérine dopée au samarium et les oxydes métalliques en synthèse *one pot* ou séparément.

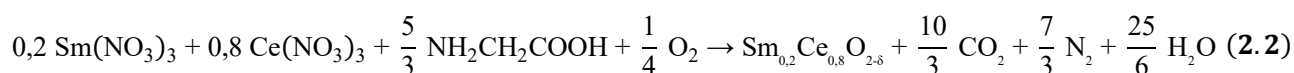
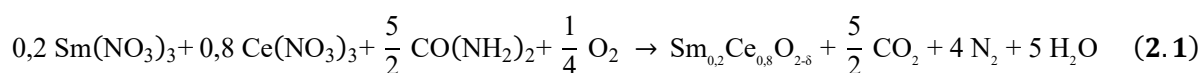
C'est une technique qui permet de produire des poudres d'oxyde bien cristallisées dans leur état brut à relativement basse température (200-800°C), de façon rapide, peu chère en termes de mise en œuvre et avec des tailles de cristallites de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Appliquée à la fabrication de cermet, cela permettrait de maximiser le nombre de points triples dans les matériaux d'électrode poreuse et ainsi de réduire les surtensions. Ce procédé permet aussi, dans le cas de la synthèse du cuivre, de passer outre les problèmes rencontrés dans les procédés classiques à haute-température liés aux relativement bas points de fusion de ses différents dérivés [192,193].

Différents combustibles peuvent être utilisés dans cette méthode de synthèse. En l'occurrence, le choix s'est porté dans le cadre de cette étude sur l'urée et la glycine. Le premier, déjà largement utilisé et développé par A. Ringuedé, permet, en seulement quelques étapes, de produire des matériaux oxydes de piles à combustible à oxyde solide efficaces, notamment des cermets et de la cérine dopée au gadolinium [194,195]. Le deuxième est le combustible que l'on retrouve le plus dans la littérature ces dernières années pour la synthèse de poudres céramiques nanoparticulaires et qui, malgré un nombre d'étape de préparation plus important, notamment pour la formation d'un gel, semble fournir les meilleures propriétés microstructurales à une température plus faible. Les propriétés des poudres synthétisées seront comparées en fonction du combustible employé.

Globalement, cette synthèse consiste à mélanger les précurseurs sous forme de nitrate avec ou sans eau et avec la quantité de combustible adaptée, puis de chauffer ce mélange jusqu'à initier l'auto-combustion et obtenir une poudre. De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour contrôler la combustion et donc la taille des particules : la quantité de combustible est un paramètre clé ainsi que la température d'évaporation et de combustion. Il faut noter que l'eau permet une meilleure homogénéisation des précurseurs dans le mélange, et de diluer le combustible qui peut être très inflammable au contact de ces derniers et de la chaleur (glycine).

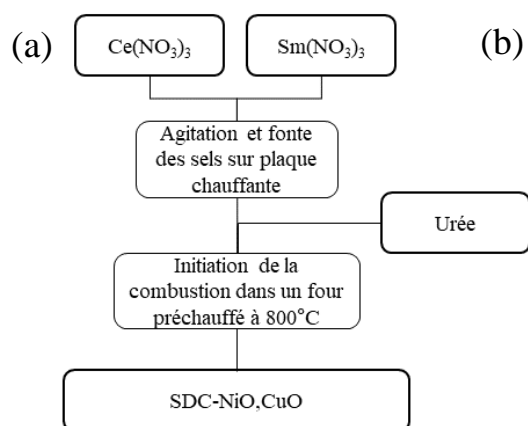
La quantité stœchiométrique de combustible requise pour les réactions d'auto-combustion est déterminée par calculs basés sur le principe de la *propellant chemistry* (chimie de propulsion). Il s'agit de calculer la valence équivalente des différents réactifs impliqués dans la réaction afin de les équilibrer et déterminer les coefficients stœchiométriques. La valence de chaque atome correspond à son degré d'oxydation. Ainsi, dans les réactions d'intérêt de cette étude les valeurs suivantes sont attribuées : le carbone C : +4, l'oxygène O : -2, l'azote N : 0, l'hydrogène H : +1, les métaux, le nickel Ni et cuivre Cu : +2 et les terres rares, le cérium Ce et le samarium Sm = +3. Les molécules d'H<sub>2</sub>O ont une valence équivalente de 0, et n'interviennent donc pas dans ces calculs. Par exemple, pour le complexe Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, le ligand NO<sub>3</sub> possède une valence de 0 + 3 x (-2) = -6. La valence du complexe peut donc être calculée à 2 + 2 x (-6) = -10. Le complexe Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> possède une valence égale à -15, l'urée CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> : +6, la glycine C<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>H<sub>5</sub> : +9. Enfin, il faut considérer les produits de réaction typiques d'une combustion : l'eau H<sub>2</sub>O, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et le diazote N<sub>2</sub> afin d'équilibrer la réaction.

Les **Équations 2.1** et **2.2** présentent la réaction chimique de la synthèse de la cérine dopée au samarium (SDC) par procédé d'auto-combustion avec respectivement l'urée et la glycine comme combustible en supposant une substitution de 20 % de Ce par Sm.

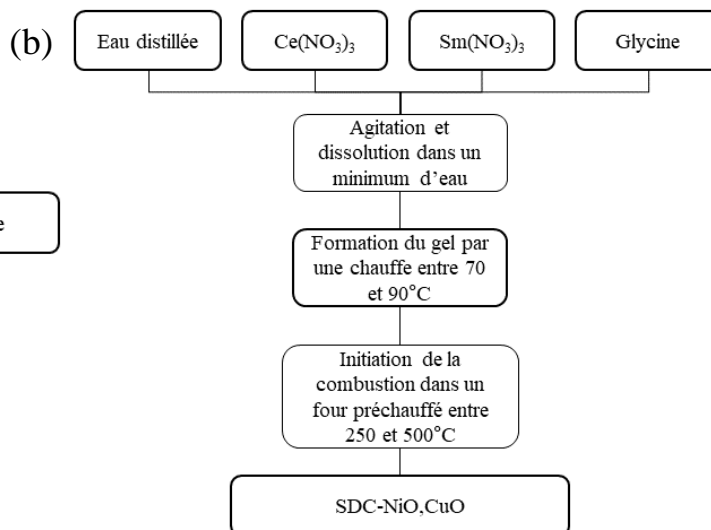


Les protocoles sont représentés aux **Fig 2.1(a)** et **(b)** pour l'urée et la glycine, respectivement.

### Synthèse auto-combustion urée-nitrate



### Synthèse auto-combustion glycine-nitrate



**Figure 2.1 – Diagrammes représentant les protocoles des procédés de synthèse de SDC par auto-combustion (a) urée-nitrate et (b) glycine-nitrate.**

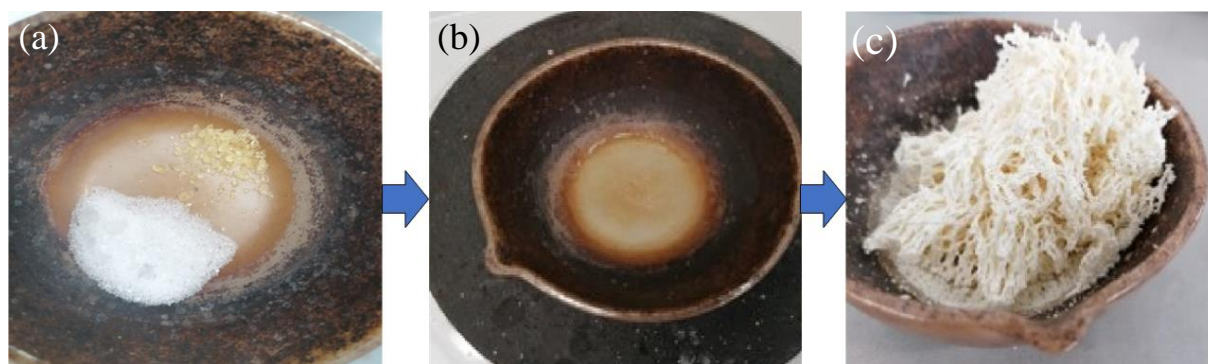
**Tableau 2.2 – Précurseurs commerciaux nécessaires à la synthèse par procédé d’auto-combustion.**

Précurseur	Pureté	CAS	Fournisseur
$\text{Ce}^{\text{III}}\text{N}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,5%	10294-41-4	Alfa Aesar
$\text{Sm}^{\text{III}}\text{N}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%	13759-83-6	Sigma-Aldrich
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 97,6\%$	13478-00-7	Sigma-Aldrich
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99%	10031-43-3	Sigma-Aldrich
Urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\geq 99\%$	57-13-6	Merck Millipore
Glycine $\text{C}_2\text{NO}_2\text{H}_5$	$\geq 98,5\%$	56-40-6	Sigma-Aldrich

Le procédé de synthèse par auto-combustion urée-nitrate a été employé pour la synthèse du composite SDC-NiO,CuO ainsi que pour chacune des phases pures d’après le savoir-faire local [192,194–196]. Le protocole de cette voie, illustré aux **Fig. 2.1(a)**, **2.2** et **2.3**, consiste à introduire les espèces nitrates (**Tableau 2.2**) en proportions stœchiométriques dans un creuset en quartz opalin et à les fondre sur une plaque chauffante sous agitation suivi par l’addition rapide d’urée dans un ratio de 200 % par rapport à la stœchiométrie de la réaction. Après une homogénéisation rapide, le creuset est introduit dans un four à moufle préchauffé à 800°C pendant 10 min afin de déclencher l’auto-combustion. Une mousse en forme de coraux est finalement obtenue et broyée soigneusement.



**Figure 2.2 – Étapes du protocole de synthèse par combustion urée-nitrate de  $(\text{SDC})_{0.13}-(\text{NiO})_{0.70}-(\text{Cu}_x\text{O})_{0.17}$  avec une quantité de combustible de 200 % par rapport à la stœchiométrie de la réaction, à  $800^\circ\text{C}$  (a) mélange des nitrates, (b) fonte des sels de nitrates et ajout du combustible, (c) « coraux » obtenus à la sortie du four de synthèse.**



**Figure 2.3 – Étapes du protocole de synthèse par combustion urée-nitrate de  $\text{Sm}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{1.95}$  avec une quantité de combustible de 100 % par rapport à la quantité stœchiométrique, à  $800^\circ\text{C}$  (a) mélange des nitrates, (b) fonte des sels de nitrates et ajout du combustible, (c) coraux obtenus à la sortie du four de synthèse.**

Dans un autre registre, l'auto-combustion glycine-nitrate a été étudiée dans le cas de la préparation de poudre de cérine dopée au samarium dans le but d'obtenir des propriétés microstructurales différentes, à savoir des nanoparticules de taille la plus faible possible tout en limitant son agglomération. Pour ce faire, les paramètres de synthèse ont été variés, notamment la quantité de combustible, les étapes de chauffe et leur température. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus dans le cas de l'auto-combustion urée-nitrate. Trois protocoles utilisant la glycine ont pu être distingués.

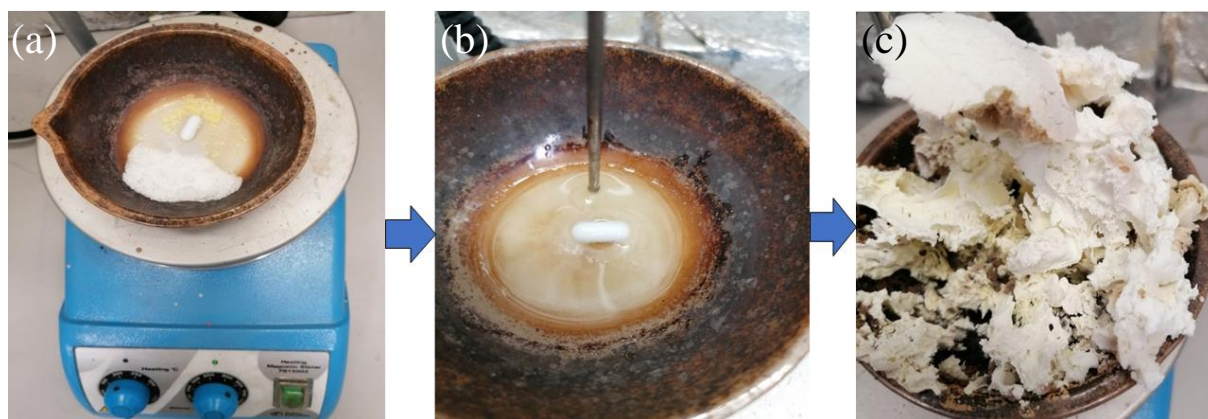
Les deux premiers protocoles consistent à réaliser la combustion à l'intérieur d'un four préchauffé.

- 1- Les précurseurs de nitrate sont introduits dans un creuset en quartz opalin et dissous dans un minimum d'eau distillée (pour dissoudre les précurseurs). Le combustible est alors ajouté puis le mélange est évaporé lentement sur une plaque chauffante et sous agitation à une

température de 70°C pendant une durée d'environ 30 min jusqu'à obtenir un gel translucide. Le creuset est alors transféré dans un four préchauffé à 250°C pendant 30 min pour initier la combustion.

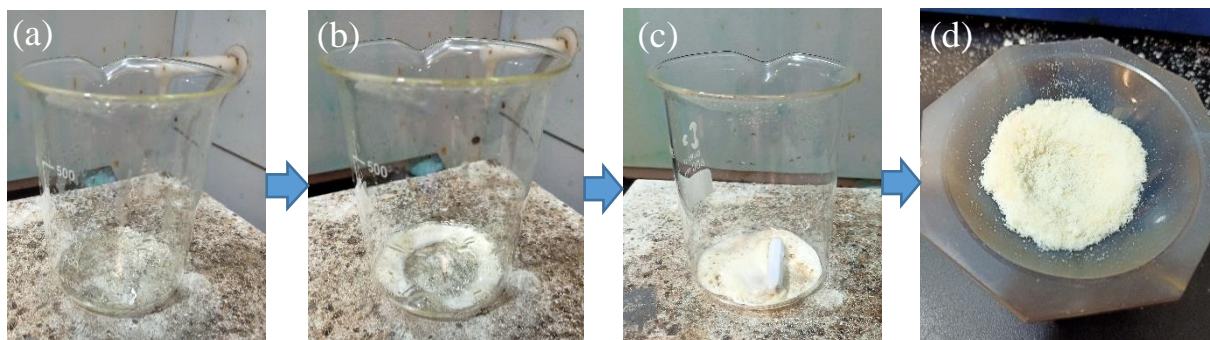
- 2- Pour le deuxième protocole, l'étape d'ignition est effectuée à 500°C au lieu de 250°C pendant 15 min.

Les étapes sont représentées à la **Fig. 2.1(b) et 2.4**.



**Figure 2.4 – Étapes du protocole de synthèse par combustion glycine-nitrate de  $\text{Sm}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{1.95}$  avec une quantité de combustible de 250% et une ignition à 500°C (a) mélange des réactifs puis dissolution dans un minimum d'eau distillée, (b) chauffe à 70°C et formation d'un gel, (c) poudre de type « meringue » obtenue à la sortie du four de synthèse.**

- 3- Le troisième protocole consiste à réaliser la combustion sans utiliser aucun four, le but étant d'atteindre l'auto-combustion du gel composé des précurseurs et du combustible dissous dans un minimum d'eau distillée. Le mélange est d'abord chauffé à 280°C pendant environ 15 min puis lorsqu'un gel de couleur beige est obtenu la consigne est augmentée à 360°C afin d'atteindre les conditions d'auto-ignition en quelques min. Une poudre à l'apparence de poudre de « coco » est alors obtenue en sortie de synthèse, les étapes sont représentées à la **Fig. 2.5**.



**Figure 2.5 – Étape du protocole de synthèse par combustion glycine-nitrate de  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  avec une quantité de combustible de 120% par rapport à la stœchiométrie (a) dissolution des précurseurs nitrate et du combustible dans un minimum d'eau, (b) chauffe à 280°C jusqu'à obtention d'un gel beige, (c) gel chauffé à 360°C jusqu'à son auto-combustion, (d) broyage de la poudre obtenue en sortie de synthèse à l'aspect de « coco ».**



### 2.3. Matériaux d'électrode hybride « cermet-carbonate »

Les différents échantillons de poudre d'électrode composite triphasée ont été fabriqués soit à partir d'un composite biphasé soit en mélangeant directement chaque phase pure en une seule étape. Le composite SDC-NiO,CuO (13-87 %mol) synthétisé par auto-combustion urée-nitrate (§2.2) a été utilisé pour être associé à l'eutectique ternaire de carbonates (Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le composite biphasé SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> correspondant à la poudre d'électrolyte (§2.1) a été utilisé pour être associé aux oxydes métalliques NiO et Cu<sub>x</sub>O\* synthétisés par auto-combustion urée-nitrate (§2.2). Ensuite, deux méthodes différentes ont été employées pour combiner les catalyseurs de nickel et de cuivre avec la phase oxyde SDC et la phase sels fondus : soit par broyage, soit par une étape « en bain » de la même manière que pour l'électrolyte (§2.1). Quatre voies de préparation ont alors été distinguées, qui seront décrites et expliquées dans les résultats du **Chap. 3 §2**.

## 3. Fabrication des cellules

### 3.1. (Co-)Pressage uniaxial

Dans le cas de la mise en forme de cellules électrochimiques composites (ou de sels fondus purs dans le cas de l'oxycarbonate solide) avec des électrodes d'or (METALOR, Royaume-Uni), les électrolytes composites supports sont fabriqués par la technique de pressage uniaxial. La quantité de poudre utilisée est fonction de l'épaisseur souhaitée pour la pastille (900 mg pour 1,9 mm d'épaisseur, 700 mg pour 1,4 mm d'épaisseur, 500 mg pour 1 mm d'épaisseur). La poudre est compactée dans un moule en acier inoxydable (EUROLABO, France) de Ø = 13 mm avec une pression totale appliquée de 377 MPa.

Des électrolytes oxyde solide de SDC (Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub>) ont aussi été préparés en introduisant 2 g de poudre commerciale dans un moule en acier inoxydable de Ø = 20 mm et à une pression de 100 MPa pendant 5 min. Une laque d'or est ensuite appliquée sur chaque face après frittage (cf §3.3) afin d'obtenir une cellule oxyde solide de référence.

De même, la technique de co-pressage est employée afin de préparer des cellules électrochimiques complètes. Les poudres d'électrode et d'électrolyte sont introduites

---

\* Cu<sub>x</sub>O représente un oxyde métallique ou un mélange d'oxydes métalliques à base de Cu

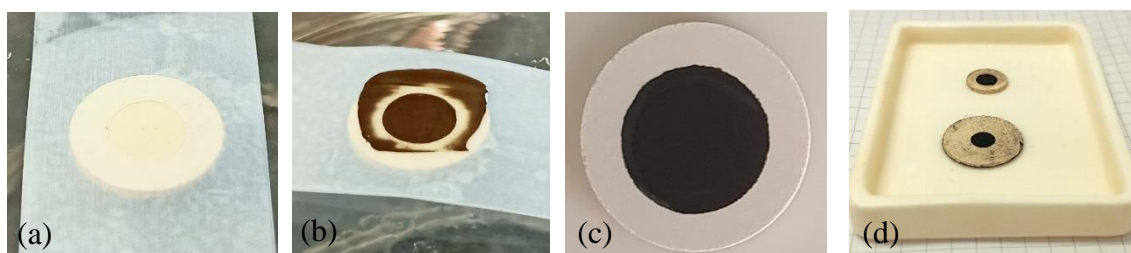


successivement dans le moule en acier inoxydable de  $\varnothing = 13$  mm et co-pressées à 160 MPa pendant 2 min puis jusqu'à 377 MPa pendant 5 min. De façon générale, 50 mg de poudre par électrode pour une épaisseur finale d'environ 100  $\mu\text{m}$  est associée à l'électrolyte support.

### 3.2. Sérigraphie

Les premiers dépôts d'électrode composite par sérigraphie ont été réalisés au laboratoire Coréen lors de l'échange de recherche *Energy Materials Lab, Sejong University*, Corée du Sud (Bourse Zellidja, durée de 2 mois). Cela consiste en la préparation préalable d'une encre, alors composée d'un mélange de la poudre d'électrode finement broyée et d'une solution à base de Texanol® (ESL-441, *ELECTRO-SCIENCE LABORATORIES - FERRO CORPORATION*, Corée du Sud – États-Unis) en ratio 50-50 %mas [197,198]. Cette suspension peut être utilisée directement et déposée sur des électrolytes supports de 12 mm de diamètre ou des demi-cellules co-pressées de 20 mm de diamètre au travers d'un « masque » de 6 mm de diamètre avec lequel l'épaisseur déposée peut être contrôlée.

Cette technique a ensuite été adaptée à l'IRCP/I2E. Dans ce cas, l'encre est préparée avec de la poudre d'électrode finement broyée, du terpinéol dans le rôle du solvant ainsi que de l'éthyl-cellulose dans le rôle de liant en ratio 43-54-03 %mas [199]. La suspension est ensuite déposée sur des électrolytes supports de 13 mm de diamètre au travers d'un « masque » de 8 mm de diamètre. Les étapes sont représentées dans la **Fig. 2.6**.



**Figure 2.6 – Images représentant les étapes de dépôt par sérigraphie (a) support et masque avant dépôt ; (b) support avec l'encre déposée au travers du masque ; (c et d) exemples de cellules sérigraphiées.**

### 3.3. Frittage

Les électrolytes composites supports ainsi que les cellules complètes électrochimiques co-pressées sont traitées thermiquement à 600°C pendant 1 h sous air avec une rampe de chauffe de 5°C.min<sup>-1</sup>. Les pastilles d'oxycarbonates solides sont frittées à 495°C pendant 2 h sous air. Les électrolytes de phase oxyde SDC sont frittés à 1300°C pendant 3 h avec une rampe de chauffe de 2°C.min<sup>-1</sup>. Les dépôts de laque d'or sont recuits à 600°C pendant 1 h avec un palier

intermédiaire à 300°C pendant 1 h et avec une rampe de chauffe de 2°C.min<sup>-1</sup>. Les dépôts par sérigraphie d'électrode, après séchage sur une plaque chauffante à environ 180°C, sont recuits à 600°C pendant 1 h avec une rampe de chauffe de 2°C.min<sup>-1</sup>. Ces températures de 600°C sont limitées par la présence des carbonates.

## 4. Méthodes de caractérisations physico-chimiques

### 4.1. Diffraction des rayons X (DRX) (**Annexe 1**)

Les diffractogrammes des matériaux ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano (PANalytical X'Pert PRO, MALVERN PANALYTICAL, Royaume-Uni) avec un faisceau correspondant à la raie K $\alpha$ 1 du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$ ) à une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Les mesures ont été réalisées sur des poudres et des pastilles à température ambiante avec un pas de 0,026° et vitesse de 0,056°.s<sup>-1</sup>. Cette méthode très répandue, permet entre autres la réalisation d'analyses qualitatives et semi-quantitatives de routine et l'identification de phases. Les logiciels appropriés fournis par le constructeur ont été utilisés et l'exploitation des résultats a été faite à l'aide de l'outil HighScore (MALVERN PANALYTICAL, Royaume Uni), qui utilise la base de données PDF-4+ 2016 RDB provenant de l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*). En outre, le logiciel FullProf Suite (Institut Laue-Langevin, France) a été employé afin de réaliser un affinement par les dichotomies successives : déterminer le groupe d'espace et le système cristallographique des phases caractérisées. Le logiciel a aussi été employé afin d'évaluer le diamètre moyen des cristallites  $L$ . En effet, ce dernier est inversement proportionnel à l'élargissement des pics  $\beta_{\text{tot}}$  et peut ainsi être déterminé à l'aide de la méthode de Williamson-Hall [200]. L'élargissement instrumental est d'abord corrigé à l'aide de l'**Équation 2.3**.

$$\beta = [\beta_{\text{mesuré}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

$\beta$  est l'élargissement intégral corrigé (en rad) ;

$\beta_{\text{mesuré}}$  est l'élargissement mesuré (en rad) ;

$\beta_{\text{instrumental}}$  est l'élargissement instrumental (en rad).

Sachant que :

$$\beta = \beta_L + \beta_S \quad (2.4)$$

$\beta$  est l'élargissement intégral corrigé (en rad) ;

avec  $\beta_L = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$ , la composante de Scherrer (L pour *length*, en rad) ;

et  $\beta_S = 4\varepsilon \tan \theta$ , la composante de déformation (S pour strain, en rad).

On obtient alors la formule de Williamson-Hall présentée ci-dessous, **Équation 2.5**.

$$\beta_{tot} \cos \theta = 4\varepsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (2.5)$$

$\beta$  est la largeur intégrale, c'est-à-dire l'aire totale sous un pic de diffraction;

$\theta$  est l'angle de Bragg;

$\varepsilon$  est la déformation induite dans les poudres due à une possible imperfection du dopage et une distorsion du cristal ;

$K$  est un facteur de forme dimensionnel, avec une valeur proche de l'unité. Le facteur de forme est une valeur typique d'environ 0,89 mais varie avec la forme des cristallites ;

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X, égale à 1,5406 Å dans le cas présent ;

$L$  est la taille moyenne des domaines ordonnés (cristallites).

Il est alors possible de tracer la courbe  $\beta = f(\sin \theta)$  dont les données sont extraites du logiciel. La valeur de l'ordonnée à l'origine permet alors de déterminer la taille moyenne des cristallites  $L$  [201].

## 4.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) (**Annexe 2**)

Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage FE-SEM Supra 35 (ZEISS, Allemagne) avec un canon à émission de champs (FEG). Les détecteurs *in lens* et à électron secondaire ont permis d'observer la topographie à la surface des échantillons, la forme des particules ainsi que le taux d'agglomération. Le détecteur EBSD a permis d'observer les échantillons en contraste chimique afin de distinguer les différentes phases. Le mode cartographie EDS a aussi été employé afin de déterminer la distribution des éléments chimiques et donc des phases dans les échantillons.

### 4.3. Microscope Électronique en Transmission (MET)

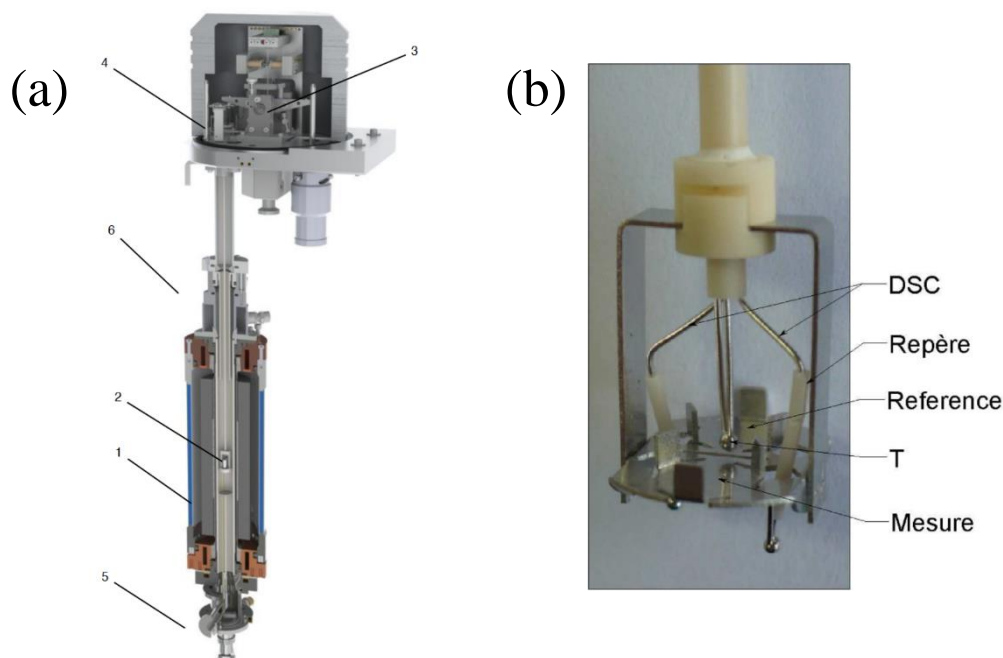
Les propriétés morphologiques et microstructurales des poudres ont été caractérisées à l'aide d'un Microscope Électronique en Transmission (MET) JEOL 2100Plus à pointe extractrice en  $\text{LaB}_6$  générant un faisceau d'électrons accélérés à une tension de 200 kV. Le principe du microscope électronique en transmission est proche de celui du microscope électronique à balayage (MEB). Ce faisceau est produit grâce à la pointe chauffée et est focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques. En pénétrant dans l'échantillon, son interaction avec les atomes produit différents rayonnements. Ici, seuls les électrons transmis sont analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée. Concernant la préparation des échantillons, quelques milligrammes de la poudre à analyser sont dissous dans une solution de méthanol. Une grille en cuivre (*Holey carbon films S-147-3*), fournie par Agar Scientific, est ensuite plongée dans le solvant à l'aide d'une pince. La grille est laissée à sécher à l'air ambiant pendant 30 min puis est placée dans la chambre du microscope. Il est alors possible d'accéder aux observations microscopiques ainsi qu'aux clichés de diffraction SAED (*Selected-Area Electron Diffraction*) d'une cristallite isolée dont les tâches de Dirac sont représentatives du réseau réciproque. Le logiciel *Gatam Microscopy Suite 3* a été utilisé afin de mesurer la distance  $L$  entre deux tâches situées sur un même axe, ce qui permet d'en déduire les distances inter-réticulaires  $d_{h,k,l} = \frac{1}{L}$ .

### 4.4. Analyses thermiques (ATG/DSC)

L'analyseur Setsys Evolution ATG 16/18 easy fit (KEP Technologies, France) utilise le principe de l'analyse simultanée thermogravimétrique (ATG) avec la calorimétrie différentielle à balayage (*DSC, Differential Scanning Calorimetry*). Il rend possible les analyses sous atmosphères variées et complexes (exceptées les atmosphères humidifiées) dans une large gamme de température allant jusqu'à 1500°C, en fonction des atmosphères employés ( $T < 900^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$ ).

L'analyse thermogravimétrique est destinée à déterminer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, et selon l'atmosphère environnante. La calorimétrie différentielle à balayage est une technique au cours de laquelle le flux thermique (puissance thermique) apporté à ou dégagé par l'échantillon est mesuré en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, sous atmosphère contrôlée, dans le bloc schématisé à la **Fig. 2.7(a)**. En pratique, la différence de flux

thermique est mesurée entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence. Dans les capteurs *DSC* plans, on utilise le principe du thermocouple. Pour cela, deux fils métalliques d'une composition donnée (*Me2*) sont soudés à une plaque métallique de composition différente (*Me1*). Les creusets contenant l'échantillon et le creuset de référence (généralement vide) sont positionnés sur ce plateau métallique, et ainsi mis en contact avec le capteur par leur base inférieure, permettant la mesure d'une différence de flux thermique. Le signal provenant de la différence de potentiel s'instaurant entre les deux soudures est enregistré en volts. La canne plateau (Pt / PtRh 10%,  $T_{\max} = 1500^{\circ}\text{C}$ ) est suspendue dans le four étanche à une thermobalance, comme indiqué par la **Fig. 2.7(a)**, permettant ainsi le contrôle simultané du changement de masse. Pour toutes les analyses TG-DSC (couplée ou non), la canne telle que représentée sur la **Fig. 2.7(b)** et les creusets en alumine d'un volume de 90  $\mu\text{L}$  ont été utilisés. Tous les gaz utilisés sont de degré de pureté supérieure, correspondant au grade Alphagaz1 au minimum selon le fournisseur AIR LIQUIDE (France) avec un débit allant jusqu'à 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  maximum. Pour certaines analyses, l'hydrogène de pureté nominale de 99,999% a été fourni par un générateur PGH2 avec un débit de 16  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'acquisition des données a été réalisée via le logiciel Calisto fourni par SETARAM avec des rampes de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  à la chauffe et au refroidissement.



**Figure 2.7 – (a) Représentation schématique du bloc d'analyse TG-DSC : (1) Four avec élément chauffant à graphite, (2) Canne suspendue, (3) Thermobalance, (4) Cloche de suspension, (5) Sortie du four, (6) Arrivée de gaz ; (b) Photographie de la canne DSC plateau de type S (Pt / PtRh 10%,  $T_{\max} = 1500^{\circ}\text{C}$ ).**

#### 4.5. Mesure de la surface spécifique (BET)

Certaines poudres d'électrode préparées en France et emportées à l'*Energy Materials Lab* en Corée du Sud ont été analysées par la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET) à l'aide d'un instrument BEL, BELSORP-max (Japon). Cette technique permet d'évaluer la surface spécifique de poudres et ainsi de déterminer l'homogénéité de distribution des particules selon leur agglomération et leur taille en utilisant l'adsorption-désorption isotherme de N<sub>2</sub> à la température de l'azote liquide (77 K). Le volume total de pores a été estimé en convertissant la quantité de gaz N<sub>2</sub> adsorbé à une pression relative ( $P/P_0$ ) de 0,99 en un volume liquide d'absorbât N<sub>2</sub>. Les distributions en taille des pores dans la gamme des micropores ont été calculées par la méthode de Barrett–Joyner–Halenda à partir des branches d'adsorption des isothermes. Les poudres n'ont subi aucun traitement préparatoire à l'analyse, celles-ci étant conservées en permanence en étuve à environ 100°C.

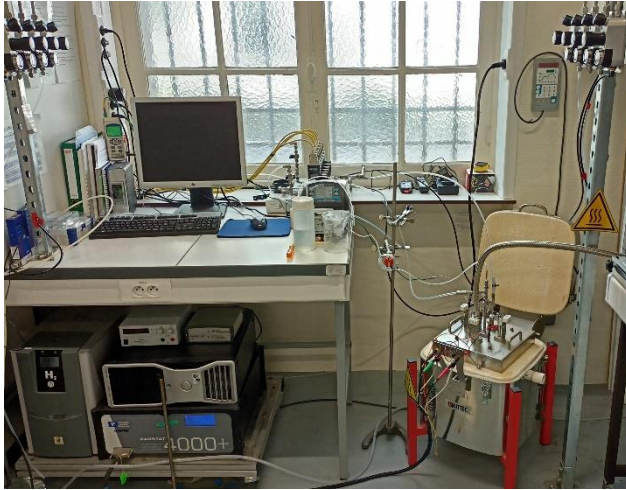
### 5. Bancs de test électrochimique et analyse des gaz en ligne

#### 5.1. Banc d'essai dit « SOFC »

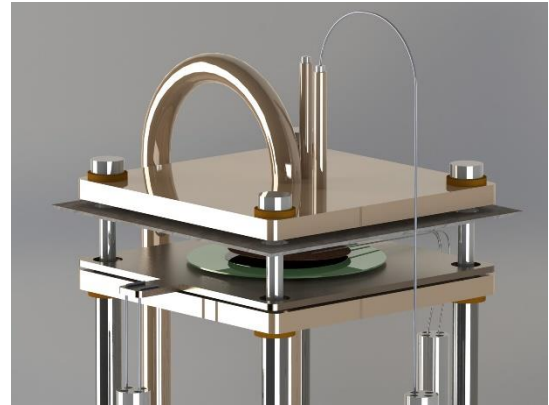
Le banc d'essai FIAXELL (Suisse) est basé sur un système de deux flasques *Open-Flanges<sup>TM</sup>* en acier inoxydable (Inconel 601) au sein desquelles est placé la cellule électrochimique, permettant l'alimentation des gaz d'un ou des deux côtés à la fois de façon modulable (une ou deux atmosphères de travail : oxydante et/ou réductrice). Des fils d'or connectés à des grilles d'or (1024 mailles.cm<sup>-2</sup>, AMTS, France) font office de collecteur de courant à chaque électrode et des feutres d'aluminosilicate sont utilisés afin d'isoler la cellule de la surface métallique des flasques et de permettre l'évacuation des gaz hors volume. Par ailleurs, les flasques comportent d'autres orifices permettant de contrôler la température du côté anodique. Pour ce faire, un thermocouple de type K est placé à la sortie d'un des orifices et est placé au plus près de l'électrode. Ce système de flasques est entièrement monté sur un couvercle comportant plusieurs sorties pour des éléments de montage, d'alimentation, ainsi que des sorties électriques. Ce couvercle sert en même temps d'élément isolant thermique une fois le système renversé sur le four. Un four à résistance KITTEC®SQUADRO (Allemagne) est utilisé et son contrôle est assuré par un contrôleur de température EUROTHERM5308 (France). La plateforme dédiée au banc ainsi que le montage sont représentés respectivement à la **Fig. 2.8** et la **Fig. 2.9**. Les mesures électrochimiques sous une seule atmosphère sont mises en œuvre pour des mesures

de conductivité et de stabilité, en fonction de la température et de l'atmosphère, par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) à l'aide d'un potentiostat *EnergyLab* (AMETEK, États-Unis). Dans le cas des tests à deux atmosphères, les deux arrivées de gaz alimentant chacune des électrodes sont séparées par l'électrolyte dense, lui-même placé dans des joints en mica thermiculite (FLEXITALLIC, Royaume-Uni). Dans ce cas, les mesures électrochimiques en mode pile à combustible et électrolyse sont réalisées avec un potentiostat *Parstat 4000+* (AMETEK, États-Unis). Les mesures SIE sont effectuées au potentiel de circuit ouvert (OCV, *Open Circuit Voltage*) avec un potentiel sinusoïdal d'amplitude variable (entre 5 et 200 mV en fonction du système mais en respectant sa linéarité). La fréquence du signal varie de 1 MHz à 0.01 Hz avec 11 points de mesure par décades. Les mesures de densité de courant-potentiel (j-V) et de la densité de puissance (W) ont été réalisés à l'aide du logiciel *VersaStudio™* (AMETEK, États-Unis) aux températures de travail et en présence d'atmosphères de travail définies. Un mélange de H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> dans différents ratios est approvisionné du côté hydrogène tandis que de l'air synthétique et du CO<sub>2</sub> sont apportés du côté oxygène. De l'azote U (Air Liquide, France, pureté  $\geq 99,995\%$ ) est aussi utilisé pour purger les atmosphères. L'alimentation en gaz s'effectue par un système de vannes SWAGELOCK (États-Unis) et de débitmètres massiques BROOKS® (États-Unis) contrôlés par l'interface SUPERVISION développée par SERV-INSTRUMENTATION (France). En dehors de l'hydrogène produit par un générateur *PGH<sub>2</sub>* et de l'azote, tous les gaz fournis par Air Liquide (France) sont de haute pureté ( $\geq 99,999\%$ ). Le débit de vapeur est généré au travers d'un steamer intégré FIAXELL (Suisse) à l'intérieur du banc du côté hydrogène avec une pompe péristaltique BT101L (LEADFLUID®, Chine).

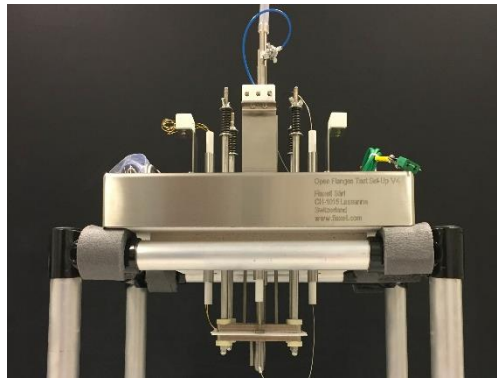
Il est à souligner que ce système FIAXELL se caractérise par une grande flexibilité en termes de dimensions et de géométries des cellules pouvant être testées (de 8 à 80 mm de diamètre, et jusqu'à 70 mm pour des cellules carrées). Une grande sûreté est assurée en cas de fracture d'une cellule : les débris sont maintenus par le feutre d'aluminosilicate, sur lequel l'excès de combustible brûlera de manière stable. Enfin, la conception simple du système permet un montage et un démontage rapides.



Plateforme dédiée au banc d'essai dit « SOFC »



Système de flasques *Open Flanges™*



Montage du couvercle

Figure 2.8 – Description de la plateforme dédiée et du banc d'essai dit « SOFC » [202].

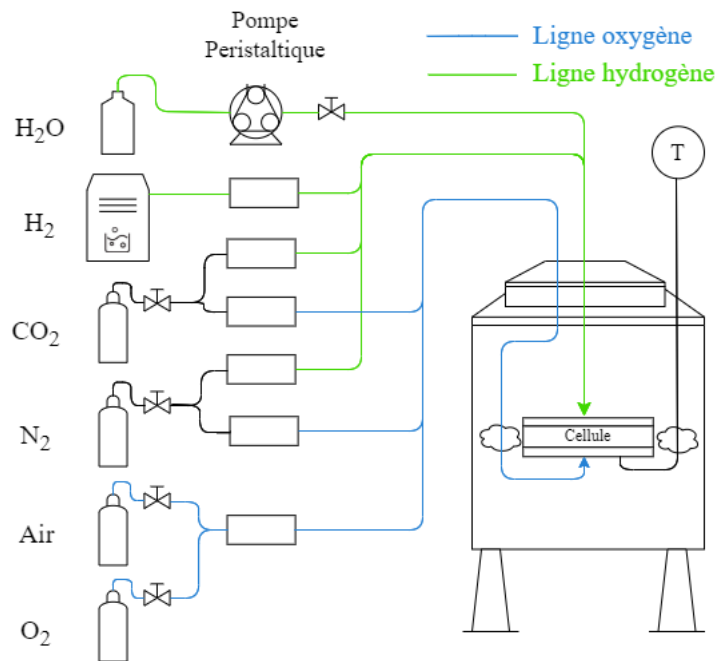


Figure 2.9 – Schéma du banc d'essai dit « SOFC » avec gestion de gaz.



## 5.2. Banc d'essai dit « MCFC »

Le montage dit « MCFC », illustré à la **Fig. 2.10** et schématisé à la **Fig. 2.11** a été conçu spécialement en collaboration avec FIAXELL *testing system* (Suisse) afin d'accueillir des cellules électrochimiques à base de carbonates fondus (*Molten Carbonate Cell MCC*) fabriquées par coulage en bande avec une seule étape de frittage *in situ*. Cela permet, contrairement au montage précédent, de travailler avec des atmosphères du côté hydrogène et oxygène totalement séparées avec des sorties de gaz distinctes pour chaque côté, et permet d'analyser la composition du gaz en entrée et en sortie lorsque le montage est couplé à un Chromatographe en phase Gazeuse (GC), décrit à la **Fig. 2.13**. Pour cela, les gaz et la vapeur d'eau sont introduits de chaque côté par un tube en alumine jusqu'au système de flasques *Open Flanges*<sup>TM</sup> qui sont combinées à deux portes-cellules en alumine entre lesquelles l'étanchéité est mise en œuvre et empêchent toute pollution au chrome (acier inox). Le montage d'une cellule est plus long et constitue une opération délicate. Bien que ce montage soit d'abord destiné à accueillir uniquement des assemblages de bandes coulées (cathode/électrolyte/anode), il a été imaginé un moyen de réaliser l'étanchéité avec des cellules tout solide combinées à des joints de mica Thermiculite® (FLEXITALLIC, Royaume-Uni) et/ou une colle céramique à base d'alumine Ceramabond 503<sup>TM</sup> (AREMCO, États-Unis) comme le montre la **Fig. 2.12**.

Les mesures électrochimiques sont réalisées de la même manière que pour le montage précédent et il en va de même pour l'alimentation en gaz sauf dans le cas des atmosphères humidifiées où la totalité du flux gazeux barbote dans un ballon d'eau thermostaté. Les conditions d'humidification ont été définies lors des travaux de thèse de Chauvaut [203]. Malheureusement, malgré de nombreux essais, suite à de multitudes modifications, le niveau d'étanchéité atteint n'était pas suffisant pour réaliser des mesures fiables tant en termes de performances électrochimiques que d'analyse de gaz.



Figure 2.10 – Photographie (a) de la plateforme de test, (b) du système interne et des flasques associés au montage tout céramique.

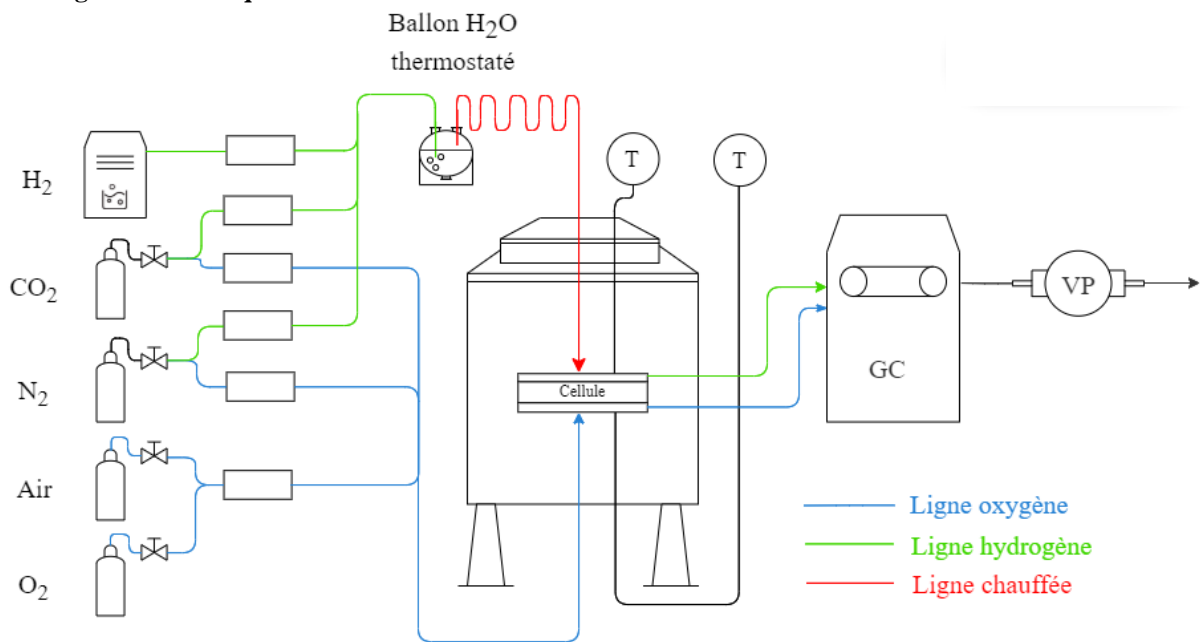


Figure 2.11 – Schéma du banc d'essai dit « MCFC » couplé à la Chromatographie en phase Gazeuse.

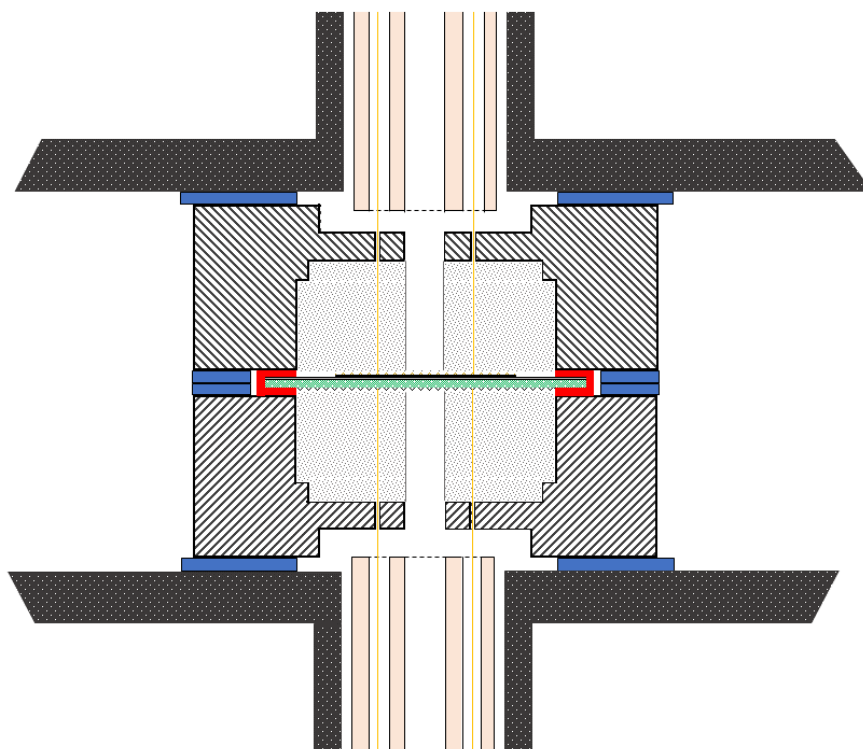


Figure 2.12 – Détail de l'assemblage tout céramique d'une cellule test de type SOFC avec les deux porte-cellule identiques combinés aux tubes multivoies en alumine et aux flasques OpenFlanges™. L'anode support est en vert, l'électrolyte en gris et la cathode sérigraphiée en noir. L'étanchéité est assurée par une combinaison de feuilles de mica (en bleu) et de colle céramique (en rouge) à base d'alumine.

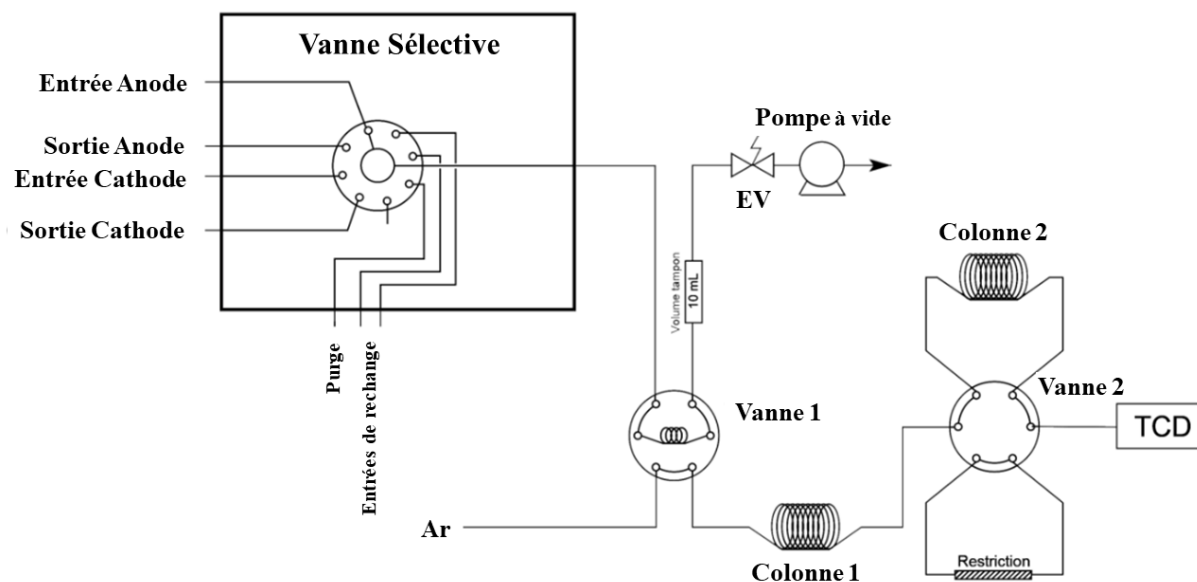
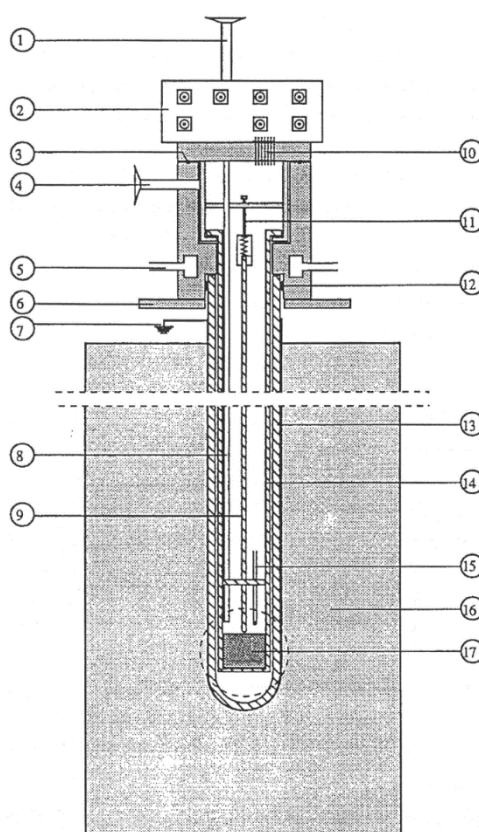


Figure 2.13 – Schéma de la configuration de la Chromatographie en phase Gazeuse pour les analyses de composition de gaz du montage dit « MCFC », colonne 1 : Hayesep-D 100/120 10ft 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth ; colonne 2 : Molesieve 5A 80/120 5.05 mm 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth.

### 5.3. Montage en atmosphère unique

Les études de vieillissement nécessitant l'emploi d'une seule atmosphère ont été effectuées dans le montage à chambre unique fabriqué par l'équipe M2M du laboratoire LEPMI (Grenoble, France) dont le schéma de principe est présenté sur la **Fig. 2.14**. L'ensemble du porte-échantillon avec la cellule de mesure est placé dans le four à résistance à courant alternatif. La température est maintenue dans le four par un contrôleur de température EURO THERM2604 (France). La température de l'échantillon est relevée par le même contrôleur à partir d'un thermocouple placé à proximité de l'échantillon. Les mélanges gazeux sont préparés par un système de débitmètres massiques BROOKS® (États-Unis). L'hydrogène est produit par un générateur PGH2 ; tous les autres gaz nécessaires aux mélanges sont fournis par Air Liquide (France), avec un degré de pureté minimal de 99,999 %. Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat *Modulab Solartron Analytical* (AMETEK, États-Unis). L'acquisition des données s'effectue par le logiciel XM-STUDIO ESC du même fournisseur.

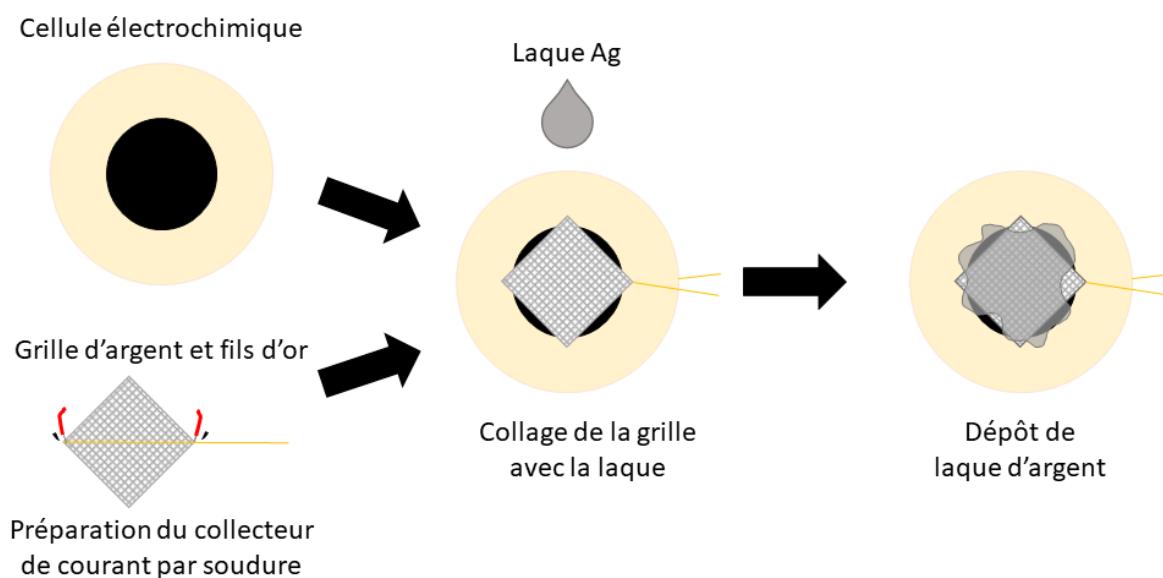


**Figure 2.14** – Schéma du banc d'essai à chambre unique : (1) entrée de gaz, (2) panneau extérieur des connections électriques, (3) joint torique supérieur, (4) sortie des gaz, (5) circuit d'eau de refroidissement, (6) plaque de fixation, (7) mise à la terre du blindage électrique, (8) tube d'alumine, (9) tige poussoir en alumine, (10) passages électriques étanches, (11) vis de serrage, (12) joint torique inférieur, (13) tube en alumine, (14) tube porte-échantillon, (15) thermocouple Pt-Pt/Rh 10%, (16) four à résistance, (17) cellule de mesure ; d'après A. Ringuedé [204].

#### 5.4. Montage en atmosphère unique « coréen »

Le montage en atmosphère unique représenté en **Fig. 2.16** a été utilisé dans le but d'étudier la conductivité des électrodes et de l'électrolyte en fonction des atmosphères (oxydante ou réductrice) et de la température, et ce, durant mon séjour en Corée du Sud. Ce montage est composé de deux pièces principales en verre de borosilicate : une gaine permet le passage du courant et du thermocouple, ainsi que l'entrée et la sortie des gaz. La cellule est fixée par l'intermédiaire des fils d'or soudés aux collecteurs de courant. Cette gaine est assemblée avec un réacteur par un rodage muni de graisse à vide permettant l'isolation de la cellule avec l'atmosphère ambiante. Le tout est maintenu avec une pince de rodage et introduit dans un four tubulaire afin de réaliser les mesures en température.

Pour ce montage particulier, il est nécessaire de réaliser une préparation préalable des échantillons mis en forme afin de pouvoir assurer la collecte du courant à chaque électrode. Les collecteurs de courant utilisés sont des grilles d'argent soudées à un court fil d'or qui sera connecté au collecteur du montage. Il faut préciser que les montages présents au laboratoire Coréen ne disposent pas de moyen de pression permettant d'assurer les contacts entre la grille et l'électrode de l'échantillon. Une laque est donc couramment appliquée afin de fixer le collecteur de courant sur l'électrode puis séchée à l'air à 190°C. Une laque d'argent a été utilisée car il est connu que le platine est réactif avec les carbonates fondus. Les étapes de préparation sont représentées dans la **Fig. 2.15**.



**Figure 2.15** – Schéma de la préparation des échantillons avant mesures électrochimiques en atmosphère contrôlée.

La résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) et les résistances de polarisation ( $R_p$ ) ont été mesurées en température par spectroscopie d'impédance électrochimique à l'aide d'un potentiostat SP-150 (BioLogic, États-Unis) et du logiciel BioLogic EC-Lab. Les mesures sont réalisées entre 650 et 300°C en cyclage thermique, au refroidissement puis à la chauffe, par intervalle de 20, 10 ou 5°C selon l'importance de la variation de la résistance dans cette gamme.

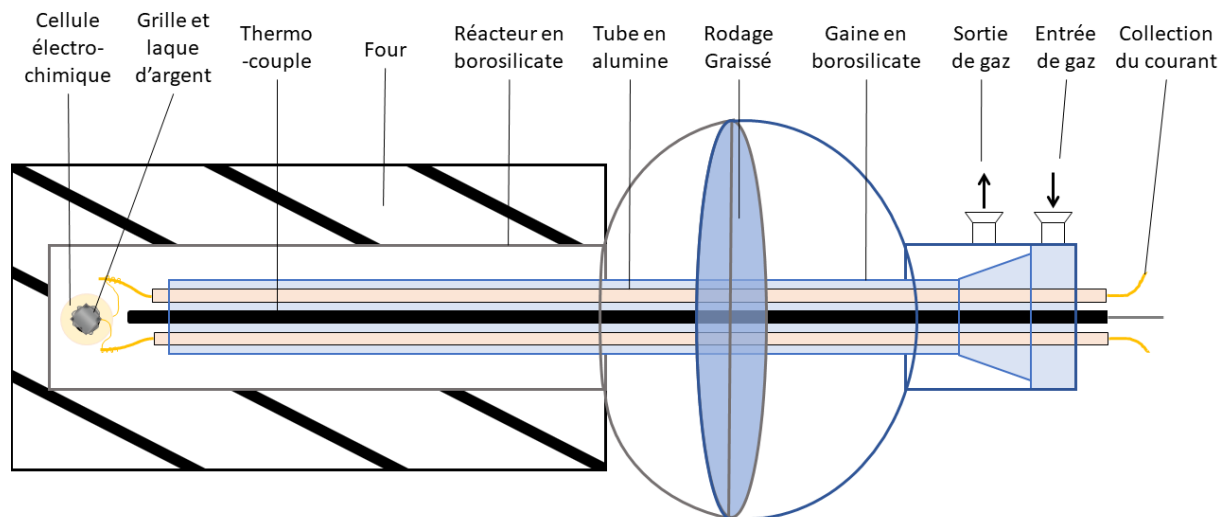


Figure 2.16 – Schéma du montage utilisé pour les mesures électrochimiques en atmosphère unique.

### 5.5. Montage en cellule complète « coréen »

Dans le cas du montage à deux atmosphères en cellule complète, des échantillons de 20 mm de diamètre doivent être utilisés. Après la préparation des collecteurs de courant (cf **Fig. 2.15**), la cellule est placée sur le tube en alumine abrasé et nettoyé, comme le présente la **Fig. 2.17**, et connectée aux fils d'or du côté hydrogène puis du côté air. L'étanchéité est ensuite assurée avec une colle céramique à base d'alumine et de silice Ceramabond 668<sup>TM</sup> (AREMCO, États-Unis) séchée entre 1 et 4 h à température ambiante. Le tube ainsi que les fils d'or et le thermocouple sont introduits à l'intérieur d'une cloche en alumine étanche, elle-même placée dans un four tubulaire vertical. Le montage est ensuite chauffé à l'air jusqu'à la température de fonctionnement de 650°C selon un programme de cuisson de la colle céramique défini dans la **Fig. 2.18**. Finalement, 50 mL.min<sup>-1</sup> de diazote et 100 mL.min<sup>-1</sup> d'air sont injectés du côté anode et cathode respectivement. L'hydrogène est ajouté par pas de 50 mL.min<sup>-1</sup> en remplaçant finalement le diazote jusqu'à 200 mL.min<sup>-1</sup>. Un palier d'1 h est ensuite effectué pour réduire le matériau d'électrode à hydrogène.

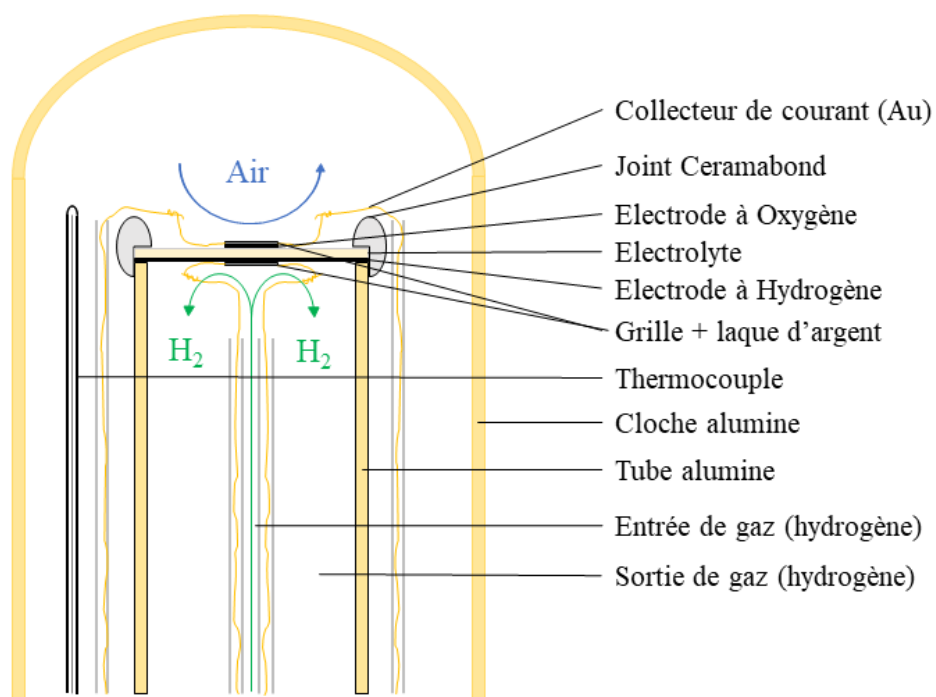


Figure 2.17 – Schéma du montage à deux atmosphères pour les tests électrochimiques de cellule complète en mode pile ou électrolyse.

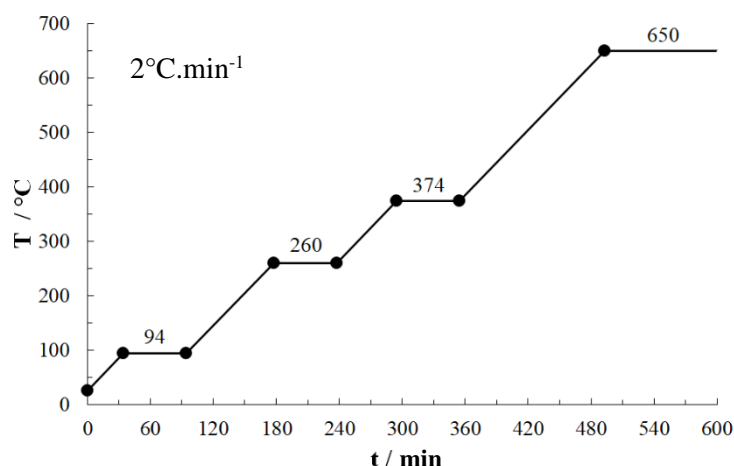


Figure 2.18 – Programme de chauffe jusqu'à température de fonctionnement de  $650^\circ C$  pour la cuisson et le renforcement de la colle céramique lors des tests de performance à deux atmosphères.

## 5.6. Montage de mesure de conductivité en bain de sels fondus

Un montage électrochimique a été employé afin d'étudier le comportement électrochimique de sels à l'état fondu. Ce montage, présenté à la **Fig. 2.19**, est constitué d'un four tubulaire vertical (ERALY, France) contrôlé par un régulateur TOHO (Japon), à l'intérieur duquel est introduit un réacteur cylindrique en alumine de type Al 23 Degussa (UMICORE, Belgique). Un creuset cylindrique en alumine surélevé qui contient le sel fondu est introduit dans ce réacteur qui peut être fermé de façon étanche sur sa partie supérieure à l'aide d'un

couvercle en acier inoxydable 316L (ISSINOX, France). Ce couvercle comporte des entrées qui permettent d'incorporer les électrodes, le thermocouple de type K (TC Direct, France), et les entrées et sorties de gaz. Par ailleurs, il est refroidi par un système de refroidissement d'eau à l'intérieur. L'électrode de travail et la contre-électrode sont faites d'une plaque d'or (99,99 % pur, AMTS, France) d'une surface de  $1\text{ cm}^2$  et sont distantes de 2 cm. L'atmosphère à l'intérieur du réacteur est contrôlée à l'aide de débitmètres BROOKS® (États-Unis). Les gaz nécessaires aux mélanges sont fournis par Air Liquide (France), avec un degré de pureté minimal de 99,999 %. Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat *EnergyLab* (AMETEK, États-Unis). L'acquisition des données s'effectue par le logiciel XM-STUDIO ESC du même fournisseur.

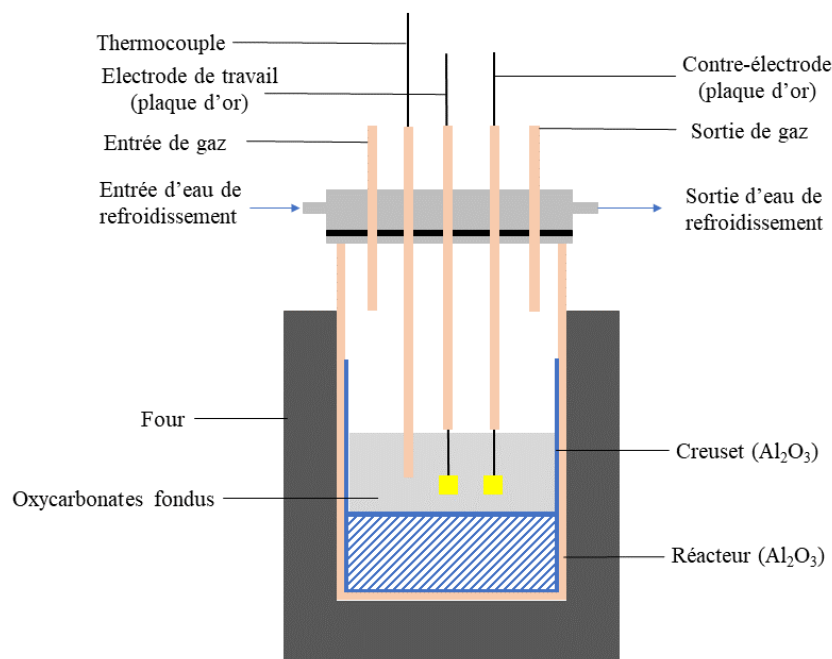


Figure 2.19 – Schéma détaillé du montage de mesure de conductivité en bain de sels fondus.

## 6. Mesures électrochimiques

### 6.1. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (**Annexe 3**)

La spectroscopie d'impédance est une technique de choix pour l'étude des propriétés électriques des matériaux, notamment des conducteurs ioniques tels que les matériaux composites oxyde solide-carbonates fondus. Un des avantages majeurs de cette technique consiste en la possibilité d'analyser, en parfaite complémentarité avec des mesures par chronoampérométrie ou chronopotentiométrie, les contributions de chaque constituant d'une



cellule complète associant anode/électrolyte/cathode, ainsi que les phénomènes de dégradation [205].

Le principe de la spectroscopie d'impédance consiste à appliquer au système électrochimique étudié, une perturbation de tension alternative de faible amplitude  $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$  autour d'un point de fonctionnement stationnaire, puis à enregistrer sa réponse en courant  $I(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi)$ . Dans ces équations,  $V_0$  et  $I_0$  sont les amplitudes de la tension et du courant,  $t$  est le temps,  $\omega$  la pulsation et  $\varphi$  le déphasage entre le courant et la tension. La relation entre la pulsation  $\omega$  exprimée en  $\text{rad.s}^{-1}$  et la fréquence  $f$ , exprimée en Hz, est  $\omega = 2\pi f$ . Par analogie avec une résistance, l'impédance du système se définit par la relation suivante :

$$Z = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \varphi)} \quad (2.6)$$

On peut également, en utilisant la notation complexe de la tension  $V(t)$  et du courant  $I(t)$ , exprimer l'impédance dans le plan complexe par ses parties réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t - \varphi)}} = Z' + jZ'' = |Z|e^{j\varphi} \quad (2.7)$$

$j = \sqrt{-1}$  : le nombre complexe ;

$Z'$  : la partie réelle ;

$Z''$  : la partie imaginaire de l'impédance.

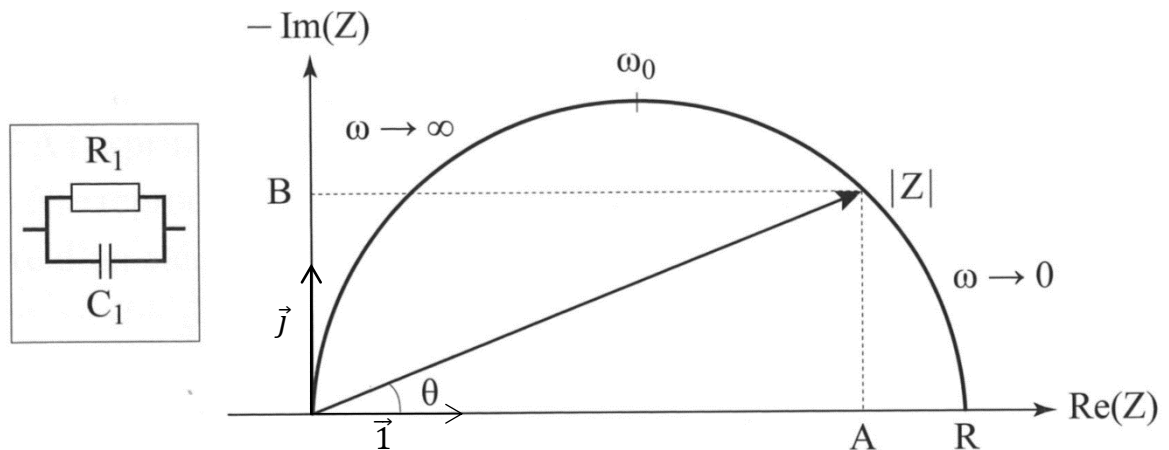


Figure 2.20 – Représentation de Nyquist d'un circuit  $R \parallel C$  [206] avec  $\vec{Z} = A \times \vec{1} + B \times \vec{j}$ .

La représentation de ces grandeurs dans le plan complexe, c'est-à-dire  $-Z'' = f(Z')$ , est appelée diagramme de Nyquist. La **Fig. 2.20** montre un exemple pour un circuit électrique comportant une résistance et une capacité en parallèle, noté  $R \parallel C$ . Il est à noter que la

représentation adoptée par les électrochimistes porte l'opposé de la partie imaginaire  $Z'' = -Im(Z)$  en fonction de la partie réelle  $Z' = Re(Z)$  de l'impédance complexe. L'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels à basse fréquence donnera la résistance totale du système, la pulsation tendant vers zéro :  $\lim_{\omega \rightarrow 0} Re(Z) = R$ .

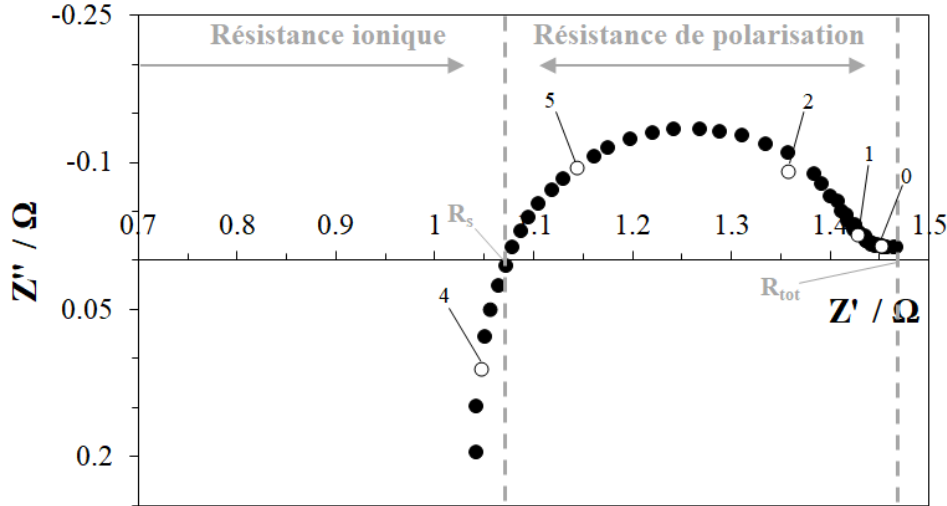


Figure 2.21 – L'allure typique d'un diagramme de Nyquist à haute température provenant d'une cellule complète fabriquée pendant ce projet.

Dans la pratique, pour une cellule électrochimique conductrice d'une épaisseur  $e$  (en cm) avec une surface de contact électrode / électrolyte  $S$  (en  $\text{cm}^2$ ), il est possible d'extraire à haute fréquence une conductivité ionique  $\sigma$  (en  $\text{S.cm}^{-1}$ ) à partir de la résistance ionique notée  $R_s$  (pour résistance en série, en Ohms ou  $\text{S}^{-1}$ ) mesurée sur les diagrammes d'impédance selon l'Équation 2.9. L'allure typique d'un diagramme de Nyquist à haute température provenant d'une cellule complète fabriquée pendant ce projet est représentée sur la Fig. 2.21.

$$\sigma = \frac{1}{R_s} \frac{e}{S} \quad (2.9)$$

Par ailleurs, lorsqu'une cellule test symétrique (deux électrode identiques) est étudiée en atmosphère unique, une résistance spécifique d'électrode notée ASR (*Area Specific Resistance*, en  $\Omega.\text{cm}^2$ ) peut être calculée à partir de la résistance associée aux mécanismes réactionnels à basse fréquence (transfert de charge à l'interface et/ou transport de masse) notée  $R_p$  (pour résistance de polarisation) selon l'Équation 2.10. Il faut noter que dans ce cas,  $R_p$  représente la valeur additionnelle des résistances de polarisation des deux électrodes et que la résistance totale du système sera notée  $R_{tot}$ .

$$ASR = \frac{R_p}{2} S \quad (2.10)$$

## 6.2. Mesures par voltampérométrie linéaire, densités de courant et de puissance

Comme tout générateur électrochimique, une pile à combustible ou un électrolyseur se caractérise par une densité de courant en fonction de la tension à ses bornes (courbe de polarisation). Elle est fonction de nombreux paramètres (type de cellule électrochimique, débit de combustible, etc.). Une courbe typique tension  $U$  (en V) - densité de courant  $j$  (en  $A.cm^{-2}$ ) en modes électrolyse et pile est présentée sur la **Fig. 2.22**. Si cette courbe respecte la linéarité de la loi d'Ohm (**Équation 2.11**), alors il est possible d'obtenir la résistance spécifique totale (ASR totale) en courant direct du système étudié.

$$U = ASR . j \quad (2.11)$$

Tout d'abord, la tension réelle aux bornes d'une cellule électrochimique ( $\Delta E_{f.e.m.}$ ) diffère de sa valeur thermodynamique standard  $\Delta E^0$  pour toute réaction d'oxydo-réduction (**Équation 2.12**) par l'**Équation 2.13**.



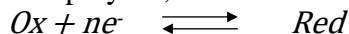
$$\Delta E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} \quad (2.13)$$

$\Delta G^0$  la variation de l'énergie de Gibbs de la réaction ;

$n$  le nombre d'électrons échangés dans les deux réactions aux électrodes ;

$F$  la constante de Faraday ( $96485 C.mol^{-1}$ ).

La tension aux bornes dépend aussi de la température de fonctionnement et de l'activité des espèces mises en jeu. Cette tension à circuit ouvert a été calculée dans ce projet pour les différentes atmosphères employées, à 900 K soit à 627°C, et peut être définie par l'**Équation de Nernst 2.14** :



$$\Delta E_{f.e.m.} = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{i=1}^i a_{Red}^{v_i}}{\prod_{j=1}^j a_{Ox}^{v_j}} \quad (2.14)$$

$\Delta E^0$  : la différence de potentiel à l'équilibre ;

$a$  : l'activité des espèces oxydées (Ox) ou réduites (Red) lors de la réaction ;

$R$  : la constante molaire des gaz parfaits ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) ;

$T$  : la température thermodynamique en K.

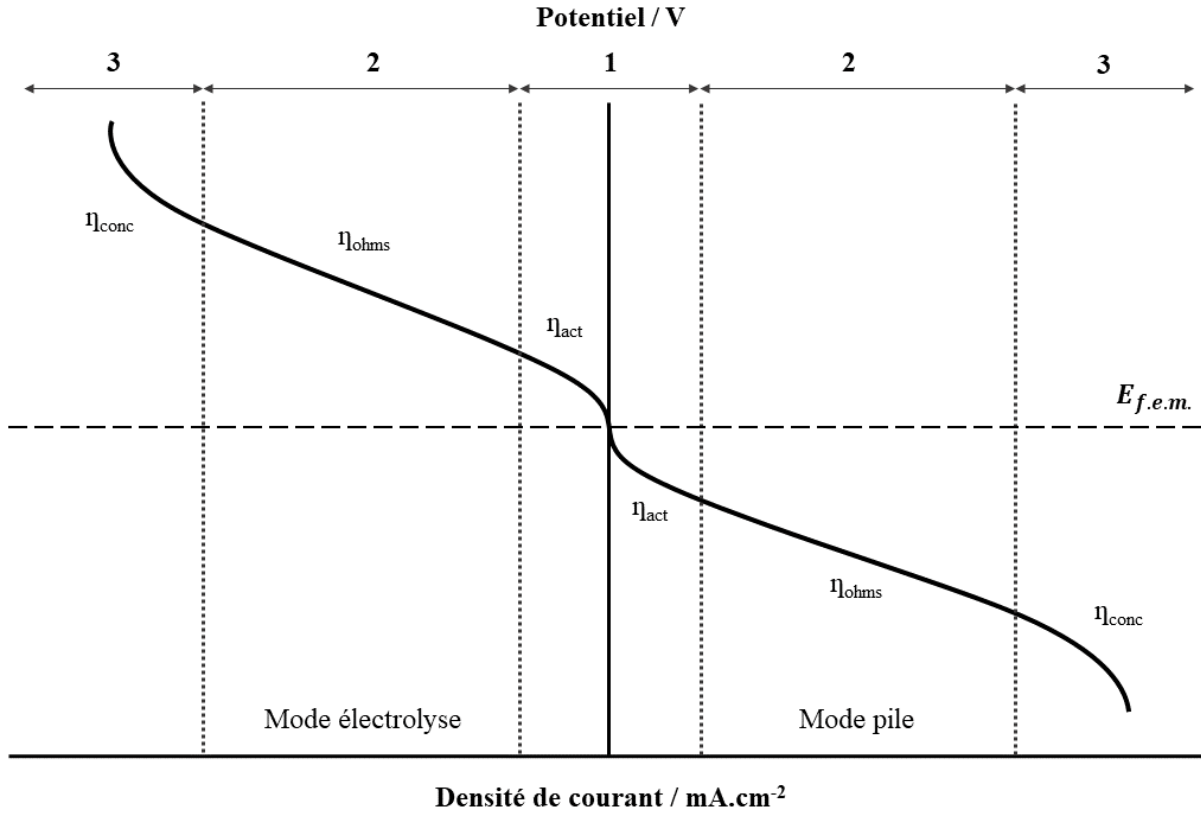


Figure 2.22 – Courbe de polarisation typique d'une cellule électrochimique haute température du mode électrolyse au mode pile, découpée et numérotée selon la zone de surtension associée : (1)  $\eta_{act}$ , (2)  $\eta_{ohms}$ , (3)  $\eta_{conc}$ .

La tension réelle aux bornes ( $\Delta E_{eff}$ ) lors du fonctionnement en mode pile (et en mode électrolyse) diminue (ou augmente) par rapport à la tension théorique  $\Delta E_{f.e.m.}$  suite à la manifestation des phénomènes de polarisation aux électrodes et à la chute ohmique. L'Équation 2.15 met en évidence les trois formes de polarisation numérotées de 1 à 3 à la Fig. 2.22 :

$$\Delta E_{eff} = \Delta E_{f.e.m.} - \eta_{act} - \eta_{ohms} - \eta_{conc} \quad (2.15)$$

- 1-  $\eta_{act}$  : la surtension d'activation due au transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte. Elle est généralement plus importante, en mode pile, à l'électrode à air car la cinétique de réduction de l'oxygène est plus lente que celle de l'oxydation de l'hydrogène à l'électrode correspondante. Cette polarisation est due à l'énergie d'activation des réactions aux électrodes, et peut être diminuée en utilisant des catalyseurs plus actifs ou en augmentant la température.
- 2-  $\eta_{ohms}$  : la surtension ohmique qui est la résultante de la résistance électrique des différents éléments de la pile et notamment de l'électrolyte. En général, les pertes dues à la chute ohmique peuvent être diminuées soit en réduisant l'épaisseur de l'électrolyte,

soit en augmentant la surface de contact électrolyte-électrode et/ou la conductivité ionique de l'électrolyte (nature de matériau, augmentation de température).

- 3-  $\eta_{conc}$  : la surtension de concentration due au gradient de concentration des espèces aux électrodes. En effet, les électrodes sont le siège de réactions électrochimiques qui mettent en jeu des réactifs (et des produits) qui sont consommés (ou produits) progressivement. Cette limite dans la vitesse de transport des espèces se traduit lorsque la tension aux bornes de la cellule est trop importante et que la densité de courant atteint une valeur de limite.

Ces différents phénomènes sont identifiables lorsqu'une tension est appliquée aux bornes de la cellule et qu'une densité de courant est débitée ou appliquée en mode pile et électrolyseur, respectivement. Une valeur limite de densité de courant peut être atteinte lorsque la tension est trop éloignée de sa valeur en circuit ouvert (OCV), comme le montre la **Fig. 2.22**. Cela implique une utilisation de la cellule hors de ces zones limites, sans quoi les électrodes peuvent être sérieusement endommagées. En général, le point de fonctionnement optimal est choisi dans la zone linéaire (ohmique) et la convention internationale veut que les performances en mode pile et en mode électrolyse soient données pour un potentiel de 0,7 V et 1,3 V, respectivement. Comme nous avons pu le voir, une courbe de polarisation est propre à un système donné. Afin de pouvoir comparer différentes piles à combustible en termes d'efficacité énergétique, une valeur de puissance spécifique délivrée est calculée. La puissance d'une pile déduite de la courbe de polarisation est ramenée à la surface des électrodes ( $P_s$  en  $W.cm^{-2}$ ), au volume ( $P_v$  en  $W.cm^{-3}$ ) ou encore à la masse du dispositif ( $P_m$  en  $W.kg^{-1}$ ).

En pratique, l'efficacité des cellules électrochimiques hybrides (SO/MCC) a été mesurée de cette façon à 650°C sous des atmosphères variables pour chaque électrode et avec une vitesse de balayage de 20 mV.s<sup>-1</sup>. Un balayage en tensions inférieures à la tension en circuit ouvert est une courbe de performances caractéristique d'une pile tandis que le balayage en tensions supérieures permet d'évaluer les performances en mode électrolyse. En mode pile, le potentiel limite a été fixé à 0,40 V tandis qu'en mode électrolyse, le potentiel limite a été fixé à 1,6 V. Cette méthode a également été adoptée pour étudier la réversibilité des cellules électrochimiques en observant la continuité de la courbe lors d'une polarisation linéaire de 1,6 V à 0,40 V, comme illustré dans la **Fig. 2.22**.

# **Chapitre 3**

## **Développement d'électrode adaptée pour un fonctionnement réversible**

---



## 1. Introduction

Comme discuté dans le **Chapitre 1**, les électrolytes hybrides possèdent des propriétés électrochimiques exceptionnelles à des températures relativement faibles : une conductivité de presque  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  peut en effet être atteinte dès  $400^\circ\text{C}$  dans le cas du composite  $\text{SDC}-(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$ . À terme, le but est de diminuer la température de fonctionnement des piles à combustible haute température ( $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ ) afin de diminuer les contraintes thermiques et la réactivité des composants. Le mélange eutectique ternaire de carbonates  $(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  a donc été sélectionné pour être associé à la cérine dopée à 20% au samarium ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ , SDC) comme électrolyte hybride  $\text{SDC}-(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  en ratio 70-30 %mas équivalent à 58-42 %mol et 43-57 %vol. Dans l'optique de fabriquer une cellule électrochimique hybride qui puisse fonctionner tant en mode pile à combustible qu'en mode électrolyse, il paraissait alors indispensable de se munir d'une électrode à hydrogène adaptée, c'est-à-dire qui puisse catalyser tant l'oxydation de l'hydrogène que la réduction de la vapeur d'eau et du  $\text{CO}_2$  lorsqu'on débite ou qu'on fournit un courant électrique entre les électrodes, respectivement.

L'étude bibliographique montre que des performances très élevées peuvent être atteintes en mode pile ( $1 \text{ W.cm}^{-2}$ ) en dessous de  $650^\circ\text{C}$ , (**Chap. 1 §4.4**), certes pendant un temps relativement court (**Chap. 1 §4.5**), en associant des électrodes composites entre l'électrolyte et un conducteur électronique ou mixte (**Chap. 1 §4.7**). Cependant, peu de travaux sont dédiés à une étude de fond sur les paramètres optimaux que doivent posséder ces électrodes singulières afin de proposer des performances satisfaisantes tout en démontrant une durée de vie suffisante et un fonctionnement réversible entre le mode pile et le mode électrolyse en dessous de  $650^\circ\text{C}$ . Comme les autres auteurs, nous nous sommes logiquement inspirés de l'état de l'art des technologies oxyde solide, plus matures, afin d'imaginer une électrode cermet (association de phase céramique et de phase(s) métallique(s)). Les catalyseurs métalliques seraient associés à la cérine samariée ce qui permettrait d'améliorer la compatibilité thermique entre l'électrolyte et l'électrode, et d'apporter de la conductivité ionique afin que les réactions soient délocalisées à l'ensemble de l'électrode et de limiter les surtensions associées. Le nickel est un candidat de choix pour ses très bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'eau au-dessus de  $500^\circ\text{C}$  [207,208]. Cependant, le cuivre pourrait aussi être une bonne alternative pour un fonctionnement à température modérée. En effet, celui-ci a souvent été écarté des systèmes SOFC du fait de sa faible température de fusion et de celle de ses oxydes qui ne permettent pas un traitement thermique autour de  $1000^\circ\text{C}$ , et sont également susceptibles



de provoquer un vieillissement microstructural aux températures typiques de fonctionnement. Pourtant, le cuivre est bien connu pour améliorer la résistance à l'oxydation des cermets et pour apporter des propriétés électro-catalytiques différentes [196,209]. Il a ainsi été démontré que le cuivre peut à la fois diviser par 10 la quantité de carbone déposé dans les électrodes à base de nickel lorsque du gaz de synthèse ou des hydrocarbures y sont approvisionnés, et catalyser des réactions mettant en jeu du  $\text{CO}_2$  et de la vapeur d'eau à 600 et 800°C [210–213]. En outre, les électrodes à base de cuivre sont généralement utilisées en solution aqueuse en raison de son faible prix et de son pouvoir de réduction du dioxyde de carbone et des hydrocarbures en syngas [214,215]. Enfin, il faut noter qu'il est beaucoup moins critique de se fournir en cuivre et qu'il est aussi beaucoup moins nocif pour la santé que le nickel. Pour toutes ces raisons le choix de la composition initiale de l'électrode à hydrogène s'est porté sur le cermet  $\text{SDC}_x\text{-Ni}_y\text{Cu}_z$ . Les quantités et proportions de chaque phase seront discutées dans le paragraphe suivant.

L'objectif de la présente étude est de préparer l'électrode « hybride », de caractériser les phases qui la composent, séparément et en composite, puis ses propriétés électrochimiques. Plusieurs points clés sont à l'étude pour sa préparation : la synthèse de matériaux oxydes sous forme de nanoparticules par le procédé d'auto-combustion urée-nitrate, l'optimisation de l'association des différentes phases, l'optimisation de sa mise en forme pour l'associer à l'électrolyte hybride et fabriquer des cellules électrochimiques (co-pressage, sérigraphie). Enfin la caractérisation des électrodes mises en forme avant et après fonctionnement sera traitée ainsi qu'une étude de comportement électrochimique de cellule avec la température et la composition de l'atmosphère pour une électrode sélectionnée.

## 2. Synthèse des matériaux d'électrode

La composition et la microstructure de l'électrode peuvent être modifiées de plusieurs façons. En effet il est possible de travailler en présence ou non de carbonates, de faire varier sa composition, en modifiant le ratio électrolyte-catalyseur ou le ratio Ni-Cu, par exemple. Tous ces paramètres peuvent être étudiés les uns après les autres si l'on considère qu'ils ne sont pas interdépendants. Cependant, avant de faire varier un seul de ces paramètres, il est nécessaire de déterminer la manière la plus optimale avec laquelle les trois phases sel fondu, oxyde solide et oxyde métallique seront associées. Effectivement, plusieurs combinaisons s'offrent à nous, par exemple, la préparation du composite triphasé peut tout simplement être réalisée à partir d'un composite biphasé, ou directement en associant les trois phases en une étape. Deux composites

biphasés se sont d'abord démarqués. D'un côté, il y a évidemment le composite électrolytique SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en ratio 58-42 %mol, 70-30 %mas qui est préparé en broyant intimement les poudres de carbonates et d'oxyde solide (SDC commerciale, *FUEL CELL MATERIALS*, United States) [216] et en les chauffant au-dessus de la température de fusion du sel fondu « en bain » (**Chap. 2 §1.1**). De l'autre, les oxydes à savoir SDC, NiO et CuO peuvent être associés en cermet inspiré de la technologie SOFC en synthèse *one pot* grâce au procédé d'auto-combustion urée-nitrate (**Chap. 2 §1.2**) [192,194–196]. Cette voie de synthèse, bien maîtrisée au laboratoire, pourrait permettre d'obtenir une interface céramique-métal plus intime ainsi qu'une meilleure dispersion des phases et des points triples. Un nombre important d'options de préparation de la poudre d'électrode finale SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO, CuO) est donc possible. Quatre modes de préparation ont finalement été retenus et employés. Ils seront décrits dans le paragraphe suivant.

Afin que seul le mode de préparation ait un impact sur la microstructure et les performances des cellules, les paramètres discutés précédemment ont été fixés en se basant sur des travaux déjà publiés dans la littérature. Le ratio électrolyte-catalyseur a été fixé à 50-50 %vol, dans un premier temps, en raisonnant sur le fait que les volumes de phase conductrice électronique et ionique soient égaux [153,154,156]. Le ratio Ni-Cu, lui, a été fixé à 80-20 %mol en se référant aux travaux de Miyake *et al.* [213]. La composition retenue est donc, en pourcentage molaire, SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiCu 12-08-80 %mol. Toutes les proportions fixées entre les phases sont présentées en pourcentage massique et molaire dans le **Tableau 3.1**.

Comme il sera expliqué dans le Chapitre 5, il a rapidement été décidé d'intégrer la phase carbonate au sein de la composition de l'électrode afin d'améliorer la compatibilité de l'électrode avec l'électrolyte en termes d'interface et de dilatation thermique ainsi que pour contribuer aux réactions d'oxydo-réduction en formant des points « quadruples » c'est-à-dire un contact entre les quatre phases en présence lors du fonctionnement (phase carbonate fondus, phase oxyde solide, phase conductrice électronique et phase gaz). Parmi les quatre modes de préparation choisis, deux sont basés sur le composite biphasé SDC-NiO,CuO (13-87 %mol), un sur le composite biphasé SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (58-42 %mol, 70-30 %mas) et le dernier sur l'assemblage des trois phases durant la même étape.

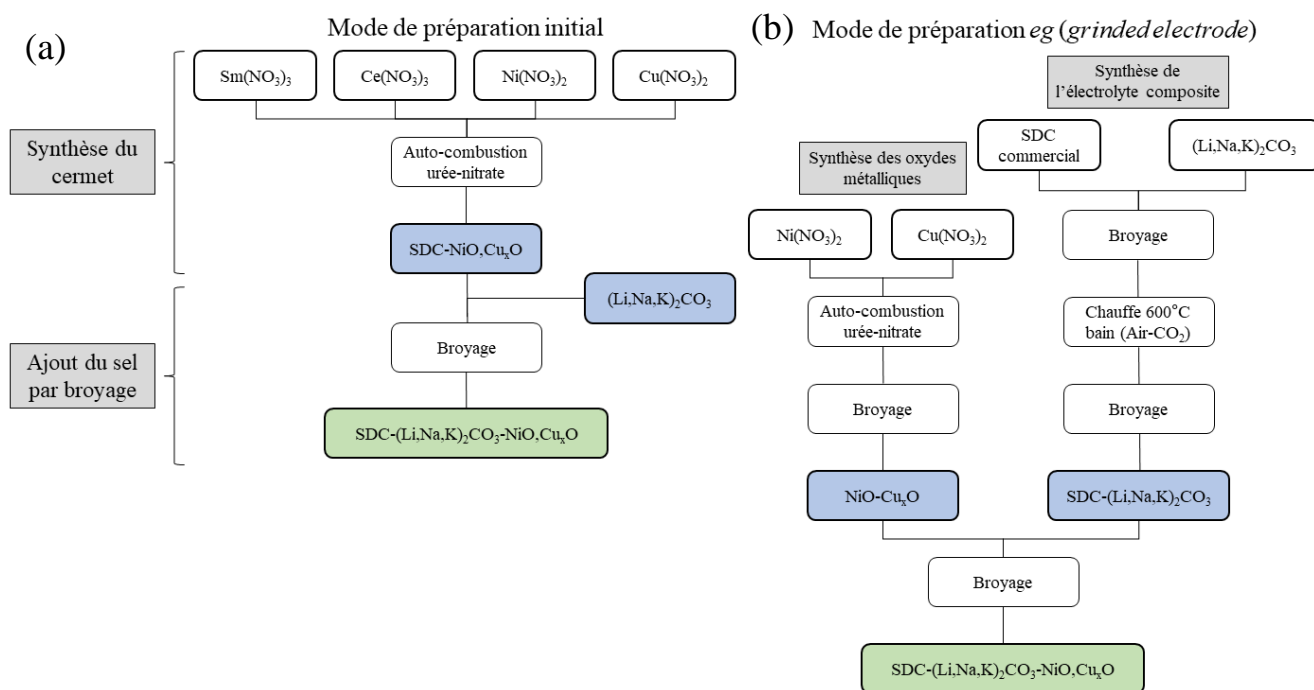
Le « mode de préparation initial » représenté à la **Fig. 3.1(a)** consiste en une synthèse *one pot* du composite SDC-NiO,CuO (13-87 %mol) puis de l'incorporation d'une faible

quantité de phase carbonate  $(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  par simple broyage avant mise en forme du matériau.

Le « mode de préparation *eg* » (pour *grinded electrode*), simple à mettre en œuvre, a été développé afin d'intégrer une quantité fixe de phase carbonate dans l'électrode à partir de la poudre d'électrolyte et des oxydes de métaux par broyage et sans aucun traitement thermique. Le protocole est représenté à la **Fig. 3.1(b)**. Ensuite, d'autres modes de préparation ont été imaginés en se basant sur les conclusions d'une étude publiée au sujet de la fabrication d'un cermet SOFC [217]. Il semblerait que la préparation *one pot* d'un tel matériau permettrait d'obtenir une meilleure microstructure et dispersion et favorise la formation de grains submicroniques intimement connectés même lorsque le degré d'agglomération est important.

Par exemple, le « mode de préparation *eb* » (pour *bath electrode*), présenté à la **Fig. 3.1(c)**, consiste à synthétiser le cermet SDC-NiO,CuO (13-87 %mol) et à l'associer en bain aux carbonates fondus de la même manière que pour la préparation de l'électrolyte.

Le « mode de préparation *egb* » (pour *grinded bath electrode*), est présenté à la **Fig. 3.1(d)**. La cérite dopée commerciale est mélangée à la phase carbonates fondus et aux catalyseurs synthétisés par auto-combustion urée-nitrate en une seule étape par broyage puis en bain.



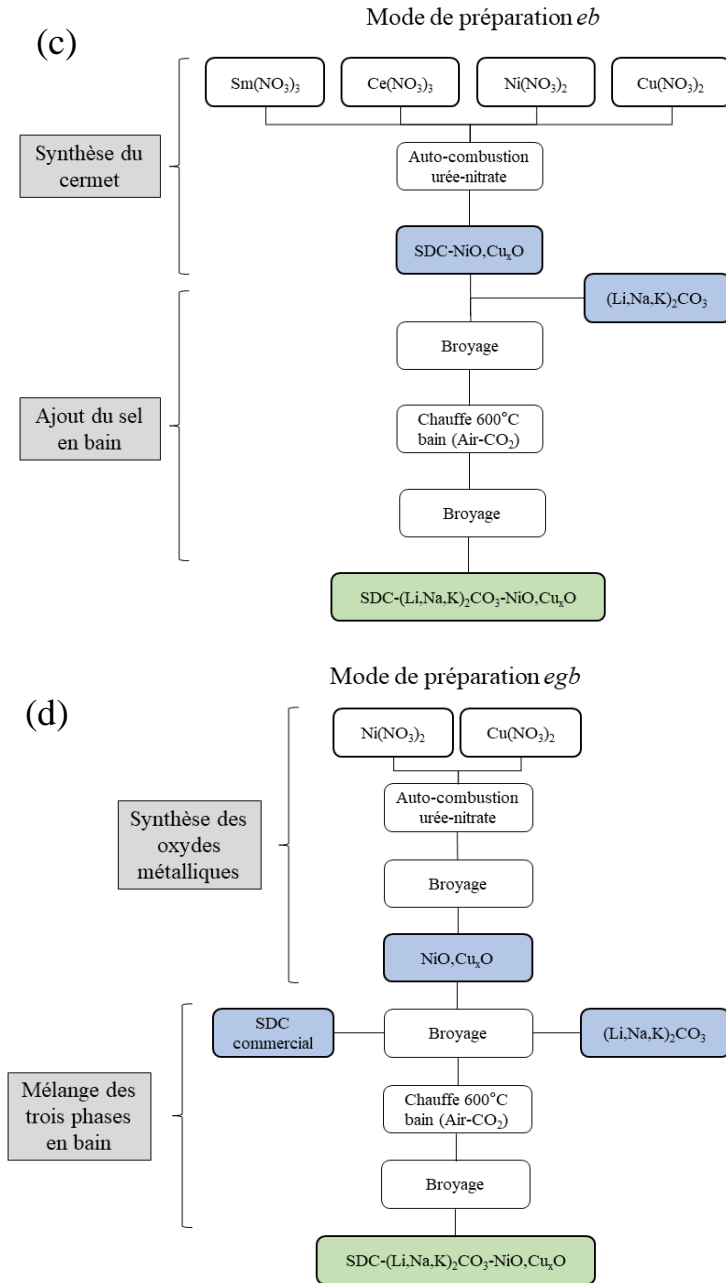


Figure 3.1 – Diagrammes représentant les protocoles de préparation de la poudre d'électrode composite triphasée (a) initial, (b) *eb* (*bath electrode*), (c) *eg* (*grinded electrode*), (d) *egb* (*grinded&bath electrode*).

Tableau 3.1 – Récapitulatif des proportions X et Y fixées entre chaque phase pour leur association selon les 4 modes de préparation choisis, en pourcentage massique et pourcentage molaire.

X \ Y	(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NiCu	SDC-NiCu
SDC	70-30 %mas 58-42 %mol	30-70 %mas 13-87 %mol	
(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			11-89 %mas 8-92 %mol
SDC-(Li,Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		37-63 %mas 20-80 %mol	

### 3. Caractérisation des poudres

La caractérisation des poudres s'est principalement portée initialement sur la composition du futur cermet. En effet il n'est pas pertinent de caractériser la phase carbonate à l'état de poudre, sa microstructure n'étant pas stable en température du fait de sa fusion à 397°C. Les phases oxyde synthétisées ont été caractérisées sans traitement thermique ultérieur (état brut) ou après réduction sous H<sub>2</sub> à 800°C sur la base du cermet cible (SDC)<sub>0,22</sub>-(NiCu)<sub>0,78</sub> (50-50 % vol.), grâce aux techniques de diffraction des rayons X, microscopies électroniques à balayage et en transmission ainsi que par calorimétrie différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique (DSC/ATG). Pour toutes ces analyses, le ratio NiO-CuO a été fixé à 50-50 % mol afin de distinguer le nickel et le cuivre de façon équilibrée ce qui signifie un cermet SDC-Ni-Cu en proportions 14-43-43 % mol. Finalement, la surface spécifique a été mesurée pour deux échantillons de poudre d'électrode SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO (12-08-80 % mol).

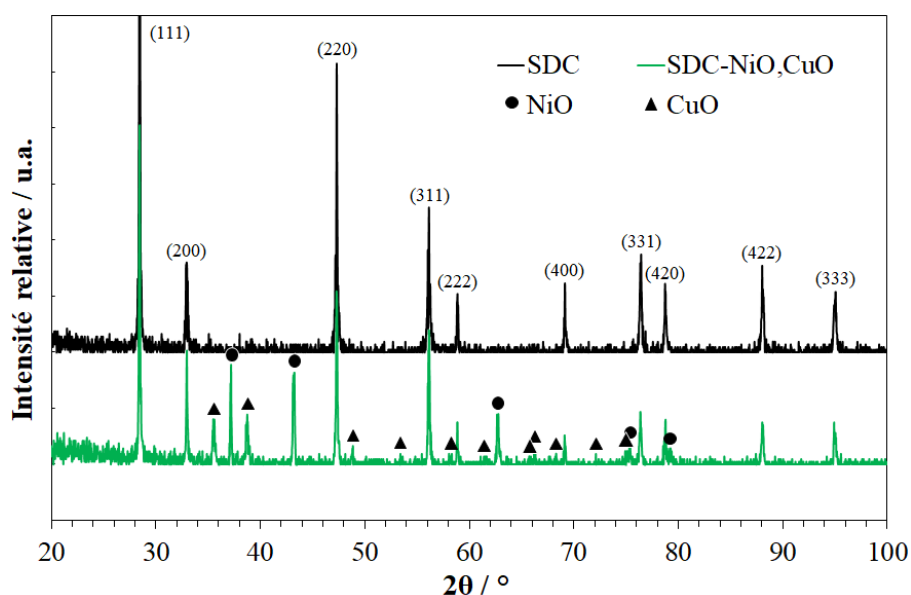
#### 3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X a été employée dans un premier temps afin d'identifier les phases en présence et ce, à l'aide du logiciel HighScore (MALVERN PANALYTICAL) et la base de données de l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Dans un deuxième temps, un affinement par les dichotomies successives, à l'aide du logiciel FullProf Suite, a pu être réalisé à partir des données brutes, afin d'en extraire, le système cristallographique, le groupe d'espace et affiner les paramètres de maille de chacune des phases. Ces données ont ensuite été exploitées pour les analyses par microscopie électronique en transmission de façon à distinguer les différentes phases du matériau observées sur les clichés de diffraction. Les résultats, associés aux numéros des fiches de l'ICDD correspondantes, sont regroupés dans le **Tableau 3.2**.

**Tableau 3.2 – Données obtenues par la méthode des dichotomies successives pour les différentes phases étudiées et comparées aux fiches de l'ICDD (Annexe 4)**

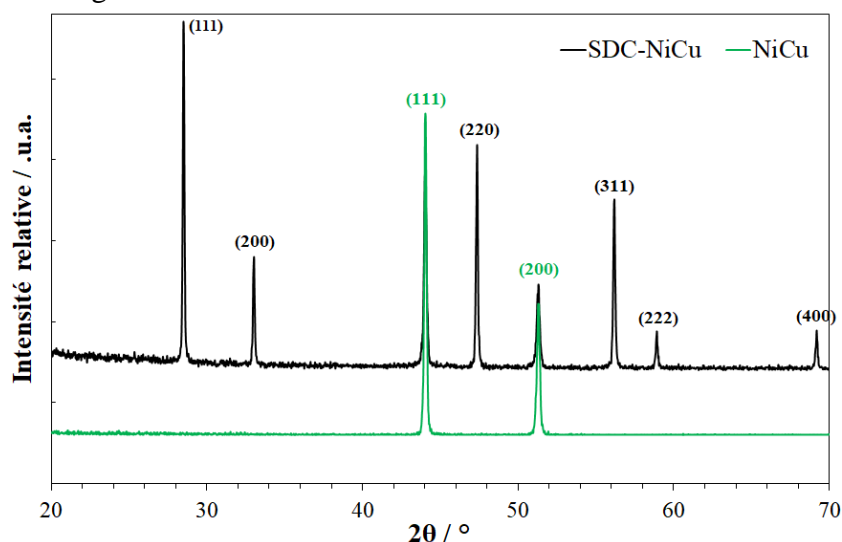
Phase	Système cristallographique	Groupe d'espace	a, b, c (Å) expérimentaux	a, b, c (Å) de l'ICDD	$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	N° ICDD
SDC	Cubique	Fm-3m	5,430	5,435	90,000	04-016-4573
NiO	Cubique	Fm-3m	4,178	4,178	90,000	04-001-9373
CuO	Monoclinique	C2/c	5,132	5,132	90,000	04-007-1375
			3,423	3,423	99,318	
			4,684	4,688	90,000	
Cu <sub>2</sub> O	Cubique	Pn-3m	4,269	4,280	90,000	04-007-9767
Ni	Cubique	Fm-3m	3,524	3,524	90,000	04-010-6148
Cu	Cubique	Fm-3m	3,616	3,613	90,000	04-009-2090
Ni-Cu	Cubique	Fm-3m	3,563	3,564	90,000	04-003-7260

Les diffractogrammes sur poudre brute de l'électrode cermet pré-réduction SDC-NiO-CuO (14-43-43 %mol) et de SDC pure sont comparés à la **Fig. 3.2**. Tous les plans réticulaires du groupe cubique Fm-3m sont représentés pour la phase solide oxyde SDC synthétisée ce qui signifie qu'elle est pure et bien cristallisée. Les mêmes pics sont identifiés dans le cas du cermet. Les trois phases sont donc identifiées : les phases d'oxydes métalliques NiO et CuO sont indexées dans leur système cristallographique classique à température ambiante, cubique Fm-3m et monoclinique C2/c, respectivement, comme présenté dans le **Tableau 3.2**.



**Figure 3.2 – Diffractogrammes des poudres SDC<sub>0,22</sub>-NiO<sub>0,39</sub>-CuO<sub>0,39</sub> (en vert) et SDC (en noir) synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à 800°C en sortie du four de synthèse avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573), de NiO (n°ICDD 04-001-9376) et de CuO (n°ICDD 04-007-1375).**

Comme expliqué auparavant, l'obtention des catalyseurs de nickel et de cuivre se fera par réduction *in situ* de l'électrode associée à l'électrolyte, dans le montage de test électrochimique sous atmosphère réductrice et à température de fonctionnement. Pour cette raison, la réduction du composite  $\text{SDC}_{0,22}\text{-NiO}_{0,39}\text{-CuO}_{0,39}$  et du mélange d'oxydes métalliques sans SDC a été mise en œuvre à l'aide d'un traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$  sous une atmosphère composée de 70 %vol d' $\text{H}_2$  et 30 %vol de  $\text{N}_2$  pendant 5 h avec une rampe de chauffe de  $3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  afin d'obtenir une réduction totale d'après Yao *et al.* [129]. La **Fig. 3.3** montre que les poudres d'oxyde de nickel et de cuivre réduites forment une seule et unique phase métallique sous forme d'un alliage.



**Figure 3.3** – Diffractogrammes des poudres  $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$  (en vert) et  $\text{SDC}_{0,22}\text{-Ni}_{0,39}\text{Cu}_{0,39}$  (en noir) synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à  $800^\circ\text{C}$  puis réduites sous atmosphère  $\text{H}_2\text{-N}_2$  (70-30 %vol) à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 h avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573) et de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$  (n°ICDD 04-003-7260).

L'oxyde de nickel pur et l'oxyde de cuivre pur ont été comparés à l'alliage Ni-Cu en proportions égales (50-50 %mol) à la **Fig. 3.4**. Les pics de l'alliage sont situés entre ceux des phases pures, ce qui démontre une relative homogénéité à l'échelle de l'analyse. De même, aucun élargissement de pic qui pourrait être lié à un défaut de dopage nickel-cuivre au travers des grains n'est observé. Les données de chaque phase ont été extraites des diffractogrammes par la méthode des dichotomies successives. Ceci a permis d'expliquer pourquoi les deux phases oxyde initiales n'en forment plus qu'une après réduction : elles possèdent deux systèmes cristallographiques différents dans leur état oxydé, NiO possède une structure cubique tandis que CuO cristallise dans une structure monoclinique. Après réduction, les deux phases métalliques possèdent le même système cristallographique et ont un paramètre de réseau relativement proche, c'est la raison pour laquelle un alliage est formé lorsqu'elles sont toutes les deux en présence. Les paramètres de maille de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$  ont été représentés en fonction de la fraction molaire  $x$  du cuivre à la **Fig. 3.5**. Théoriquement la valeur de ce paramètre pour

l'alliage  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_x$  est intermédiaire entre celui du nickel et du cuivre métallique. Dans le cas de la poudre  $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ , l'affinement structural du diffractogramme montre une composition légèrement différente de celle attendue :  $\text{Ni}_{0,56}\text{Cu}_{0,44}$ . Ceci semble rationnel car une légère perte en cuivre est en effet attendue lors de la synthèse à  $800^\circ\text{C}$  du fait des températures atteintes localement pendant l'auto-combustion, qui sont relativement proches du point de fusion de ses dérivés ( $1000^\circ\text{C}$ ).

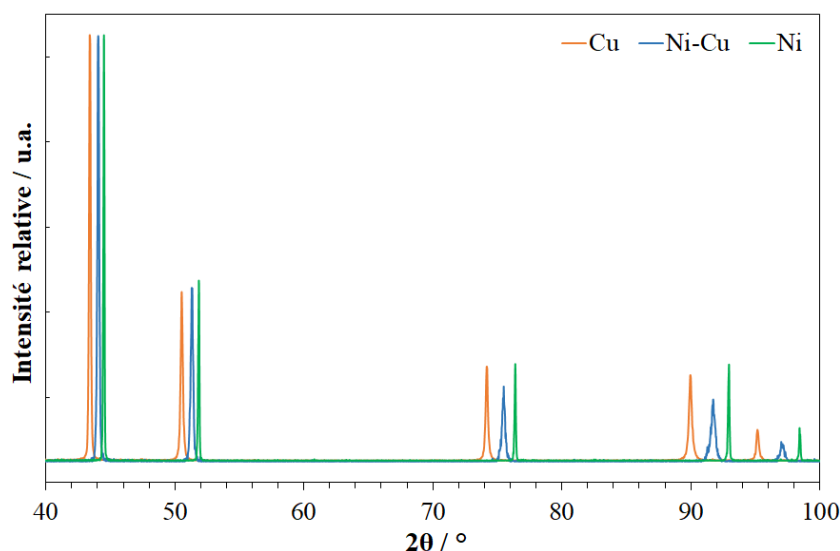


Figure 3.4 – Diffractogrammes des poudres de cuivre métallique (en orange), de l'alliage  $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$  (en bleu) et de nickel métallique (en vert) résultant de la réduction des phases d'oxydes synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à  $800^\circ\text{C}$  puis réduites sous atmosphère  $\text{H}_2\text{-N}_2$  (70-30 %vol) à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 h avec des phases indexées de Ni (n°ICDD 04-010-6148), de Cu (n°ICDD 04-009-2090) et de NiCu (n°ICDD 04-003-7260).

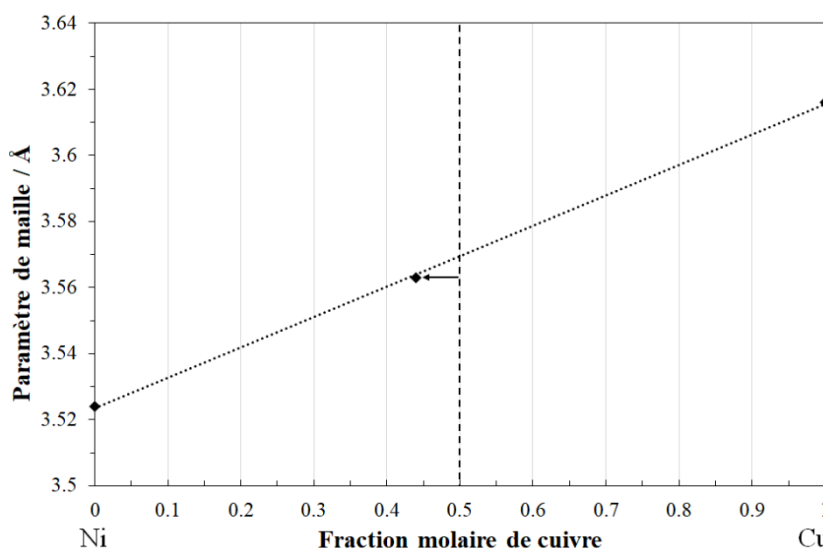


Figure 3.5 – Variation du paramètre maille du système cristallographique cubique Fm-3m selon la fraction volumique de cuivre dans l'alliage  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_x$  synthétisé par auto-combustion urée-nitrate à  $800^\circ\text{C}$  puis réduit sous atmosphère  $\text{H}_2\text{-N}_2$  (70-30 %vol) à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 h.



Les deux phases d'oxyde de nickel et de cuivre ont aussi été caractérisées séparément de manière à obtenir plus de précision quant aux intensités les plus faibles. Il a alors été possible de distinguer plusieurs phases au sein de ces mêmes échantillons, regroupées au **Tableau 3.2**. Associée à l'oxyde de nickel (II), une faible proportion de nickel métallique a été détectée (cf **Annexe 5.1**, environ 3 %mol non affiné). À noter que l'oxyde de cuivre a été synthétisé à 500°C car des pertes de poudres trop importantes surviennent lorsqu'il est synthétisé seul à 800°C. Sur le diffractogramme obtenu (cf **Annexe 5.2**), trois phases différentes ont été détectées, l'oxyde de cuivre (II) CuO, l'oxyde de cuivre (I) Cu<sub>2</sub>O et le cuivre sous sa forme métallique Cu (0) en proportions non affinées 75, 15, 10 %mol, respectivement.

### 3.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le mode « cartographie » du détecteur EDS a été exploité avec l'échantillon (SDC)<sub>0,22</sub>-(NiO)<sub>0,39</sub>-(CuO)<sub>0,39</sub> afin d'obtenir des informations sur la distribution des éléments. La **Fig. 3.6** montre la présence de trois phases distinctes : l'oxyde SDC et deux oxydes métalliques, NiO et CuO. En effet, on remarque une domination d'un élément par rapport à l'autre dans certaines zones puis une séparation de phase dans d'autres zones (indiquées par des flèches). Il est bien visible que les particules d'oxyde de nickel et d'oxyde de cuivre sont séparées comme analysé par DRX. Trois analyses quantitatives ont été réalisées dans différentes zones de l'échantillon Ni<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub> dont les données sont présentées en **Annexe 6**. Une perte en cuivre allant jusqu'à 10 %at dans la phase métallique a été observée sur les trois analyses. Ceci corrobore les analyses X, les pertes sont justifiables par la sensibilité plus élevée du cuivre à 800°C en prenant en compte la hausse de température due à l'auto-combustion. Le même pourcentage de perte en cuivre a été observé dans le cermet (SDC)<sub>0,22</sub>-Ni<sub>0,39</sub>Cu<sub>0,39</sub> (**Annexe 7**). Néanmoins, les pourcentages de Sm et Ce dans la phase céramique sont stables, 15 %at et 85 %at respectivement. Ce taux de dopage a été choisi initialement pour se placer entre les dopages les plus classiques de la littérature à savoir 10 et 20 %mol. Ces résultats démontrent que les stœchiométries expérimentales sont en accord avec celles attendues en utilisant ce procédé de synthèse.

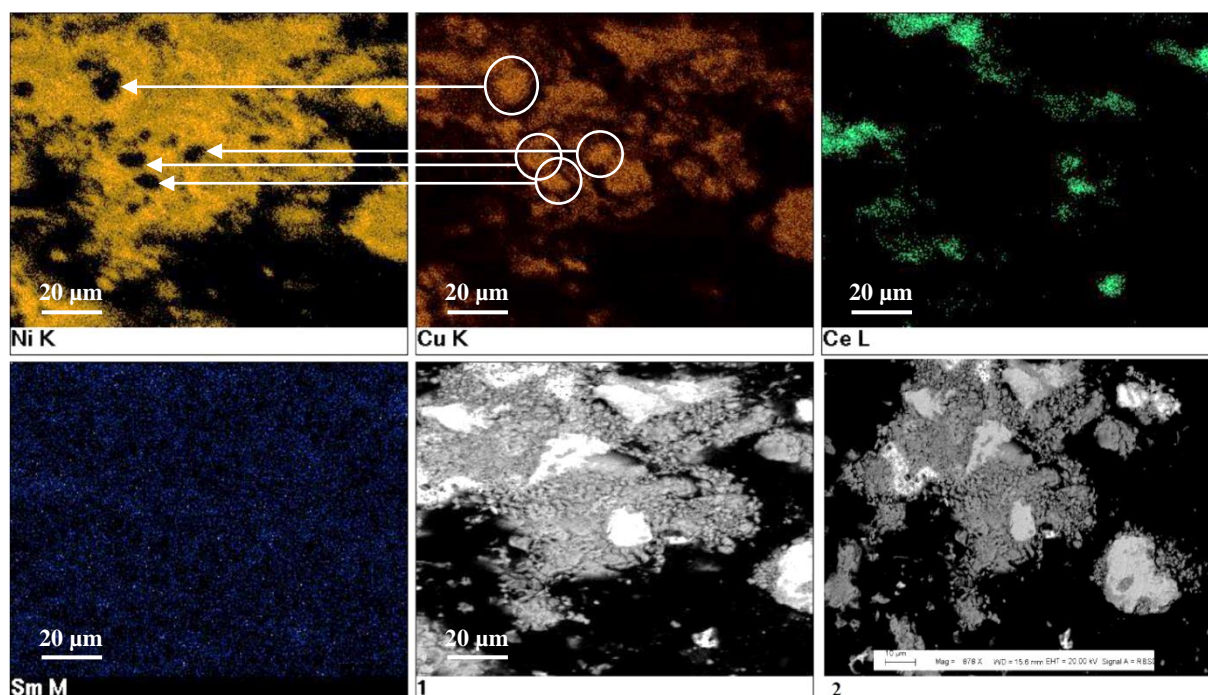


Figure 3.6 – Cartographie MEB/EDS de la poudre de  $(\text{SDC})_{0.22}-(\text{NiO})_{0.39}-(\text{CuO})_{0.39}$  synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à  $800^{\circ}\text{C}$ , avec un grossissement  $\times 878$  : l'image 1 est recadrée automatiquement par logiciel à partir de l'image 2 servant à la cartographie

Les phases  $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$  et  $\text{SDC}_{0.22}\text{-Ni}_{0.39}\text{Cu}_{0.39}$  ont été observées à leur tour. Le résultat est différent dans le cas de ces poudres réduites, ce qui confirme les premières hypothèses formulées avec le diffractogramme X de la **Fig. 3.3**. Il est clair sur la **Fig. 3.7** que la distribution des deux éléments nickel et cuivre est homogène sur toute la surface. Une très bonne superposition de Sm et Ce puis Cu et Ni est observée, **Fig. 3.8**, avec complémentarité de SDC et NiCu qui forment deux phases distinctes.

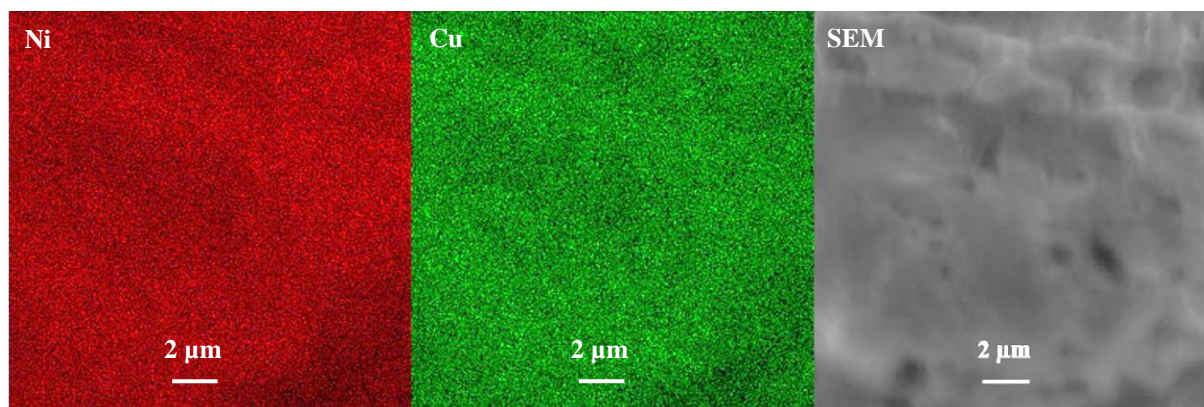


Figure 3.7 – Cartographie MEB/EDS de l'échantillon de la poudre  $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$  synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à  $800^{\circ}\text{C}$  puis réduite sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2\text{-N}_2$  70-30 %vol) à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant 5 h.

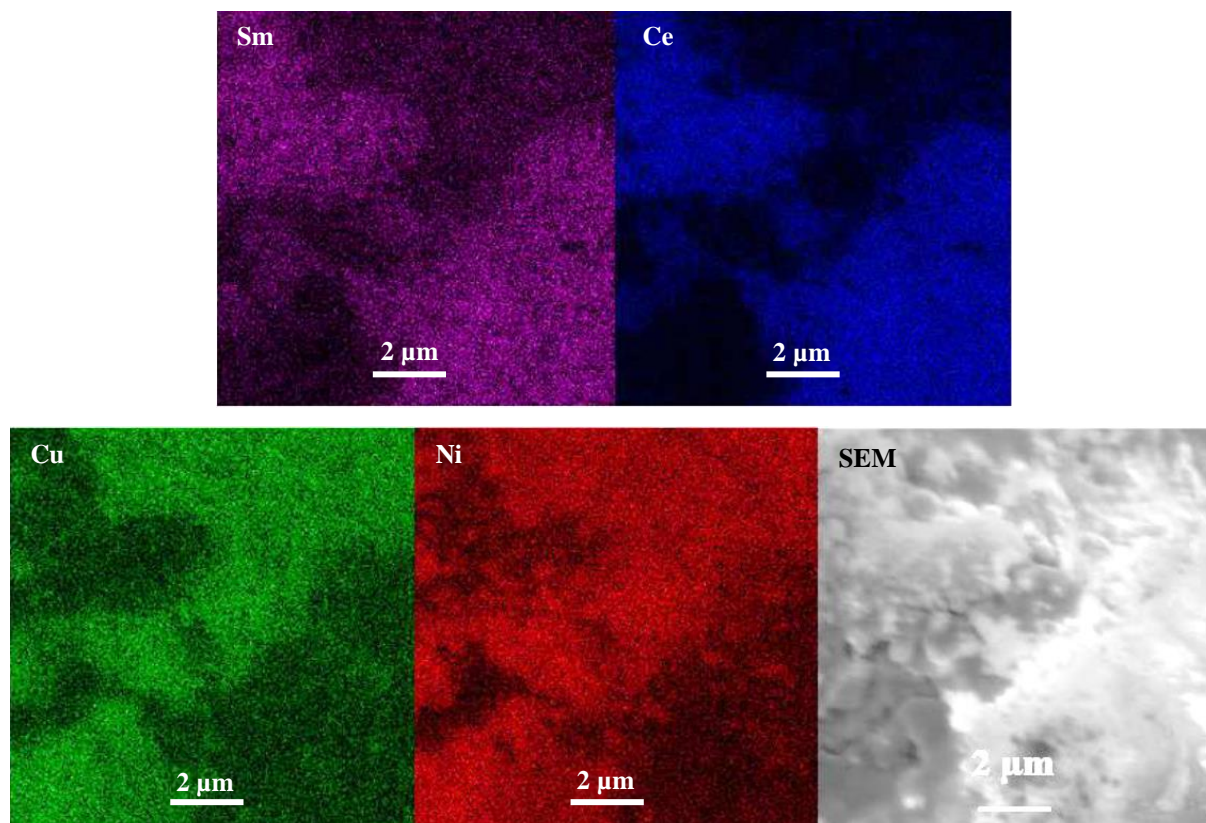


Figure 3.8 – Cartographie MEB/EDS de l'échantillon de la poudre  $\text{SDC}_{0,22}\text{-Ni}_{0,39}\text{Cu}_{0,39}$  synthétisé par auto-combustion urée-nitrate à  $800^\circ\text{C}$  puis réduit sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2\text{-N}_2$  70-30 %vol) à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 h.

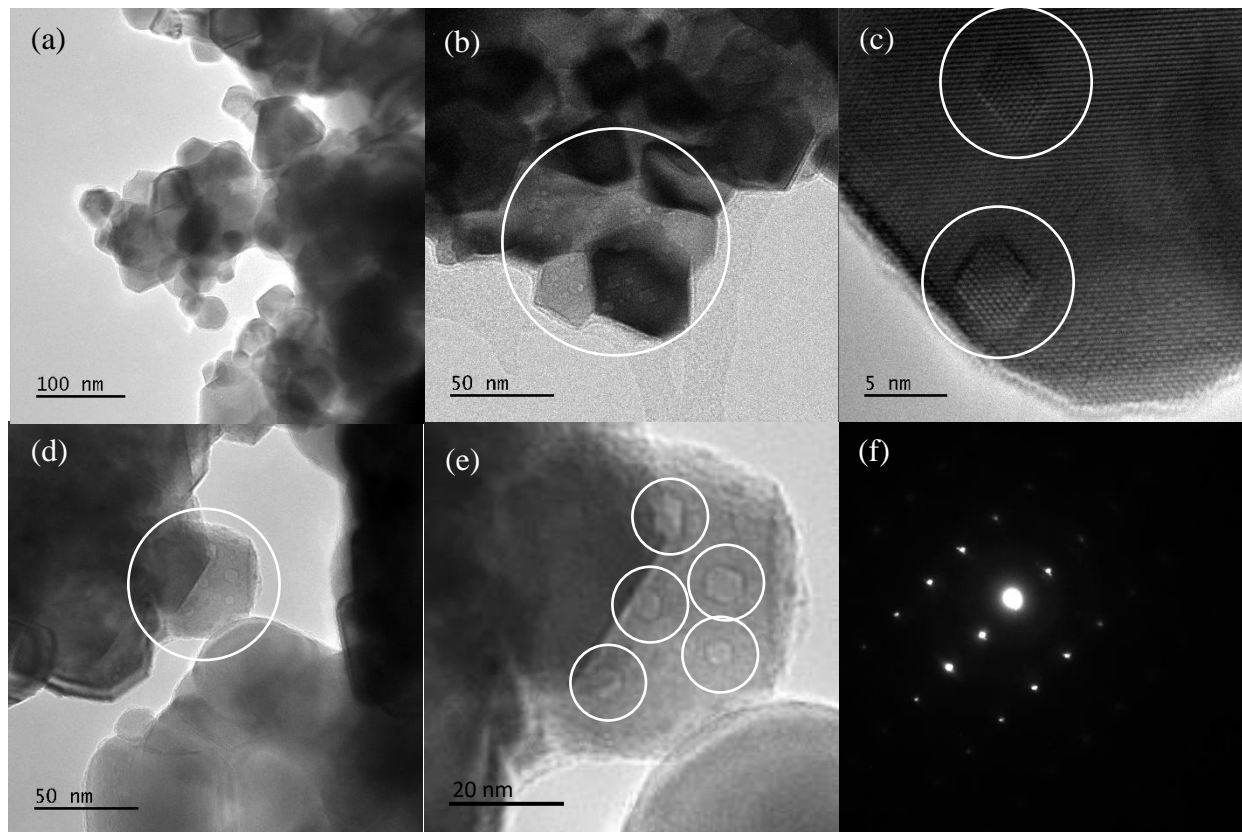
### 3.3. Microscopie Électronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été employée dans cette étude afin de caractériser la morphologie et l'arrangement structural des phases présentes dans les poudres synthétisées. En particulier, il a été possible d'évaluer la taille des particules, leur degré d'agglomération ainsi que la correspondance des plans réticulaires avec les phases identifiées par DRX.

La poudre du cermet  $\text{SDC}_{0,22}\text{-Ni}_{0,39}\text{Cu}_{0,39}$  a d'abord été caractérisée. Une première taille de cristallite variant entre 50 et 130 nm de diamètre a été observée, **Fig. 3.9(a)**. Cependant il a été relativement difficile de distinguer la phase céramique des deux phases métalliques. Une cristallite de SDC d'environ 50 nm de diamètre a facilement pu être isolée **Fig. 3.9(b)** grâce à son cliché de diffraction SAED (*Selected-Area Electron Diffraction*) **Fig. 3.9(c)**. En effet, les longueurs mesurées dans le réseau réciproque entre les tâches de Dirac correspondent aux distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  des fiches de l'ICDD par la relation  $d_{hkl} = \frac{1}{L}$  comme reporté dans le **Tableau 3.3** (cf **Chap. 2 §4.3**). En fait, lorsque cette cristallite est observée de plus près,



de nombreuses particules de catalyseurs métalliques sont observées à sa surface, d'une taille bien inférieure à celle de la phase oxyde solide, de l'ordre de 10 nm de diamètre. Elle sont malheureusement trop petites pour être isolées par SAED. Il semble que ces nanoparticules métalliques soient réparties de manière homogène à la surface des particules de SDC ce qui formerait une multitude de points triples favorables à la délocalisation de la réaction d'électrode.



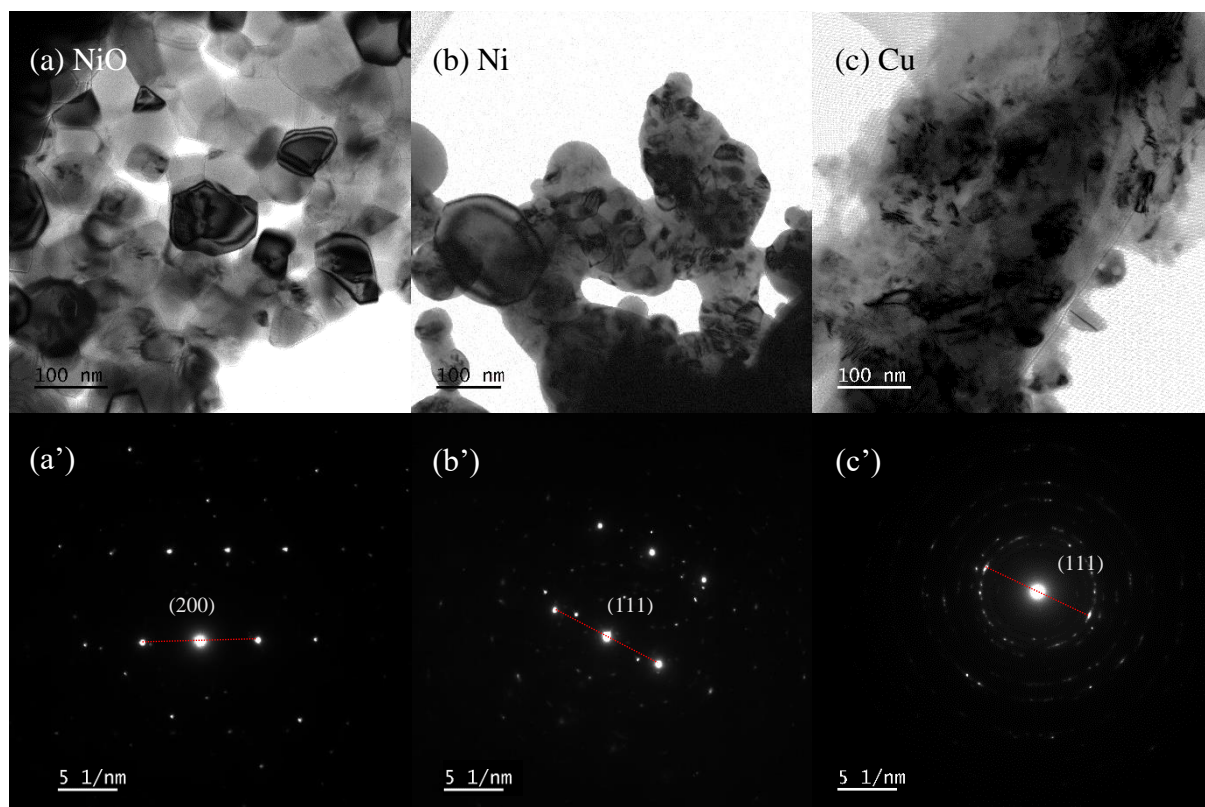
**Figure 3.9** – Cliché MET (a, b, c et d) de la poudre de  $\text{SDC}_{0,22}\text{-Ni}_{0,39}\text{Cu}_{0,39}$  synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à  $800^{\circ}\text{C}$ , (e) de la cristallite isolée (f) cliché de diffraction SAED correspondant.

**Tableau 3.3** – Longueurs mesurées à l'aide du cliché de diffraction SAED de la Fig. 3.7(c) et  $d_{hkl}$  correspondants comparés au  $d_{hkl}$  théorique de la fiche 04-016-4573 de l'ICDD (cf Annexe 4.1).

Longueur mesurée ( $\text{nm}^{-1}$ )	$d_{hkl}$ expérimental ( $\text{\AA}$ )	$d_{hkl}$ théorique ( $\text{\AA}$ )
3,359	2,977	3,138
5,494	1,820	1,922
6,356	1,573	1,569
8,627	1,159	1,109
11,623	0,860	0,859

Les phases métallique et céramique du cermet ont ensuite été caractérisées séparément. La **Fig. 3.10** montre les clichés MET de NiO, Ni et Cu (a, b et c respectivement). Les grains de poudre apparaissent peu dispersés et forment des squelettes de particules à l'échelle micrométrique. Le phénomène paraît bien plus notable après réduction, et ce malgré les

précautions prises pour la préparation de la grille avec l'utilisation de méthanol comme solvant. Globalement, la taille des particules observées varie entre 30 et 150 nm. Les clichés de diffraction correspondants (a', b' et c', respectivement) sont aussi présentés. Les longueurs mesurées entre les tâches de Dirac correspondent aux distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  des fiches de l'ICDD des **Annexes 4.2, 4.3 et 4.5** comme présenté dans le **Tableau 3.4** pour NiO (2,104 Å mesuré pour le plan [200]  $d_{hkl} = 2,089$  Å), Ni (2,032 Å mesuré pour le plan [111]  $d_{hkl} = 2,034$  Å) et Cu (2,096 Å mesuré pour le plan [111]  $d_{hkl} = 2,085$  Å).



**Figure 3.10** – Cliché MET et de diffraction SAED de (a, a') poudre d'oxyde de nickel, (b, b') de nickel métallique et (c, c') de cuivre métallique synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à 800°C puis réduites (b, b', c, c') sous atmosphère  $H_2-N_2$  (70-30 %vol) à 800°C pendant 5 h.

Le cliché MET de la phase céramique SDC montre des nanoparticules de l'ordre de 100 nm comme illustré dans la **Fig. 3.11(a)**. Le calcul des  $d_{hkl}$  à partir des clichés de diffraction comme reportés dans la **Fig. 3.11(b)**, montre qu'il s'agit bien de la phase céramique SDC. Les longueurs mesurées ( $d_{hkl} = 1,322$  et  $1,916$  Å) correspondent respectivement au plan [400] ( $d_{hkl} = 1,358$  Å) et [220] ( $d_{hkl} = 1,921$  Å) en se référant à la fiche de l'**Annexe 4.1** comme récapitulées dans le **Tableau 3.4**.

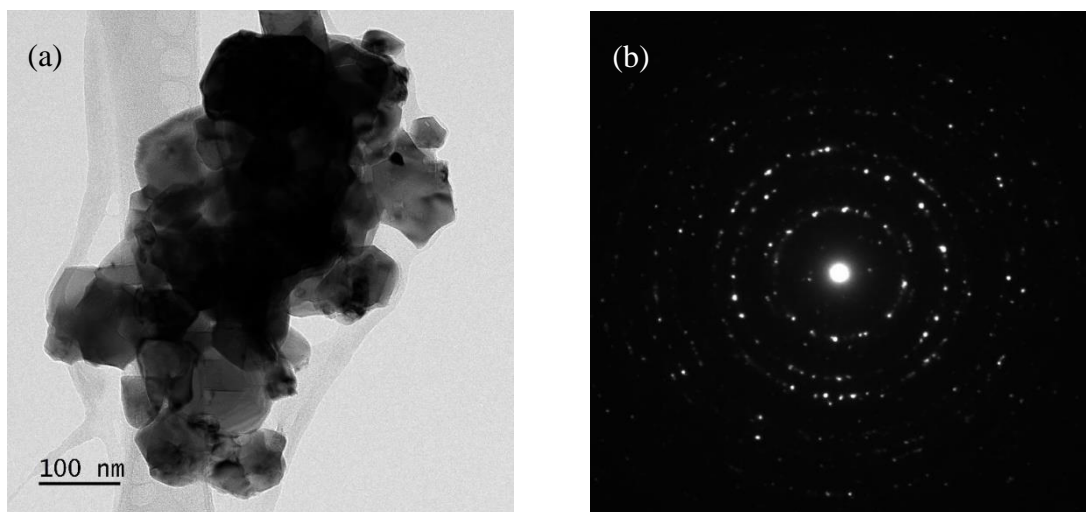


Figure 3.11 – (a) Cliché MET de la poudre de SDC (b) cliché de diffraction d'une cristallite SDC synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C.

De la même manière que précédemment, un échantillon de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$  a été caractérisé. Très peu de nanoparticules ont été observées, comme le montre la **Fig. 3.12(a)**. Néanmoins, celles visibles mesurent entre 15 et 35 nm. Le cliché de diffraction de la **Fig. 3.12(b)** donne une valeur de  $d_{hkl}$  (2,026 Å) correspondant bien au plan [111] ( $d_{hkl} = 2,057$  Å) de l'alliage  $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$  d'après la fiche de l'**Annexe 4.7** comme démontré dans le **Tableau 3.4**. Il est probable, d'après les observations de l'échantillon de  $\text{SDC}_{0,22}\text{-Ni}_{0,39}\text{Cu}_{0,39}$  (**Fig. 3.9**) que le reste des nanoparticules mesure moins de 10 nm et ne soit pas visible sur les clichés.

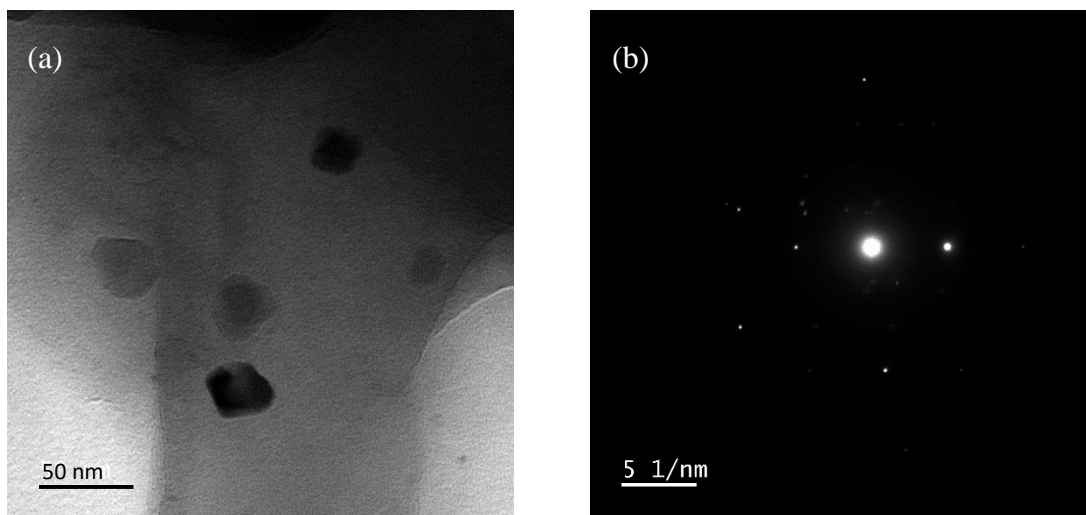


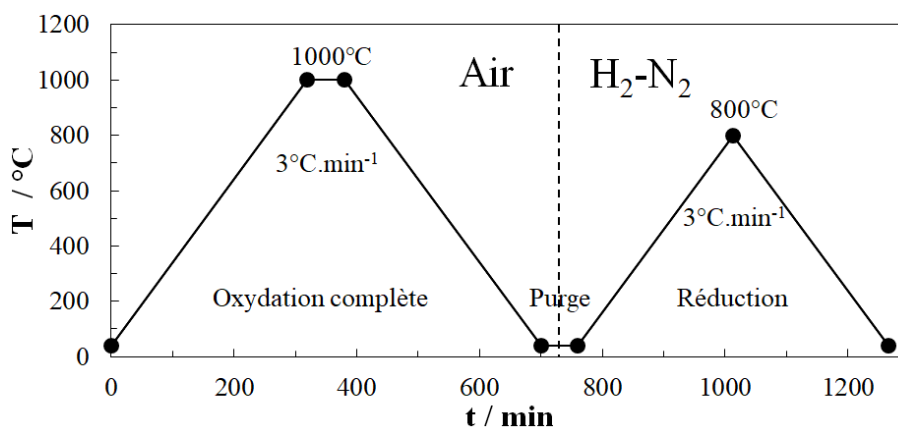
Figure 3.12 – (a) Cliché MET de la poudre  $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$  (b) cliché de diffraction d'une cristallite  $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$  synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C puis réduite sous atmosphère  $\text{H}_2\text{-N}_2$  (70-30 %vol) à 800°C pendant 5 h.

**Tableau 3.4 – Longueurs mesurées à l'aide des clichés de diffraction des Fig. 3.10, 3.11 et 3.12 et  $d_{hkl}$  correspondant comparées au  $d_{hkl}$  théorique d'après les fiches de l'ICDD présentées à l'Annexe 4.**

Composé	Longueur mesurée (nm <sup>-1</sup> )	$d_{hkl}$ expérimentale (Å)	$d_{hkl}$ théorique (Å)
NiO	4,753	2,104	2,089 [200]
Ni	4,921	2,032	2,034 [111]
Cu	4,771	2,096	2,085 [111]
Ni <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,5</sub>	4,936	2,026	2,057 [111]
SDC	7,564	1,322	1,358 [400]
	5,206	1,916	1,921 [220]

### 3.4. Analyses Thermiques (ATG/DSC)

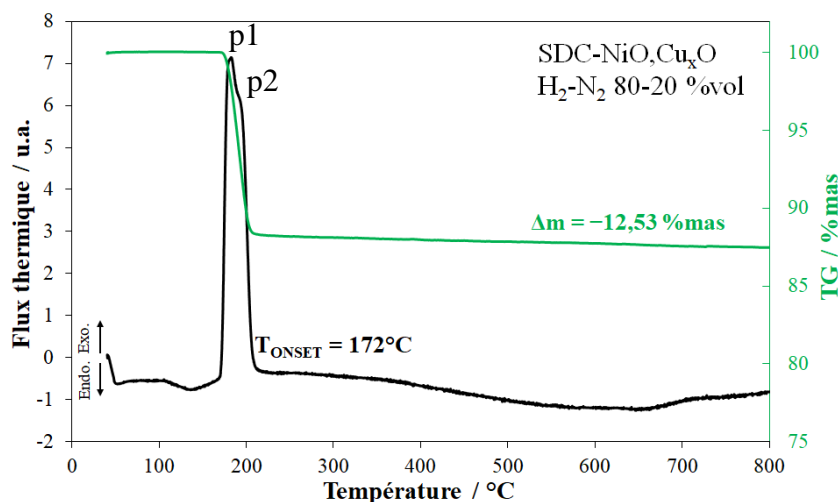
Le but est d'étudier la réductibilité des différentes phases synthétisées lorsqu'une atmosphère anodique du mode pile à combustible est simulée. Pour ce faire, les poudres ont d'abord subi un cycle thermique sous air jusqu'à 1000°C afin d'obtenir des phases totalement oxydées. Les mesures ont ensuite été réalisées avec un cycle thermique entre 40 et 800°C avec une rampe de 3°C.min<sup>-1</sup> sous une atmosphère composée à 80 % vol d'hydrogène et 20 % vol de diazote (cf **Fig. 3.13**).



**Figure 3.13 – Cycles thermiques imposés aux poudres dans l'analyseur thermique, à savoir un cycle sous air jusqu'à 1000°C pour une oxydation complète et une purge sous N<sub>2</sub> avant le cycle de réduction sous H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (80-20 %vol) jusqu'à 800°C.**

De nouveau, SDC-NiO,Cu<sub>x</sub>O (13-87 %mol) est le premier échantillon analysé. Le diagramme obtenu, **Fig. 3.14**, montre un pic exothermique à environ 190°C avec une perte de 12,53 %mas. Celui-ci peut-être décomposé sous la forme d'un pic (p1) à environ 183°C ( $T_{ONSET} = 172^{\circ}\text{C}$ ) ainsi que d'un d'épaulement (p2) à 196°C. La perte de masse mesurée peut être attribuée à la réduction des catalyseurs dont la perte théorique de 11,73 % en oxygène correspond à la perte expérimentale avec 12,53 % de la masse initiale. Cette réduction a lieu

entre 173 et 213°C, c'est-à-dire que tous les oxydes métalliques sont réduits de manière très rapide en moins de 15 min. Les phases SDC-NiO, NiO,  $\text{Cu}_x\text{O}$  et NiO- $\text{Cu}_x\text{O}$  doivent être analysées à leur tour afin de mieux interpréter le signal DSC du composite en déterminant le comportement de chaque phase sous hydrogène, leur température de réduction correspondant à la perte de masse théorique.



**Figure 3.14** – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de cermet SDC-NiO $\text{Cu}_x\text{O}$  (13-87 %mol) synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C, réalisée entre 40 et 800°C avec une rampe de 3°C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère contrôlée H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (80-20 %vol).

L'analyse de SDC-NiO, **Fig. 3.15**, montre un pic exothermique (p3) à environ 288°C ( $T_{\text{ONSET}} = 257^\circ\text{C}$ ) qui n'était pas visible avec le cermet associant le cuivre et le nickel. La perte de masse est de 12,49 %mas, ce qui correspond théoriquement au pourcentage massique d'oxygène initial présent dans la phase de nickel (11,85 %mas). Un pic endothermique apparaît aussi à 137°C avec une légère et lente perte de masse ( $T_{\text{ONSET}} = 112^\circ\text{C}$ ), aucun changement de phase du nickel n'est répertorié à cette température. Il aurait pu s'agir d'une réduction partielle du  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  mais aucune perte de masse n'est observée à haute température, ce qui signifie qu'il s'agissait plutôt de la vaporisation d'eau adsorbée sur la poudre malgré le premier cycle subi.



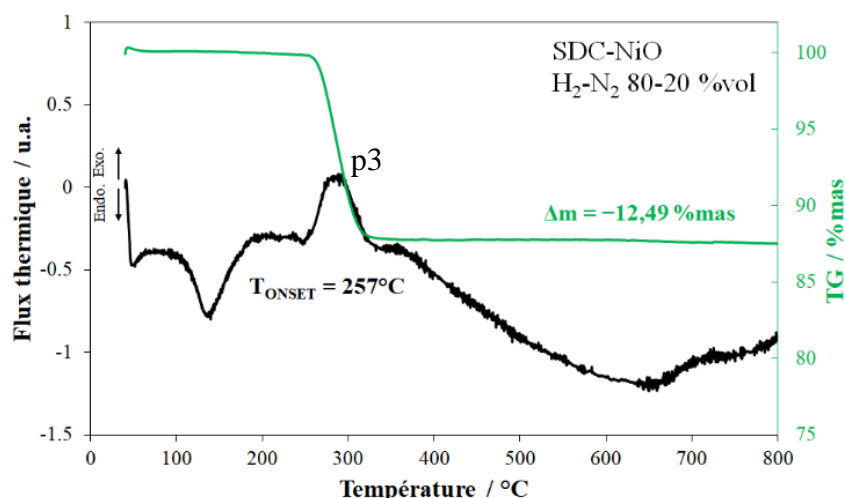


Figure 3.15 – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de cermet  $\text{SDC}_{0,13}\text{-NiO}_{0,87}$  synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à  $800^\circ\text{C}$ , réalisée entre  $40$  et  $800^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère contrôlée  $\text{H}_2\text{-N}_2$  ( $80\text{-}20\text{ \%vol}$ ).

La phase NiO, seule cette fois, **Fig. 3.16**, confirme les résultats précédents en montrant un pic exothermique (p3) aux alentours de  $260^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{ONSET}} = 243^\circ\text{C}$ ). Le décalage du pic peut être dû à un effet de matrice dans le cas du cermet. La perte de masse est ici de  $20,33\text{ \%mas}$ , ce qui est très proche de la perte de masse théorique d'oxygène ( $21,42\text{ \%mas}$ ). La différence peut être liée à une petite proportion de Ni (0) déjà présente et équivaldrait selon les valeurs obtenues à environ  $5\text{ \%mas}$ , résultat qui est cohérent avec l'analyse DRX présentée à l'**Annexe 5.1**.

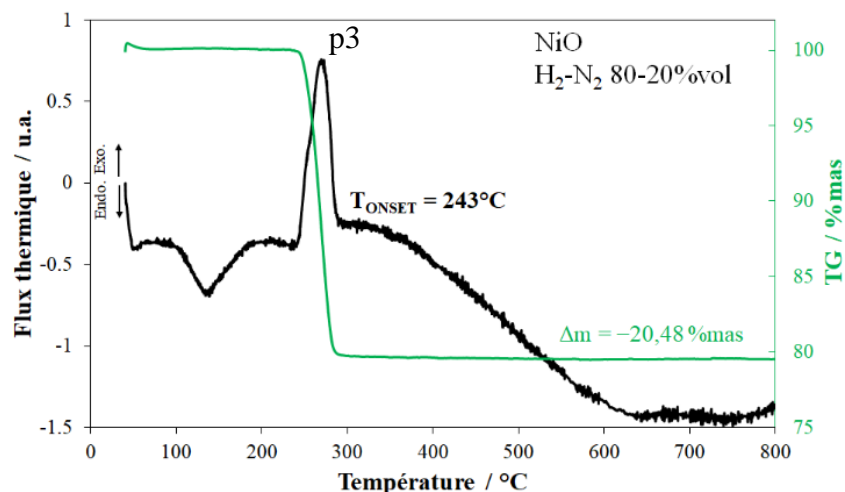
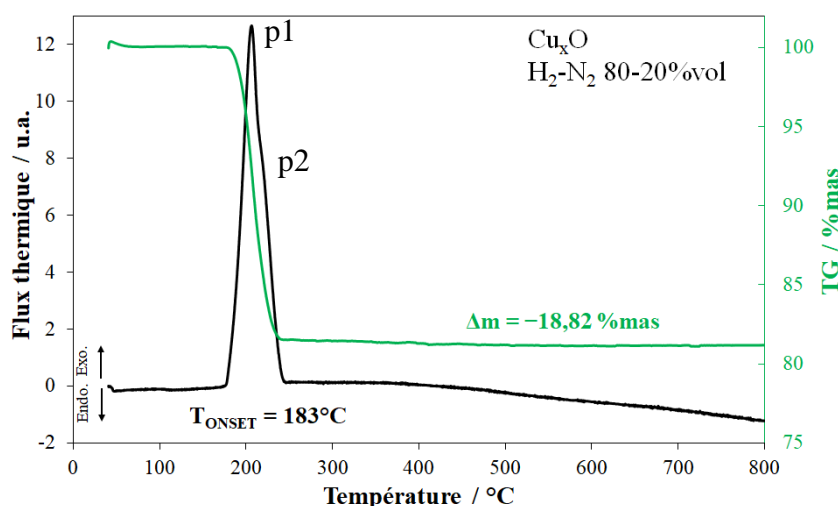


Figure 3.16 – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de NiO synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à  $800^\circ\text{C}$ , réalisée entre  $40$  et  $800^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère contrôlée  $\text{H}_2\text{-N}_2$  ( $80\text{-}20\text{ \%vol}$ ).

Par ailleurs, l'échantillon de  $\text{Cu}_x\text{O}$ , **Fig. 3.17**, permet clairement d'identifier les pics du cermet présents entre  $150$  et  $250^\circ\text{C}$  de la **Fig. 3.14**, comme la réduction de l'oxyde de cuivre. Une valeur de  $18,70\text{ \%mas}$  a été obtenue pour la perte de masse de l'échantillon, un peu plus faible que la valeur théorique calculée de  $20,1\text{ \%mas}$ . Cela pourrait être dû au fait que lors du traitement thermique à l'air réalisé au préalable, l'oxyde de cuivre (II) ait été partiellement

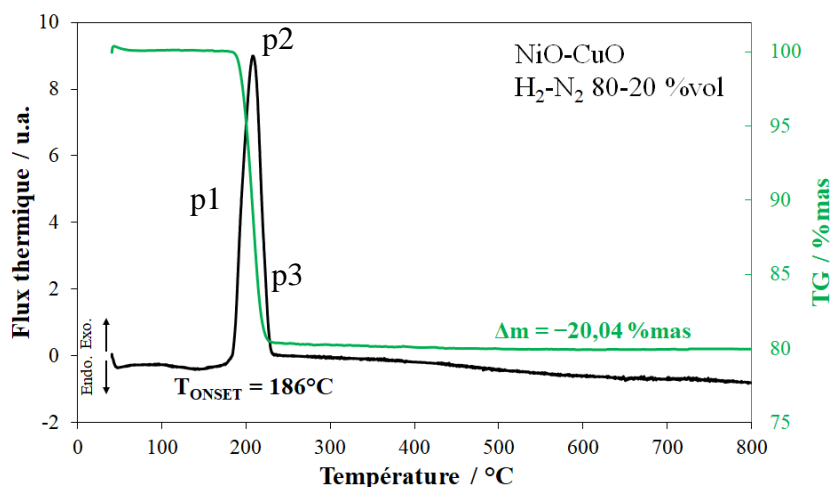
oxydé sous forme d'oxyde de cuivre (I) alors que la température approchait les 1000°C et se stabilisait pour un palier d'1 h. C'est ce qui a été discuté par Nasibulin *et al.* [218] et Rakhshani [219] au travers du diagramme de stabilité des phases du système CuO-Cu<sub>2</sub>O-Cu selon la température et la pression partielle d'oxygène (cf **Annexe 8**). On considère donc que la totalité de la phase rémanente de cuivre métallique se présente sous sa forme oxydée (I) ou (II). La poudre serait alors composée, d'après les calculs théoriques, d'environ 15,7 %mas de Cu<sub>2</sub>O et 84,3 %mas de CuO. À partir de l'**Annexe 8** et sachant que sous atmosphère réductrice, la pression partielle d'oxygène est d'environ 10<sup>-15</sup> atm, c'est-à-dire environ 10<sup>-12</sup> mmHg, il est possible d'expliquer la présence de deux pics très rapprochés autour de 200°C. D'après les données de Rakhshani (présentant des données jusqu'à 10<sup>-13</sup> mmHg), le premier pic (p1) plus intense à 206°C (T<sub>ONSET</sub> = 183°C) correspondrait à la réduction du cuivre (II) en cuivre (I) puis l'épaulement droit, le pic le moins intense (p2), à environ 220°C, correspondrait à la réduction de Cu<sub>2</sub>O en Cu.



**Figure 3.17** – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de Cu<sub>x</sub>O synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 500°C, réalisée entre 40 et 800°C avec une rampe de 3°C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère contrôlée H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (80-20 %vol).

L'analyse de l'échantillon de NiO-Cu<sub>x</sub>O, **Fig. 3.18**, montre un pic de réduction exothermique très intense (p2) à environ 208°C (T<sub>ONSET</sub> = 186°C), et deux épaulements de chaque côté, un important à environ 194°C (p1) et un plus faible autour de 223°C (p3). Les températures correspondent à celles de la réduction du cuivre. Il semble qu'en présence du cuivre, le nickel subisse un effet de matrice et que sa réduction soit thermodynamiquement favorisée, en sachant que les oxydes de cuivre et de nickel sont non-miscibles mais qu'ils forment un alliage sous leur forme réduite. Le cuivre possède la température de réduction la plus basse, et semble régir la formation de l'alliage. La perte de masse de 20,04 %mas

correspond bien à la moyenne des pertes enregistrées avec les phases d'oxyde de cuivre et d'oxyde de nickel seules (20,75 %mas).



**Figure 3.18** – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de cermet  $(\text{NiO})_{0,5}(\text{CuO})_{0,5}$  synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à  $800^{\circ}\text{C}$ , réalisée entre  $40$  et  $800^{\circ}\text{C}$  avec une rampe de  $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  sous atmosphère contrôlée  $\text{H}_2\text{-N}_2$  (80-20 %vol).

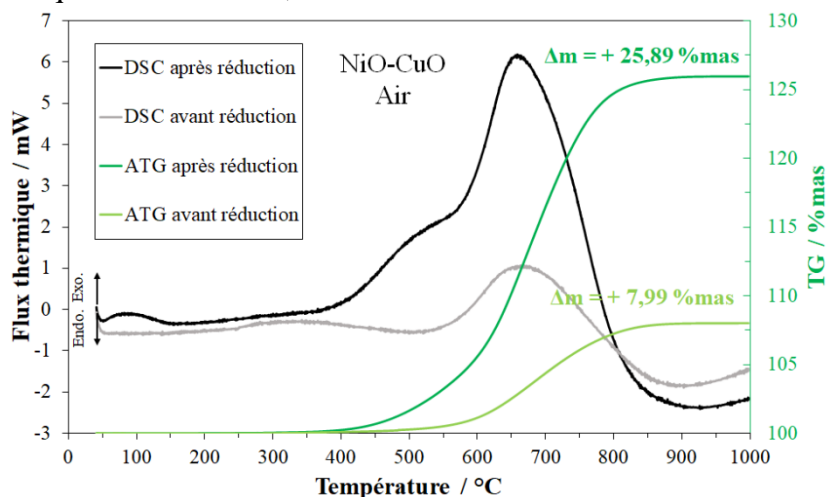
Les données extraites des diagrammes DSC de chaque échantillon sont regroupées au **Tableau 3.5**. Les pics de réduction de l'alliage montrent un décalage de  $14^{\circ}\text{C}$  vers des températures plus basses par rapport au composite, cela peut de nouveau s'expliquer par un effet de matrice, le matériau étant plus désordonné, il serait objectivement plus réactif. Cependant une hausse de la température de réduction ( $T_{\text{ONSET}}$ ) est observée entre la poudre NiO et SDC-NiO.

**Tableau 3.5** – Récapitulatif des données DSC extraites des diagrammes de chaque poudre, en particulier la  $T_{\text{ONSET}}$  des pics superposés, et la température au maximum de chaque pic et épaulement attribués à la réduction de CO,  $\text{Cu}_2\text{O}$  ou NiO.

Poudre	$T_{\text{ONSET}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T^{\circ}$ pic p1 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T^{\circ}$ pic p2 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T^{\circ}$ pic p3 ( $^{\circ}\text{C}$ )
SDC-NiO, $\text{Cu}_x\text{O}$	172	183	196	
SDC-NiO	257			288
NiO	243			260
$\text{Cu}_x\text{O}$	183	206	220	
NiO- $\text{Cu}_x\text{O}$	186	194	208	223

À titre de comparaison, un traitement thermique à  $1000^{\circ}\text{C}$  sous air a de nouveau été mis en œuvre sur l'échantillon réduit. Les analyses thermiques de NiO- $\text{Cu}_x\text{O}$  sous air à la chauffe entre  $40$  et  $1000^{\circ}\text{C}$  avant et après réduction sous  $\text{H}_2\text{-N}_2$  sont présentées à la **Fig. 3.19**. Un gain en masse de presque  $7,99$  %mas est mesuré lors du traitement de la poudre à la sortie du four

de synthèse, indiquant une oxydation incomplète du nickel et du cuivre pendant la synthèse par combustion. D'après les calculs, 30 %mas de phase métallique serait présent dans la poudre d'oxyde à la sortie du four de synthèse, ce qui représente une part non négligeable. Le gain en masse d'oxygène mesuré après traitement réducteur est de 25,89 %mas, ce qui est très proche de la valeur théorique calculée de 27,26 %mas.



**Figure 3.19** – Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) de la poudre de cermet  $\text{NiO}_{0,5}\text{CuO}_{0,5}$  synthétisée par auto-combustion urée-nitrate à 800°C, réalisée entre 40 et 800°C avec une rampe de 3°C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère contrôlée d'air synthétique  $\text{N}_2\text{-O}_2$  (80-20 %vol) avant réduction (en sortie de synthèse) puis après un cycle sous atmosphère réductrice  $\text{H}_2\text{-N}_2$  (80-20 %vol).

### 3.5. Mesure de Surface Spécifique (BET)

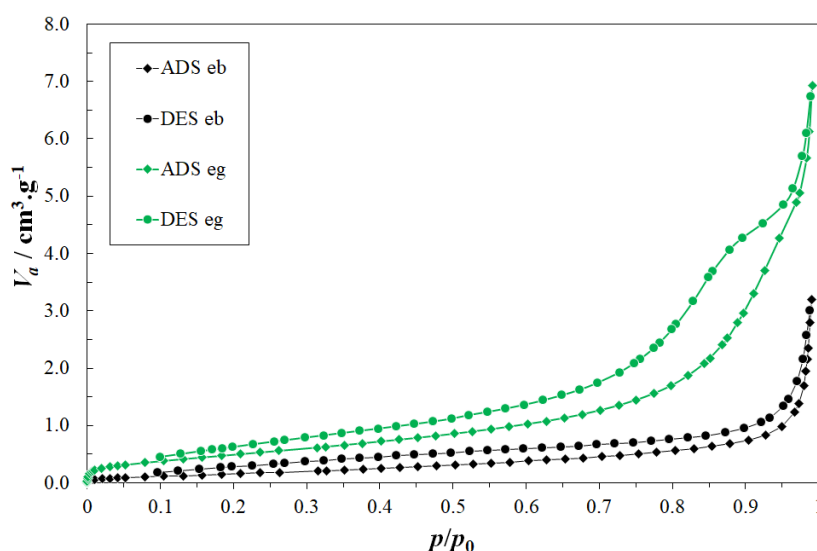
Finalement, deux échantillons de poudre d'électrode  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3\text{-NiO,CuO}$  (12-08-80 %mol) ont été analysés par la technique BET lors de mon séjour en Corée du Sud à l'*Energy Materials Lab* (Bourse Zellidja, 2 mois). Bien que les échantillons ne soient pas sous leur forme réduite comme en cours de fonctionnement, les résultats peuvent permettre d'évaluer laquelle de ces poudres présente la surface spécifique la plus grande, bénéfique pour les propriétés catalytiques, ou à l'inverse plus agglomérée. Les deux échantillons sélectionnés sont les poudres fabriquées par le mode de synthèse *eg* et *eb*. Les isothermes de sorption mesurées par l'analyseur sont présentées dans la **Fig. 3.20** et les résultats sont présentés dans le **Tableau 3.6**. En utilisant la portion linéaire de la courbe, la surface spécifique de l'échantillon *eg* a été calculée et vaut 2,01 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Le volume total des pores a été calculé et est de 10,6.10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> alors que le diamètre moyen de ces derniers est de 20,7 nm. Dans le cas de l'échantillon *eb*, la surface spécifique évaluée est de 0,77 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> avec un volume de pore cumulé de 5,1.10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et un diamètre moyen estimé à 25,5 nm. Les valeurs obtenues semblent plutôt cohérentes lorsqu'on les compare à la littérature pour des électrodes de composition

proche où l'on peut observer des valeurs de surface spécifique variant de 1 à 14 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [158,220,221].

Il faut bien sûr prendre en compte ici que le sel de carbonate présente la plus grande taille de grain à température ambiante (de l'ordre du micromètre) ce qui signifie que les ratios de phase choisis influent grandement sur la surface spécifique totale du composite aussi bien que sur ses performances. Définir un bon compromis reste relativement complexe. Les données obtenues concernant la poudre d'électrode préparée par broyage *eg* semblent meilleures. Pour un même ratio de phase, les valeurs de surface spécifique et de volume de pore total enregistrées sont en effet multipliées par 2 par rapport à la poudre d'électrode préparée en bain *eb*, tout en ayant un diamètre moyen de pore relativement proche. Ainsi, ces données conduisent à la conclusion que la poudre d'électrode fabriquée par le mode de préparation *eg* possède un degré d'agrégation plus faible que celle fabriquée par le mode de préparation *eb* et conduirait à de meilleures performances électrochimiques.

**Tableau 3.6 – Données obtenues à partir des analyses d'adsorption de N<sub>2</sub> des échantillons de poudre d'électrode SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO (12-08-80 %mol) *eb* et *eg*.**

Échantillon	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de pore total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diamètre moyen des pores (nm)
<i>eb</i>	0,77	5,1.10 <sup>-3</sup>	25,6
<i>eg</i>	2,01	10,6.10 <sup>-3</sup>	20,7



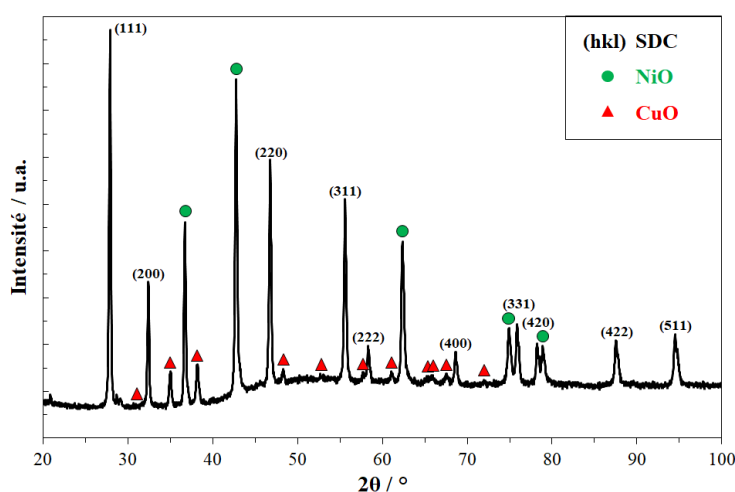
**Figure 3.20 – Isothermes de sorption de l'échantillon SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO (12-08-80 %mol) *eb* (en noir) et de l'échantillon *eg* (en vert) à la température de l'azote liquide (77 K) (ADS = adsorption, DES = désorption).**

## 4. Mise en forme des électrodes

### 4.1. Co-pressage

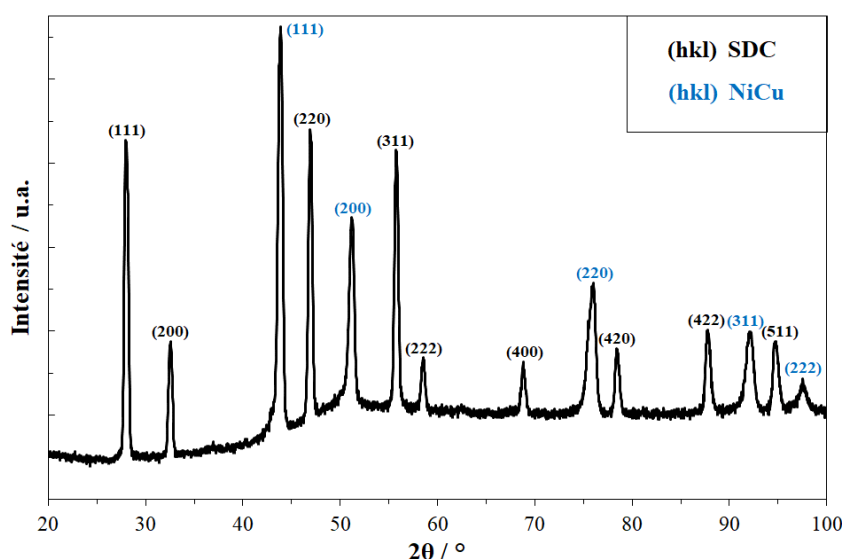
La technique de co-pressage a été la première technique de mise en forme employée afin de préparer des cellules électrochimiques. En effet, c'est une technique simple à mettre en œuvre, qui permet en principe d'obtenir une bonne interface électrode-électrolyte, cependant, elle ne permet pas une fabrication parfaitement reproductible et uniforme. De même, cela dépend beaucoup de l'expérimentateur. En outre, la diminution de l'épaisseur de l'électrode est limitée (masse de 50 mg minimale). La procédure est décrite au **Chap. 2 §2.1**. Les poudres d'électrode et d'électrolyte sont placées successivement dans un moule de diamètre  $\varnothing = 13$  mm. Un premier co-pressage à 126 MPa pendant 2 min suivi d'un second à 377 MPa pendant 5 min sont effectués. 700 mg de poudre d'électrolyte et 50 mg de poudre pour chaque électrode sont utilisés. La pastille est ensuite recuite à 600°C pendant 1 h avec des rampes de chauffe et de refroidissement de 5°C.min<sup>-1</sup> sous air ambiant.

Le diffractogramme de la surface d'une électrode mise en forme par co-pressage SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO (12-08-80 %mol) *eg* est présentée à la **Fig. 3.21**. La phase oxyde solide de SDC est de nouveau bien indexée et, comme il était prévisible, le cuivre et le nickel se trouvent à ce stade sous leur forme oxyde NiO et CuO, comme pour la poudre de cermet (cf **Fig. 3.2**). Les pics de diffraction correspondant à l'eutectique de carbonate ne sont visibles que dans le bruit de fond car ce sont des atomes légers peu diffractants et qu'ils se trouvent généralement sous une forme majoritairement amorphe.



**Figure 3.21** – Diffractogramme de la surface de l'électrode *eg* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO (12-08-80 %mol) d'une cellule complète co-pressée avant réduction *in situ* et fonctionnement avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573), de NiO (n°ICDD 04-001-9376) et de CuO (n°ICDD 04-007-1375).

Un échantillon préparé de manière identique mais testé en cellule complète a ensuite subi une analyse DRX *post mortem*. L'électrode à hydrogène a donc été réduite *in situ* dans le banc de test, et lorsque l'expérience a été stoppée, la cellule a été refroidie sous  $N_2-H_2-CO_2$  (54-30-16 % vol) du côté hydrogène afin de s'assurer de la non-réoxydation de l'électrode correspondante. Le diffractogramme de la surface de l'électrode SDC- $(Li,Na,K)_2CO_3$ -NiO,CuO (12-08-80 % mol) *eg* après réduction *in situ* et fonctionnement est présenté à la **Fig. 3.22**. La phase oxyde solide est parfaitement indexée et le cuivre et le nickel sont uniquement identifiés au travers de l'alliage NiCu. Sachant que le ratio Ni-Cu est théoriquement égal à 80-20 %vol dans l'électrode, la réduction de l'électrode peut donc être considérée comme complète dans ces conditions.

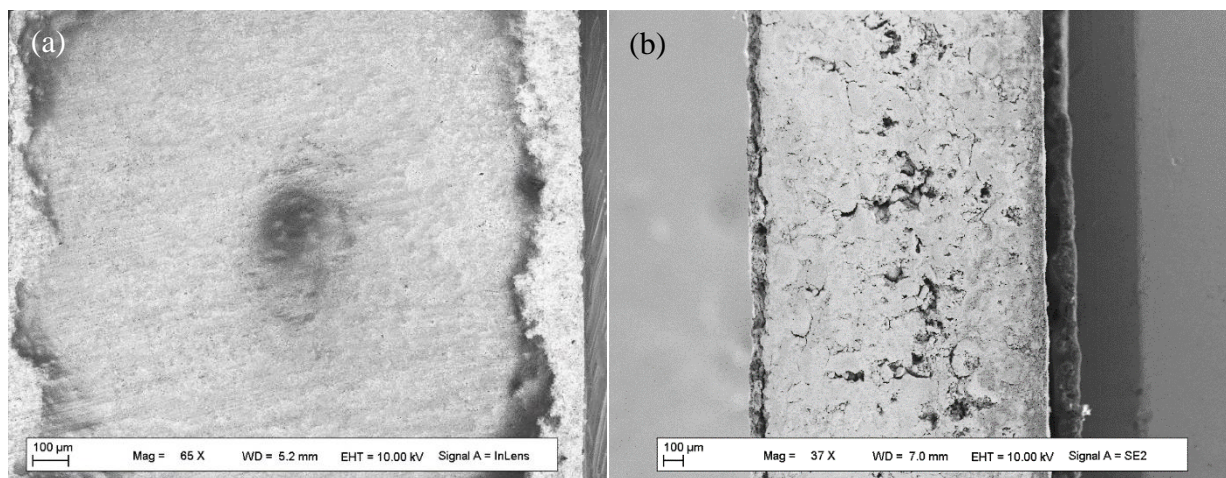


**Figure 3.22** – Diffractogramme de la surface de l'électrode *eg* co-pressée SDC- $(Li,Na,K)_2CO_3$ -NiO,CuO (12-08-80 %mol) après réduction *in situ* côté hydrogène et fonctionnement en deux atmosphères d'une cellule complète avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573) et de NiCu (n°ICDD 04-003-7260).

Des observations au microscope électronique à balayage des différents composants des cellules co-pressées symétriquement ont aussi été réalisées. Il faut noter que dans certains cas, l'eutectique binaire de  $(Li,K)_2CO_3$  a été employé afin de rester comparable aux cellules de références de travaux précédents. Les clichés de la tranche de cellules complètes sont présentés aux **Fig. 3.23(a)** et **(b)**. Dans les deux cas, les électrodes (50 mg) possèdent une épaisseur d'environ 100  $\mu m$  (épaisseur minimale atteignable) tandis que l'électrolyte (700 mg) possède une épaisseur d'environ 1,4 mm. L'interface électrolyte-électrode apparaît peu uniforme mais l'accroche semble satisfaisante surtout dans le cas de la cellule **(a)** avant fonctionnement. La tâche visible au milieu dans le cas de la cellule **(a)**, est fréquemment observée par microscopie électronique à balayage lorsque le matériau est non conducteur (piégeage des électrons du faisceau). Ce dernier démontre une densité apparente satisfaisante tandis que quelques fissures



sont visibles dans le cas de la cellule après fonctionnement **(b)**, probablement amplifiées ici par le polissage.



**Figure 3.23** – Cliché MEB de la tranche de cellules co-pressées symétriquement **(a)** composé d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d'électrodes *eb* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO avant fonctionnement, **(b)** composé d'un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d'électrode *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO après réduction *in situ* et fonctionnement en cellule complète.

Le mode « cartographie » du détecteur EDS a été exploité afin d'évaluer la distribution des phases sur la tranche d'une cellule complète co-pressée composée d'un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d'électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO, après fonctionnement. Ces résultats sont présentés à la **Fig. 3.24**. Il est aisé de distinguer la zone correspondant à l'électrode et celle correspondant à l'électrolyte. En effet, les éléments cuivre et nickel ne sont présents que dans une zone précise qui correspond à la couche d'électrode co-pressée. Les éléments cérium et potassium représentatifs de la phase oxyde solide et carbonate, respectivement, sont présents dans les deux zones. Ce résultat permet aussi de s'assurer que les catalyseurs ne se dissolvent pas dans une certaine mesure dans l'électrolyte au travers des carbonates fondus pendant le fonctionnement et valide la méthode de mise en forme.



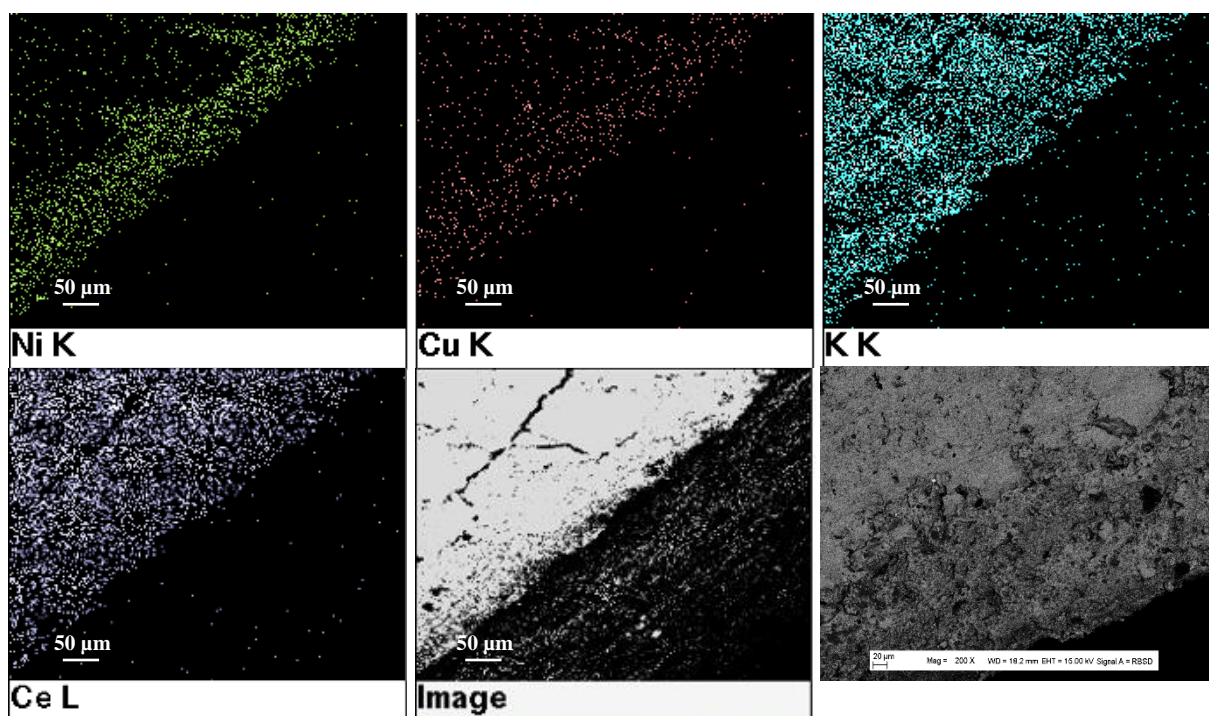


Figure 3.24 – Cartographie MEB/EDS de la tranche d'une cellule complète composée d'un électrolyte  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3$  et d'électrodes  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3\text{-NiO,CuO}$  après fonctionnement : image recadrée automatiquement par logiciel à partir de la dernière image servant à la cartographie.

L'électrode à hydrogène co-pressée a d'abord été observée à l'échelle micrométrique à l'aide du détecteur à électrons secondaires afin d'étudier la topographie à la surface. Les clichés associés sont présentés à la **Fig. 3.25**. Le premier correspond à une cellule complète avant fonctionnement tandis que le deuxième correspond à une cellule complète après fonctionnement. Peu de différences sont observées à première vue, l'architecture composée des gros grains géométriques de carbonate décorés de particules plus sphériques (SDC) semble permettre l'existence de macropores. Cependant il est difficile de discuter de l'aspect de l'électrode à basse température sachant qu'à haute température, les carbonates sont fondus.

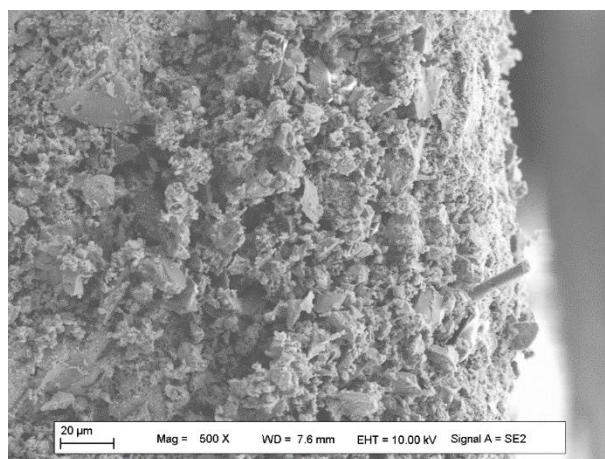
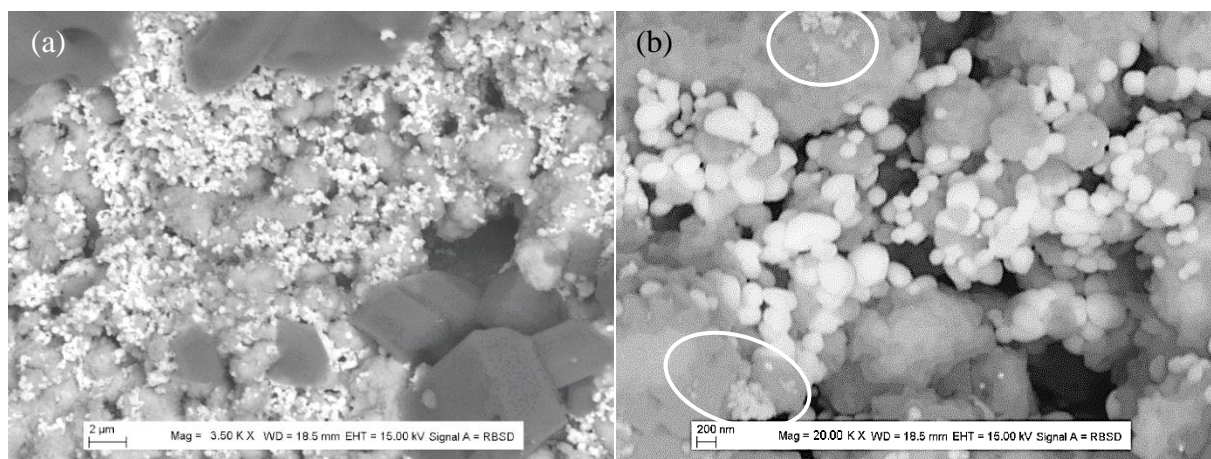


Figure 3.25 – Cliché MEB en mode électrons secondaires de la tranche d'une électrode à hydrogène co-pressée *eb*  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3\text{-NiO,CuO}$  après fonctionnement.

L'électrode à hydrogène co-pressée a ensuite été observée à une échelle plus fine et les clichés de la tranche sont présentés aux **Fig. 3.26 (a) et (b)**, après fonctionnement. Ces clichés ont été réalisés à l'aide du détecteur à électrons rétrodiffusés qui permet d'obtenir des informations sur le contraste chimique. Les zones comprenant des atomes légers (numéro de masse atomique  $Z$  faible) comme les sels de métaux alcalins apparaissent plus sombres quand, au contraire, les zones comprenant des atomes lourds ( $Z$  élevé) comme le cérium et le samarium apparaissent plus claires. Cela permet de facilement identifier la distribution et la forme des particules correspondantes. Les particules de carbonates fondus apparaissent en gris et gris foncé sous la forme d'amas continus et de particules géométriques, respectivement, de plusieurs micromètres d'épaisseur. La phase oxyde solide SDC, de son côté apparaît sous la forme de particules sphériques de quelques centaines de nanomètres, qui correspondent au descriptif de la poudre commerciale (100-400 nm, *FUEL CELL MATERIALS*) [216]. Il est cependant relativement difficile d'identifier les particules métalliques qui mesurent quelques dizaines de nanomètres. Quelques agglomérats sont visibles en contraste avec les carbonates (cercles), mais il est quasiment impossible de les distinguer sur la teinte claire de la phase oxyde solide.



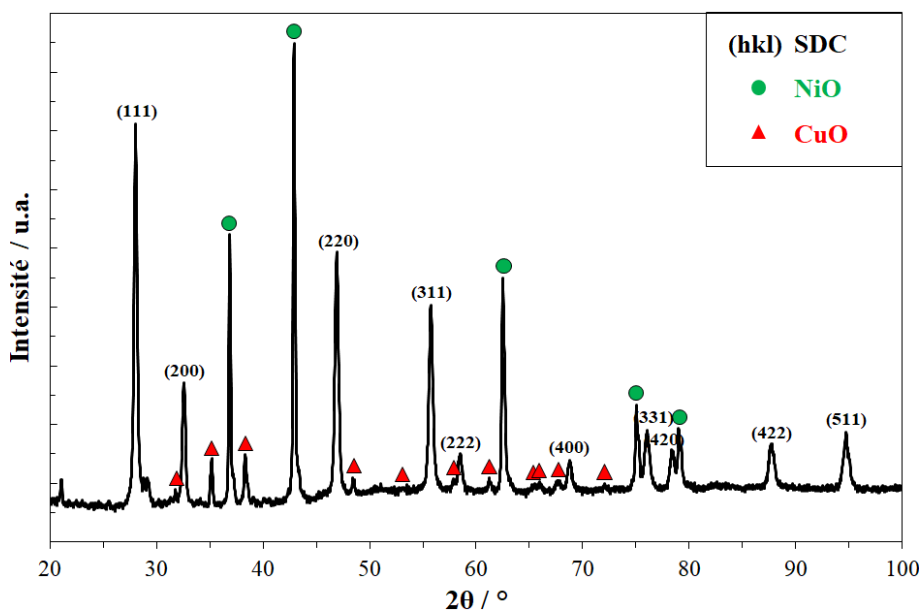
**Figure 3.26 – Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés de la tranche d'une électrode à hydrogène co-pressée eg  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3\text{-NiO,CuO}$  après fonctionnement (a) grossissement x3,5k, (b) grossissement x20k.**

## 4.2. Sérigraphie

La technique de mise en forme des électrodes par sérigraphie a été initiée à l'IRCP/I2E suite au séjour à l'*Energy Materials Lab* en Corée du Sud (bourse Zellidja). Cette technique pourrait être très avantageuse. Elle permettrait d'abord une mise en forme des électrodes plus répétable et plus uniforme entraînant à son tour une plus grande reproductibilité du comportement électrochimique des cellules électrochimiques. Les paramètres de fonctionnement optimaux pourraient être identifiés de façon plus nette. Une architecture plus

complexe pourra ainsi être obtenue avec l'intégration d'une couche à l'interface électrolyte-électrode par exemple. Ceci n'est pas possible avec la technique de co-pressage. De surcroît, cette configuration (diamètre d'électrode inférieur au diamètre d'électrolyte) permet un montage différent dans le banc de test qui devrait apporter une meilleure étanchéité. Cependant les couches sérigraphiées demandent une étape de frittage supplémentaire, séparée de celle de l'électrolyte. Les protocoles de préparation d'encre et de son dépôt sont présentés au **Chap. 2 §3.2**.

Le diffractogramme de la surface d'une électrode mise en forme par sérigraphie SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO (12-08-80 %mol) *eg* est présentée à la **Fig. 3.27**. La phase oxyde solide de SDC est parfaitement indexée et, comme il était prévisible, le cuivre et le nickel se trouvent à ce stade sous leur forme oxyde NiO et CuO, comme pour la poudre de composite. De nouveau, les pics de diffraction correspondant à l'eutectique de carbonate ne sont visibles que dans le bruit de fond.



**Figure 3.27** – Diffractogramme de la surface de l'électrode *eg* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO (12-08-80 %mol) d'une cellule complète sérigraphiée avant réduction *in situ* et fonctionnement avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573), de NiO (n°ICDD 04-001-9376) et de CuO (n°ICDD 04-007-1375).

De la même façon que pour les cellules co-pressées, un échantillon préparé de manière identique mais testé en cellule complète avec réduction *in situ* a subi une analyse DRX *post mortem*. Le diffractogramme de la surface de l'électrode SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO (12-08-80 %mol) *eg* résultante est présenté à la **Fig. 3.28**. La phase oxyde solide est de nouveau indexée. Cependant, le cuivre et le nickel sont cette fois identifiés au travers d'un mélange, par ordre décroissant de pourcentage massique non affiné, de l'alliage métallique NiCu, d'oxyde

de nickel (II) NiO, d'oxyde de cuivre (II) CuO et d'oxyde de cuivre (I) Cu<sub>2</sub>O. La réduction *in situ* dans les conditions adaptées de la configuration co-pressée ne semble pas être effective pour l'électrode à hydrogène sérigraphiée (cf **Chap. 4 §2.2**). La réduction a bien lieu mais n'est visiblement pas complète ce qui empêche l'obtention d'une conductivité électronique délocalisée dans tout le volume de l'électrode.

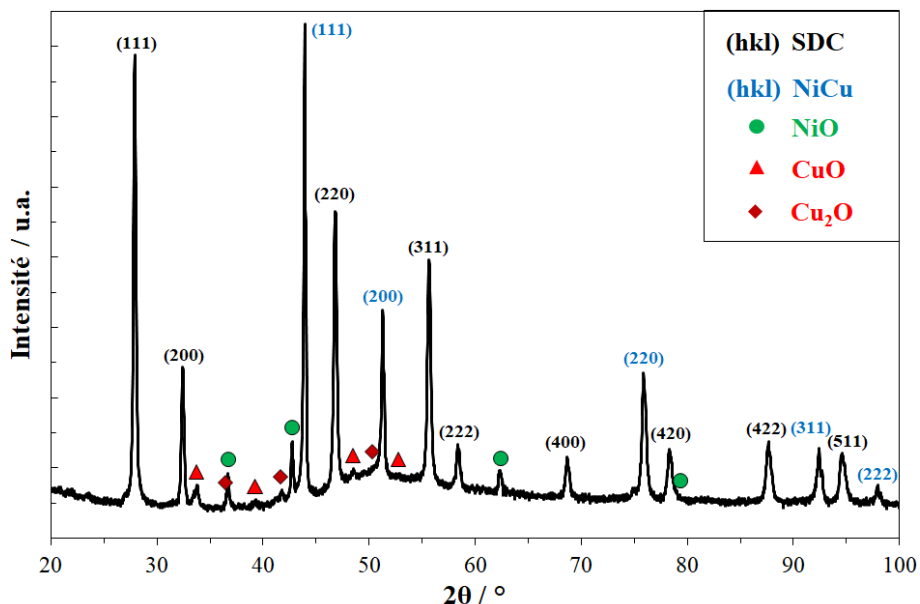
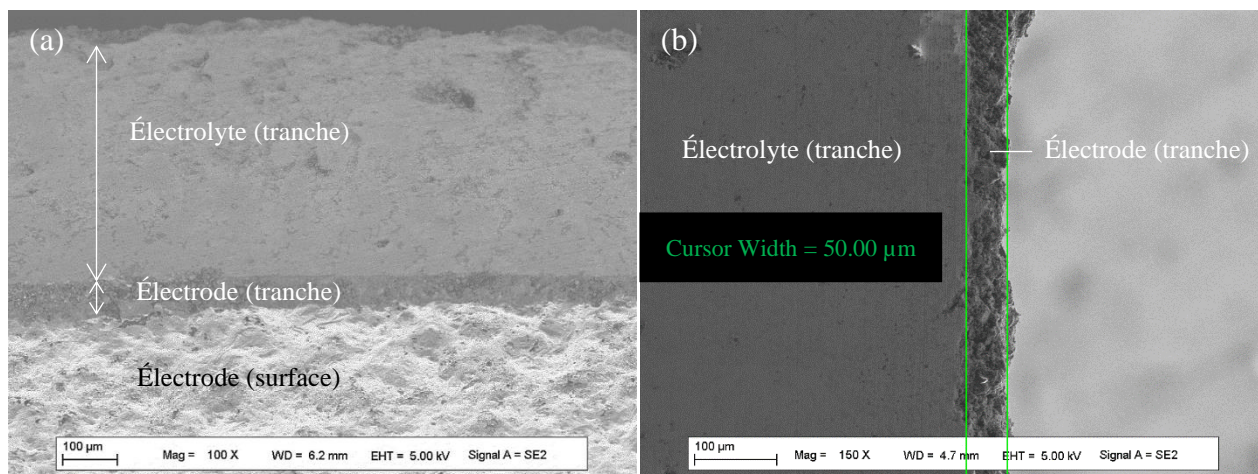


Figure 3.28 – Diffractogramme de la surface de l'électrode *eg* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO (12-08-80 %mol) sérigraphiée après réduction *in situ* côté hydrogène et fonctionnement en deux atmosphères d'une cellule complète avec des phases indexées de SDC (n°ICDD 04-016-4573), de NiCu (n°ICDD 04-003-7260), de NiO (n°ICDD 04-001-9376), de CuO (n°ICDD 04-007-1375) et de Cu<sub>2</sub>O (n°ICDD 04-007-9767).

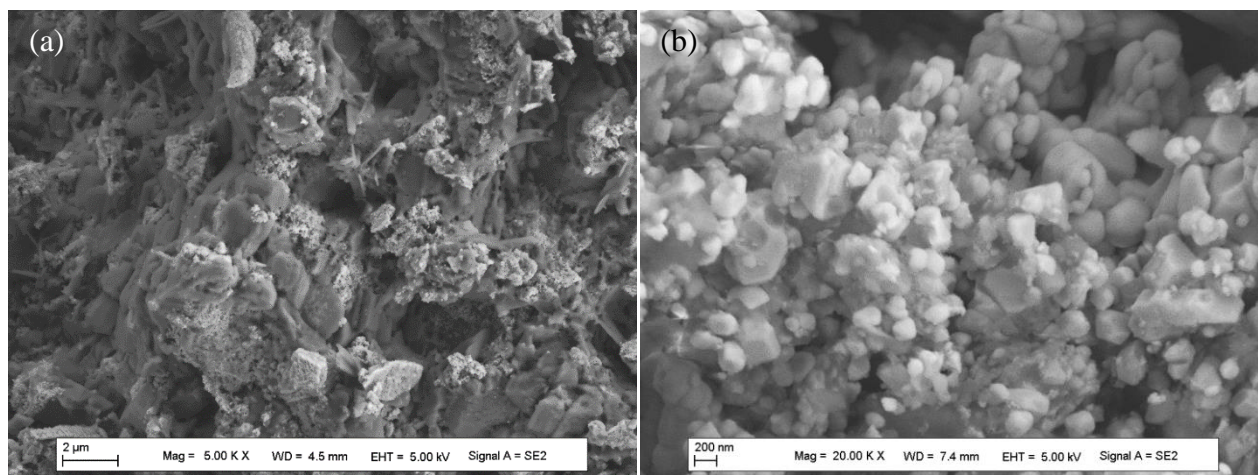
Des observations par microscopie électronique à balayage des différents composants des cellules en configuration sérigraphie symétrique ont été réalisées. Les clichés de la tranche de cellules complètes sont présentés aux **Fig. 3.29(a)** et **(b)**. Dans les deux cas, avec le mode de préparation coréen et français, l'épaisseur de l'électrode est d'environ 50  $\mu\text{m}$ . À l'interface, la couche est en contact intime et uniforme avec l'électrolyte. Ce dernier apparaît à cette échelle parfaitement dense dans le cas **(b)** tandis que quelques défauts sont observables dans le cas **(a)**, encore une fois principalement dus au polissage.





**Figure 3.29** – Cliché MEB de la tranche d'une électrode à hydrogène sérigraphiée *eg*  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3-\text{NiO},\text{CuO}$  après fonctionnement (a) préparée à l'*Energy Materials Lab* avec un électrolyte de 600 µm d'épaisseur, grossissement x100 ; (b) préparée à l'IRCP/I2E avec un électrolyte de 1,9 mm d'épaisseur, grossissement x150 .

L'électrode à hydrogène co-pressée après fonctionnement a ensuite été observée à plus petite échelle à l'aide du détecteur à électrons secondaires afin d'étudier la topographie de la surface et les clichés de sa tranche sont présentés aux **Fig. 3.30 (a)** et **(b)**. L'électrode semble relativement dense dans ce cas comparé à l'électrode co-pressée. Les carbonates qui se présentent sous la forme d'amas plus géométriques semblent occuper une part importante du volume tandis que la cérine dopée aux formes plus arrondies est plus dispersée. Des particules nanométriques (< 100 nm) sont aussi observables, disséminées à la surface des particules plus volumineuses et correspondraient aux catalyseurs métalliques.



**Figure 3.30** – Cliché MEB de la tranche de cellules en configuration sérigraphie composé d'un électrolyte  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$  et d'électrodes *eg*  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3-\text{NiO},\text{CuO}$  (a) préparée à l'IRCP/I2E, (b) préparée à l'*Energy Materials Lab*.

## 5. Étude de stabilité électrochimique en configuration symétrique

Le comportement électrochimique d'une cellule co-pressée a finalement été étudié. La cellule sélectionnée est composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (58-42 % mol, 700 mg) d'une épaisseur d'environ 1,4 mm et de deux électrodes SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiCu (12-08-80 % mol, 50 mg) d'une épaisseur d'environ 100 µm pour une épaisseur totale d'environ 1,6 mm (cf §4.1). Le choix de l'électrode s'est porté sur celle fabriquée selon le mode de préparation *eb* (cf §2) qui avait alors démontré les meilleures performances (cf **Chap. 4 §2.1**) au moment des expériences ci-dessous. L'étude est dite en configuration symétrique car toutes les mesures ont été réalisées en mono-atmosphère et que les deux mêmes électrodes ont été co-pressées sur chaque face de l'électrolyte. La conductivité de l'électrolyte combinée aux électrodes et la résistance spécifique de l'électrode (ASR, *Area Specific Resistance*) sont calculées à partir des diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique mesurés en fonction de la composition de l'atmosphère et de la température. À noter que l'objectif est de minimiser la résistance de polarisation de l'électrode à 650°C, le cahier des charges étant d'obtenir une ASR inférieure à 0,15 Ω.cm<sup>2</sup> afin d'obtenir une densité de puissance de 1 W.cm<sup>-2</sup> lorsque la totalité de la cellule est optimisée [222].

Pour commencer, la cellule a été étudiée à sa température de fonctionnement, c'est-à-dire à 650°C. De nombreuses compositions d'atmosphère, réductrices ou oxydantes, ont été considérées. Les diagrammes de Nyquist pour les compositions les plus classiques sont présentées à la **Fig. 3.31**. Lorsque la cellule est alimentée en atmosphère oxydante typique des cellules à base de carbonates fondus (Air-CO<sub>2</sub> 70-30 % vol, en jaune) une résistance spécifique ionique de 1,07 Ω.cm<sup>2</sup> est mesurée alors qu'une résistance spécifique de polarisation de 0,17 Ω.cm<sup>2</sup> par électrode est enregistrée. Cette dernière valeur est supérieure à l'objectif fixé (0,15 Ω.cm<sup>2</sup>) Cette atmosphère étant destinée à une électrode à oxygène, cette valeur reste très satisfaisante sachant que la réduction de l'oxygène est la réaction électrochimique limitante aux électrodes et que la valeur cible classique est de 0,30 Ω.cm<sup>2</sup> [223]. En revanche lorsqu'une atmosphère réductrice sèche est employée (H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 64-20-16 % vol, en violet), les résistances spécifiques diminuent fortement jusqu'à 0,83 Ω.cm<sup>2</sup> pour la contribution ionique, et 0,13 Ω.cm<sup>2</sup> pour l'électrode. De même, lorsque l'atmosphère est humidifiée (H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 64-20-16 % vol en bleu), une résistance spécifique ionique de 0,61 Ω.cm<sup>2</sup> et une très faible résistance spécifique d'électrode de 0,09 Ω.cm<sup>2</sup> sont enregistrées. Notons que la résistance ionique en série  $R_s$  devrait être constante quelle que soit l'atmosphère considérée. Ainsi, ces

fortes variations sont associées également à la résistance des matériaux d'électrode en dehors de leur fonctionnement. L'électrode est en effet un mélange constitué à 50 %vol d'électrolyte. Il faut aussi noter la présence d'une inductance importante qui pourrait fortement diminuer la valeur d'impédance mesurée pour les contributions ioniques. De son côté, la valeur de résistance de l'électrode semble vraiment prometteuse en termes de performances. Enfin, pour comparaison, l'impédance d'une cellule avec les mêmes paramètres mais mesurées à deux atmosphères en mode pile à combustible, c'est-à-dire avec l'atmosphère réductrice humidifiée d'un côté et l'atmosphère oxydante de l'autre, est représentée en vert. Les valeurs de résistance se situent à des valeurs intermédiaires à celles mesurées pour les deux mono-atmosphères déjà mentionnées. La résistance de l'électrolyte est de  $0,98 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ce qui correspond à une conductivité de  $0,166 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  et la résistance de l'électrode est de  $0,11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Le pari de présenter une conductivité d'électrolyte supérieure à  $0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ainsi qu'une ASR inférieure à  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est tenu ce qui permet déjà de valider la viabilité du système dans son ensemble. Cependant d'autres analyses sont encore nécessaires.

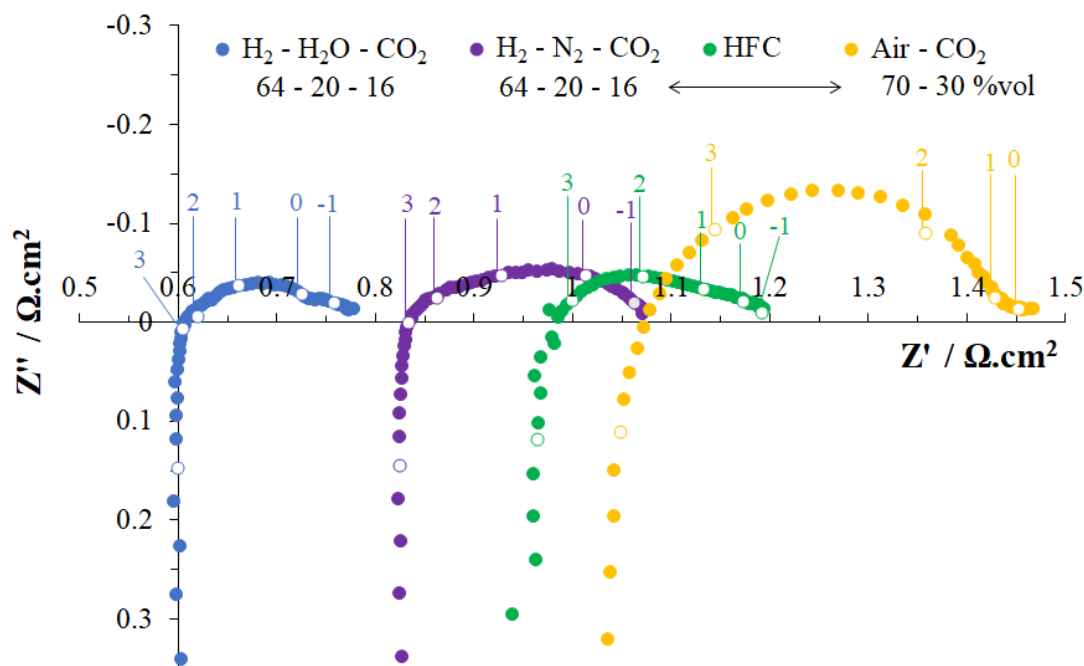
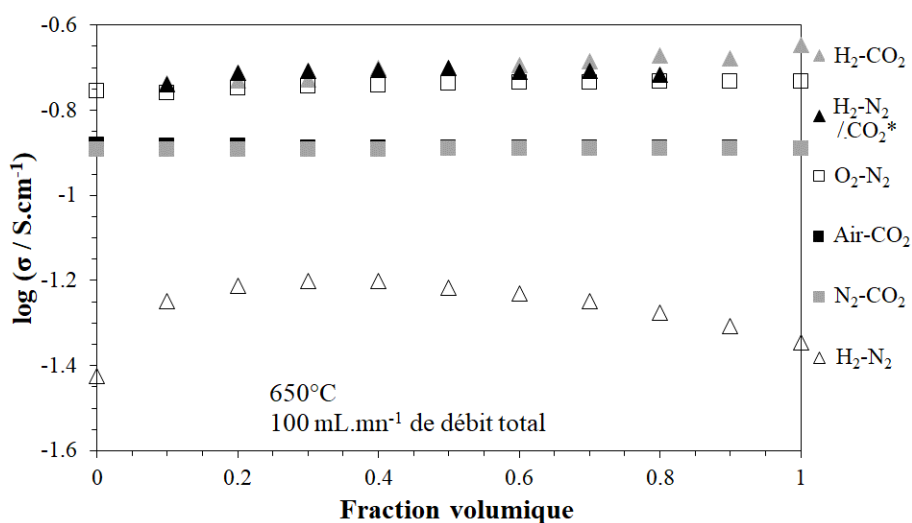


Figure 3.31 – Allure des diagrammes de Nyquist à 650°C selon l'atmosphère imposée à la cellule composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d'électrodes co-pressées symétriquement SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO-CuO dites *eb*, en monoatmosphère réductrice de H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (64-20-16 %vol) (en bleu), réductrice de H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (64-20-16 %vol) (en violet), oxydante de N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (56-30-14 %vol), en double atmosphère MCFC réductrice de H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (64-20-16 %vol) et oxydante de N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (56-30-14 %vol).

Parmi les nombreuses compositions d'atmosphère, les pressions partielles de gaz ont été variées de 0 à 1, gamme dans laquelle 10 mesures de conductivité ont été réalisées pour l'électrolyte comme présenté à la Fig. 3.32. Seules les atmosphères humidifiées n'ont pas été étudiées, car la stabilisation du débit de vapeur d'eau est très difficile à déterminer. Dans tous

les cas, un temps de latence de 30 min minimum a été respecté entre la modification des pressions partielles et la mesure. Les atmosphères oxydantes sont représentées par des carrés tandis que les atmosphères réductrices sont représentées par des triangles. Toutes les compositions étudiées démontrent une conductivité d'électrolyte extrêmement stable avec la variation de la pression partielle. Trois atmosphères démontrent une conductivité d'environ  $0,19 \text{ S.cm}^{-1}$  :  $\text{O}_2\text{-N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{-N}_2 / \text{CO}_2^*$ . Les conductivités en atmosphères oxydantes Air- $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2\text{-CO}_2$  se retrouvent à une valeur légèrement plus basse ( $0,13 \text{ S.cm}^{-1}$ ), avec une variation très faible (moins de 1%). Enfin, la cellule présente une conductivité relativement faible lorsqu'elle est alimentée par une atmosphère réductrice sans  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2\text{-N}_2$ ), à savoir entre  $0,038$  et  $0,063 \text{ S.cm}^{-1}$  alors qu'elle est au-dessus de  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  avec toutes les autres atmosphères réductrices lorsque le  $\text{CO}_2$  est présent. Il est possible que les carbonates fondus aient déjà subi une transformation chimique partielle en espèces hydroxyde sachant que le dioxyde de carbone, stabilisant de la phase carbonate, n'est pas présent [122]. C'est ce qui a été observé lors du test de durabilité **Chap. 5 §1** et qui confirment les résultats obtenus par Grishin [122,224].

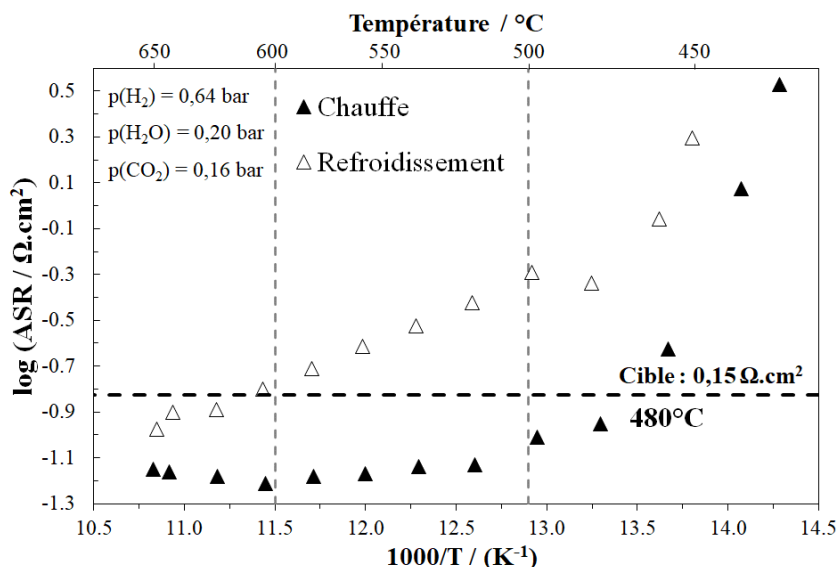


**Figure 3.32 – Variation de la conductivité ionique selon la composition de l'atmosphère oxydante (carrés) ou réductrice (triangles) représentée par la fraction volumique de gaz à  $650^\circ\text{C}$  d'une cellule composée d'un électrolyte  $\text{SDC}-(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  et d'électrodes co-pressées symétriquement  $\text{SDC}-(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3\text{-NiO-CuO}$  dites *eb*.  $*p(\text{CO}_2) = 0,2 \text{ \%vol}$ .**

Le comportement de l'électrode a ensuite été étudié en atmosphère réductrice typique du fonctionnement en mode pile à combustible à carbonates fondus (MCFC)  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  (64-20-16 %vol). Cette fois la variation du logarithme de l'ASR est étudiée en température entre  $420$  et  $650^\circ\text{C}$  à la chauffe puis au refroidissement comme présenté à la **Fig. 3.33**. Dès  $420^\circ\text{C}$ , l'ASR diminue drastiquement de plus d'un ordre de grandeur jusqu'à atteindre l'objectif de  $0,15 \Omega.\text{cm}^2$ , avec  $0,11 \Omega.\text{cm}^2$  dès  $480^\circ\text{C}$ . Puis la diminution de l'ASR ralentit pour atteindre



0,07  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  à 650°C. Après une nuit (environ 15 h), à haute température, les mêmes mesures ont été réalisées au refroidissement entre 650 et 450°C. Dans ce cas, les valeurs lors de la redescente en température ne sont pas recouvrées, une hystérésis est observée alors que l'ASR de l'électrode dépasse la cible dès 580°C. À 500°C, l'ASR est de 0,10  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  à la chauffe contre 0,51  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  au refroidissement. Un décollement à l'interface électrolyte-électrode ou électrode-collecteur de courant pourrait expliquer ce phénomène. De nouvelles études seront nécessaire afin de s'en assurer.



**Figure 3.33 – Variation du logarithme de la résistance spécifique (ASR) selon la température, sous atmosphère réductrice de type MCFC H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 64-20-16 %vol, d'une cellule composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d'électrodes co-pressées symétriquement SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO-CuO dites *eb*.**

Finalement, l'ASR de l'électrode a été étudiée à la température de fonctionnement de 650°C en faisant varier entre 0 et 1 la fraction volumique d'hydrogène soit avec le dioxyde de carbone soit avec le diazote tout en gardant une fraction volumique de dioxyde de carbone constante à 20 %vol. Les mesures d'impédance sont réalisées tous les 10 %vol et les variations sont présentées à la **Fig. 3.34**. Il faut préciser que l'électrode a été préalablement réduite à cette température pendant une nuit (15 h) sous 64 %vol d'H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>. La figure montre qu'entre 10 %vol et 60 %vol d'H<sub>2</sub> mélangé dans le CO<sub>2</sub>, la valeur de l'ASR est divisée par 5 en passant de 0,345 à 0,066  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , respectivement. De même lorsque le CO<sub>2</sub> est maintenu constant et l'H<sub>2</sub> mélangé dans le N<sub>2</sub>, la valeur passe de 0,286 à 0,132  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , respectivement. L'évolution de l'ASR montre que seulement 30 à 40 %vol d'H<sub>2</sub> dans l'atmosphère réductrice sont suffisants pour atteindre la résistance spécifique requise de 0,15  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  [222].

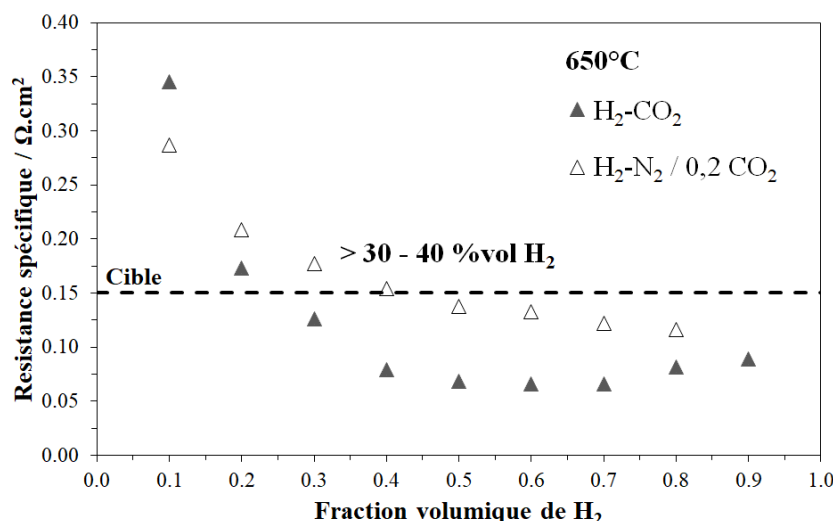


Figure 3.34 – Variation de la résistance spécifique selon la fraction volumique X d'hydrogène mélangé dans le  $\text{CO}_2$  (triangles pleins) ou dans un mélange  $[\text{N}_2\text{-CO}_2]$   $[(0,8-X)\text{-}0,2 \text{ \% vol}]$  avec un débit total de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et à  $650^\circ\text{C}$  d'une cellule composée d'un électrolyte  $\text{SDC}-(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  et d'électrodes co-pressées symétriquement  $\text{SDC}-(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3\text{-NiO-CuO}$  dites *eb*.

## 6. Comparaison des variations de la conductivité ionique des cellules à électrodes co-pressées et sérigraphiées

Lors du séjour dans le laboratoire coréen, des cellules symétriques ont été préparées afin que leur conductivité soit étudiée en température. Il a été possible de réaliser cette étude sous air pour deux mises en forme d'électrodes différentes, à savoir par co-pressage et par sérigraphie. Ces mesures ont été réalisées dans le montage en atmosphère unique coréen, ce qui implique que les cellules subissent une préparation préalable permettant d'y fixer le collecteur de courant (grille d'or) avec de la laque d'argent (**Chap. 2 §4.4**). Pour des soucis de matériel, la première mesure est effectuée à haute température, à  $650^\circ\text{C}$ , puis au cours du refroidissement de  $650$  jusqu'à  $310^\circ\text{C}$  (limite de précision du four) puis à la chauffe jusqu'à la température initiale par intervalle de  $20$ ,  $10$  ou  $5^\circ\text{C}$  selon l'importance de la variation de la conductivité dans cette gamme. Les résultats sont présentés aux **Fig. 3.35**. Les trois zones de conductivité discutées dans le **Chap. 1 §2.1** sont bien visibles avec le saut en conductivité caractéristique de la fusion de l'eutectique ternaire de carbonates dans le composite à environ  $375^\circ\text{C}$ , en deçà de la valeur théorique de  $397^\circ\text{C}$  (interface oxyde-carbonates). Dans les deux cas, à basse température, une énergie d'activation de  $1,75 \text{ eV}$  est enregistrée, caractéristique de la conduction par les ions oxyde de SDC bloqués par les carbonates solides tandis qu'à haute température, une énergie d'activation de  $0,30 \text{ eV}$  est enregistrée, caractéristique de la conduction par les ions carbonate de la phase carbonate fondu. Dans le cas de la cellule co-

pressée la conductivité au refroidissement ainsi qu'à la chauffe se recouvrent parfaitement démontrant une bonne stabilité avec une conductivité à 600°C de 0,17 S.cm<sup>-1</sup> et 0,18 S.cm<sup>-1</sup> mesurée au refroidissement puis à la chauffe respectivement. À l'inverse, dans le cas de la cellule sérigraphiée, une baisse en conductivité est remarquée. En effet, à 600°C, la conductivité est de 0,19 S.cm<sup>-1</sup> puis de 0,14 S.cm<sup>-1</sup> au refroidissement puis à la chauffe, respectivement. Cela pourrait être dû à une évaporation du sel fondu de l'électrolyte, l'électrode ne le recouvrant pas entièrement contrairement à la cellule co-pressée. Il est important de souligner que l'atmosphère ne contient pas de CO<sub>2</sub> qui aurait permis de limiter (voire empêcher) la perte de carbonates. Il serait intéressant de vérifier ce résultat en présence de CO<sub>2</sub> ou alors en intégrant une couche interfaciale entre l'électrode et l'électrolyte comme dans les travaux de Grishin [224].

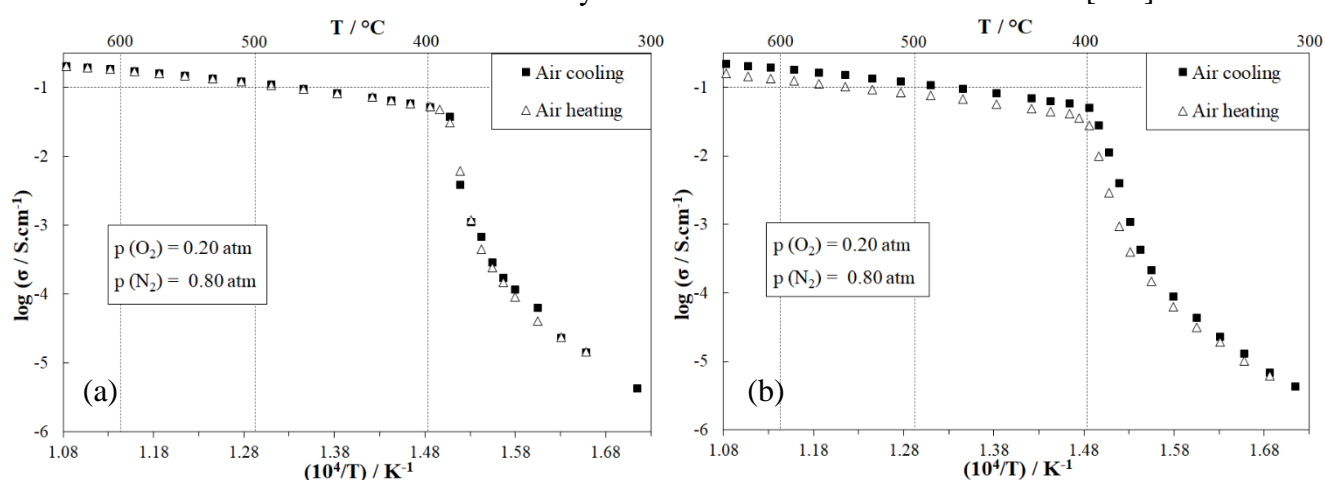


Figure 3.35 – Diagramme d'Arrhenius de l'électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> combiné avec des électrodes symétriques SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO-CuO dites *eg* mises en forme (a) par co-pressage, (b) par sérigraphie.

## 7. Conclusions

Quatre voies de préparation ont été sélectionnées pour la préparation des électrodes avec la même composition SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiO,CuO (12-08-80 %mol) : initiale, *eg*, *eb* et *egb*. Les poudres synthétisées par auto-combustion urée-nitrate intégrées à l'électrode (SDC-NiO-CuO pour la poudre initiale et *eb*, ou NiO-CuO dans le cas de *eg* et *egb*) ainsi que chaque phase pure et leur forme réduite ont été caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission. Les diffractogrammes ont permis de montrer que toutes les phases étaient bien cristallisées dans le système attendu. Les oxydes métalliques cristallisent dans deux systèmes différents et forment donc deux phases séparées tandis que lorsqu'ils sont réduits, un alliage homogène NiCu est obtenu. Comme le montrent les observations MEB/EDS sur poudre, la distinction des phases nickel et cuivre n'est plus possible après réduction avec une répartition homogène des deux éléments. Des tailles de

particule de l'ordre de 50 à 130 nm ont été observées dans le cas de la phase oxyde SDC. De leur côté les catalyseurs métalliques semblent posséder une microstructure différente selon qu'ils soient synthétisés seuls ou en *one pot* avec SDC. Au sein du cermet  $\text{SDC}_{0,22}\text{-(NiCu)}_{0,78}$  les particules métalliques présentent une taille variant de 5 à 20 nm de diamètre et sont disséminées à la surface des particules de SDC. Lorsqu'ils sont préparés seuls, des tailles entre 15 et 100 nm de diamètre peuvent être observées. Une certaine agglomération des grains est aussi visible avec des structures squelettiques de plusieurs micromètres de longueur dans le cadre des poudres réduites.

Ensuite l'étude de la réductibilité des phases oxyde pures ou en composite a été mise en œuvre sous hydrogène par ATG/DSC entre 25 et 800°C. Il a été démontré que l'oxyde de cuivre seul se réduit entre 180 et 240°C tandis que l'oxyde de nickel seul se réduit dans une gamme de 240 à 290°C. Lorsque les deux oxydes sont associés, cette réduction a lieu de façon très rapprochée entre 180 et 230°C. Chaque étude n'a montré qu'une seule perte de masse rapide sans distinction possible entre le pic principal et ses épaulements. En outre, les pertes de masse enregistrées pour chaque poudre sont conformes avec les calculs théoriques de masse d'oxygène initiale.

Toutes les phases ont ensuite été combinées avec succès selon les quatre voies de préparation. Des mesures de surface spécifique ont été réalisées sur les échantillons de poudre d'électrode *eb* et *eg*. Il a été montré que, pour une même composition, les valeurs de surface spécifique et de volume de pore total enregistrées sont 2 fois plus élevées pour la poudre d'électrode dites *eg*, tout en ayant un diamètre moyen de pore relativement proche. Les électrodes mises en forme par co-pressage après fonctionnement ont démontré une réduction totale des oxydes métalliques avec le même comportement que pour la poudre : la formation d'un alliage NiCu. Les observations MEB/EDS ont présenté une épaisseur d'électrode de 100  $\mu\text{m}$  avec une interface électrode-électrolyte peu uniforme mais relativement poreuse. Par ailleurs, les électrodes mises en forme par sérigraphie n'ont démontré qu'une réduction partielle des oxydes métalliques. De surcroit, les observations MEB ont révélé une épaisseur d'électrode de 50  $\mu\text{m}$  avec une porosité apparente relativement faible.

Finalement, le comportement électrochimique d'une cellule en configuration symétrique adoptant des électrodes *eb* a été étudié en fonction des atmosphères et de la température. La conductivité ionique présente une valeur extrêmement stable dans cette configuration avec plus de 0,1  $\text{S.cm}^{-1}$  à 650°C indépendamment de la composition des atmosphères oxydantes et des atmosphères réductrices lorsque ces dernières contiennent du

CO<sub>2</sub>. Pour les électrodes, une ASR inférieure à 0,15  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  est mesurée à cette température pour les atmosphères réductrices classiques de fonctionnement. L'ASR de l'électrode *eb* peut atteindre cet objectif dès 480°C, température très basse, qui laisse imaginer une température de fonctionnement future autour de 500°C. Il a aussi été démontré qu'à 650°C, seulement 30 à 40 %vol d'hydrogène sont suffisants pour atteindre l'objectif de 0,15  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  en terme d'ASR [222].

Toutes ces données fournissent des informations essentielles sur les propriétés microstructurales finales et intrinsèques que possèdent les électrodes et permettent de considérer que le matériau mise en forme par co-pressage (pour le moment) est très prometteur et adapté pour un fonctionnement en cellule complète. Ces données permettront lors de ces tests d'interpréter les comportements électrochimiques et les performances obtenues avec les différentes poudres d'électrode. Ces tests électrochimiques seront décrits dans le chapitre suivant.

## **Chapitre 4**

# **Étude et optimisation pour un fonctionnement en cellule complète**

---



## 1. Introduction

Dans ce deuxième chapitre de résultats, le comportement électrochimique des cellules est évalué par des mesures électrochimiques en conditions de fonctionnement à deux atmosphères aussi connues sous les termes « tests en cellule complète ». Les performances sont mesurées à partir de la conductivité ionique  $R_s$ , de la résistance spécifique des électrodes ASR, de la densité de courant  $j$  débitée ou fournie à une tension  $U$  de 0,7 V ou 1,3 V aux bornes de la cellule en mode pile ou électrolyseur, respectivement. La densité de puissance maximale  $P_{\max}$  en mode pile ainsi que la réversibilité de la cellule entre le mode pile et le mode électrolyse seront aussi enregistrées. Ceci à l'aide des techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique et de voltampérométrie à balayage linéaire.

Dans la première partie, l'étude porte sur l'optimisation des conditions de mesure et de préparation des cellules complètes mises en forme par co-pressage. L'avancement sera présenté de façon chronologique et comparative, notamment entre les différentes configurations, compositions des matériaux, modes de préparation des électrodes, températures et atmosphères de travail choisies, et ce depuis les conditions opératoires préliminaires jusqu'aux conditions les plus optimisées définies à la fin de ce projet.

La seconde partie décrit les premiers résultats obtenus avec des cellules complètes aux électrodes sérigraphiées symétriquement. Une étude de comportement avec cette nouvelle mise en forme ainsi que les premières performances sont présentées lorsque la température ou la composition de l'atmosphère est modifiée. Les valeurs de la tension aux bornes des cellules en circuit ouvert calculées pour différentes atmosphères (cf **Chap. 2 § 6.2**) sont rassemblées dans le **Tableau 4.1**. Il faut noter que l'OCV théorique de l'atmosphère type MCFC sèche se situe dans une fourchette de 1,07 à 1,10 V pour une quantité d'eau produite par l'équilibre des réactions électrochimiques (cf **Équations 1.8, 1.10, 1.12, 1.13, 1.14, 1.15**, cf **Chap. 1 §2.2**) entre 1 et 5 %vol respectivement, d'après les valeurs d'OCV mesurées expérimentalement.

**Tableau 4.1 – Calcul des tensions théoriques aux bornes des cellules en circuit ouvert (OCV) en fonction des choix d'atmosphère effectués dans le projet (cf Chap. 2 § 6.2).**

Atmosphère type	Composition côté oxygène (en % vol)	Composition côté hydrogène (en % vol)	OCV théorique (en V)
MCFC	N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 56-30-14	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> 64-20-16	1,04
MCFC sèche	N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 56-30-14	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> 64-20-16	1,07-1,10
SOFC + 10 % CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> 72-18-10	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 87-10-03	1,08
(SO-MC)FC	N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 49-38-13	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 94-03-03	1,12

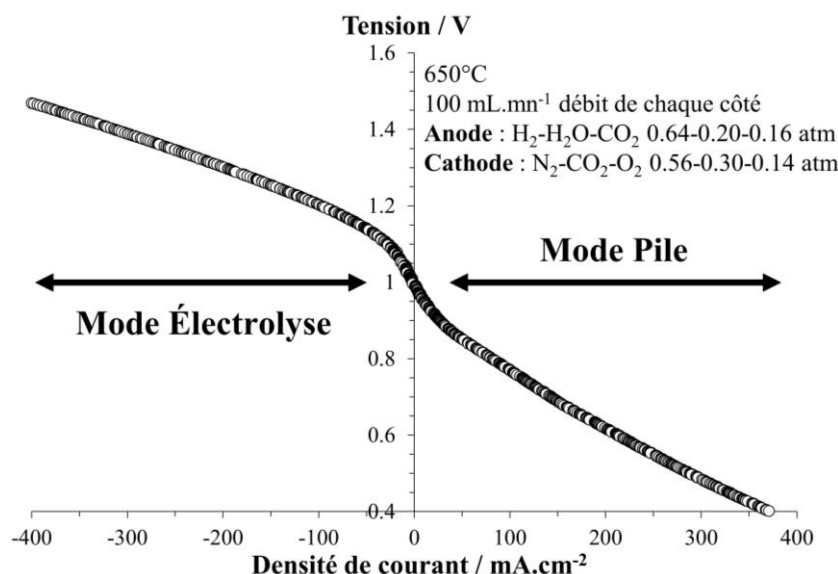


## 2. Étude électrochimique en cellule hybride complète co-pressée

Afin de déterminer les paramètres et propriétés optimales des cellules électrochimiques hybrides, leurs performances ont été évaluées en mode pile à combustible et en réversibilité entre le mode pile et le mode électrolyse dans le banc d'essai Fiaxell ouvert dit « SOFC » qui est le plus simple et le plus efficace à utiliser dans cette optique. Ceci a permis de sélectionner les conditions les plus idéales à nos yeux pour un fonctionnement optimal, à savoir, l'assemblage entre les flasques, l'étanchéité, les paramètres de mesure, le mode de préparation des matériaux, l'épaisseur des composants, la composition des atmosphères, le débit des gaz, la température de fonctionnement, entre autres.

Les premiers tests de performance électrochimique ont débuté en se basant sur les tout premiers travaux de mesures en cellule complète présentés dans les thèses de A. Grishin et H. Meskine [25,224]. Le premier avait démontré l'effet d'une couche interfaciale de 100 nm de  $\text{CeO}_2$  déposée du côté hydrogène par ALD sur un électrolyte hybride  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$ . Le premier test en cellule complète avec des électrodes de laque d'or avait démontré des performances accrues d'un facteur 2 comparé à une cellule sans couche, passant de 115 à 240  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 600°C et sous atmosphère de type SOFC (Cathode : Air, Anode : hydrogène humidifié à 3 %vol). Ces travaux ont démontré l'intérêt de l'intégration d'une couche interfaciale de cériine ( $\text{CeO}_2$ ) avec un effet catalytique à l'interface électrolyte/électrode lorsque les modes de mise en forme le permettent. De son côté, H. Meskine a présenté en 2020 les premiers résultats sur les nouvelles électrodes à hydrogène auxquels j'ai contribué pendant mon stage de 2<sup>ème</sup> année de Master. Les premiers tests en cellule complète avec un électrolyte composite  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3$ , une électrode à hydrogène  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3\text{-NiCu}$  préparée par le mode de préparation initial (**Chap. 3 §2**) ainsi que d'une électrode à oxygène de laque d'or avait démontré une densité de puissance maximale égale à 172  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 650°C, sous atmosphère de type MCFC (Cathode : Air- $\text{CO}_2$  70-30 %vol, Anode :  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  64-20-16 %vol), cellule numérotée 1. Une cellule avec le même électrolyte, mais des électrodes en or, donnait une densité de puissance maximale de 39  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans les mêmes conditions (cellule 0). La **Fig. 4.1** représente la courbe voltampérométrique du mode pile à combustible vers le mode électrolyse de la cellule 1. Une densité de courant de 180  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  est enregistrée à 0,7 V. Cependant une surtension d'activation très importante est mesurée près du potentiel en circuit ouvert (OCV, *Open Circuit Voltage*) et lors du passage du mode pile au mode électrolyse ce qui ne permet pas de conclure à la réversibilité de la cellule dans cette configuration. Les performances sont cependant déjà relativement satisfaisantes pour de premiers tests par rapport

aux performances des piles à combustible à carbonate fondus aux mêmes températures qui exposent des densités de puissance maximale d'environ  $150 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $650^\circ\text{C}$  [184] bien que des améliorations soient à poursuivre.



**Figure 4.1** – Courbe voltampérométrique représentant la variation de tension aux bornes de la cellule, de 0,5 à 1,6 V en fonction de la densité de courant appliquée ou débitée, en mode électrolyse et pile à combustible, respectivement, de la cellule (1) co-pressée composée d'un électrolyte  $\text{SDC-(Li,K)}_2\text{CO}_3$  (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm recouvert de laque d'or du côté oxygène et d'une électrode à hydrogène « initiale »  $\text{SDC-(NiO,CuO)}$  (22-78 %mol) +  $(\text{Li,K})_2\text{CO}_3$  (100 mg), à  $650^\circ\text{C}$  sous atmosphères MCFC.

À la suite de ces expériences, plus de 80 tests en cellule complète dans le banc d'essai FIAXELL ouvert dit « SOFC » ont été réalisés dans le cadre de ce projet afin de déterminer la composition, la configuration et les paramètres de fonctionnement optimaux des cellules complètes hybrides co-pressées ainsi que leur répétabilité. Les tests les plus significatifs sont présentés par la suite et sont regroupés avec leurs propriétés et leurs performances, à fin de cette étude, au **Tableau 4.3**.

En tout premier lieu, l'assemblage de la cellule à l'intérieur du banc de test dit « SOFC » utilisé par H. Meskine, présenté à la **Fig. 4.2**, a été réétudié afin de déterminer l'utilité de chaque composant en employant une cellule identique. Lors de son expérience, il avait utilisé des anneaux de mica Thermiculite® ( $\varnothing_{\text{ext}} = 50 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{int}} = 12 \text{ mm}$ ) recouvert de 200 nm d'alumine par la technique d'ALD (Atomic Layer Deposition). Ceux-ci étaient glissés autour de la cellule électrochimique, puis chaque face était recouverte d'une grille d'or ( $1024 \text{ mailles.cm}^{-2}$ ) pour le collectage de courant puis de nouveau par deux anneaux de mica Thermiculite® recouvert d'alumine et aux diamètres inférieurs ( $\varnothing_{\text{ext}} = 36 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{int}} = 6 \text{ mm}$ ). Le dépôt d'alumine à la surface des anneaux de mica était employé afin de limiter leur corrosion au contact de la phase

carbonates fondus. Dans les premiers tests, l'utilisation du composite SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été conservée pour comparaison.

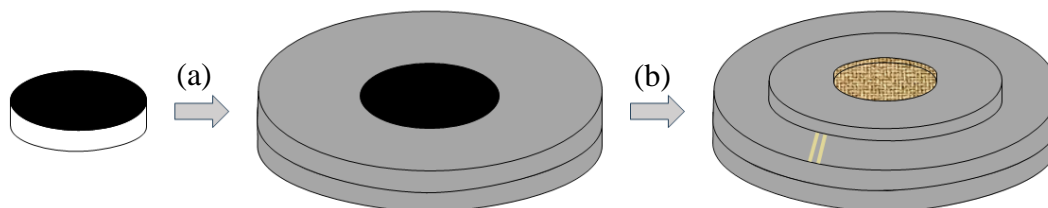


Figure 4.2 – Schéma représentant l'assemblage réalisé lors du montage de la cellule dans le banc de test, (a) la cellule ( $\varnothing = 12.8$  mm) est glissée à l'intérieur de 2 anneaux de mica Thermiculite® recouverts d'alumine puis (b) est recouverte d'un collecteur de courant de grille d'or ( $1024 \text{ mailles.cm}^{-2}$ ) sur chaque face et de nouveau d'un anneau de mica Thermiculite® de diamètre intérieur inférieur ( $\varnothing = 6$  mm).

L'utilisation des petits micas et du dépôt d'alumine ont été testés et se sont avérés sans intérêt à ce stade puisqu'aucune influence sur les performances à court terme n'était observée. Le montage sélectionné est présenté à la **Fig. 4.3**. Il faut cependant noter que sa mise en œuvre a été perfectionnée tout au long du projet.

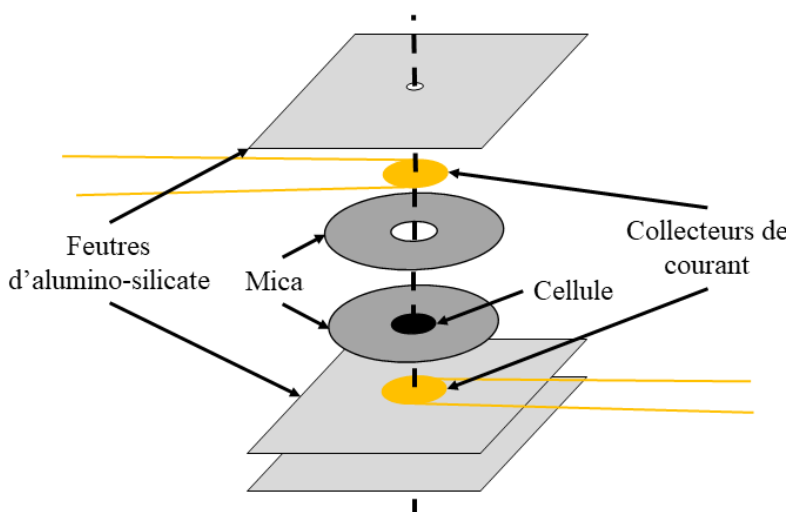
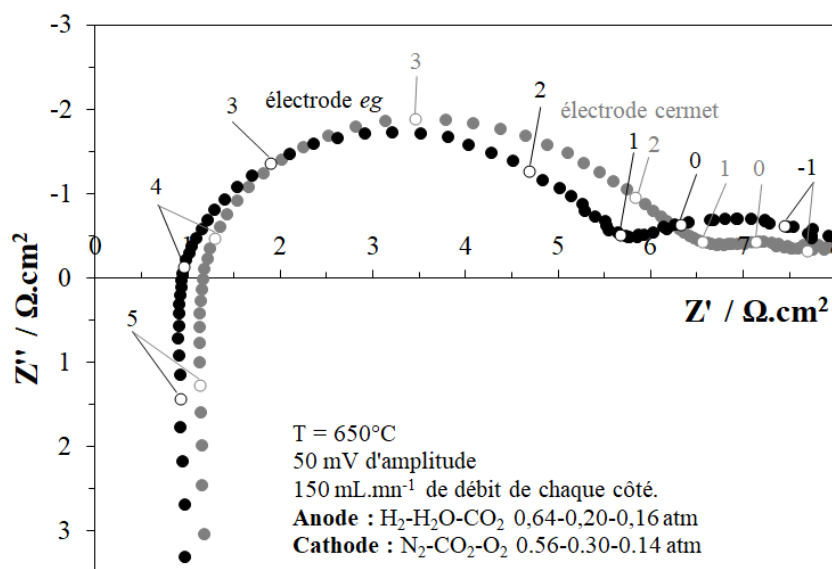


Figure 4.3 – Schéma représentant l'assemblage complet sélectionné pour le montage en cellule complète dans le banc de test dit « SOFC ». La cellule élémentaire ( $\varnothing = 12.8$  mm) est glissée à l'intérieur de 2 anneaux de mica Thermiculite® et recouverte d'un collecteur de courant de grille d'or ( $1024 \text{ mailles.cm}^{-2}$ ) sur chaque face puis de feutre d'alumino-silicate (2 feutres côté hydrogène, 1 feutre côté air).

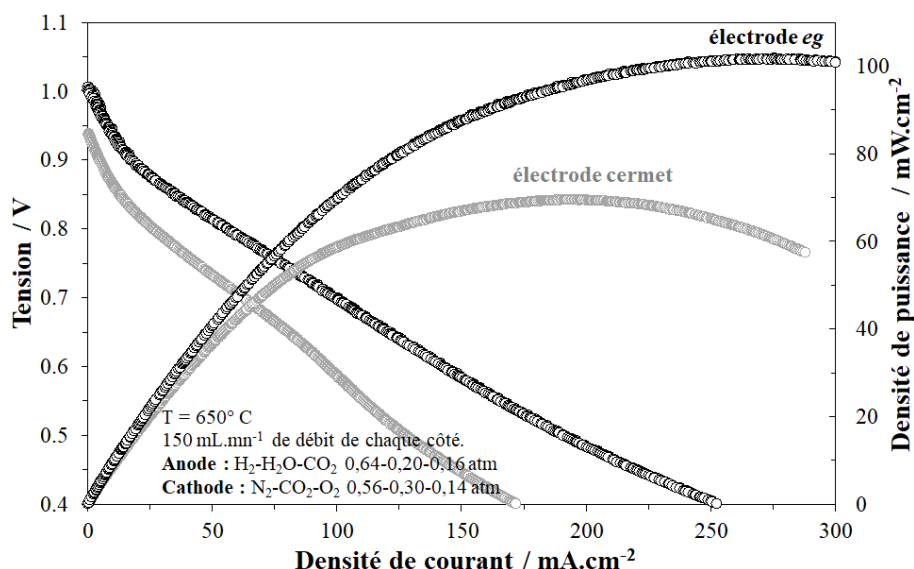
Ainsi, le rôle de la phase carbonate dans la composition des électrodes a été étudié. Les performances de cellule complète ont été comparées avec une électrode à oxygène en or et une électrode à hydrogène de type cermet SDC-NiCu (22-78 %mol) synthétisée par le procédé d'auto-combustion urée-nitrate (cellule 2) (**Chap. 2 §3.1**) ou avec une électrode à hydrogène SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiCu (12-08-80 %mol) fabriquée par le mode de préparation *eg* (cellule 3) (**Chap. 3 §2**). Le mode de fabrication *eg* a été choisi à ce stade car sa mise en œuvre est la plus simple et permet de fixer la quantité de carbonates fondus intégrée dans la composition

d'électrode (les catalyseurs sous forme oxyde étant simplement broyés avec la poudre d'électrolyte déjà existante). Dans les deux cas, la phase conductrice ionique et la phase conductrice électronique sont respectivement préparées dans un ratio 50-50 % vol. Il faut savoir, que durant la fabrication de ces cellules, la quantité de poudre d'électrode utilisée afin de recouvrir l'électrolyte de manière homogène a été fixée à 50 mg contre 100 mg auparavant. Lorsque les carbonates ne sont pas présents, le décollement, et parfois la cassure de l'électrode à hydrogène due à une dilatation thermique différente de celle de l'électrolyte ont été observés, pourtant des cellules ont tout de même pu être testées dans cette configuration. Une comparaison du diagramme de Nyquist et de la courbe voltampérométrique en mode pile est présentée pour les deux configurations aux **Fig. 4.4** et **4.5**, respectivement. Il apparaît clairement que la résistance ionique  $R_s$  est plus faible lorsque les carbonates sont présents dans l'électrode à hydrogène avec  $0,94 \Omega \cdot \text{cm}^2$  contre  $1,17 \Omega \cdot \text{cm}^2$  dans le cas d'une électrode à hydrogène de type cermet SDC-NiCu. Ceci est cohérent car l'interface électrolyte-électrode doit être améliorée en présence des carbonates. De même, la résistance spécifique de polarisation est légèrement plus faible. Il est cependant difficile de discriminer les contributions de chacune des électrodes dans cette configuration électrochimique.



**Figure 4.4** – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de cellules composées d'un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm, de laque d'or déposée côté oxygène et, côté hydrogène, d'une électrode cermet co-pressée sans carbonates SDC-NiO,CuO (cellule 2, en gris) ou d'une électrode *eg* co-pressée SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) (cellule 3, en noir) à 650°C sous atmosphères MCFC.

De plus, les performances sont nettement plus élevées en termes de densité de courant à 0,7 V et de puissance maximale avec  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  à 0,7 V et  $102 \text{ mW.cm}^{-2}$  maximale pour la cellule avec l'électrode à hydrogène *eg* contre  $62 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $70 \text{ mW.cm}^{-2}$  avec l'électrode cermet SDC-NiCu (cf **Fig. 4.5**). Il est à noter que la tension en circuit ouvert est bien plus haute dans le cas où les carbonates sont présents dans l'électrode à hydrogène avec 1,00 V, proche des 1,04 eV théoriques calculés (cf **Tableau 4.1**), contre 0,94 V dans le cas d'une électrode à hydrogène de type cermet ce qui a inévitablement une influence non négligeable sur les performances. Il est bon de souligner que ceci n'est pas lié à une différence d'étanchéité, un OCV supérieur ou égal à 1,00 V n'a en effet jamais pu être atteint avec l'électrode à hydrogène de type cermet, même lorsqu'aucune cassure n'est observée. Une interface électrolyte-électrode de moins bonne qualité peut certainement expliquer ce comportement. Ces résultats ont impliqué la présence du mélange eutectique de carbonate correspondant à celui de l'électrolyte dans toutes les électrodes employées par la suite et sa teneur est restée fixée au ratio avec la phase oxyde dans l'électrolyte ce qui revient à SDC-(Li,(Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 % mol). En outre, dans les deux cas les surtensions d'activation sont élevées près de l'OCV, ce qui est caractéristique d'une réversibilité non-continue et coûteuse en énergie, entre le mode pile et le mode électrolyse.

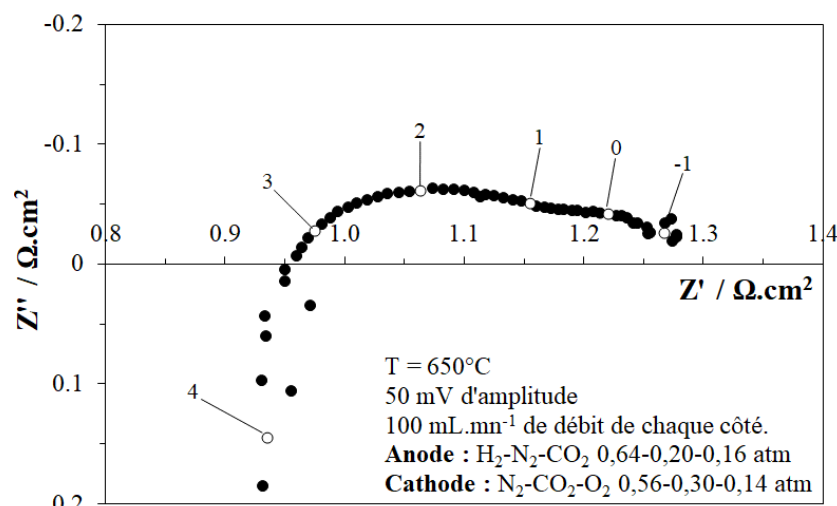


**Figure 4.5** – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de cellules en mode pile à combustible, de l'OCV jusqu'à 0,4 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de cellules composées d'un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm, de laque d'or déposée côté oxygène et, côté hydrogène, d'une électrode cermet co-pressée sans carbonates SDC-NiO,CuO (cellule 2, en gris) ou d'une électrode *eg* co-pressée SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) (cellule 3, en noir) à 650°C sous atmosphères MCFC.

Il faut ajouter que la cellule possédant une électrode à hydrogène *eg* (avec un ratio électrolyte-catalyseur égale à 50-50 %vol) démontre des performances inférieures à celles enregistrées par H. Meskine. Deux points sont soupçonnés de jouer un rôle dans cette différence. Le premier point concerne la réduction *in situ* des catalyseurs. En effet, bien que les contributions des deux électrodes soient difficiles à discriminer, elles semblent à première vue bien trop grandes pour une électrode conductrice électronique et lorsque l'expérience est arrêtée et que la cellule est refroidie sous hydrogène, aucune conductivité électronique n'est mesurable à température ambiante à l'aide d'un multimètre. Il faut savoir que dans un souci de comparaison avec les travaux d'A. Grishin, la cellule est, jusqu'ici, toujours chauffée à 600°C, température à laquelle les électrodes sont réduites pendant environ 15 h sous atmosphère H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (64-20-16 %vol) avant que les premières performances ne soient enregistrées. Ce n'est qu'après que la température est élevée à 650°C (température de fonctionnement des MCFC) afin d'être comparable aux résultats d'H. Meskine. Le deuxième point concerne la teneur en carbonates fondus qui était inférieure dans le cas de la cellule étudiée par H. Meskine. Une teneur en carbonates fondus plus élevée signifie un volume de pores plus faible du fait de leur remplissage par le sel fondu. En effet, celui-ci ne devrait que napper la surface des pores pour un effet optimal.

L'obtention d'une réduction *in situ* effective des catalyseurs de nickel et de cuivre pour l'électrode à hydrogène a été le premier point étudié. Malgré une température de réduction de la poudre mesurée entre 150 et 250°C par DSC (cf. **Chap. 3 §3.4**), il semble qu'en configuration co-pressée, une température plus élevée doive être atteinte. Très peu de données à ce sujet sont disponibles dans la littérature pour des piles à combustible employant ces types de matériaux autour de 600°C. Zhang *et al.* [225] préconisent une réduction sous hydrogène pur pendant 10 h à une température de 800°C. Malheureusement, cette température ne peut pas être atteinte sous peine de provoquer une évaporation sévère (décarbonatation) de l'eutectique de carbonates fondus. Finalement, la réduction *in situ* a été mise en œuvre à 650°C sous atmosphère H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (64-20-16 %vol) pendant 15 h. Enfin, il a été décidé d'employer l'électrode à hydrogène aussi comme électrode à oxygène afin de « faciliter » la lecture des diagrammes de Nyquist. L'or possède en effet une impédance relativement élevée comparée à l'électrode co-pressée. Une telle cellule composée cette fois du mélange eutectique ternaire de carbonates fondus (Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été testée (cellule 4). Le diagramme de Nyquist et les courbes voltampérométriques tant en modes pile qu'électrolyse sont présentés aux **Fig. 4.6, 4.7 et 4.8**. Une résistance ionique de 0,95 Ω.cm<sup>2</sup> est enregistrée à 650°C sous atmosphère sèche, **Fig. 4.6**,

comparable aux  $0,94 \Omega \cdot \text{cm}^2$  de la cellule 3 sous atmosphère MCFC humide, **Fig. 4.4**. Cette fois, l'ASR des électrodes peut être mesurée égale à  $0,34 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , ce qui signifie une ASR de  $0,17 \Omega \cdot \text{cm}^2$  au maximum si la contribution de chaque électrode est égale, sachant que l'ASR de l'électrode à hydrogène doit en toute logique être inférieure à celle de l'électrode à oxygène (la réduction de l'oxygène étant la réaction limitante) [223]. Il est clair au vu de la valeur d'ASR que les catalyseurs sont réduits du côté hydrogène. Alors que la partie basse fréquence entre 10 et 0,1 Hz n'est pas modifiée, la distribution à haute fréquence varie : la contribution qui était comprise entre  $10^4$  et  $10^3$  Hz dans le cas de la cellule (3) a disparu dans le cas de la cellule (4). Le phénomène associé correspond très probablement au transfert de charge limitant dans le cas des électrodes non réduites.



**Figure 4.6** – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (4) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC sèche.

La tension en circuit ouvert est cette fois relativement satisfaisante avec une valeur qui s'élève à 1,04 V à 650°C et sous atmosphère MCFC sèche. La densité de courant à 0,7 V et la densité de puissance maximale sont mesurées à  $247 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $196 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  dans ces conditions, respectivement, **Fig. 4.7**. Ceci est presque 2,5 fois plus élevé que la densité de courant des résultats précédents avec cette fois une réduction effective et une électrode *eg* également introduite du côté oxygène. Par ailleurs, aucune surtension d'activation n'est observable près de l'OCV. La courbe voltampérométrique est purement ohmique, ce qui permet de mesurer la résistance totale du système en courant direct. Une valeur mesurée de  $1,38 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est calculée à partir de la loi d'Ohm ce qui est proche de la valeur mesurée sur le diagramme de Nyquist :  $1,28 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . La **Fig. 4.8**, permet de démontrer la preuve de la réversibilité du système

avec un passage du mode pile au mode électrolyse relativement continu, de 0,4 à 1,6 V, bien que cette mesure ait été réalisée après un problème ayant engendré un OCV plus bas (OCV = 0,88 V). En effet, de faibles surtensions sont apparues, principalement en mode électrolyse. Ce résultat répond déjà aux premiers objectifs de l'étude avec des performances très prometteuses. Cependant de nombreuses améliorations sont encore possible en termes de composition, de fabrication et de choix de configuration.

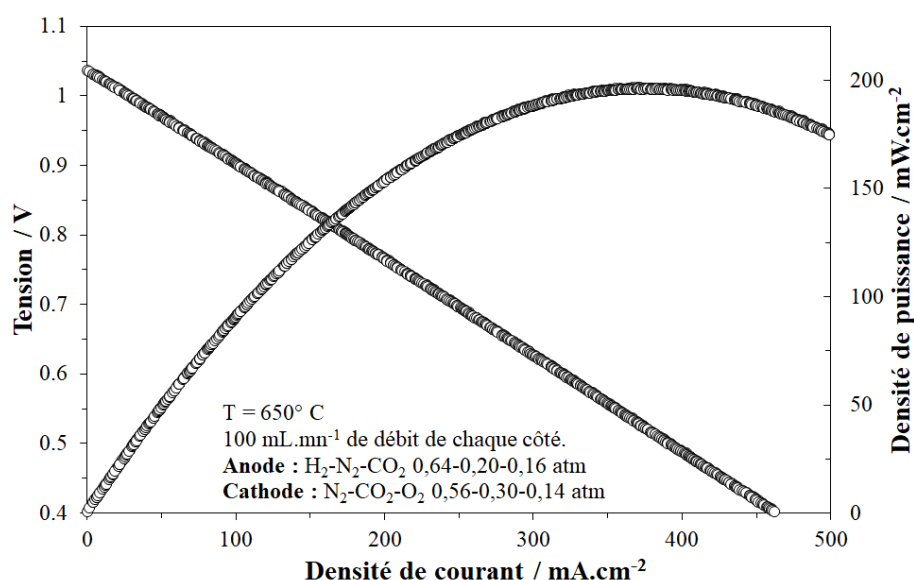


Figure 4.7 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule en mode pile à combustible, de l'OCV (1,04 V) jusqu'à 0,4 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (4) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C sous atmosphères MCFC sèche.

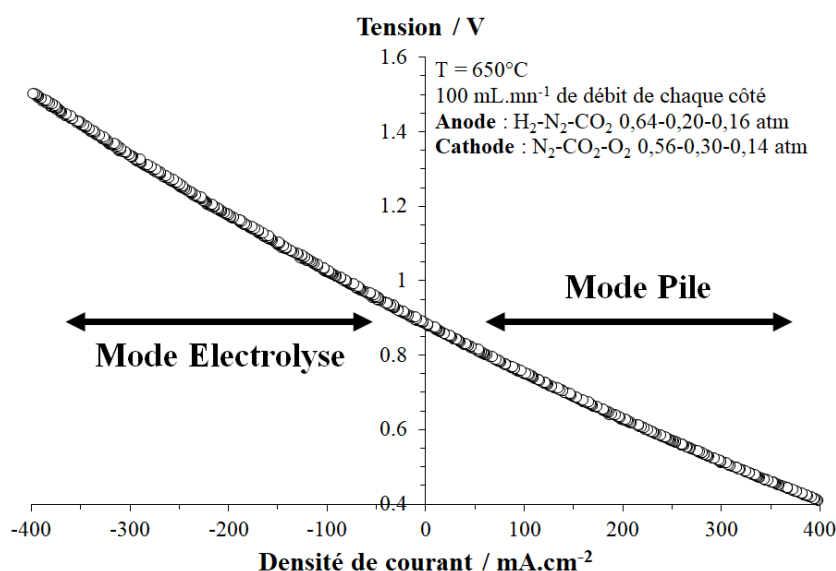
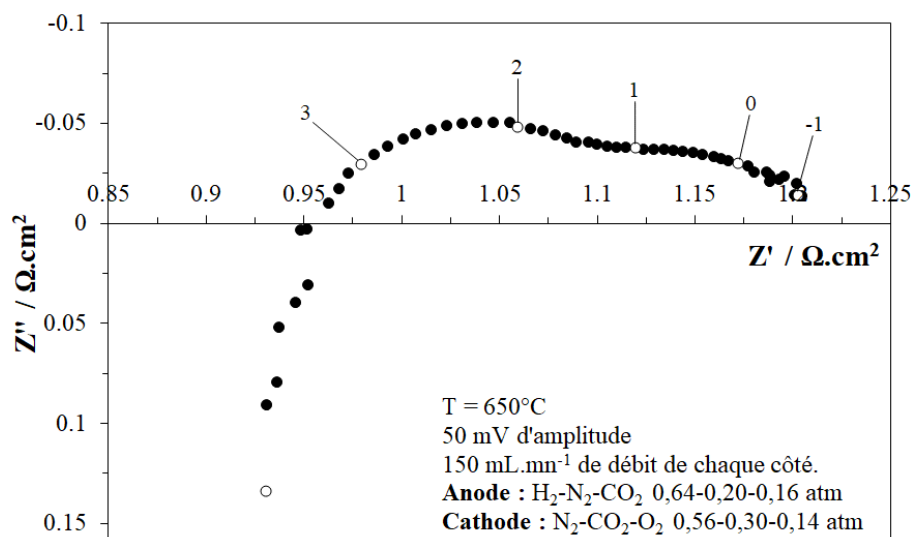


Figure 4.8 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de 1,6 à 0,4 V en fonction de la densité de courant appliquée ou débitée, en mode électrolyse et pile à combustible, respectivement, de la cellule (4) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C sous atmosphères MCFC sèche.



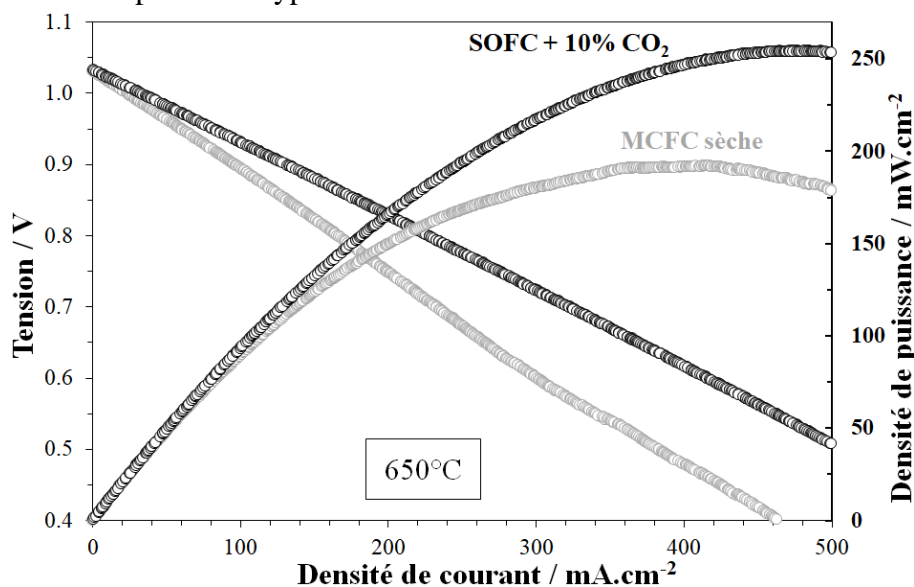
À la suite de ces expériences, l'influence de la pression employée lors du co-pressage de la cellule complète a été étudiée avec des valeurs de 126, 251, 377 et 452 MPa. Cependant, ces pressions étant déjà relativement élevées pour une densification d'électrolyte, aucune influence directe n'a été observée sur les performances sachant qu'une étape de traitement thermique à 600°C est aussi réalisée en aval afin de supprimer la porosité résiduelle et d'améliorer le contact entre les deux phases lors de la fonte du sel. Il faut noter que l'article discutant de l'influence de la pression utilisée lors du pastillage [226] ne mentionne aucunement l'emploi d'un traitement thermique dans les étapes de préparation des cellules.

L'épaisseur de l'électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a ensuite été abaissée à 1,0 mm (cellule 5), et non plus à 1,9 mm, afin de réduire la chute ohmique. Le diagramme de Nyquist à 650°C et sous atmosphère sèche est présenté à la **Fig. 4.9**. Contrairement à ce qui était attendu, aucune modification de la résistance de l'électrolyte n'est observée (0,95 Ω.cm<sup>2</sup>) alors que l'épaisseur du matériau a été réduite d'un facteur 2. Cela montre que l'intersection à haute fréquence avec l'axe Z' (R<sub>s</sub>) ne correspond pas uniquement à la contribution ionique de l'électrolyte mais aussi à celle des électrodes. La résistance de polarisation est seulement de 0,25 Ω.cm<sup>2</sup>, plus faible que celle de la cellule (4) (0,34 Ω.cm<sup>2</sup>). Cela signifie que l'électrode à hydrogène possède une ASR maximale de 0,13 Ω.cm<sup>2</sup>, ce qui est inférieur à la valeur maximale de 0.15 Ω.cm<sup>2</sup> décrite dans le cahier des charges d'une pile à combustible haute température d'après Steele *et al.* [222].



**Figure 4.9** – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (5) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (500 mg) d'épaisseur 1,0 mm et d'électrodes eg SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC sèche.

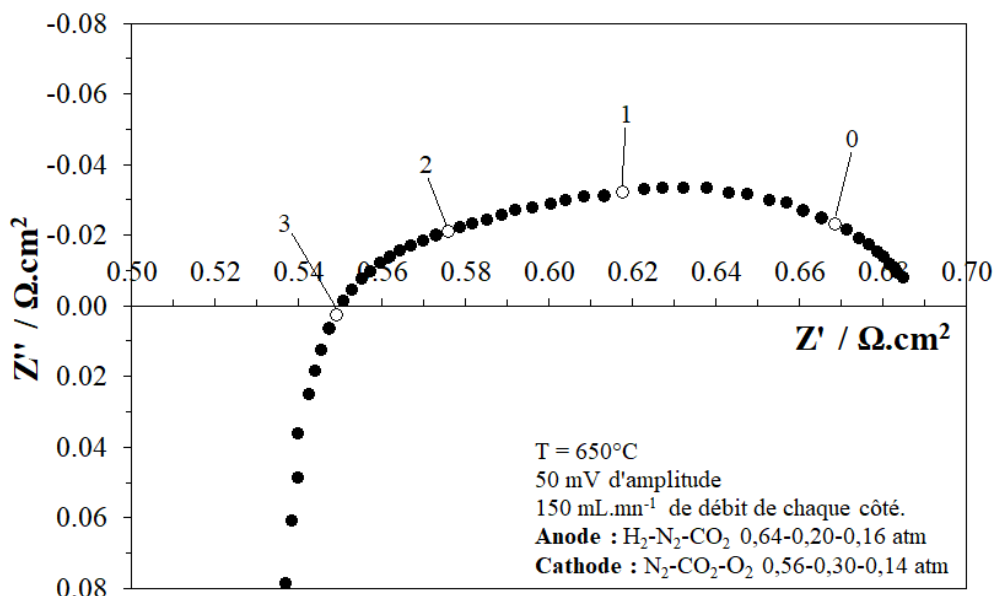
La courbe voltampérométrique correspondant à la cellule (5) est représentée à la **Fig. 4.10**. La pente est ohmique et la résistance totale du système en courant direct vaut  $1,33 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $650^\circ\text{C}$ , en atmosphère MCFC sèche. C'est relativement proche de la valeur en courant alternatif lisible graphiquement sur le diagramme de Nyquist, égale à  $1,21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Les performances sont relativement comparables à la cellule présentée précédemment avec un OCV égal à  $1,03 \text{ V}$ , densité de courant à  $0,7 \text{ V}$  égale à  $233 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  et une densité de puissance maximale de  $192 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Les atmosphères ont alors été variées en déplaçant les pourcentages volumiques vers une composition proche des SOFC (SOFC + 10 % vol  $\text{CO}_2$ ), c'est-à-dire en augmentant la quantité d'hydrogène et d'air alimentant l'anode et la cathode, respectivement, et en diminuant à 10 % vol les quantités de  $\text{CO}_2$  de chaque côté et la vapeur d'eau à 3%vol à l'anode, avec un débit total plus élevé (Anode :  $\text{H}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  87-10-03 %vol, Cathode :  $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$  72-18-10 %vol). Il faut souligner que l'OCV est très proche dans les deux cas, cela est dû à une légère baisse de l'étanchéité avec le temps entre les deux mesures ( $1,08 \text{ V}$  attendu dans le cas d'une atmosphère de type SOFC + 10%vol de  $\text{CO}_2$ ). Cependant une densité de courant à  $0,7 \text{ V}$  de  $322 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  est atteinte ainsi qu'une densité de puissance maximale de  $250 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  : des valeurs déjà relativement élevées selon la littérature mais surtout les plus élevées atteintes au laboratoire. Cependant, à ce stade, il n'est toujours pas possible de dépasser  $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  en atmosphères de type MCFC.



**Figure 4.10** – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule en mode pile à combustible, de l'OCV ( $1,04 \text{ V}$ ) jusqu'à  $0,35 \text{ V}$ , et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (5) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3$  (500 mg) d'épaisseur  $1,0 \text{ mm}$  et d'électrodes *eg*  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{K})_2\text{CO}_3-(\text{NiO},\text{CuO})$  (12-08-80 %mol) (50 mg) à  $650^\circ\text{C}$  sous atmosphères MCFC sèche (en gris) et SOFC + 10 %  $\text{CO}_2$  (en noir).

Après ces résultats très prometteurs, de nombreuses cellules ont été testées avec des paramètres similaires, c'est-à-dire avec une phase carbonate  $(\text{Li,K})_2\text{CO}_3$ , une épaisseur d'électrolyte variant de 1,0 à 1,9 mm et des électrodes *eg* sur chaque face. Une certaine répétabilité a pu être obtenue sur 5 cellules complètes. Néanmoins, les performances de ces cellules en atmosphères de type MCFC (sèche ou humide) ont varié dans une gamme de 227 à 263  $\text{mA.cm}^{-2}$  pour la densité de courant à 0,7 V et de 182 et 207  $\text{mW.cm}^{-2}$  pour la densité de puissance maximale.

Par ailleurs, des tests ont été réalisés avec des configurations plus proches de la configuration SOFC classique, soit à électrode support. Ceci permet de diminuer drastiquement l'épaisseur de l'électrolyte autour de 600  $\mu\text{m}$  (250 mg) avec une électrode support de 300  $\mu\text{m}$  (au lieu de 100  $\mu\text{m}$ ). Le diagramme de Nyquist d'une de ces cellules (cellule 6) est présenté à la **Fig. 4.11**. Une résistance ionique relativement faible de 0,55  $\Omega.\text{cm}^2$  et une résistance de polarisation de 0,14  $\Omega.\text{cm}^2$  ont été mesurées, c'est-à-dire une ASR maximale de 0,07  $\Omega.\text{cm}^2$  pour l'électrode à hydrogène. Cependant, il a été impossible d'atteindre une étanchéité et une OCV suffisamment satisfaisante pour mesurer la densité de courant et de puissance. En effet le montage n'est pas adapté pour mettre en œuvre des cellules hybrides d'épaisseur aussi basse, l'électrolyte étant trop fin et les électrodes trop poreuses sur leur tranche pour permettre une étanchéité suffisante avec les micas Thermiculite®. C'est pourquoi cette configuration, bien qu'intéressante a été abandonnée à ce stade de l'étude.



**Figure 4.11 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (6) co-pressée en configuration « électrode support » composée d'un électrolyte SDC- $(\text{Li,K})_2\text{CO}_3$  (250 mg) d'épaisseur 0,6 mm et d'électrodes *eg* SDC- $(\text{Li,K})_2\text{CO}_3$ -(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (150 mg et 50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC post-réduction (sèche et sans air).**

Ensuite, une cellule complète (7) à base d'un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, d'épaisseur 1,4 mm (700 mg) afin d'assurer une étanchéité plus sûre, et d'électrodes *eg*, a été étudiée sous atmosphère de type MCFC humide en température. Les diagrammes de Nyquist à 650, 600 et 550°C sont présentés à la **Fig. 4.12**. La résistance de l'électrolyte et la résistance de polarisation augmentent de manière cohérente lorsque la température diminue. On notera qu'à 600°C, l'ASR des électrodes est de 0,32 Ω.cm<sup>2</sup> ce qui signifie que l'ASR d'une seule électrode est quasiment égale à la cible de 0,15 Ω.cm<sup>2</sup> à cette température et dans cette configuration. La **Fig. 4.13** présente les lois d'Arrhenius de la conductivité ionique et de l'ASR. Une énergie d'activation de 0,21 eV est obtenue pour la conduction ionique. Cela correspond à l'énergie d'activation classiquement mesurée pour le composite SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à haute température (> T<sub>fus</sub>((Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)) et qui représente une conduction régie par les ions carbonate (cf **Chap. 1 §3.1**). Par ailleurs l'énergie d'activation de l'ASR est calculée et vaut 0,93 eV. Les courbes voltampérométriques mesurées aux différentes températures sont représentées à la **Fig. 4.14**. À 650°C, un OCV de 1,02 V, ainsi qu'une densité de courant à 0,7 V de 226 mA.cm<sup>-2</sup> et une densité de puissance de 179 mW.cm<sup>-2</sup> ont pu être mesurés. Lorsque la température est abaissée à 550°C, la valeur de l'OCV augmente jusqu'à 1,04 V et les performances diminuent logiquement jusqu'à 141 mA.cm<sup>-2</sup> et 116 mW.cm<sup>-2</sup>. Les performances sont rassemblées dans le **Tableau 4.2**. Il faut noter que la cellule n'a pas pu être étudiée à plus basse température, car trop proche de la température de recristallisation de (Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (488°C). Les performances à plus basse température restent finalement assez satisfaisantes lorsqu'on les compare aux performances maximales atteintes avec les piles à combustible à carbonates fondus (environ 150 mW.cm<sup>-2</sup> maximale à 650°C [184]).

**Tableau 4.2 – Tableau récapitulatif des performances en température à 650, 600 et 550°C de la cellule (7) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) sous atmosphère MCFC.**

Température	Rs (en Ω.cm <sup>2</sup> )	Rp (en Ω.cm <sup>2</sup> )	OCV (en V)	j (en mA.cm <sup>-2</sup> )	P (en mW.cm <sup>-2</sup> )
650	1,17	0,20	1,02	226	179
600	1,35	0,32	1,03	191	152
550	1,60	0,82	1,04	141	116

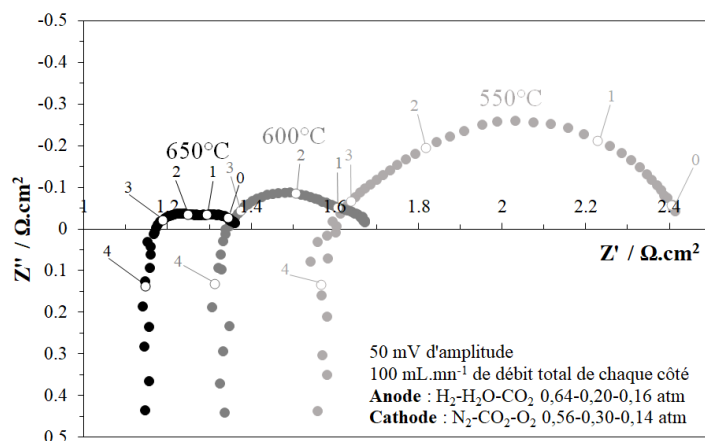


Figure 4.12 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (7) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) sous atmosphères MCFC à 650°C (en noir), à 600°C (en gris foncé) et à 550°C (en gris clair).

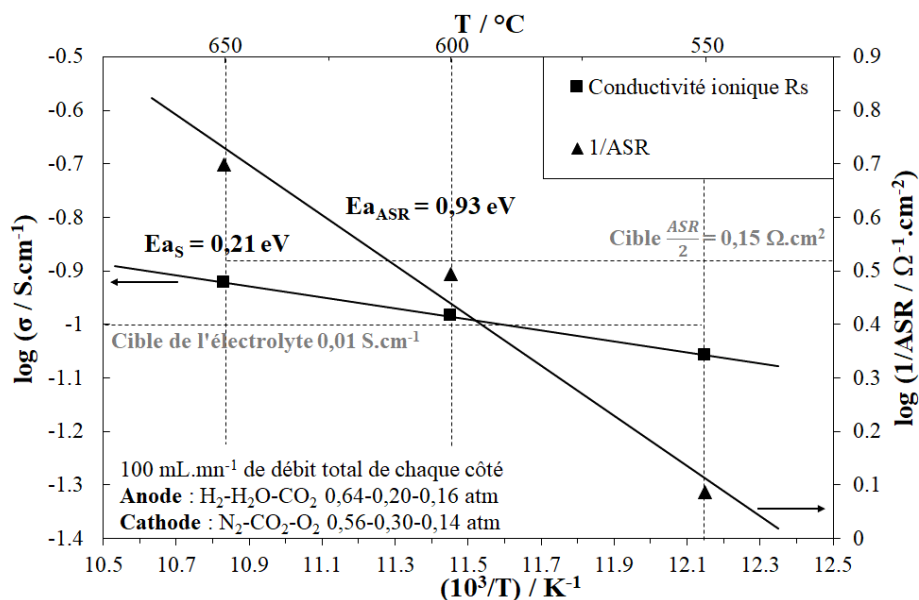


Figure 4.13 – Diagrammes d'Arrhenius représentant le logarithme de la conductivité ionique et de l'inverse de l'ASR des électrodes de la cellule (7) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) sous atmosphère MCFC, en fonction l'inverse de la température à 550, 600 et 650°C.

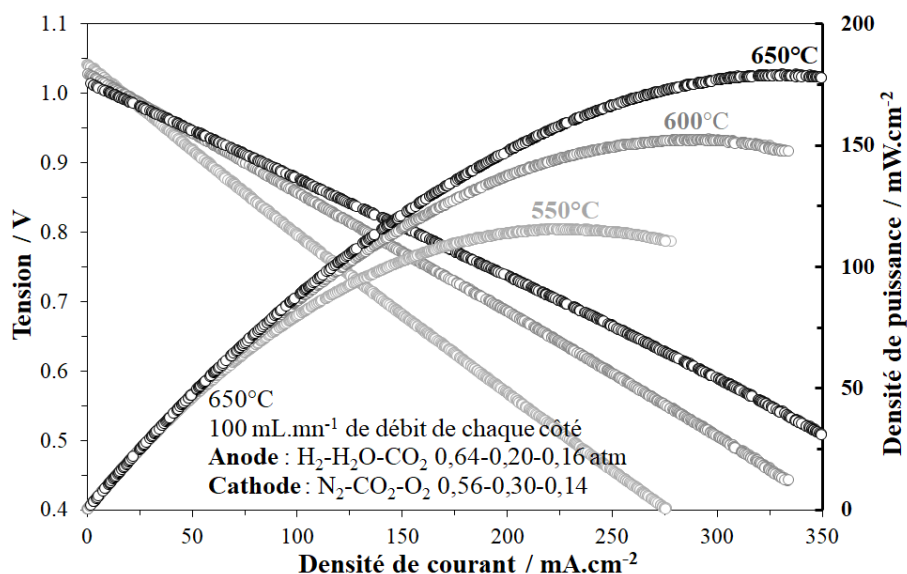


Figure 4.14 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule en mode pile à combustible, de l'OCV jusqu'à 0,4 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (7) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) sous atmosphères MCFC à 650°C (en noir), à 600°C (en gris foncé) et à 550°C (en gris clair).

Malgré tout, toujours dans l'optique d'optimiser les cellules et d'améliorer les performances, une limite subsiste avec la phase oxyde utilisée. En effet, la poudre de SDC est d'origine commerciale (*FUEL CELL MATERIALS*, États-Unis) [216]. Ainsi, un mode de préparation différent a été considéré en se basant sur l'électrode utilisée par H. Meskine. Cette fois, l'électrode hybride a été préparée à partir du composite binaire SDC-NiO,CuO synthétisé par voie urée-nitrate à 800°C (cf **Chap. 2. §1.2** et **Chap. 3. §2**) puis combiné à la phase carbonates fondus en bain, de la même façon que pour la préparation de l'électrolyte (cf **Chap. 2 §1.1**). C'est le mode de préparation *eb* pour lequel le ratio de phase conductrice ionique et conductrice électronique est maintenu à 50-50 % vol : SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol). Il a été décidé d'adopter le mélange eutectique ternaire de carbonates (Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans une vision à plus long terme, cet eutectique possède en effet la température de fusion la plus basse à notre connaissance (397°C), et pourrait permettre un fonctionnement à 450°C.

Un exemple de l'allure des diagrammes de Nyquist de la cellule 8, avant et après 5 h de réduction *in situ* de l'électrode à hydrogène est présenté à la **Fig. 4.15**. Une différence claire est visible en termes de résistance totale avec 1,08 Ω.cm<sup>2</sup> après la réduction alors qu'elle dépasse les 7,00 Ω.cm<sup>2</sup> avant l'ajout de l'hydrogène. La réduction exerce aussi une influence sur la conductivité de l'électrolyte, qui passe de 1,97 à 0,77 Ω.cm<sup>2</sup>. Ceci est lié au collectage de courant qui est bien plus optimal lorsque l'électrode est réduite.

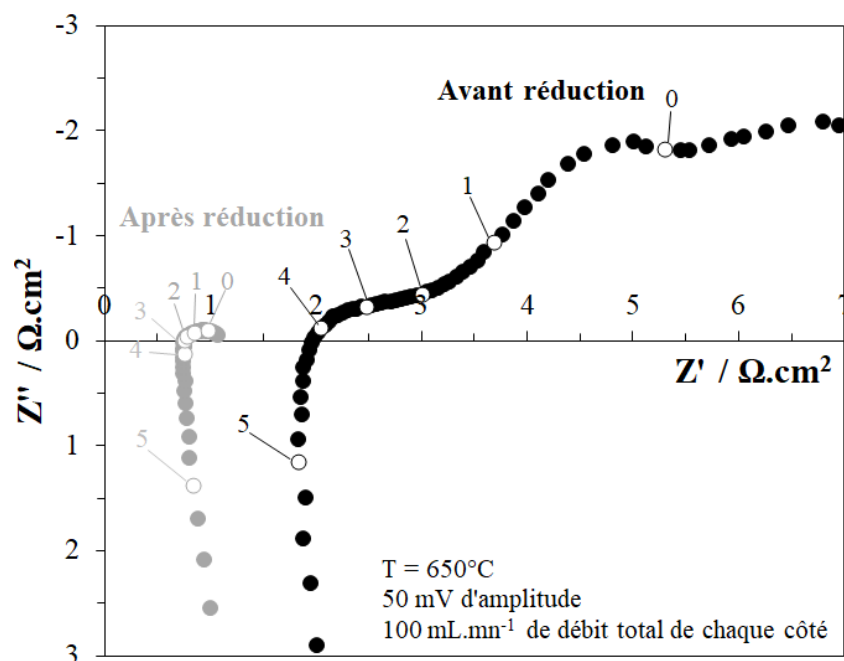


Figure 4.15 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (8) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eb* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C, avant réduction (en noir) et après 5 h de réduction sous N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 70-30 %vol côté oxygène et sous H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 64-20-16 %vol côté hydrogène (en gris).

Comme le montre la **Fig. 4.16**, les performances sont plus élevées qu'auparavant dans des atmosphères de type MCFC à 650°C. Les résultats en atmosphère MCFC sèche et humide sont comparés. Tout d'abord, l'OCV est bien plus élevé lorsque l'atmosphère est sèche avec 1,03 V contre 0,99 V, ce qui est plutôt cohérent, la vapeur d'eau étant connue pour diminuer cette valeur (cf **Tableau 4.1**). Dans les deux cas, la barre des 200 mWcm<sup>-2</sup> est dépassée avec une densité de puissance de 218 mW.cm<sup>-2</sup> en atmosphère sèche contre 208 mW.cm<sup>-2</sup> en atmosphère humide. De même la densité de courant est de 273 mA.cm<sup>-2</sup> en atmosphère sèche contre 250 mA.cm<sup>-2</sup> en atmosphère humide. La courbe voltampérométrique est linéaire, donc les pertes sont purement ohmiques, et la pente est plus faible en atmosphère humide qu'en atmosphère sèche avec une résistance totale en courant direct de 1,19 Ω.cm<sup>2</sup> contre 1,23 Ω.cm<sup>2</sup>. La conductivité serait plus élevée en présence de vapeur d'eau, cela implique en effet la présence de nouvelles espèces mobiles comme les ions hydroxyde ou hydrogénocarbonate par exemple, ce qui confirme les affirmations d'A. Grishin [122]. Enfin, le pouvoir de réversibilité a été testé entre 0,5 et 1,6 V, **Fig. 4.17** : les variations sont linéaires et continues entre les deux modes avec 268 mA.cm<sup>-2</sup> de densité de courant imposée à une tension de 1,3 V.

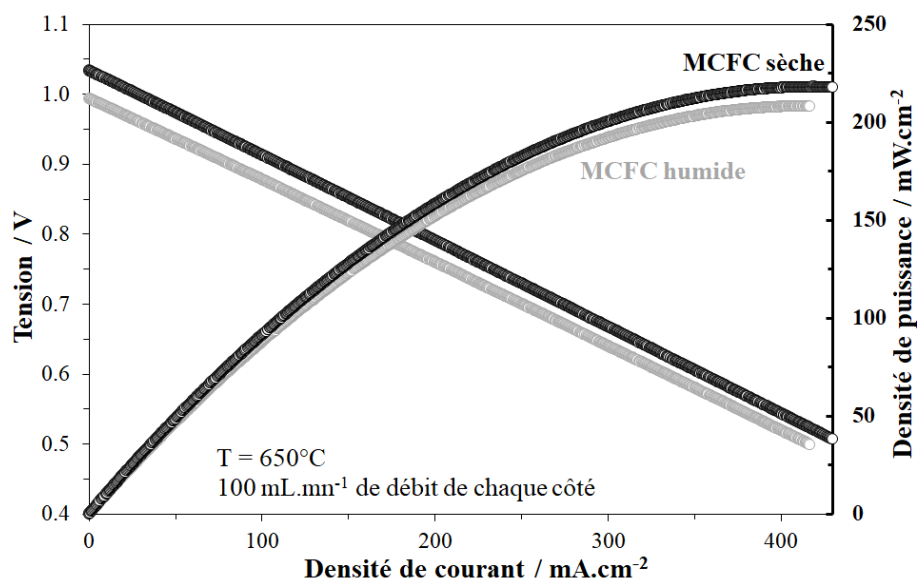


Figure 4.16 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de l'OCV jusqu'à 0,5 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (8) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eb* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC sèche (en noir) et humide (en gris).

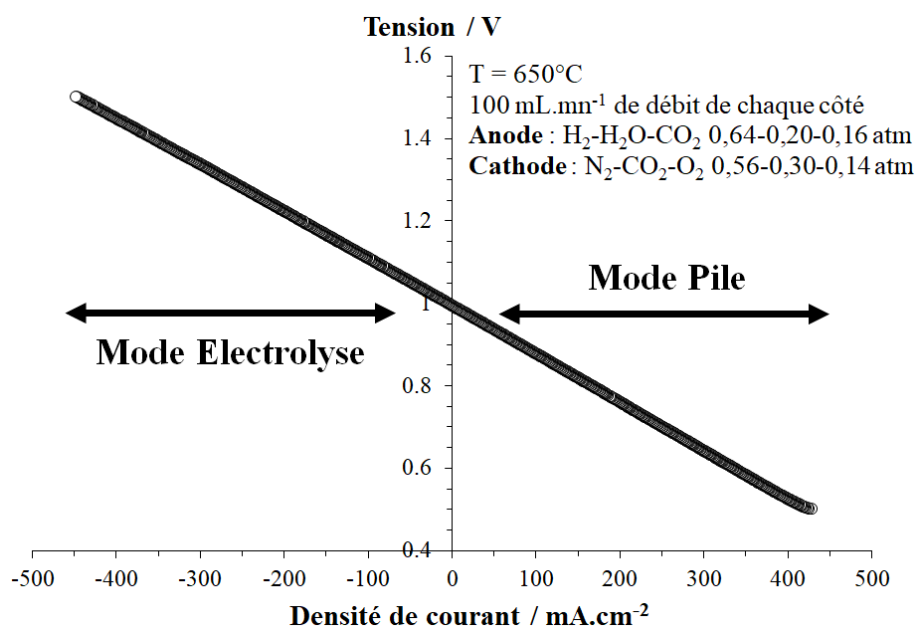
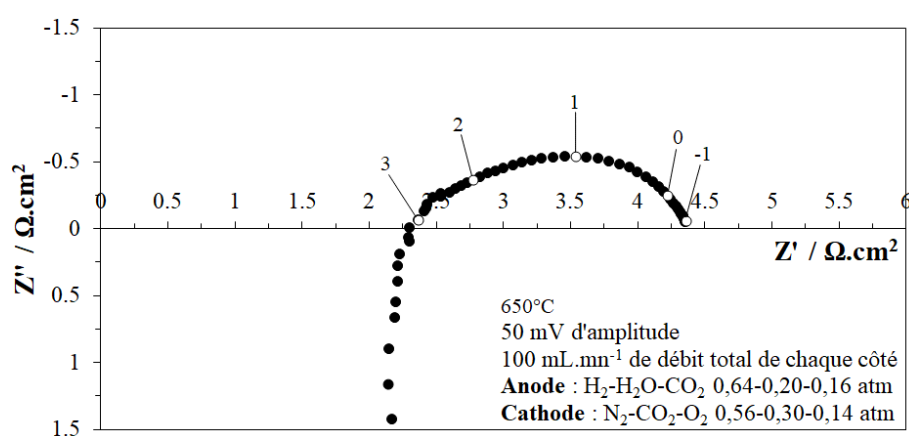


Figure 4.17 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de 1,6 à 0,5 V en fonction de la densité de courant appliquée ou débitée, en mode électrolyse et pile à combustible, respectivement, de la cellule (8) co-pressée composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrode *eb* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC.

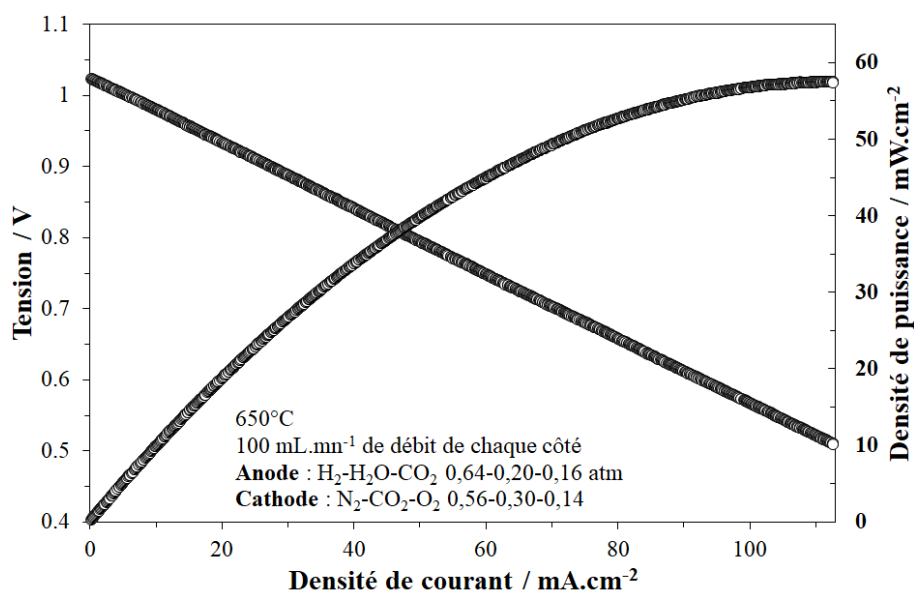
Après ces résultats, un ratio de phase « ionique » et de phase « électronique » différent a été étudié pour la cellule 9. Une teneur en catalyseur plus faible a été sélectionnée, correspondant à un rapport (SDC-(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-(NiCu) de 80-20 % vol ou 50-50 % mol. Cette



poudre d'électrode a été fabriquée selon le mode de préparation *eb* (**Chap. 3 §2**). Le diagramme de Nyquist est présenté à la **Fig. 4.18**. Une résistance ionique de  $2,30 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est obtenue graphiquement tandis que l'ASR des deux électrodes est de  $4,35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Cette valeur est très élevée : une conductivité électronique trop faible peut être tout simplement expliquée par le fait que la percolation des catalyseurs métalliques est insuffisante avec le ratio trop faible entre phases conductrices électroniques et ioniques. La courbe voltampérométrique, **Fig. 4.19**, présente une densité de courant à 0,7 V de  $70 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  et une densité de puissance maximale de  $57 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Ces valeurs sont très insuffisantes comparées aux résultats présentés précédemment avec la cellule (8).

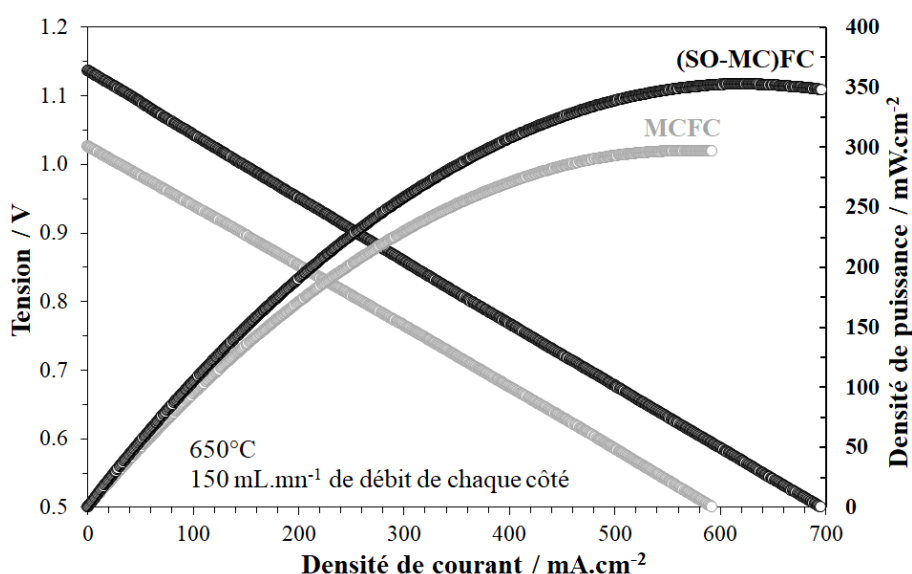


**Figure 4.18** – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (9) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eb* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (29-21-50 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC.



**Figure 4.19** – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de l'OCV (1,023 V) jusqu'à 0,5 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (9) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eb* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (29-21-50 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères MCFC.

Finalement, une cellule complète (10) a été testée en employant un électrolyte de 1,4 mm d'épaisseur (700 mg) et des électrodes à base du mélange eutectique ternaire de carbonate cette fois fabriquées par le mode de préparation *eg*. Les courbes voltampérométriques mesurées à 650°C pour deux atmosphères différentes sont présentées à la **Fig. 4.20**. Tout d'abord, une OCV de 1,03 V est obtenue sous atmosphère MCFC humide, avec une densité de courant à 0,7 V de 372 mA.cm<sup>-2</sup> et une densité de puissance maximale de 297 mW.cm<sup>-2</sup>. Ces performances sont les plus hautes enregistrées à ce jour au laboratoire. À partir de ces résultats, les atmosphères ont été optimisées dans l'optique d'obtenir l'OCV le plus élevé possible, il s'est avéré qu'augmenter la teneur en CO<sub>2</sub> du côté oxygène entraîne une légère augmentation alors qu'une diminution des teneurs en CO<sub>2</sub> et vapeur d'eau au profit de l'hydrogène, de l'autre côté permet une augmentation importante jusqu'à atteindre 1,14 V avec des atmosphères que l'on pourrait qualifier d'hybrides (SO-MC)FC avec du côté oxygène : N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (50-38-12 % vol), et du côté hydrogène : H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (94-03-03 % vol). Dans de telles conditions, une densité de courant à 0,7 V de 475 mA.cm<sup>-2</sup> et une densité de puissance maximale de 353 mW.cm<sup>-2</sup> ont été obtenues, des performances impressionnantes avec un palier de 500 mA.cm<sup>-2</sup> à 0,7 V quasiment atteint.



**Figure 4.20** – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de l'OCV jusqu'à 0,5 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant de la cellule (10) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères (SO-MC)FC (en noir) et MCFC (en gris).

Les diagrammes de Nyquist pour les deux atmosphères sont présentés à la **Fig. 4.21**. La résistance ionique est de 0,68 Ω.cm<sup>2</sup> sous atmosphère MCFC contre 0,70 Ω.cm<sup>2</sup> sous atmosphère hybride et la résistance de polarisation est de 0,18 Ω.cm<sup>2</sup> contre 0,21 Ω.cm<sup>2</sup> sous

atmosphère MCFC et hybride, respectivement. Malgré un OCV bien plus élevé qui implique des performances plus importantes sous atmosphère (SO-MC)FC, la conductivité est plus élevée lorsque des atmosphères de type MCFC alimentent chaque compartiment. Ce résultat est visible avec la pente de la courbe voltampérométrique, légèrement plus faible dans le cas d'une atmosphère MCFC. La résistance totale du système en courant direct a été calculée et vaut  $0,89 \Omega \cdot \text{cm}^2$  sous atmosphère MCFC et  $0,92 \Omega \cdot \text{cm}^2$  sous atmosphère (SO-MC)FC ce qui est cohérent avec les données obtenues par lecture graphique du diagramme de Nyquist ( $0,86$  et  $0,91 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectivement). Enfin, la réversibilité a de nouveau été prouvée avec ces performances, **Fig. 4.22**. Les courbes voltampérométriques du mode pile au mode électrolyse sont parfaitement linéaires et continues sans aucune surtension d'activation dans les deux cas avec une densité de courant appliquée de  $333 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  à  $1,3 \text{ V}$  sous atmosphère MCFC contre  $177 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  sous atmosphère (SO-MC)FC.

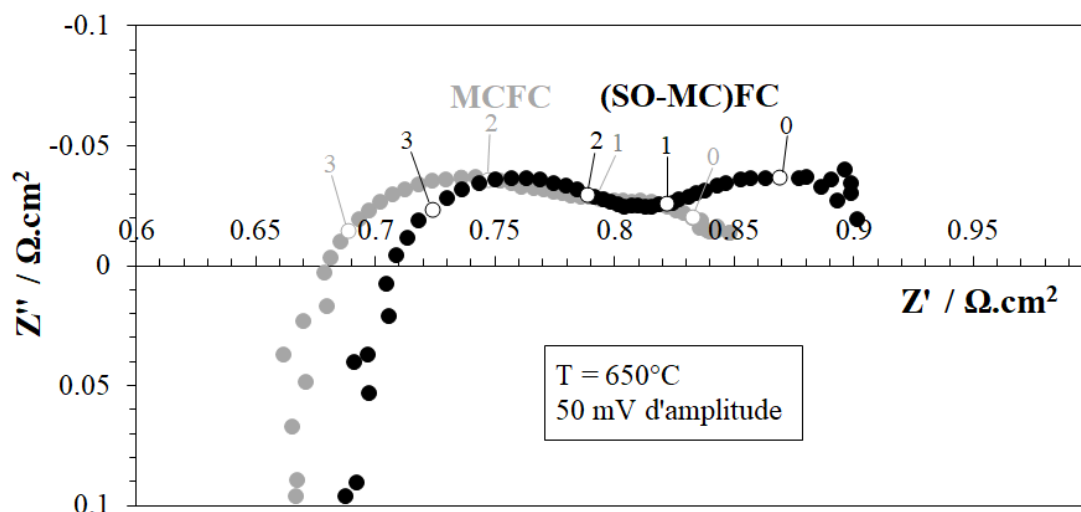


Figure 4.21 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, de la cellule (10) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$  (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eg*  $\text{SDC}-(\text{Li},\text{NaK})_2\text{CO}_3-(\text{NiO},\text{CuO})$  (12-08-80 %mol) (50 mg) à  $650^\circ\text{C}$  sous atmosphères (SO-MC)FC (en noir) et MCFC (en gris).

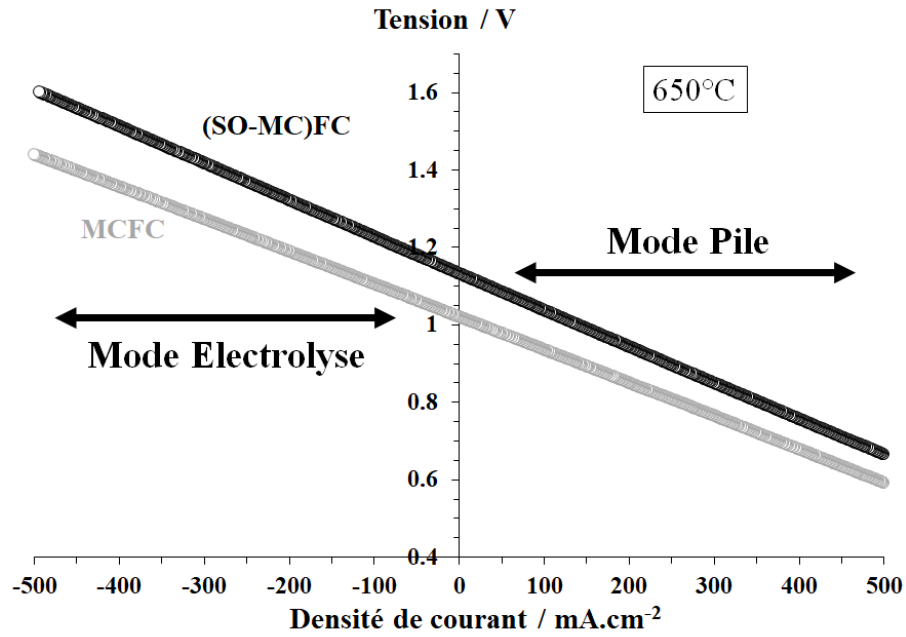


Figure 4.22 – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de 1,6 à 0,4 V en fonction de la densité de courant appliquée ou débitée, en mode électrolyse et pile à combustible, respectivement, de la cellule (10) co-pressée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,NaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) à 650°C sous atmosphères (SO-MC)FC.

**Tableau 4.3 – Récapitulatif des caractéristiques et résultats obtenus pour les tests en cellule complète co-pressée numérotées de 1 à 10.**

N° cellule	Électrolyte	Électrodes (O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )	Type d'atmosphère	OCV (V)	Rs (Ω.cm <sup>2</sup> )	Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )	j <sub>0,7</sub> v (mA.cm <sup>-2</sup> )	P <sub>max</sub> (mW.cm <sup>-2</sup> )	e (en mm)	T (°C)
0	SDC-LiK	Or/Or	MCFC	0,88	1,17	0,94	38	39	1,9	650
1	SDC-LiK	Or/initial	MCFC	0,98			180	172	1,9	650
2	SDC-LiK	Or/cermet	MCFC	0,94			62	70	1,9	650
3	SDC-LiK	Or/eg	MCFC	1,00			100	102	1,9	650
4	SDC- LiNaK	eg/eg	MCFC sèche	1,04	0,95	0,34	247	196	1,9	650
5	SDC-LiK	eg/eg	MCFC sèche	1,03	0,95	0,25	233	192	1,0	650
			SOFC 10% CO <sub>2</sub>	1,03			322	250		650
6	SDC-LiK	eg/eg	MCFC sèche		0,55	0,14			0,6	650
				1,02	1,17	0,20	226	179		
7	SDC-LiK	eg/eg	MCFC	1,03	1,35	0,32	191	152	1,4	600
				1,04	1,60	0,82	141	116		550
8	SDC- LiNaK	eb/eb	MCFC sèche	1,03	0,77	0,37	273	218	1,4	650
			MCFC	0,99			250	208		
9	SDC- LiNaK	eb/eb (80- 20 %vol)	MCFC	1,02	2,30	2,05	70	57	1,4	650
10	SDC- LiNaK	eb/eb	MCFC sèche	1,03	0,68	0,18	372	297	1,4	650
			(SO-MC)FC	1,14	0,70	0,21	475	353		

### 3. Étude électrochimique en cellule hybride complète à électrodes sérigraphiées

Dans cette seconde partie, les premières cellules complètes hybrides composées d'électrodes mises en forme par sérigraphie ont été étudiées dans le banc de test dit « SOFC ».

Parmi ces premiers tests, le digramme de Nyquist de la cellule présentant les meilleures résistances est présenté à la **Fig. 4.23** en conditions MCFC sèche et à 650°C. Cette cellule complète a été fabriquée à partir d'un électrolyte relativement fin (1,0 mm). La résistance ionique est de  $2,30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , bien plus élevée que pour les cellules co-pressées. Il faut souligner que l'épaisseur des électrodes a été divisée par 2 en passant de 100 à 50  $\mu\text{m}$ . Cela a pour conséquence, expérimentalement, une diminution de la conductivité ionique totale du système, contraire à nos attentes. L'impédance observée aux fréquences de  $10^5$  et  $10^4$  Hz est aussi bien plus élevée qu'en configuration co-pressée (cf §1). En effet, le transfert de charge semble très limité, ceci s'explique par le fait que la réduction de l'électrode n'a pas été atteinte dans les conditions qui avaient été sélectionnées pour la configuration co-pressée, comme démontré par le diffractogramme après fonctionnement présenté dans le **Chap. 3 §4**. Il se pourrait, en effet, en s'appuyant sur les observations MEB, que la porosité soit insuffisante pour que les catalyseurs puissent être totalement réduits et former un chemin de conduction électronique percolant dans le volume de l'électrode. Ce phénomène est comparable à la cellule (9) pour laquelle une quantité insuffisante de catalyseur était présente pour que la phase conductrice électronique soit percolante.

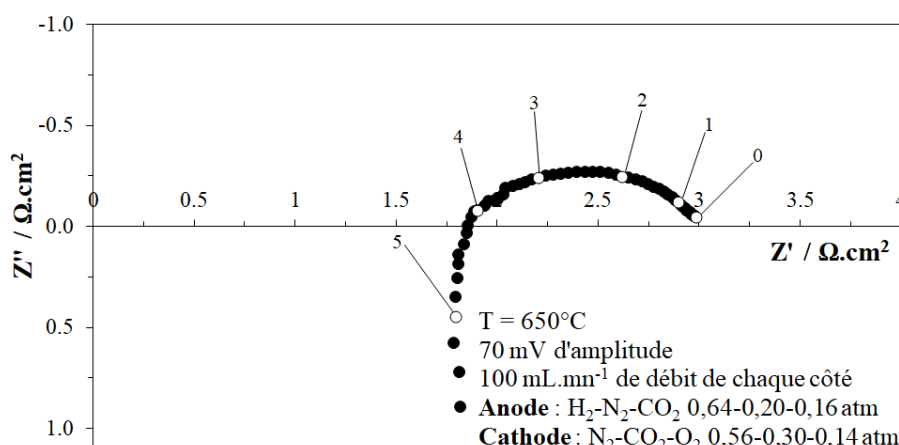
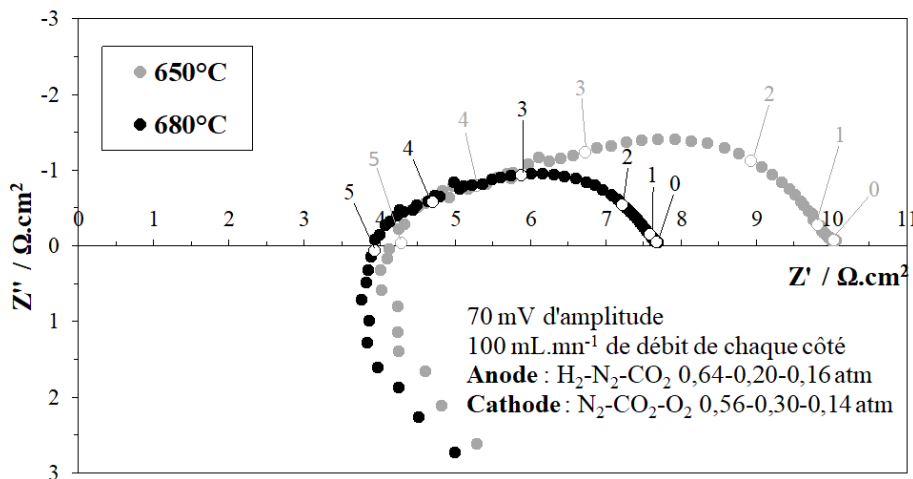


Figure 4.23 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 70 mV, d'une cellule sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (500 mg) d'épaisseur 1,0 mm et d'électrodes eg SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C sous atmosphère MCFC sèche.

Malgré ces résultats, et pendant que des modifications des paramètres de mise en forme sont mises en œuvre afin d'améliorer la qualité de la couche, le comportement électrochimique d'une cellule complète plus épaisse (1,9 mm) a été étudié par spectroscopie d'impédance en fonction de la température ou la pression partielle d'hydrogène ou d'oxygène. La **Fig. 4.24**, présente les diagrammes de Nyquist à 650 et 680°C. En comparant les deux diagrammes, on observe que la résistance ionique diminue peu avec l'augmentation de la température, de 4,20 à 3,94  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  tandis que l'ASR des électrodes passe de 5,86 à 3,76  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  cela. Malgré les valeurs très élevées obtenues du fait de la réduction *in situ* ineffective de l'électrode, celle-ci réagit de façon cohérente avec la variation de la température. L'énergie d'activation de la contribution ionique est calculée et vaut 0,16 eV ce qui est proche des valeurs classiques discutées dans la littérature (0,20 eV, **Chap. 1 §3.1**) et obtenues pour la cellule (7) avec 0,21 eV. L'énergie d'activation des mécanismes réactionnels aux électrodes équivaut en revanche à 1,13 eV. C'est une valeur relativement élevée qui est cohérente car ces mécanismes sont plus dépendants de l'activation thermique que pour l'électrolyte. Elle est aussi plus élevée que pour la cellule co-pressée (7) (0,93 eV). Cela peut être expliqué par la microstructure des électrodes sérigraphiées. Elles sont plus denses que les électrodes co-pressées : l'électrode à hydrogène est plus difficile à réduire, et la diffusion des gaz aux sites réactionnels, limitée.



**Figure 4.24** – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 70 mV, d'une cellule sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes *egb* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) sous atmosphère MCFC sèche à 650°C (en gris) et 680°C (en noir).

Ensuite, l'influence de la pression partielle d'hydrogène sur le comportement électrochimique de la cellule complète aux électrodes mises en forme par sérigraphie a été étudiée (cf **Fig. 4.25**). La conductivité de l'électrolyte est ici quasiment constante ( $3,75 \pm 0,05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) quelle que soit la teneur en hydrogène de l'atmosphère. De même, une très faible variation de la résistance totale est observée, de 11,00 à 11,70  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  entre 0,94 et 0,35 atm

d'hydrogène. Les réactions d'oxydation de l'hydrogène et/ou de la réduction de l'eau ne sont pas limitées par la diffusion de l'hydrogène dans cette gamme de pression partielle. L'électrode SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO), hors difficultés de réduction *in situ*, paraît bien adaptée pour une utilisation du côté hydrogène.

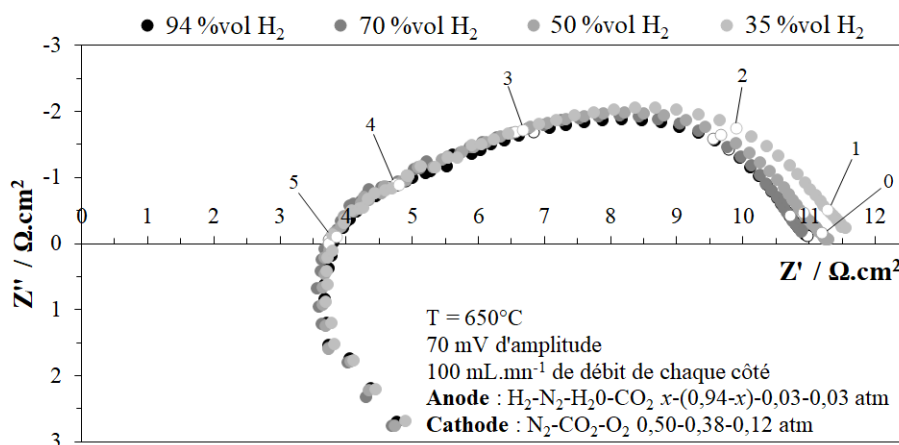


Figure 4.25 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 70 mV, d'une cellule sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes *eg* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C sous atmosphère (SO-MC)FC en faisant varier la pression partielle *x* d'hydrogène de 94 à 35%vol (du noir au gris clair).

Enfin, la cellule complète a été étudiée en fonction de la pression partielle d'oxygène et les diagrammes de Nyquist correspondants sont présentés à la **Fig. 4.26**. Il est visible, graphiquement, que la résistance ionique est peu impactée par la composition de l'atmosphère et ne varie qu'entre 4,23 et 4,89 Ω.cm<sup>2</sup> lorsque la pression partielle d'oxygène (*p*(O<sub>2</sub>)) passe de 0,14 à 0,04 atm. En revanche, la résistance de polarisation varie de façon très importante avec la *p*(O<sub>2</sub>). Sa valeur passe en effet de 8,27 à 17,11 Ω.cm<sup>2</sup> soit plus du double de la valeur initiale. La **Fig. 4.27** présente la variation du logarithme de la résistance ionique et de l'ASR en fonction du logarithme de *p*(O<sub>2</sub>). La résistance ionique varie très peu avec la *p*(O<sub>2</sub>) contrairement à la résistance de polarisation. Dans ce dernier cas, *R<sub>p</sub>* varie proportionnellement à *p*(O<sub>2</sub>)<sup>-0,6</sup>. Cet exposant proche de -0,5 indique un contrôle de la réaction de réduction de l'oxygène par le transport de masse. En effet, les observations MEB avait montré des électrodes peu poreuses, ce qui justifie une diffusion des espèces gazeuses difficile dans le volume de l'électrode. L'impédance semble varier de manière plus importante dans la gamme de fréquence située entre 10<sup>3</sup> et 10 Hz, zone dans laquelle, les contributions de la diffusion et de l'oxydoréduction de l'oxygène doivent se manifester. Lorsqu'on compare ces résultats à ceux de la **Fig. 4.25**, on en déduit que ces fortes variations témoignent du fait que la diffusion de l'oxygène est un mécanisme limitant, que sa réduction est un mécanisme lent aux électrodes ou même que



l'électrode SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) n'est pas la plus adaptée pour catalyser ces réactions électrochimiques.

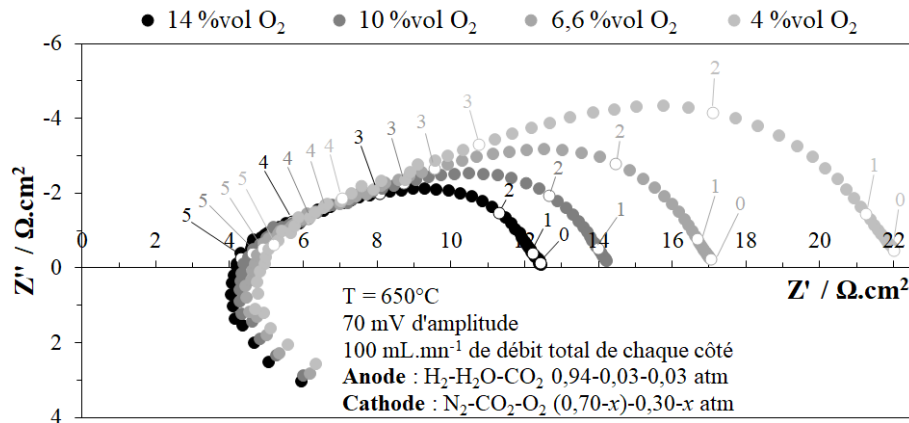


Figure 4.26 – Diagrammes de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 70 mV, d'une cellule sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes *egb* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C sous atmosphère (SO-MC)FC en fonction de la pression partielle d'oxygène de 14 à 4%vol (du noir au gris clair).

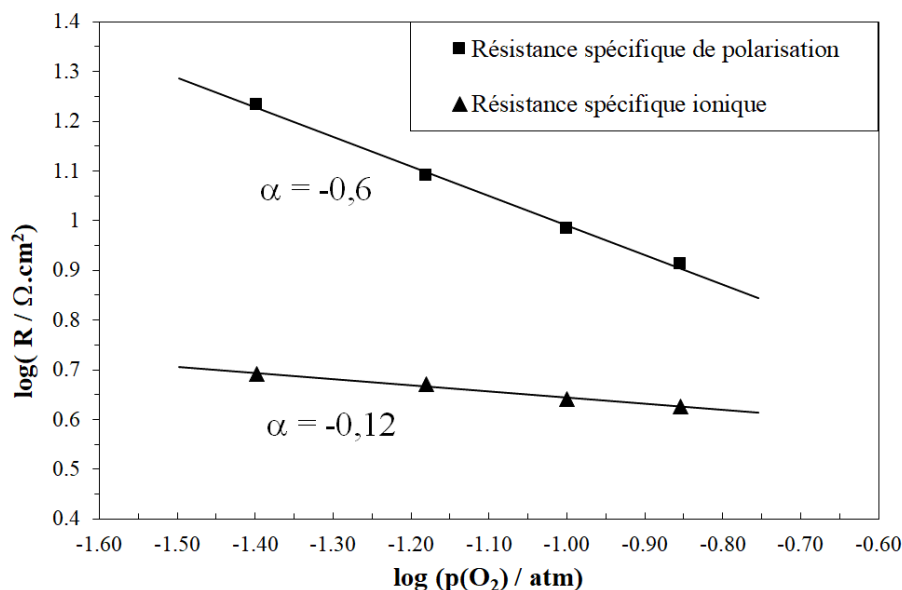
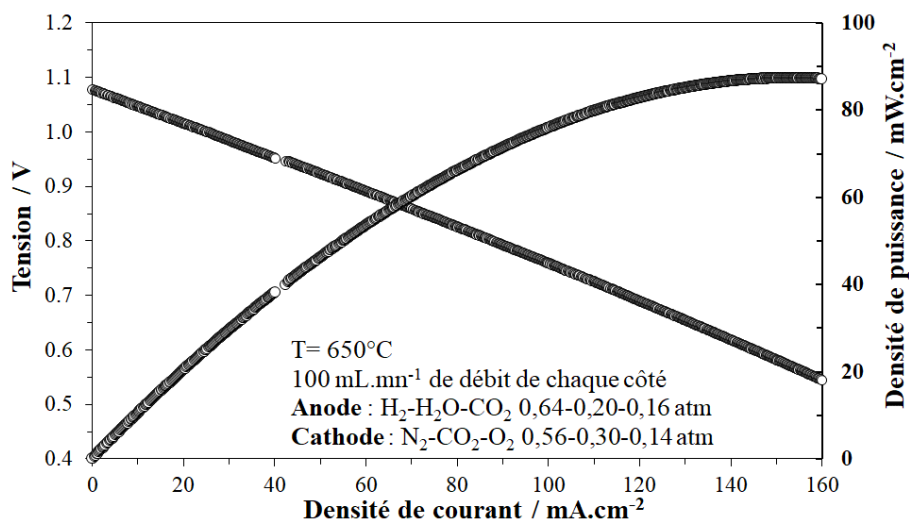


Figure 4.27 – variation des résistances spécifiques ionique et de polarisation d'une cellule sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (900 mg) d'épaisseur 1,9 mm et d'électrodes *egb* SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C sous atmosphère (SO-MC)FC en en fonction de la pression partielle d'oxygène de 0,4 à 0,14 atm.

Pour terminer, les performances de la cellule complète possédant le meilleur diagramme de Nyquist (cf **Fig 4.23**) ont été mesurées et la courbe voltampérométrique est présentée à la **Fig. 4.28**. Dans ce cas des électrodes *eg* ont été déposées par sérigraphie sur un électrolyte d'épaisseur 1,4 mm. À 650°C et sous atmosphère MCFC humide, un OCV très élevé de 1,08 V est mesuré, tandis que la densité de courant à 0,7 V est de 117 mA.cm<sup>-2</sup> et la densité de puissance maximale est de 87 mW.cm<sup>-2</sup>. Les performances restent honorables pour une cellule complète avec une électrode à hydrogène non-réduite. La résistance totale en courant direct est

calculée et vaut  $3,33 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ce qui correspond à l'ASR total enregistré par courant alternatif (environ  $3,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ).



**Figure 4.28** – Courbe voltampérométrique représentant la tension aux bornes de la cellule, de l'OCV jusqu'à 0,5 V, et la densité de puissance en fonction de la densité de courant d'un électrolyte SDC- $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$  (700 mg) d'épaisseur 1,4 mm avec des électrodes *eg* SDC- $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$ -(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) (50 mg) sérigraphiées symétriquement, à 650°C sous atmosphère MCFC.

Il faut rappeler que des cellules complètes avec une électrode à oxygène sérigraphiée ont aussi été fabriquées lors du séjour en Corée du Sud. Les diagrammes de Nyquist présentés à la **Fig. 4.29** ont été tracés dans le montage en cellule complète « coréen » (cf **Chap. 2 §5.5**) et sont issus d'une demi-cellule de 20 mm de diamètre co-pressée avec une électrode à hydrogène *eg* SDC- $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$ -(NiO,CuO) et dont l'électrode à oxygène de la même composition a été sérigraphiée selon le savoir-faire local (cf **Chap. 2 §2.2**). Il faut noter que l'épaisseur de l'électrolyte est ici de 600  $\mu\text{m}$  et que les collecteurs de courant ont été fixées à l'aide de laque d'argent, ce qui induit une conductivité électronique supplémentaire. Dans ce cas l'électrode sérigraphiée est du côté oxygène et ne sera donc pas réduite. Il apparaît sur les diagrammes que l'électrode co-pressée du côté hydrogène a été totalement réduite à 650°C. Une résistance ionique de  $0,28 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est mesurée après réduction contre  $0,46 \Omega \cdot \text{cm}^2$  avant. La résistance de polarisation est de  $0,46 \Omega \cdot \text{cm}^2$  après la réduction de l'électrode à hydrogène. Malheureusement, il n'a pas été possible d'atteindre une étanchéité suffisante dans ce montage avec les cellules hybrides, du fait de leur coefficient de dilatation trop important pour les joints employés à l'*Energy Materials Lab*.

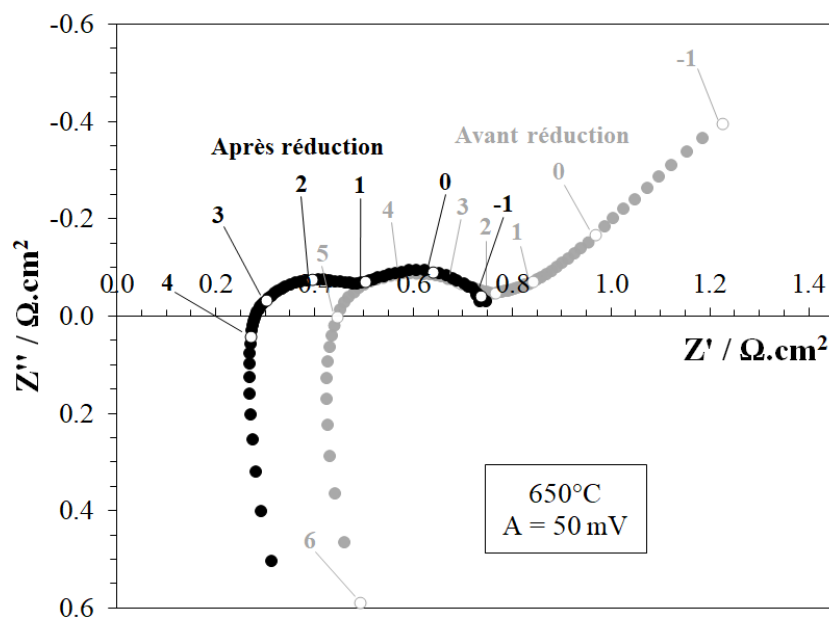


Figure 4.29 – Diagramme de Nyquist, à l'OCV avec une amplitude de 50 mV, d'une demi-cellule co-pressée sérigraphiée symétriquement composée d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> d'épaisseur 0,6 mm et d'électrodes eg SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) à 650°C avant et après réduction in situ dans le banc d'essai en cellule complète coréen.

## 4. Conclusions

À partir des tout premiers tests en pile complète réalisés avant la thèse sur le banc d'essai dit « SOFC », il a été possible dans ce chapitre d'approfondir nos connaissances sur les paramètres influençant le fonctionnement et les performances des systèmes hybrides. Ainsi, les conditions optimales de préparation et de travail des cellules complètes en configuration co-pressée ont pu être définies grâce, entre autres, à l'interprétation des diagrammes de Nyquist et des courbes voltampérométriques. Tout d'abord, il a été prouvé que la présence de la phase carbonate était indispensable dans la composition de l'électrode à hydrogène développée SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO). Le sel fondu permet en effet d'apporter de la conduction ionique supplémentaire afin de créer des points « quadruples » délocalisés dans le volume de l'électrode, d'améliorer l'interface et d'atténuer les différences de dilatation thermique entre l'électrolyte et l'électrode. Un ratio entre les phases conductrices ioniques (SDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et la phase conductrice électronique (NiCu) égale à 50-50 %vol a d'abord été fixée avec le mode de préparation eg. Des performances d'environ 100 mW.cm<sup>-2</sup> ont alors pu être obtenues contre 70 mW.cm<sup>-2</sup> avec un simple cermet. Alors, il a été établi que la réduction *in situ* de l'électrode co-pressée n'avait lieu qu'au-dessus de 600°C pendant une durée d'environ 5 h. Une température de fonctionnement initiale de 650°C a donc été sélectionnée et le choix a été fait d'intégrer les deux mêmes électrodes de chaque côté à la place de l'or avec un co-pressage

symétrique ce qui a permis une meilleure lisibilité des diagrammes d'impédance et d'obtenir de meilleures performances en atmosphères de type MCFC sèche et de démontrer le pouvoir de réversibilité du système hybride ( $R_s \approx 0,95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_p \approx 0,30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $j \approx 225 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $P \approx 200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Aucune influence sur les performances n'a été remarquée lorsque l'épaisseur de l'électrolyte a été diminuée de 1,9 à 1,0 mm. En revanche, une OCV et des densités de courant et de puissance supérieures ont été mesurées lorsque la composition des atmosphères se rapprochait de celle des SOFC. De fait, plus d'oxygène et d'hydrogène alimentent leurs électrodes respectives.

Lorsque les performances ont été explorées en température, des valeurs relativement élevées ont été mesurées jusqu'à 550°C ( $R_s = 1,60 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_p = 0,82 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $j = 141 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $P = 116 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), l'objectif de l'ASR étant toujours validé à 600°C ( $\text{ASR} = \frac{R_p}{2} = 0,16 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Après ces résultats très prometteurs, le mélange eutectique ternaire de carbonates (Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été adopté et un autre mode de préparation (*eb*) a été exploré. Cela a permis d'atteindre des performances plus élevées à 650°C et sous atmosphère MCFC sèche ( $R_s = 0,77 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_p = 0,30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $j \approx 275 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $P \approx 220 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Il est observé que la conductivité ionique est plus élevée en atmosphère humide qu'en atmosphère sèche car de nouvelles espèces mobiles sont alors mises en jeu. Cependant l'OCV est plus faible. Finalement, les meilleures performances ont été atteintes avec un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> d'épaisseur 1,4 mm et des électrodes co-pressées SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(NiO,CuO) (12-08-80 %mol) fabriquées selon le mode de préparation *eg* à 650°C et sous atmosphères MCFC humide ( $R_s = 0,68 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_p = 0,18 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $j = 372 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $P = 297 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) et encore plus élevées sous atmosphères dites « (SO-MC)FC » ( $R_s = 0,70 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_p = 0,21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $j = 475 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $P = 353 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

Enfin, des tests annexes ont été mis en œuvre avec une électrode dont le ratio des phases conductrice ionique-conductrice électronique (SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-(NiO,CuO) a été fixé à 80-20 %vol (50-50 %mol). Cependant il s'est avéré que la conductivité électronique était trop faible, et des performances insuffisantes ont été obtenues. Par ailleurs, l'utilisation de cellules co-pressées en configuration proche de l'électrode support a permis d'obtenir un électrolyte plus fin (600 μm) et des résistances ioniques et de polarisation bien inférieures aux autres cellules ( $R_s = 0,55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_p = 0,14 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Cependant, une étanchéité suffisante n'a malheureusement jamais pu être atteinte dans ce montage pour permettre de mesurer les performances.

Finalement, les premières cellules complètes pour lesquelles les électrodes ont été sérigraphiées ont été testées dans le banc d'essai. Des résistances relativement élevées ont été mesurées car la réduction *in situ* des oxydes métalliques n'a pas pu être atteinte, certainement à cause d'une porosité insuffisante qui ne permet aux gaz de diffuser convenablement au cœur de l'électrode. Cela corrobore les premières observations microscopiques présentées au **Chap. 3 §4.2**. Malgré tout, le comportement électrochimique a pu être étudié en fonction de la température et des pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène. L'électrode réagit de manière satisfaisante et cohérente avec les modifications des conditions de travail. Mais de faibles performances ont logiquement été mesurées.

En conclusion, il semble que plusieurs paramètres restent limitants. Tout d'abord, lorsqu'on se réfère à la cellule complète d'H. Meskine puis aux difficultés rencontrées avec la réduction des électrodes sérigraphiées, il semble que la teneur en carbonates soit trop élevée dans la composition de l'électrode à hydrogène. Il serait intéressant de diminuer le pourcentage molaire de carbonates au profit de la phase conductrice ionique d'oxyde solide dans un premier temps. Ensuite en continuité avec le test visant à déterminer l'influence de l'augmentation de la phase conductrice ionique dans l'électrode, il serait peut-être pertinent, au contraire, de mesurer les performances d'une cellule complète composée d'électrodes hybrides (SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-(NiO,CuO) en ratio (30-70 % vol, 12-88 % mol). Enfin, lorsqu'une configuration proche de l'électrode support a été employée, et malgré des électrodes plus épaisses, des résistances de polarisation plus faible qu'à l'accoutumée ont été mesurées avec 0,14 contre 0,18 Ω.cm<sup>2</sup> obtenus lors du « record de performance ». Il est bon de rappeler qu'H. Meskine avait utilisé 100 mg pour chaque électrode, contre 50 mg sélectionné pour la thèse. Des tests sont donc toujours imaginés comme perspectives afin d'améliorer les performances du système hybride.

Par ailleurs, les électrodes *eg* ont démontré des performances bien plus élevées que les électrodes *eb*. Ces résultats correspondent aux conclusions qui avaient été formulées avec les mesures de surfaces spécifiques (cf **Chap. 3 §3.5**). Une première explication peut être proposée. Il faut considérer qu'à haute température, les carbonates fondus viennent napper la surface des particules solides, c'est-à-dire de la phase oxyde solide uniquement, dans l'électrolyte, mais aussi des particules métalliques ou des oxydes métalliques dans l'électrode. Cela peut poser un problème lorsqu'on veut que ces trois phases soient en contact avec le gaz afin de former un maximum de « points quadruples ». À partir de ce postulat, il est possible de raisonner en termes de préparation de poudre des matériaux (passage en bain ou simple broyage). Il est

attendu que le nappage des catalyseurs, dont la tailles des particules est de 5 à 10 nm, empêche une bonne réduction sous hydrogène et/ou isole certaines particules d'un contact avec la phase gaz. Cela peut expliquer certaines pertes de performances lorsque le mode de préparation est modifié.



## **Chapitre 5**

### **Étude d'électrolyte hybride**

---





## 1. Introduction

Bien que la préparation de l'électrolyte composite et son comportement (mécanismes de mobilité des ions, stabilité relative) à haute température sont, depuis les thèses de M. Benamira [227] et A. Grishin [224], mieux connus et maîtrisées au sein du laboratoire I2E, des études complémentaires restent toujours nécessaires afin d'envisager les voies d'amélioration possibles et d'approfondir les connaissances sur son fonctionnement à plus long terme. L'étude de sa stabilité en conductivité sur de longues périodes à haute température et sous différentes atmosphères ou l'étude de certaines variables de sa préparation qui pourrait influencer sa microstructure et donc diminuer ou augmenter sa conductivité, fait l'objet d'expériences qui peuvent aider à répondre à ces enjeux et qui seront présentées dans les paragraphes 1 et 2, respectivement, de ce **Chapitre 5**.

Dans une autre perspective, grâce à l'expertise de I2E accumulée sur les sels fondus utilisés comme électrolyte, l'étude de nouveaux sels aux propriétés de conductivités importantes et au comportement ionique possiblement différent et impliquant des mécanismes tout aussi différents pourrait permettre de mettre au jour des caractéristiques améliorées par rapport au carbonates fondus classiques. C'est ce qui sera discuté au paragraphe 3 de ce chapitre.

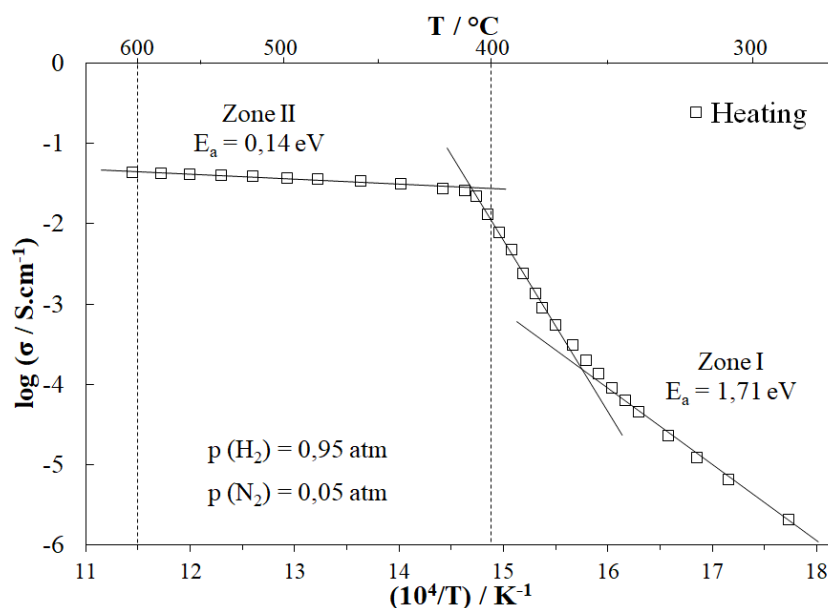
## 2. Étude de vieillissement en atmosphère réductrice

Dans ce paragraphe, il s'agit d'étudier l'évolution de la conductivité avec le temps de l'électrolyte composite sélectionné lorsqu'il est à haute température (600°C) et placé dans diverses atmosphères réductrices ou oxydantes. L'objectif est d'évaluer sa stabilité en atmosphère unique sur une échelle de temps plus longue (de l'ordre de plusieurs milliers d'heures). Des études de ce type ont déjà été réalisées au sein de l'IRCP/I2E avec le composite GDC-(Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui avait démontré une conductivité stable sous air et à 600°C pendant 6000 h [118].

Dans les présents travaux de thèse, l'électrolyte composite sélectionné SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est préparé à partir de 70 %mas de cérine dopée au samarium (SDC, Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub>) et de 30 %mas de carbonates fondus (Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (32,1-33,4-34,5 %mas) sélectionnés pour ses propriétés de conduction et pour la température de fusion de l'eutectique ternaire de carbonates (397°C) la plus basse reportée dans la littérature à notre connaissance,

dans le cas des mélanges de carbonates les plus usuels (**Chap. 2 §1.1**) [100]. L'électrolyte est pastillé, fritté (**Chap. 2 §2.1**) puis recouvert sur chaque face de laque d'or utilisée comme électrode de référence et collecteur de courant. La cellule électrochimique est introduite dans le montage en atmosphère unique (**Chap. 2 §4.3**) et portée à 600°C tout en traçant son diagramme d'Arrhenius lors de la montée en température. La conductivité est mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique dans les conditions respectant la linéarité du système.

La stabilité de ce type de composite ayant déjà été démontrée sous air, il a été choisi de compléter par une expérience sous atmosphère réductrice, c'est-à-dire composée de H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (95-05 % vol). Le diagramme d'Arrhenius correspondant à la montée en température est présenté à la **Fig. 5.1**. Le comportement électrochimique du composite peut être décrit par sa forme sigmoïde si particulière, comme cela a déjà été cité de nombreuses fois auparavant dans la littérature [228,110,57,117,64,118,38]. En effet, trois zones peuvent être distinguées avec deux comportements d'Arrhenius caractéristiques, à basse température (inférieure à 360°C) et à haute température (supérieure à 420°C) avec des énergies d'activation égales à 1,71 et 0,14 eV respectivement. Ces valeurs correspondent aux énergies d'activation de la cérine dopée bloquée par les carbonates solides, avant la fusion (basse température) des carbonates, et aux carbonates fondus éventuellement gênés par la cérine dopée, à haute température. Elles correspondent aux données obtenues dans les travaux de A. Grishin [122]. Ces deux zones sont séparées par une troisième plus étroite ( $\Delta T = 30$  à  $40^\circ\text{C}$ ), appelée zone intermédiaire, se terminant proche de la température de fusion du mélange eutectique de carbonate ternaire (397°C) qui induit une augmentation de la conductivité d'environ 3 ordres de grandeur. Ce saut de conductivité est associé, pour tout sel, à sa fusion progressive. À 600°C, la valeur est de  $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ .



**Figure 5.1 – Diagramme d'Arrhenius de l'électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> recouvert de laque d'or sur chacune de ses faces lors de la montée en température sous atmosphère réductrice H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (95-05 %vol) entre 250 et 600°C.**

Lorsque la température de 600°C est atteinte, celle-ci est maintenue constante et la valeur de la conductivité est mesurée toutes les 24 h. Cette température a été sélectionnée pour avoir cet élément de comparaison avec les travaux précédents et parce qu'elle paraît être un bon compromis pour représenter les futures conditions de fonctionnement en cellule complète. Ces mesures quotidiennes sont maintenues le plus longtemps possible ou jusqu'à la perte de stabilité (modification de la conductivité). L'évolution de la conductivité et sa variation relative par rapport à sa valeur initiale est présenté à la **Fig. 5.2**. La conductivité semble augmenter sensiblement pendant les 20 premiers jours, soit jusqu'à 15% de conductivité de plus que la valeur initiale à 600°C. Puis elle se maintient avec une légère baisse jusqu'à retrouver la valeur initiale pendant les 30 jours suivants. Après ces 50 premiers jours, la baisse se poursuit et s'intensifie jusqu'à -15% par rapport à la valeur initiale après plus de 60 jours soit 1500 h. La baisse se transforme alors en chute de conductivité avec jusqu'à 30% de baisse supplémentaire en 10 jours. L'expérience est coupée au bout de 72 jours. Il est très clair que la stabilité temporelle dans ces conditions d'atmosphère réductrice est plus faible que sous air, à 600°C.

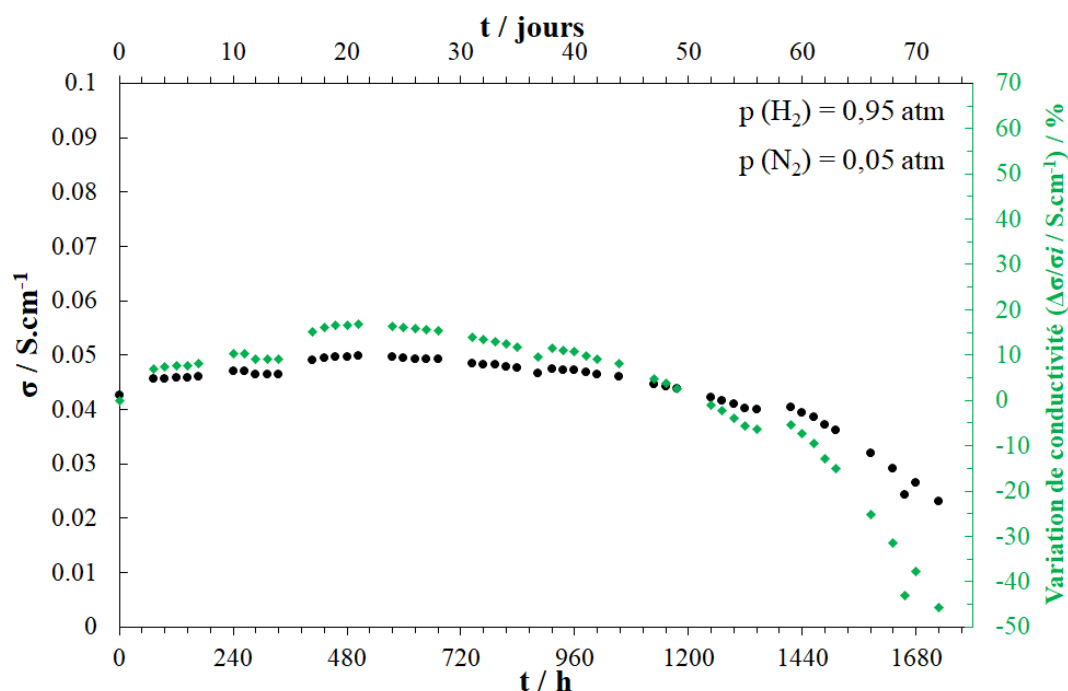


Figure 5.2 – Suivi de conductivité d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (70–30 %mas), recouvert d'or sur chaque face et sous atmosphère réductrice H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (95-05 %vol) à 600°C. En noir la conductivité (en S.cm<sup>-1</sup>), en vert la variation de conductivité par rapport à la valeur de la conductivité initiale (en pourcentage), le tout en fonction du temps (en heures et en jours).

Suite à l'expérience, l'électrolyte a été caractérisé par Diffraction des Rayons X afin de déterminer la stabilité des phases ou l'évolution de leur composition. Après identification des phases en présence dans l'électrolyte, on peut d'abord affirmer que la composition de la phase oxyde est toujours la même. Sur le diffractogramme présenté à la **Fig. 5.3**, la cérine dopée au samarium est la phase la plus diffractante avec des pics fins et bien définis qui sont facilement associables à leur plan réticulaire respectif. En revanche, la phase correspondant au sel semble avoir drastiquement changé. En effet, une part importante des carbonates est modifiée et se présente alors sous forme d'espèces hydroxylées NaOH (ICDD 04-013-9487) et K(H<sub>2</sub>O)OH (ICSD 47114), comme attendu [122]. Les pics caractéristiques d'autres espèces, plus difficiles à indexer, sont aussi visibles comme (Na,K)<sub>2</sub>[H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (PDF 04-010-8201) et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (PDF 04-010-2762).

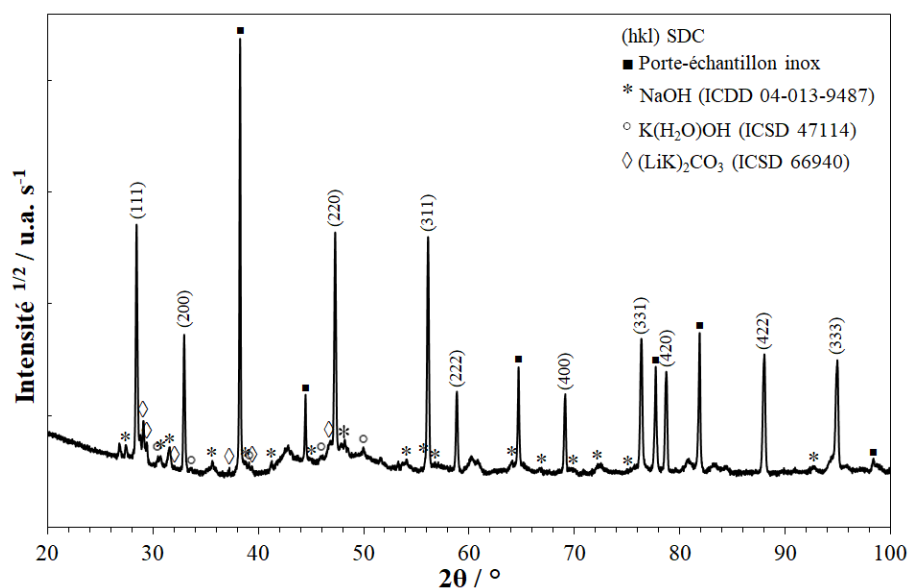
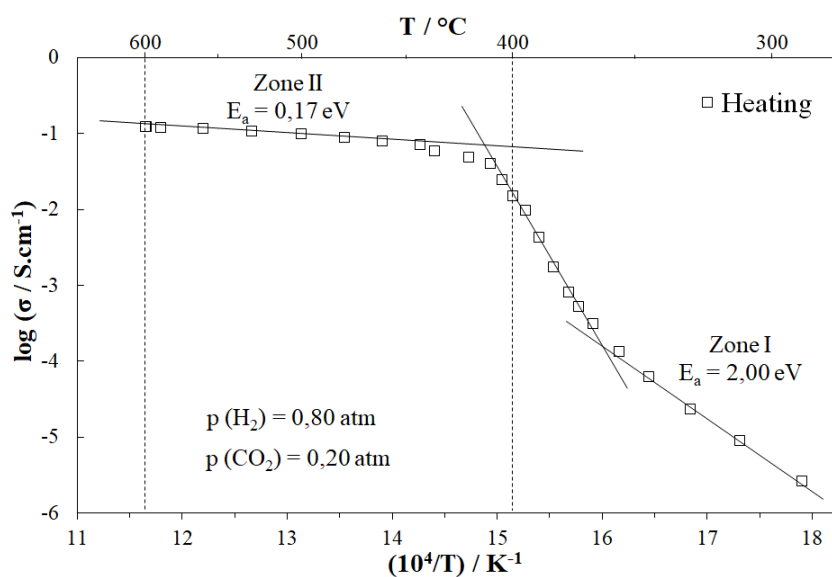


Figure 5.3 – Diffractogramme de la surface de l'électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> après l'étude de sa stabilité à 600°C H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (95-05 %vol) pendant plus de 1700 h.

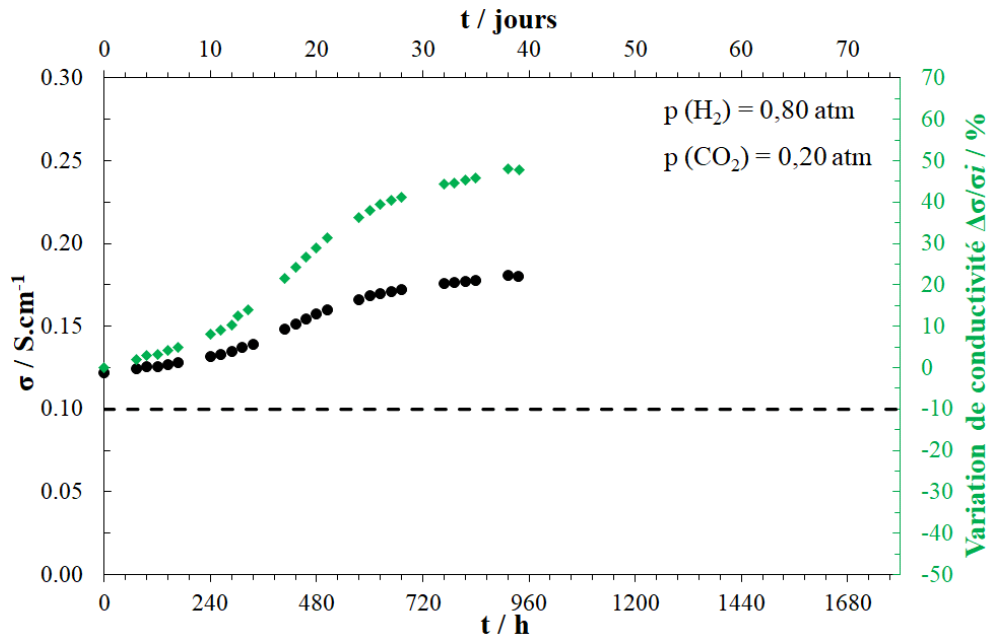
Cette transformation partielle des carbonates en hydroxydes sous atmosphère réductrice était prévisible et permet de confirmer les affirmations de A. Grishin [122]. La composition de la phase carbonate n'est pas stable lorsque le dioxyde de carbone n'est pas présent dans l'atmosphère imposée. Cette modification partielle ne permet pas d'acquérir une stabilité comparable au même type de composite lorsqu'il est étudié sous une atmosphère oxydante d'air, à savoir 1500 contre 6000 h [118].

Dans la suite logique de cette expérience, il s'agit maintenant de caractériser la stabilité de cet électrolyte lorsqu'il est placé dans une atmosphère réductrice en présence de dioxyde de carbone. Pour cela, un ratio H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, 80-20 % vol, a été choisi car il s'agit du rapport entre ces deux gaz lorsqu'on applique une atmosphère réductrice de type MCFC H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (64-20-16 % vol). De la même façon, une cellule électrochimique identique a été introduite dans le montage en atmosphère unique (**Chap. 2 §4.3**) et porté à 600°C tout en traçant son diagramme d'Arrhenius à la montée, présenté à la **Fig. 5.4**. Le même comportement que pour la cellule précédente est observée avec une énergie d'activation de 2,00 et 0,17 eV à basse et à haute température, respectivement. Une conductivité de 0,12 S.cm<sup>-1</sup> est finalement obtenue à 600°C.



**Figure 5.4 – Diagramme d'Arrhenius de l'électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> recouvert de laque d'or sur chacune de ses faces lors de la montée en température sous atmosphère réductrice H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (80-20 %vol) entre 300 et 600°C.**

Lorsque la température de 600°C est atteinte, celle-ci est maintenue constante et la valeur de la conductivité est mesurée toutes les 24 h. Ces mesures quotidiennes sont maintenues le plus longtemps possible ou jusqu'à la perte de stabilité (modification de la conductivité). Le diagramme de stabilité est présenté à la **Fig. 5.2**. Pendant les 10 premiers jours, la conductivité enregistrée démontre une augmentation d'environ 1 % par jour. Cependant cette augmentation ne se stabilise pas et s'intensifie même, avec une variation quotidienne de la conductivité d'environ 1,5% à partir du 12<sup>ème</sup> jour, jusqu'à atteindre une augmentation de presque 50 % par rapport à sa valeur initiale avec 0,18 S.cm<sup>-1</sup> après 39 jours soit presque 1000 h. Ces résultats n'étant pas caractéristiques d'une quelconque stabilité du matériau, il a été décidé de stopper l'expérience.



**Figure 5.5 – Suivi de conductivité d'un électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> avec un ratio entre la phase oxyde et l'eutectique ternaire de carbonate de 70–30 %mas, recouvert d'or sur chaque face et sous atmosphère H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (80–20 %vol). En noir la conductivité (en S.cm<sup>-1</sup>), en vert la variation de conductivité par rapport à la valeur de la conductivité initiale (en pourcentage), le tout en fonction du temps (en heures et en jours).**

Il faut noter que cette expérience a été répétée 3 fois en optimisant l'alimentation en gaz par exemple. Un résultat identique a été obtenu dans les trois cas, avec une augmentation encore plus rapide lorsque le débit a été doublé. Lorsque la cellule est retirée du four au bout des 39 jours, tout le montage était recouvert de dépôt de carbone. La cellule, de couleur noir à l'extérieur comme à l'intérieur, était conductrice électronique. La couleur noire et la conduction électronique sont caractéristiques du carbone graphite. L'hypothèse qui est formulée ici est la suivante : en prenant en compte les changements de pente dans la variation de la conductivité, il est possible de penser que, lorsque CO<sub>2</sub> est présent, la phase carbonate n'est pas impactée par l'atmosphère environnante, aucune transformation partielle des carbonates en espèces hydroxylées n'a lieu. Par conséquent, la réaction thermodynamiquement favorisée dans ce cas est la réduction de la cérine dopée. Lorsque la cérine dopée est totalement réduite, alors la phase céramique est conductrice. À partir de ce moment, d'après les dépôts de carbone observés, les carbonates seraient réduits en carbone graphite en présence d'hydrogène et de cérium (III). Il serait maintenant intéressant d'étudier la stabilité de l'électrolyte avec un ratio H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> différent dans l'atmosphère environnante, en présence de diazote H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (64-20-16 %vol) ou de vapeur d'eau H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (64-20-16 %vol).



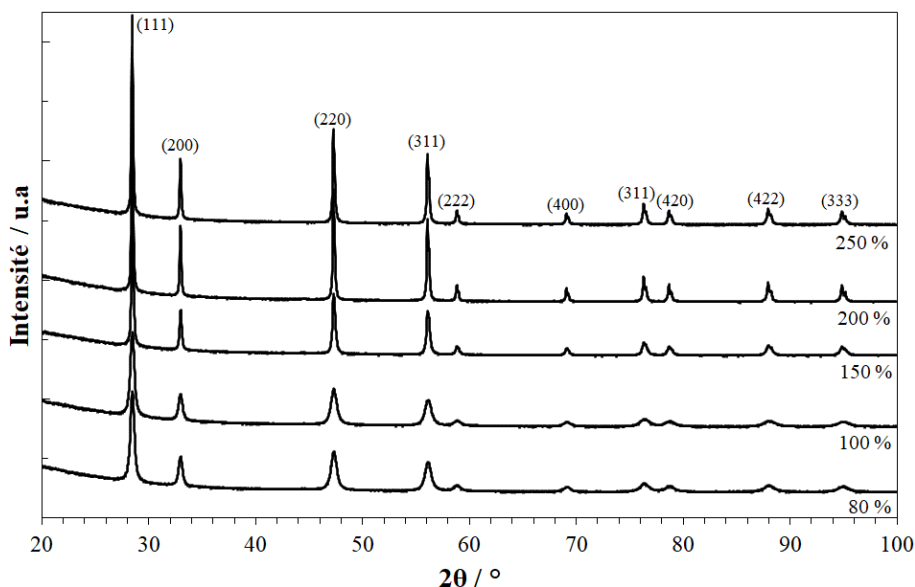
### 3. Synthèse de cérine dopée au samarium, nanoparticulaire

Dans cette partie, le but est d'étudier l'influence de la microstructure de la phase oxyde à base d'oxyde de cérium dopé au samarium, jouant le rôle de matrice active, sur les propriétés de conduction du composite en tant qu'électrolyte. En se basant sur le constat réalisé dans la littérature qui explique que la conduction ionique exacerbée dans le composite est due à une zone de charge d'espace à l'interface oxyde-carbonate [43,62,108], il est alors légitime de supposer qu'en augmentant la surface de contact entre les deux phases, le volume de zone de charge d'espace serait plus important dans l'électrolyte ce qui impliquerait des chemins de conduction « superioniques » plus nombreux, entraînant conséquemment une hausse de la conductivité ionique comme l'explique par Shawuti et Gülgün [138]. Pour augmenter cette surface de contact, il faut augmenter la surface spécifique des particules de phase oxyde, ce qui revient à diminuer la taille de ces dernières. Il faut jouer avec la taille de particule de cette phase afin de déterminer la réelle influence de sa microstructure sur la conductivité ionique de l'électrolyte et mieux comprendre l'influence de la zone interfaciale.

Jusqu'ici, une poudre commerciale de cérine dopée au samarium est utilisée pour la préparation des matériaux hybrides avec une distribution de taille de particules entre 100 et 400 nm [216]. Il s'agirait donc de synthétiser cette même phase oxyde directement au laboratoire par le procédé d'auto-combustion à partir de précurseurs nitrate pour lequel il existe localement une certaine expertise et qui permet d'obtenir des poudres nanoparticulaires homogènes (entre 30 et 150 nm) de façon rapide et peu chère. Tout d'abord, les différents paramètres de synthèse doivent être optimisés, tels que le type et la quantité de combustible, les températures et les temps de chauffe et de recuit ainsi que le mode de broyage afin d'obtenir une poudre sans agrégats et avec une distribution de taille de particule que l'on peut contrôler. Comme expliqué dans le **Chap. 2 §1.2**, l'urée et la glycine ont été sélectionnées dans le rôle du combustible, le protocole de synthèse différant légèrement selon le choix du combustible.

En premier lieu, c'est l'urée qui a été étudiée comme combustible. Dans ce cas, tous les précurseurs de nitrates sont mélangés et fondus, puis l'urée est ajoutée. Le mélange homogénéisé est introduit dans un four préchauffé à haute température (800°C) pour initier la combustion (cf **Chap 2 §2.2**) [192,194]. Plusieurs quantités d'urée, définies à partir de la chimie de propulsion ont été employées : 80, 100, 150, 200 et 250 % par rapport à la quantité stœchiométrique.

Ces cinq poudres non recuites ont été caractérisées par diffraction des rayons X et les diffractogrammes sont rassemblés à la **Fig. 5.6**. Pour chacune d'elle tous les pics associés aux plans réticulaires du groupe cubique Fm-3m de SDC sont indexés et aucun pic parasite n'est visible. En revanche une différence claire est visible entre les diffractogrammes au niveau de l'aspect des pics selon la quantité d'urée utilisée. Une tendance peut être identifiée : plus la quantité d'urée est élevée, plus la surface intégrale des pics est faible. Cela signifie qu'en augmentant la quantité d'urée, la taille des cristallites augmente. Cette dernière a été calculée par la méthode de Williamson-Hall (cf **Chap. 2 §4.1**) qui permet de prendre en compte la contribution instrumentale à la largeur intégrale des pics et l'éventuel facteur de la déformation  $\varepsilon$  induite dans les poudres due à une possible imperfection liée au dopage et une distorsion du cristal. L'erreur relative a été calculée, par la fonction *polyfit* avec Python, sur l'intersection  $\frac{0,89 \lambda}{L}$  des ordonnées de la courbe de Williamson-Hall :  $\beta = f(\sin \theta)$ . Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 5.1** et la **Fig. 5.13**. À noter qu'avec la quantité d'urée la plus faible employée, soit un ratio sous-stœchiométrique de 80 %, une taille de cristallite de  $38,1 \pm 1,0$  nm de diamètre est calculée à partir du diffractogramme ce qui est au moins 3 fois inférieur à la taille moyenne des particules de la poudre commerciale.

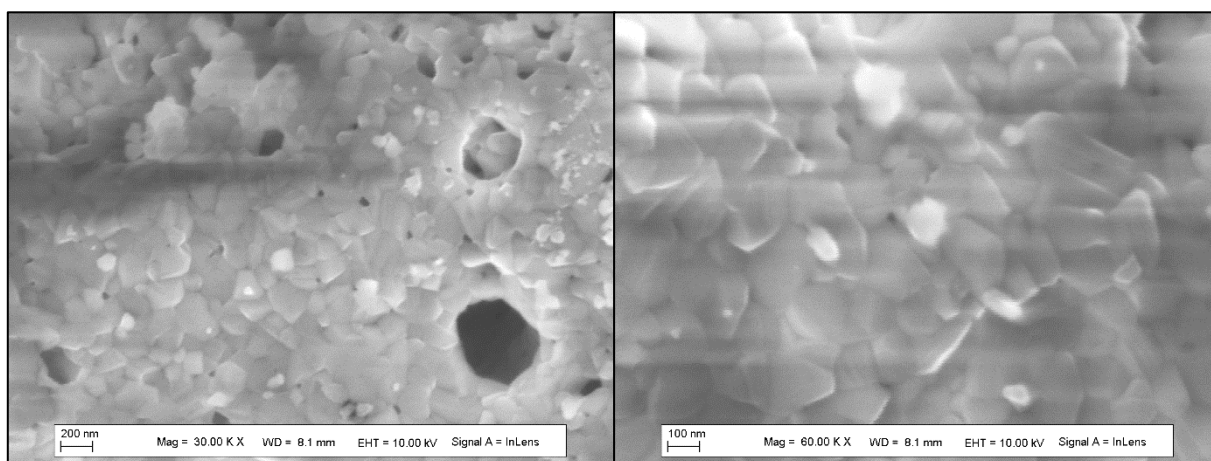


**Figure 5.6** – Diffractogrammes des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à 800°C avec différents ratios de combustible par rapport à la quantité stœchiométrique : 80, 100, 150, 200, 250 %.

**Tableau 5.1 – Taille moyenne des cristallites calculée par la méthode de Williamson-Hall des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion urée-nitrate à 800°C avec différentes quantités de combustible.**

Quantité d'urée par rapport à la stœchiométrie (%)	Taille moyenne des cristallites (nm)
80	$38,1 \pm 1,0$
100	$50,8 \pm 3,0$
150	$91,3 \pm 2,4$
200	$110,9 \pm 0,6$
250	$134,6 \pm 1,2$

Ensuite la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission ont été utilisées afin de valider cette hypothèse et de vérifier la présence ou non d'agrégats à partir de la poudre synthétisée avec 200 % d'urée par rapport à la stœchiométrie. Les clichés sont présentés aux **Fig. 5.7** et **Fig. 5.8(a)**. Les cristallites, d'une taille moyenne comparable à celle calculée par la méthode de Williamson-Hall (entre 100 et 200 nm) sont visiblement agglomérés et forment des sortes de squelettes continus de plusieurs micromètres. En outre, les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  de la phase observée peuvent être calculées à partir des distances mesurées entre les tâches de Dirac observées sur le cliché de diffraction SAED (*Selected-Area Electron Diffraction*) de la **Fig. 5.8(b)**. Les résultats montrent qu'il s'agit bien de la phase céramique SDC (cf ICDD). En effet, les deux valeurs de  $d_{hkl} = 1,916$  et  $1,322$  Å correspondent respectivement aux plans [220] ( $d_{hkl} \text{ théo} = 1,921$  Å) et [400] ( $d_{hkl} \text{ théo} = 1,358$  Å) en se référant à la fiche de l'**Annexe 4.1**.



**Figure 5.7 – Cliché MEB de la poudre en sortie de synthèse (crue) de SDC synthétisée à 800°C par voie urée-nitrate avec une quantité de combustible de 200 % par rapport à la stœchiométrie (a) grossissement x30k (b) grossissement x60k.**



**Figure 5.8** – Observations MET de la poudre en sortie de synthèse (crue) de SDC synthétisée à 800°C par voie urée-nitrate avec une quantité de combustible de 200 % par rapport à la stœchiométrie (a) cliché d'un agrégat de particules, grossissement x40k, (b) cliché de diffraction SAED d'une particule.

En second lieu, la glycine a été employée comme combustible. Dans ce cas celle-ci est directement mélangée avec les précurseurs de nitrate dans un minimum d'eau distillée et le tout est chauffé à basse température (70-90°C), jusqu'à obtenir un gel dont la combustion peut être initiée directement sur la plaque chauffante (protocole 3) ou dans un four, entre 250 et 500°C (protocoles 1 et 2, respectivement). Plusieurs quantités de combustible ont été employées : 100, 150, 200 et 250 % par rapport à la stœchiométrie.

Le protocole 1 (cf **Chap. §2.2**) a d'abord été mis en œuvre en initiant la combustion dans un four préchauffé à 250°C. Les quatre poudres (correspondant aux quatre ratios de combustible) ont été caractérisées en sortie de synthèse par diffraction des rayons X et les résultats sont rassemblés à la **Fig. 5.9**. Comme dans le cas de l'urée, pour chacune des poudres, tous les pics associés aux plans réticulaires du groupe cubique Fm-3m sont indexés et aucun pic parasite n'est visible. Une différence claire apparaît de nouveau entre les diffractogrammes selon la quantité de glycine utilisée. Cependant, aucune tendance claire ne peut être dégagée. Les synthèses et analyses DRX ont été répétées plusieurs fois pour s'assurer de la répétabilité des résultats. Les surfaces sous les pics les plus importantes semblent à première vue concerner les poudres à ratio élevé en combustible contrairement à l'urée. La taille des cristallites a été calculée par la méthode de Williamson-Hall et les données sont regroupées dans le **Tableau 5.2** et la **Fig. 5.13**. À noter qu'en employant la quantité de glycine la plus élevée, soit un ratio égal à 250 %, une quantité importante de poudre est perdue pendant la combustion qui résulte en une poussière noire, c'est pourquoi une température de 350°C a été employée dans ce cas. Une taille de cristallite de  $6,0 \pm 0,2$  nm est calculée, soit plus de 15 fois moins que pour la poudre commerciale. Les tailles de cristallite calculées dans le cas de la glycine sont bien plus faibles que dans le cas de l'urée (en moyenne pour un ratio de combustible allant de 100 à 250 % par rapport à la stœchiométrie :  $22,0 \pm 0,1$  nm contre  $85,0 \pm 2,0$  nm).

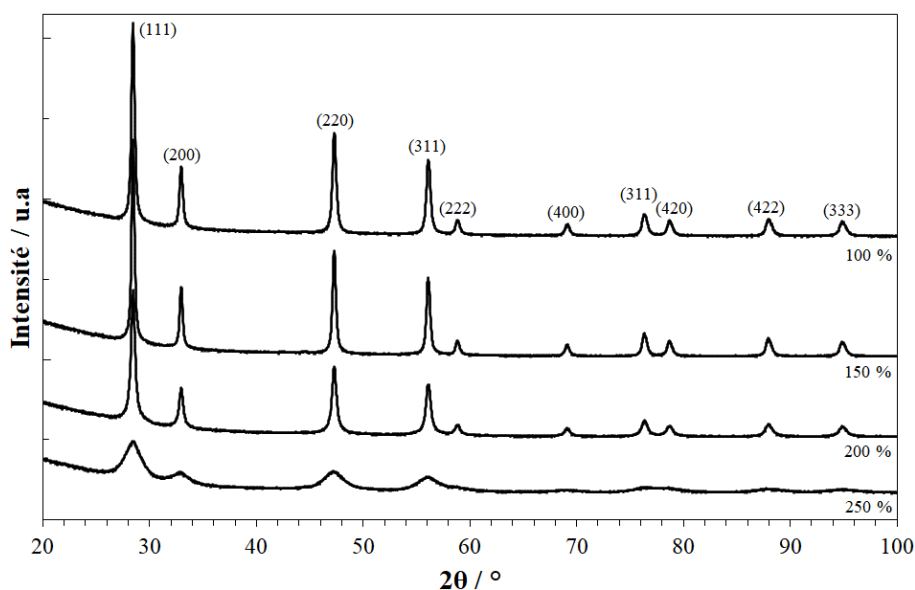
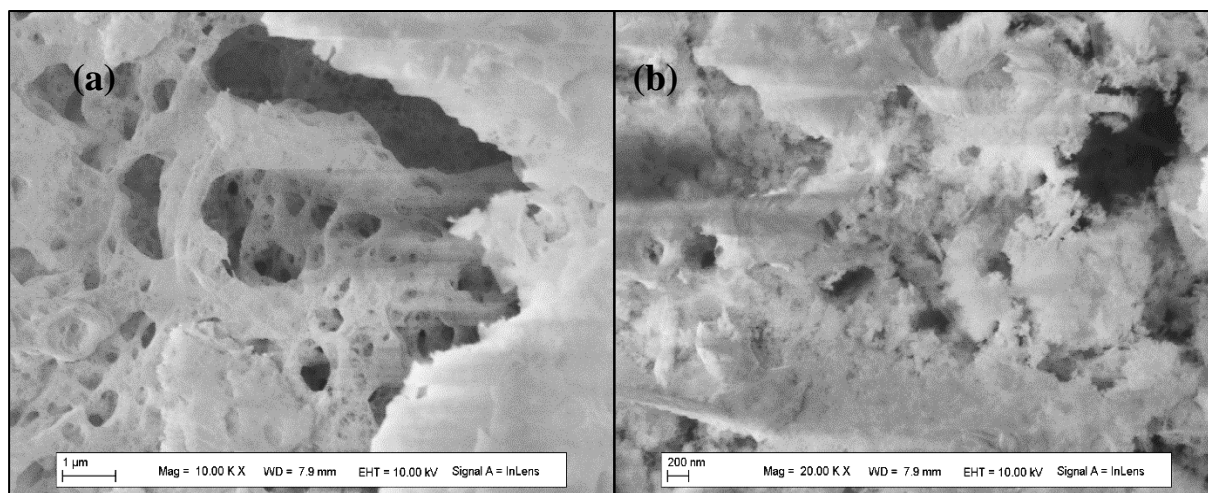


Figure 5.9 – Diffractogramme de poudres de SDC synthétisées par auto-combustion glycine-nitrate avec différents ratios molaires de combustible par rapport à la quantité stœchiométrique, à 250°C : 100, 150 et 200 %, et à 350°C : 250 %.

Tableau 5.2 – Taille moyenne des cristallites calculée par la méthode de Williamson-Hall des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion glycine-nitrate avec différentes quantités de combustible à 250°C : 100, 150 et 200 % et à 350°C : 250 %.

Quantité de glycine par rapport à la stœchiométrie (%)	Taille moyenne des cristallites (nm)
100	$26,4 \pm 0,1$
150	$33,2 \pm 0,1$
200	$21,1 \pm 0,1$
250	$6,0 \pm 0,2$

Les clichés de microscopie électronique à balayage pour la poudre synthétisée avec une quantité de combustible de 200 % dans un four préchauffé à 250°C sont présentés à la **Fig. 5.10**. Ils démontrent de nouveau des cristallites particulièrement agglomérées qui forment un squelette avec un aspect beaucoup plus alvéolé qu'avec l'urée et qui ressemble beaucoup à ce qui est observé par Park *et al.* avec la glycine [229]. La taille des cristallites est si faible dans le cas de la glycine (calculée à 21,1 nm pour 200 % de glycine) qu'elles ne sont pas visibles. Des observations par microscopie électronique en transmission doivent être effectuées afin de confirmer ces résultats.



**Figure 5.10 – Cliché MEB de la poudre en sortie de synthèse (crue) de SDC synthétisée à 250°C par voie glycine-nitrate avec une quantité de combustible de 200% par rapport à la stœchiométrie (a) grossissement x10k (b) grossissement x20k.**

Finalement, le protocole 2 employant la glycine (cf **Chap. 2 §2.2**) a été mis en œuvre en initiant la combustion dans un four préchauffé à 500°C. Les quatre poudres correspondant aux quatre ratios de combustible sélectionnés ont été caractérisées en sortie de synthèse par diffraction des rayons X et les résultats sont rassemblés à la **Fig. 5.11**. De la même manière qu'avec une combustion à 250°C, les pics des diffractogrammes sont différents selon la quantité de glycine utilisée. Aucune tendance claire ne peut être dégagée après vérification de la répétabilité. Les largeurs intégrales les plus élevées concernent toujours les poudres à ratio élevé en combustible. La taille des cristallites a été calculée par la méthode de Williamson-Hall et les résultats sont regroupés dans le **Tableau 5.3** et la **Fig. 5.13**. Il est bon de noter qu'en employant la quantité de glycine la plus élevée, soit un ratio égal à 250 %, une taille de cristallite de 7,3 nm est calculée, ce qui correspond de nouveau à plus de 15 fois moins que la poudre commerciale. Les tailles de cristallite calculées sont comparables à celles obtenues à 250°C. Malheureusement, aucune observation par microscopie n'a été réalisée à ce jour sur les poudres synthétisées à 500°C.

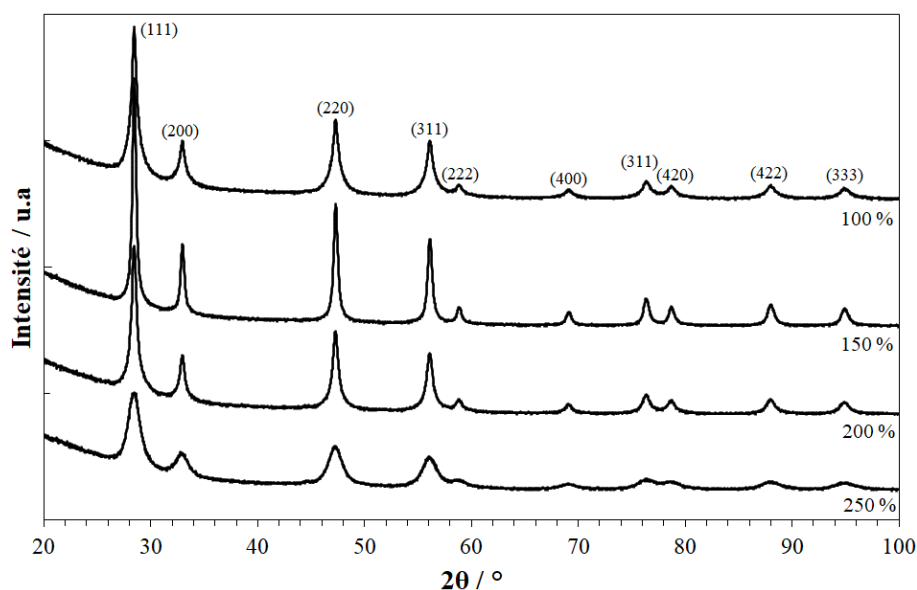


Figure 5.11 – Diffractogramme des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion glycine-nitrate à 500°C avec différents ratios molaires de combustible par rapport à la quantité stœchiométrique : 100, 150, 200 et 250 %mol.

Tableau 5.3 – Taille moyenne des cristallites calculée par la méthode de Williamson-Hall des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion glycine-nitrate avec différentes quantités de combustible à 500°C : 100, 150, 200 % et 250 %.

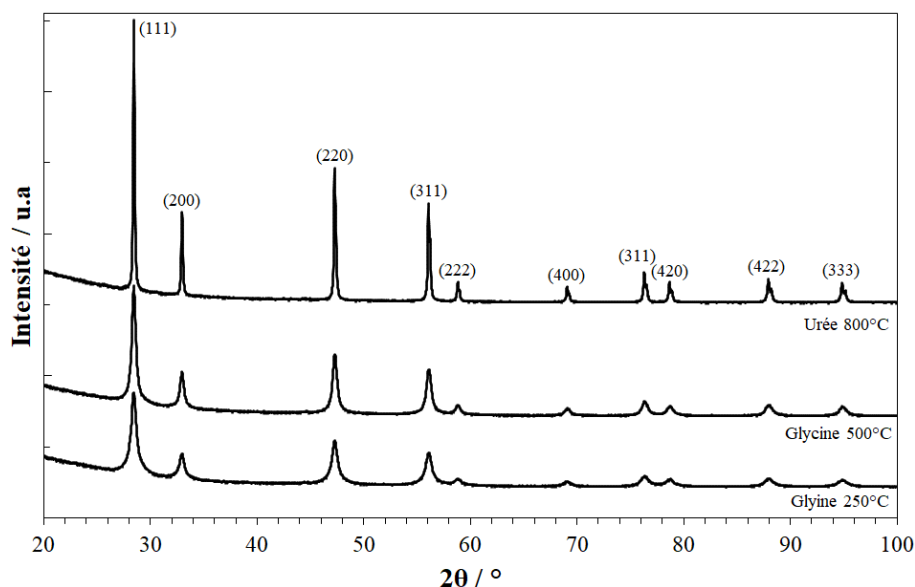
Quantité de glycine par rapport à la stœchiométrie (%)	Taille moyenne des cristallites (nm)
100	$12,8 \pm 0,4$
150	$24,0 \pm 0,1$
200	$16,3 \pm 0,1$
250	$7,3 \pm 0,1$

Il faut noter que de la cérine dopée au samarium a été synthétisée selon le protocole 3 (cf **Chap. 2 §2.2**), c'est-à-dire que la combustion a été initiée directement sur la plaque chauffante. Un ratio de combustible de 120 % par rapport à la quantité stœchiométrique a été employé. La taille de cristallite calculée à partir des résultats DRX est reportée à la **Fig 5.13**. Cependant, ce protocole a été abandonné à ce stade, car il produit des poudres très pulvérulentes difficiles à éliminer hors du four de synthèse.

La phase oxyde de cérine dopée au samarium a donc été synthétisée avec succès par le procédé d'auto-combustion comme le montrent les diffractogrammes sur poudre. Cette voie de synthèse permet d'obtenir un matériau avec une taille de cristallite nanométrique bien plus faible que la poudre commerciale (jusqu'à  $6,0 \pm 0,1$  nm de diamètre avec une combustion initiée avec la glycine à 350°C) mais aussi avec des poudres bien plus agglomérées comme le montrent

les observations par microscopie électronique. Il a été démontré que l'utilisation de combustibles différents impacte la poudre de façon non négligeable (cf **Fig. 5.12** et **5.13**). De manière opposée, plus la quantité d'urée utilisée est importante, plus la taille de cristallite est élevée, pour 200 % d'urée par rapport à la stœchiométrie à 800°C, la taille moyenne atteint 110,9 nm. Tandis que dans le cas de la glycine, plus la quantité de combustible est importante, plus la taille de particule est faible, pour 200 % de glycine par rapport à la stœchiométrie, la taille moyenne est de 21,1 nm à 250°C et 16,3 nm à 500°C. Ces valeurs semblent tout à fait cohérentes avec les diffractogrammes regroupées à la **Fig. 5.12**.

De fait, dans le cas de l'urée, moins il y a de combustible, moins la réaction est exothermique, plus elle se termine rapidement avec risque de réaction incomplète (surtout en sous-stœchiométrie) ce qui a pour effet une croissance de grain limitée. Ce phénomène est comparable dans le cas de la glycine avec un ratio de 100 % mais lorsque des ratios élevés sont employés (supérieur à 200 %), au contraire, une sur-stœchiométrie en glycine peut « étouffer » la réaction avec une production de gaz très importante en un temps très limité. Cela engendre, de la même manière, une croissance de grain limitée. De plus, la glycine est plus inflammable que l'urée, raison pour laquelle elle est diluée dans l'eau distillée et la synthèse, initiée à plus basse température. Le protocole dédié à la glycine ne permettrait pas d'initier la combustion du mélange en employant l'urée.



**Figure 5.12** – Diffractogrammes des poudres de SDC synthétisées par auto-combustion avec un ratio molaire de combustible par rapport à la quantité stœchiométrique de 200 % avec l'urée à 800°C, et la glycine combustible à 250 et 500°C.



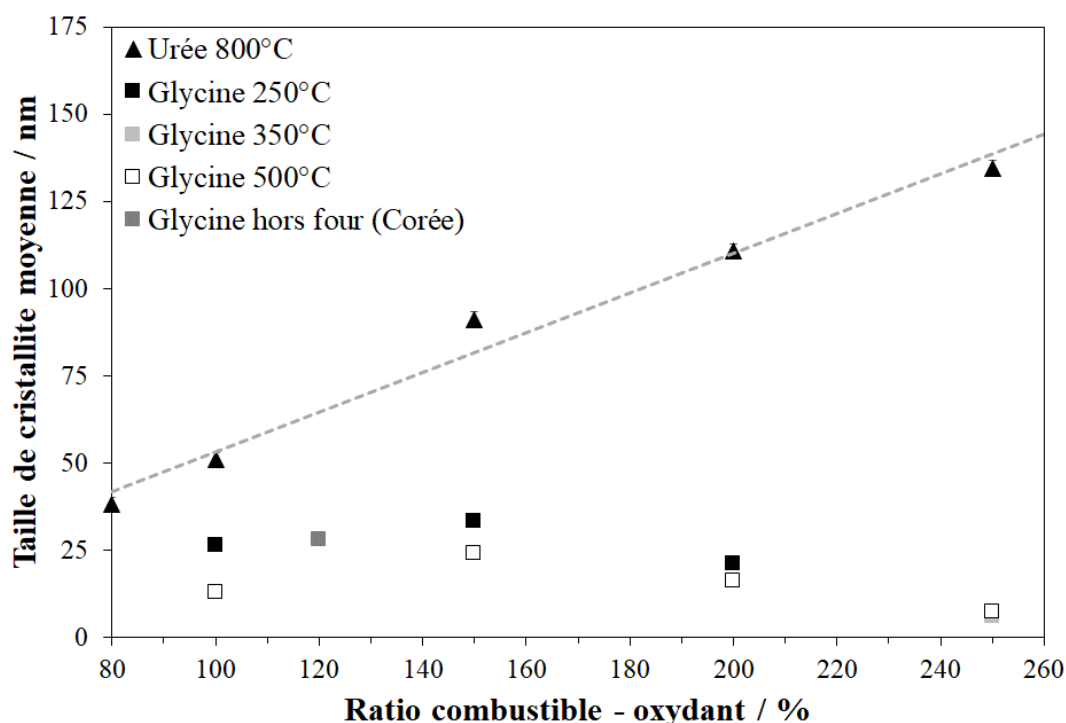


Figure 5.13 – Taille des cristallites pour les poudres de SDC synthétisées par auto-combustion urée et glycine-nitrate selon le ratio combustible-oxydant.

Des analyses thermiques ont été réalisées sur les poudres en sortie de synthèse sous air et jusqu'à 1000°C afin de déterminer si une élimination de résidus organiques avait lieu, cependant aucune perte de masse n'a été observée pendant le traitement thermique. Cependant il serait intéressant d'étudier l'influence de ce genre de traitement largement utilisé dans la littérature [143,144,230] sur la microstructure et l'agglomération du matériau sans entraîner une croissance de grain trop importante. En effet l'intégration de cette poudre en tant que phase céramique pourrait permettre de grandement améliorer les propriétés de surface spécifique des électrodes lorsqu'on se base sur les tailles de cristallites obtenues. Cependant, les clichés MEB mettent toujours en évidence la présence d'agglomérats importants. Une étape supplémentaire permettant d'éliminer ce phénomène doit encore être intégrée aux protocoles tel qu'un broyage planétaire par exemple. Alors, des tests électrochimiques pourront être réalisés en intégrant la poudre au sein du composite SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour lequel sa conductivité et sa stabilité seront étudiées et comparées à celui utilisé actuellement.

## 4. Étude électrochimique d'un nouveau sel fondu

Dans le cadre de la recherche continue de l'amélioration des propriétés électrolytiques du composite, une voie d'exploration envisagée est la modification de la phase de sels fondus. Ceci a pour objectif de démontrer la faisabilité d'un électrolyte hybride fabriqué à partir d'un sel à la structure drastiquement différente de celles des carbonates. En l'occurrence, il s'agit ici d'un nouvel oxycarbonate  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$ . Ce projet est né de la collaboration avec l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), spécialisé dans la synthèse et la caractérisation structurale de nouvelles phases. Ce groupe nous a sollicités pour étudier les propriétés électriques de ce composé tant à l'état solide que fondu. Au vu des premiers résultats, nous avons étendu l'étude à celle de composites avec SDC, en tant qu'électrolyte hybride.

La phase  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  a été synthétisée par voie solide et possède une structure cristallographique plus complexe que les sels classiques. Elle est composée d'unités  $\text{MoLi}_4\text{O}_{16}$  issues des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  et  $\text{LiO}_4$  liés par des ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  qui forment un réseau en 3 dimensions dans lequel s'insèrent les cations sodium  $\text{Na}^+$ , dans son état solide. L'étude de la phase pure a fait l'objet d'un article soumis à *Journal of Inorganic Chemistry* dans lequel une première partie détaillée est dédiée à sa synthèse et à l'étude de sa structure.

L'étude du sel pur en température a été réalisée à l'IRCP/I2E grâce à l'expertise les équipements déjà présents sur place et fait l'objet de la deuxième partie de l'article prémentionné. Une caractérisation par analyse thermique a d'abord été effectuée entre 40 et 800°C et sous atmosphère contrôlée de  $\text{CO}_2$  (100 % vol) afin de déterminer sa température de fusion et de cristallisation. Les courbes DSC à la chauffe et au refroidissement sont présentées à la **Fig. 5.14**. Le point de fusion de la phase  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  est évalué à 522°C. Cette valeur est relativement proche du point de fusion de l'eutectique classique de carbonate  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  52:48 % mol qui est de 501°C [231]. Il est à noter qu'un pic de très faible intensité est observé à 503,5°C et pourrait être associé à la présence résiduelle d'une phase à base de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  avec une composition légèrement différente de celle de l'eutectique (avec une proportion légèrement plus faible ou plus élevée de Li par rapport à la composition de l'eutectique). Cette température plus élevée, peut être expliquée par un ratio légèrement différent de celui de l'eutectique, surtout lorsqu'un nombre important de synthèses est mis en œuvre afin d'obtenir des quantités de poudre importantes. Au refroidissement, la recristallisation est observée à 498°C pour l'oxycarbonate et à 479°C pour le résidu de carbonates.

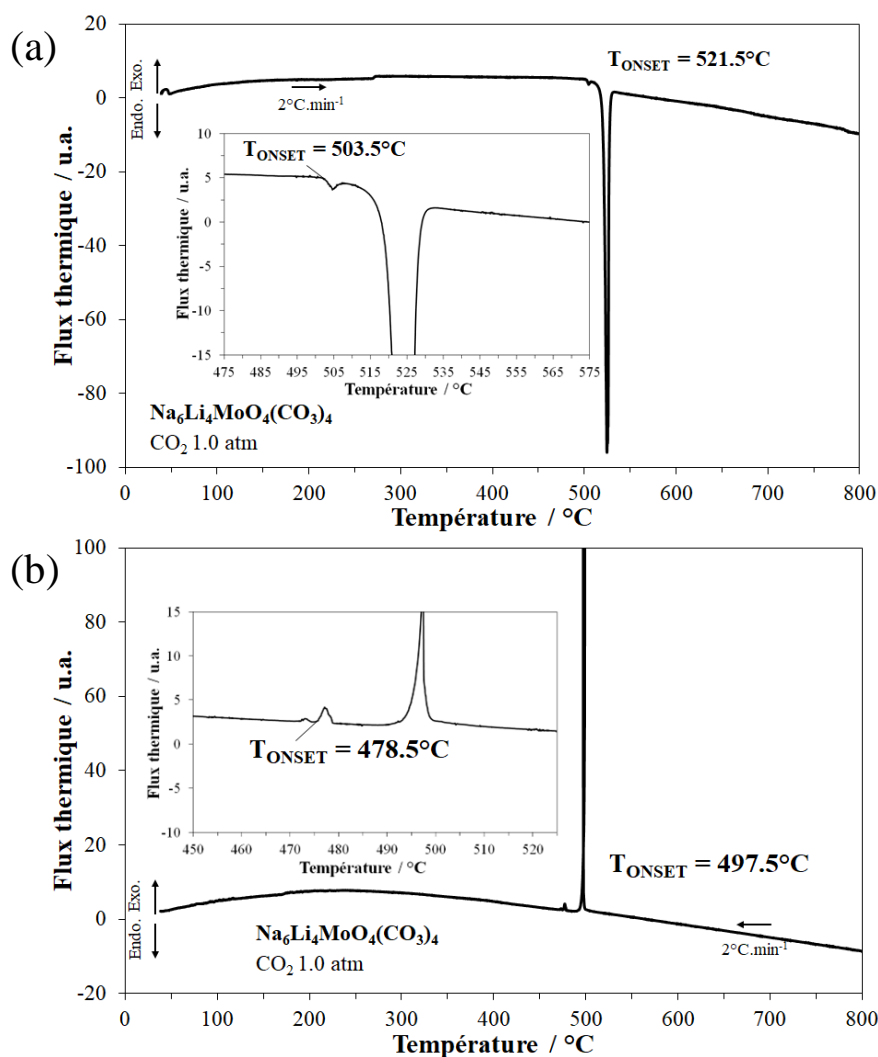


Figure 5.14 – Courbes DSC de l'oxycarbonate  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  sous atmosphère contrôlée de  $\text{CO}_2$  (100 %vol) et avec une rampe de température de  $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  (a) à la chauffe et (b) au refroidissement entre 40 et  $800^\circ\text{C}$ .

Ensuite, des mesures de conductivité ont été réalisées par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) sur des pastilles d'oxycarbonate à l'état solide, entre  $250$  et  $470^\circ\text{C}$ , dans le montage en atmosphère unique (cf **Chap. 2 §5.3**) puis dans un bain d'oxycarbonates fondus, entre  $550$  et  $750^\circ\text{C}$  (cf **Chap. 2 §5.6**). De la même manière que pour les carbonates fondus, la présence de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère environnante est employée afin d'assurer l'équilibre chimique et d'éviter la décarbonation du système. Pour chaque composition gazeuse (20, 70 ou 100 %vol de  $\text{CO}_2$  dans  $\text{N}_2$ ), les mesures sont effectuées en fonction de la température, en cyclage à la chauffe et au refroidissement.

La conductivité des pastilles  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  suit une loi d'Arrhenius et varie peu en fonction de la quantité de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère comme illustré à la **Fig. 5.15**. L'énergie d'activation est constante dans toute la gamme de température explorées pour ces pastilles (entre  $250$  et  $470^\circ\text{C}$ ) et vaut  $1,49$  eV. De plus, les conductivités pendant le cycle thermique

(chauffe/refroidissement) sont superposées.  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  montre donc un comportement électrique stable à la chauffe et au refroidissement sans aucune influence de la quantité de  $\text{CO}_2$ . La conductivité est indépendante de l'atmosphère ce qui est cohérent pour un matériau électrolytique, et dépeint une conductivité très majoritairement ionique au vu de l'énergie d'activation calculée. La valeur de conductivité de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $480^\circ\text{C}$  est cependant 10 fois plus faible que pour YSZ à  $800^\circ\text{C}$  et 100 fois plus faible que la cérine dopée au gadolinium à  $600^\circ\text{C}$  [232]. L'énergie d'activation déterminée pour l'oxycarbonate solide est largement plus élevée comparé à celles associées à GDC et YSZ, 0,8 et 1 eV, respectivement. Il est bon d'ajouter que les pastilles d'oxycarbonates ont été frittées à  $495^\circ\text{C}$ . Il faut savoir qu'à plus haute température, la phase oxycarbonate est fondue ce qui empêche sa densification à haute température. Un exemple de diagramme de Nyquist typique est présenté à la **Fig. 5.16**. Lorsque le sel est sous forme solide, la résistance ionique est telle qu'un important demi-cercle la caractérise avec une valeur 178 000 ohms mesurées à  $385^\circ\text{C}$  et sous Air- $\text{CO}_2$  70-30 %vol.

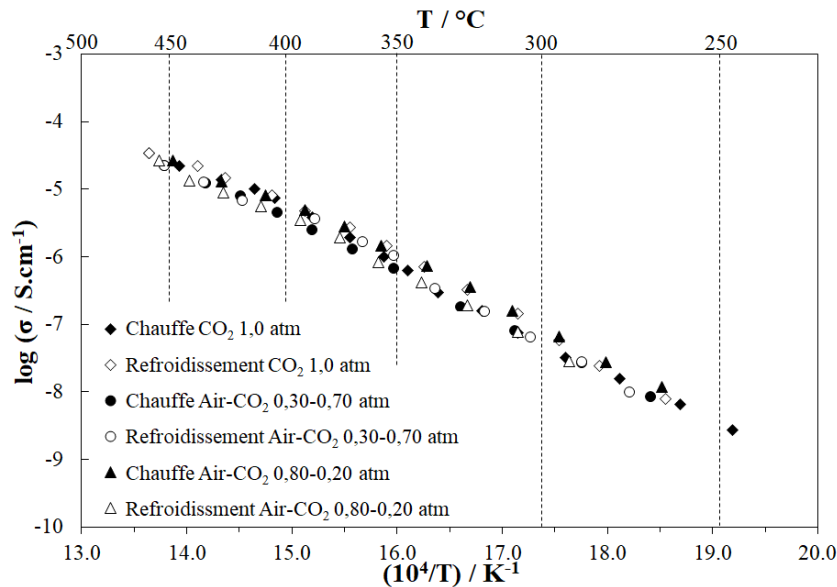


Figure 5.15 – Diagramme d'Arrhenius de la conductivité de la phase solide  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  selon la composition de l'atmosphère ( $\text{CO}_2$  100 %vol, Air- $\text{CO}_2$  30-70 %vol, Air- $\text{CO}_2$  80-20 %vol) à la chauffe et au refroidissement entre  $250$  et  $470^\circ\text{C}$ .

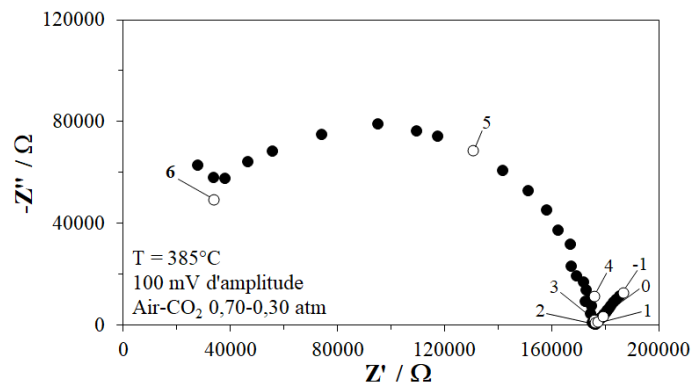
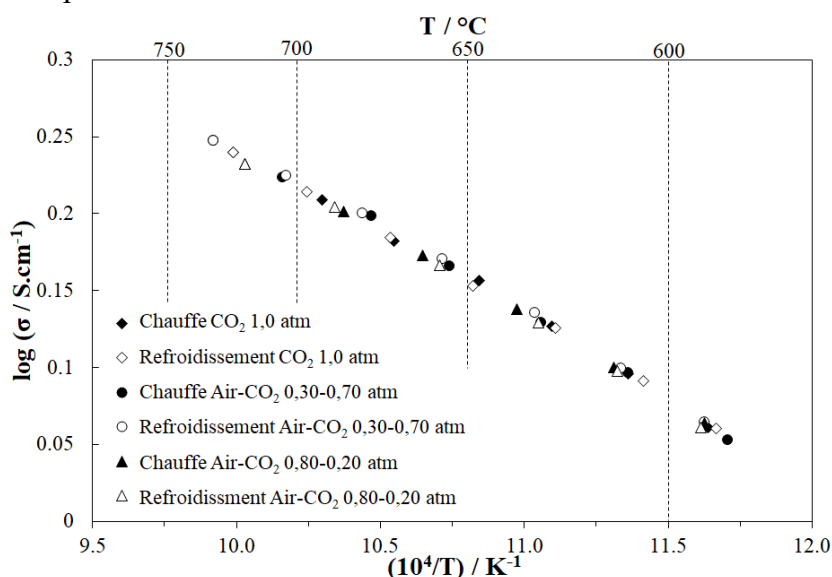


Figure 5.16 – Diagramme de Nyquist de la pastille d'oxycarbonates solides  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  à la chauffe à  $385^\circ\text{C}$  et sous atmosphère contrôlée d'Air- $\text{CO}_2$  70-30 %vol.

Au-dessus de son point de fusion ( $T > 550^{\circ}\text{C}$ ), la variation de conductivité de  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  suit à nouveau une loi d'Arrhenius unique sur toute la plage de températures jusqu'à  $750^{\circ}\text{C}$  quelle que soit la quantité de  $\text{CO}_2$  présente dans l'atmosphère environnante comme le montre la **Fig. 5.17**.

Il est important de constater que le même comportement électrique est observé pendant les étapes de chauffe et de refroidissement, comme discuté pour la phase solide. Cela veut dire qu'aucune décarbonatation de la phase oxycarbonate n'a lieu dans ces conditions de mesures, grâce à la présence du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère environnante. Le diagramme de Nyquist mesuré à  $600^{\circ}\text{C}$  et sous Air- $\text{CO}_2$  70-30 % vol est présenté aux **Fig. 5.18(a)** et **(b)**. La conductivité ionique enregistrée pour  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  est de  $1.24 \text{ S.cm}^{-1}$  à cette température, ce qui est comparable aux valeurs des mélanges eutectiques de carbonates fondus habituels : légèrement plus bas que pour la conductivité de  $(\text{Li, Na})_2\text{CO}_3$ , i.e.  $1.82 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^{\circ}\text{C}$  mais légèrement plus élevée que pour  $(\text{Li, K})_2\text{CO}_3$ , i.e.  $1.14 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^{\circ}\text{C}$  [233]. L'énergie d'activation équivalente de  $0.21 \text{ eV}$  est typique des mécanismes de transport dans ces milieux même si plus faible que dans le cas du mélange ternaire de carbonates  $(\text{Li, Na, K})_2\text{CO}_3$  (entre  $0,26$  et  $0,42 \text{ eV}$ ) pour lequel le transport est assuré par les cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et les anions  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ces valeurs sont cohérentes avec celles des eutectiques de carbonates fondus classiques [233–235]. Ainsi, ce nouveau composé pourrait potentiellement trouver une application comme électrolyte pour les piles à combustible haute température au vu de son niveau de conductivité et de sa stabilité en fonction de l'atmosphère.



**Figure 5.17** – Diagramme d'Arrhenius de la conductivité de la phase fondue  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  selon la composition de l'atmosphère ( $\text{CO}_2$  1,00 atm, Air- $\text{CO}_2$  0,30-0,70 atm, Air- $\text{CO}_2$  0,80-0,20 atm) à la chauffe et au refroidissement entre  $550$  et  $750^{\circ}\text{C}$ .

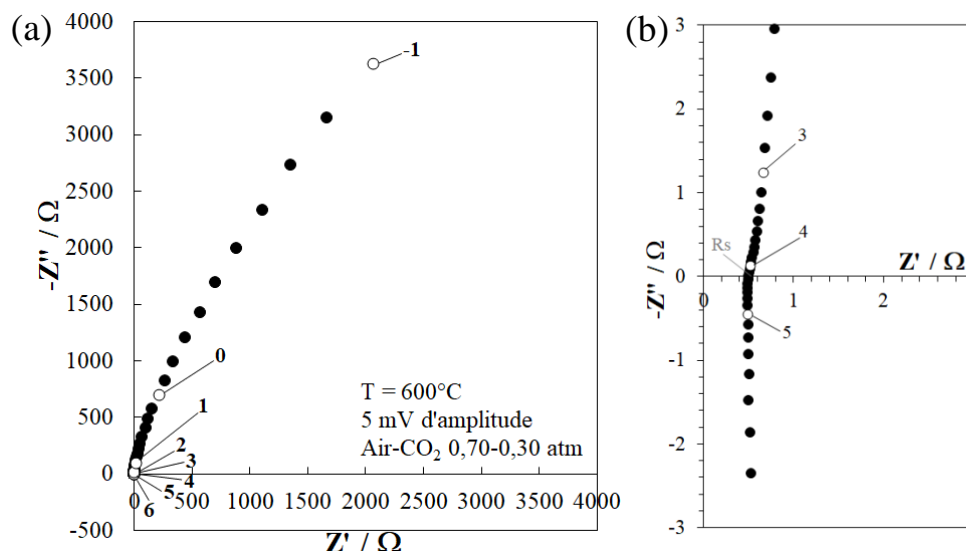


Figure 5.18 – Diagramme de Nyquist du sel d'oxycarbonates fondus  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  à la chauffe à  $600^\circ\text{C}$  et sous atmosphère contrôlée d'Air- $\text{CO}_2$  70-30 %vol, (a) allure globale, (b) zoom à haute fréquence.

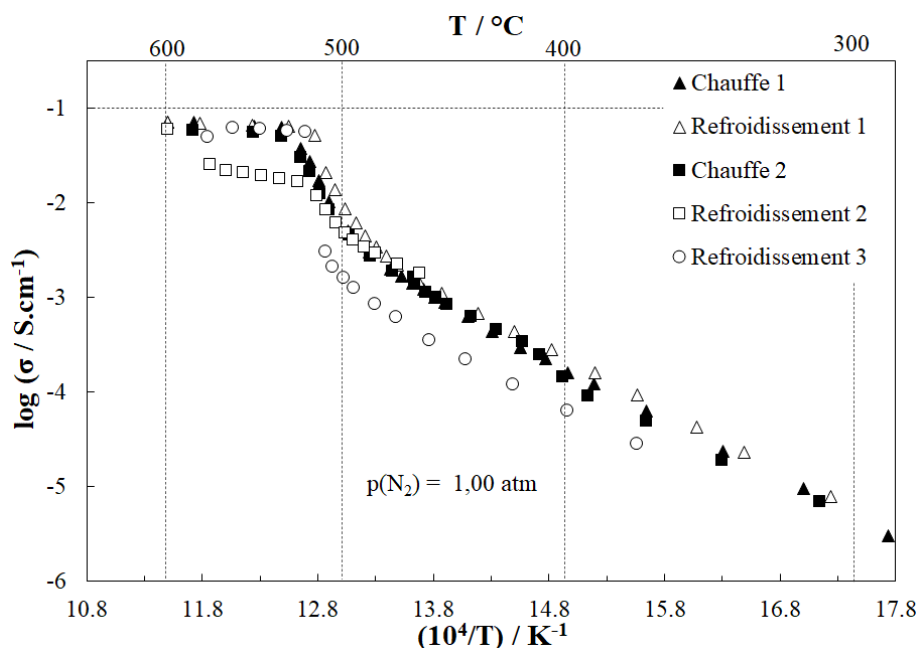
Finalement, la phase oxycarbonate a été associée à la cérine dopée au samarium en tant que matrice active pour former un composite. Le comportement électrochimique de ce nouveau sel en configuration composite pour une utilisation en tant qu'électrolyte hybride a été étudié dans une gamme de température continue allant de son état solide à liquide. Des atmosphères de type pile à combustible oxydante ou réductrice, sèches ou humides sont employées à différentes températures.

Le composite  $\text{SDC-Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  a été préparé de la même façon que  $\text{SDC-(Li,Na,K)}_2\text{CO}_3$  (**Chap. 2 §1.1**). L'oxycarbonate ayant une masse volumique très proche de l'eutectique ternaire de carbonates, le ratio oxyde-sel (70-30 %mas) a été conservé. Les deux poudres  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  commerciale et  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  ont été broyées soigneusement dans les quantités adéquates puis introduites dans un creuset en alumine lui-même placé dans un four tubulaire vertical. Le mélange est placé sous atmosphère contrôlée d'Air- $\text{CO}_2$  (70-30 %vol) :  $\text{N}_2\text{-CO}_2\text{-O}_2$  (56-30-14 %vol), et chauffé à  $650^\circ\text{C}$  pendant 1 h avec une rampe de chauffe de  $3^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Au terme de l'heure, le mélange est trempé à température ambiante puis broyé à nouveau très soigneusement. La poudre de composite obtenue peut alors être utilisée pour fabriquer des pastilles recouvertes de laque d'or sur chaque face et d'épaisseur environ 2,0 mm grâce auxquelles les mesures électriques en température sont mises en œuvre.

Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur le banc d'essai dit « SOFC » à l'aide du potentiostat *Modulab Solartron Analytical* (Ametek, États-Unis) (**Chap. 2 §4.1**). Après le test de la linéarité du système, la mesure a été effectuée avec un signal d'amplitude 100 mV permettant de travailler avec une bonne résolution, même à plus

basse température. L'étude a été menée entre 300 et 600°C, en cyclage thermique, à la chauffe puis au refroidissement, par intervalle de 20, 10 ou 5°C selon l'importance de la variation de la résistance dans cette gamme, la zone intermédiaire fait en effet l'objet d'une attention particulière.

Pour commencer, le composite  $\text{SDC-Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  a été placé dans une atmosphère inerte de diazote  $\text{N}_2$  (100% vol) pour laquelle il faudra se rapporter par la suite comme référence. La variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température a été tracée en coordonnées d'Arrhenius qui est présenté à la **Fig. 5.19**. L'évolution décrite précédemment pour  $\text{SDC}-(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  dans le paragraphe §1 de ce chapitre est aussi observée pour les oxycarbonates avec les trois zones de température distinctes. La zone intermédiaire est ici déplacée vers la température de fusion de l'oxycarbonate. La zone basse température se situe donc en dessous de 480°C, la zone haute température au-dessus de 520°C et la zone intermédiaire entre ces deux valeurs. Aucune hystérésis n'est observée au cours du premier cycle thermique de l'électrolyte sous azote, et lors de la deuxième chauffe, les courbes d'Arrhenius se superposent parfaitement. L'énergie d'activation est de 1,23 eV à basse température. La valeur se situe entre celle de SDC ( $E_a = 0,80$  eV) et celle du sel à l'état solide ( $E_a = 1,49$  eV), ce qui est plutôt cohérent. L'énergie d'activation à haute température est de 0,11 eV, plus basse que pour le sel fondu pur ( $E_a = 0,21$  eV), mais c'est aussi ce qui est observé dans le cas du composite  $\text{SDC}-(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  [122]. Notons cependant que c'est une énergie d'activation plus faible qu'avec les carbonates fondus. Lors du deuxième refroidissement, le comportement est différent : une baisse de conductivité est mesurée après quelques heures à haute température dès 580°C. Par la suite, un comportement d'Arrhenius est de nouveau observé, avec une énergie d'activation plus élevée, de 0,44 eV. La température a alors été fixée à 600°C, la conductivité concorde avec les valeurs obtenues précédemment. Lorsque l'électrolyte est refroidi à nouveau, une baisse plus prononcée de la conductivité est enregistrée lors de la recristallisation du sel à environ 520°C. À ce jour, nous n'avons pas d'explication pour justifier un tel comportement. Il serait intéressant de mener une étude par diffraction des rayons X en température par exemple afin de déterminer d'éventuels changements de phase et sous atmosphère contrôlée.

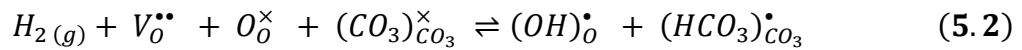
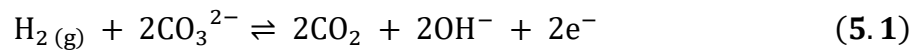


**Figure 5.19** – Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  au cours de deux cycles thermiques entre 300 et 600°C avec des électrodes de laque d'or sous une atmosphère inerte de diazote  $\text{N}_2$  (100 %vol).

Ensuite, l'azote a été mélangé à l'oxygène et à l'hydrogène **Fig. 5.20(a)** et **5.20(b)**, respectivement. Le comportement de l'électrolyte semble très stable sous l'atmosphère oxydante lors d'un seul cycle de chauffe et refroidissement et atteint même une conductivité plus élevée que dans l'azote pur :  $0.13 \text{ S.cm}^{-1}$  contre  $0.07 \text{ S.cm}^{-1}$ . Les diagrammes de Nyquist mesurés à basse (320°C) et à haute température (600°C) sont présentés au **Fig. 5.21** et **5.22**. Une importante résistance ionique est visible à haute fréquence à 320°C avec une valeur d'environ 15 000 Ohms. À 600°C en revanche, la résistance ionique est relativement faible avec environ 1 Ohms. Sous atmosphère réductrice, on peut noter qu'il y a encore trois zones lors du premier chauffage correspondant aux gammes de température similaires décrites précédemment dans l'azote et l'air sec avec une conductivité à 600°C de  $0,09 \text{ S.cm}^{-2}$ . Mais lors du premier refroidissement le comportement électrique change drastiquement avec non seulement une mais deux chutes de conductivité, entre 500 et 460°C puis entre 355 et 325°C, avec des changements dans les lois d'Arrhenius. Ce comportement a déjà été observé au laboratoire et mis en exergue par Grishin *et al.* [93,122]. Ces variations de conductivité à des températures plus basses que la recristallisation de l'oxycarbonate, correspondent à la celles d'autres phases fondues qui sont, dans le cas de  $(\text{Li},\text{Na},\text{K})_2\text{CO}_3$ , des phases hydroxyde de métaux alcalins [122]. En se basant sur ces analyses, l'oxycarbonate subirait donc une transformation partielle en hydroxydes de lithium et de sodium dont les températures de recristallisation correspondent de façon satisfaisante à celle de LiOH (entre 450 et 471°C) et de NaOH (318°C). Lors du cycle suivant, le comportement reste relativement fidèle au premier refroidissement avec les mêmes

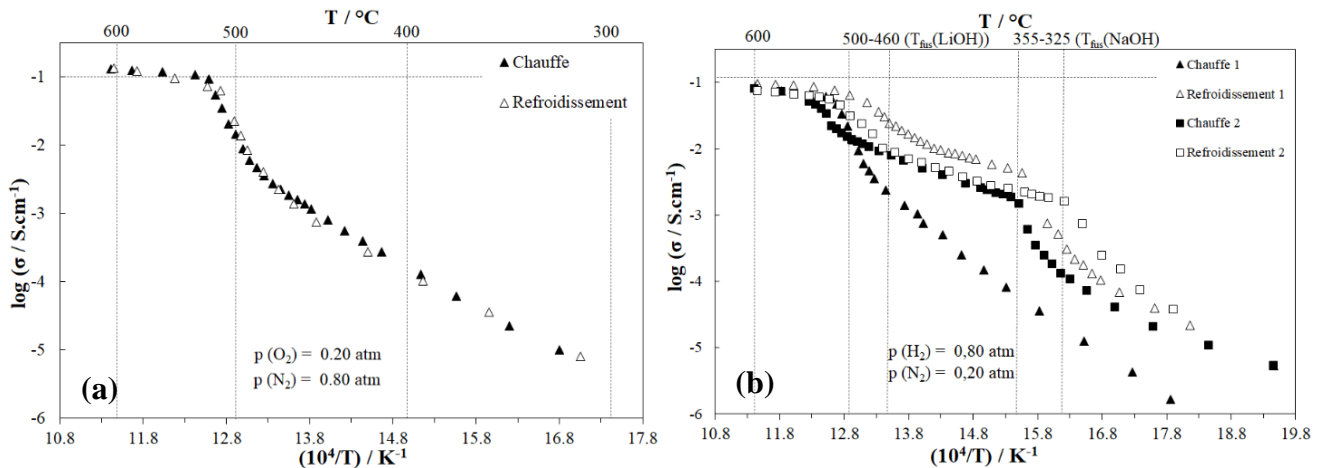


températures de recristallisation et une énergie d'activation à température intermédiaire de 0.5 eV. Ainsi, on peut supposer que l'oxydation de l'hydrogène en milieu carbonaté peut conduire à la transformation des ions carbonate en hydroxydes, selon la **Réaction 5.1**. Cela signifie également que le  $\text{CO}_2$  se forme localement et, par conséquent, cela éviterait une décarbonatation plus ou moins profonde du sel fondu et la transformation des carbonates en oxydes alcalins. Ce phénomène peut être décrit par la **Réaction 5.2**, en prenant en compte la chimie des défauts, mettant en jeu ceux de l'interface s'ils existent aussi avec l'oxycarbonate, les lacunes d'oxygène du côté de la phase oxyde de cérium et la formation d'ions hydrocarbonate et hydroxyde du côté de la phase carbonate [122] :



Où  $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$  est l'ion hydroxyle occupant le site régulier de l'oxygène dans la phase d'oxyde de cérium et  $(\text{HCO}_3)_{\text{CO}_3}^{\bullet}$  représente la formation d'un hydrocarbonate occupant la position d'un carbonate dans la phase fondue.

Ce dernier mécanisme a été suggéré par Xiong *et al.* [115] qui a étudié un composite basé sur du zirconate de baryum dopé à l'yttrium (BZY) et l'eutectique binaire de carbonates  $(\text{Li,Na})_2\text{CO}_3$ .



**Figure 5.20** – Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  au cours d'un cycle thermique entre 300 et 600°C avec des électrodes de laque d'or sous une atmosphère (a) oxydante  $\text{N}_2\text{-O}_2$  (80-20 %vol), (b) réductrice  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  (80-20 %vol).

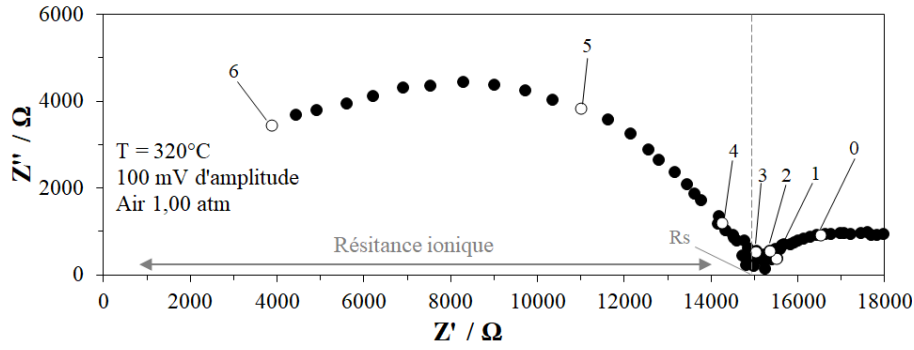


Figure 5.21 – Diagramme de Nyquist de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  à 320°C sous air à la première chauffe.

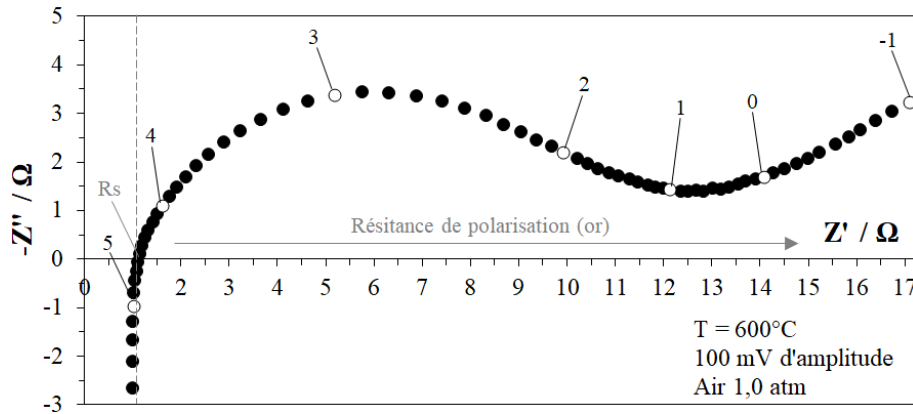
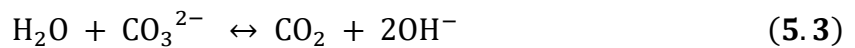
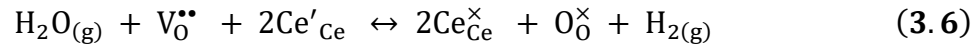
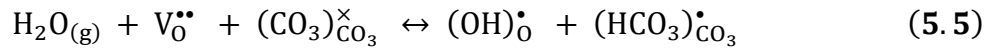
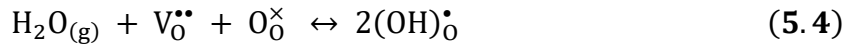


Figure 5.22– Diagramme de Nyquist de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  à 600°C sous air à la première chauffe.

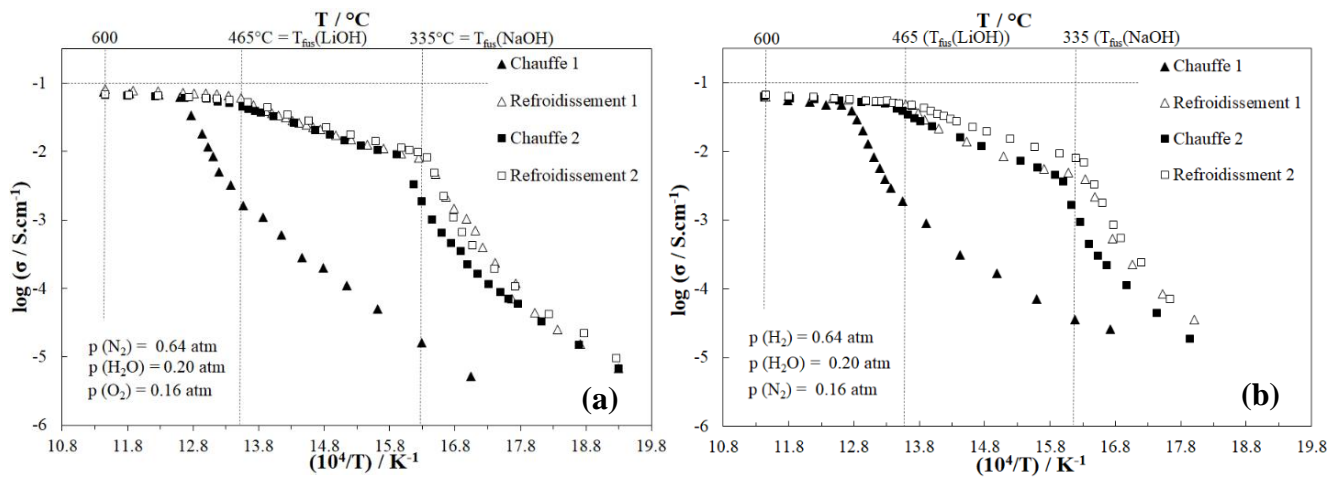
Ensuite, les atmosphères oxydantes et réductrices humidifiées à 20 %vol ont été considérées et les diagrammes d'Arrhenius de la conductivité sont représentés aux **Fig. 5.23(a)** et **(b)**. Un comportement similaire à l'atmosphère réductrice  $\text{H}_2\text{-N}_2$  (80-20 %vol) est observé. En effet, au refroidissement des chutes de conductivité sont observées à des températures similaires à la **Fig. 5.23(b)** : à 465 puis 335°C, températures qui correspondraient donc à la recristallisation des phases  $\text{LiOH}$  et  $\text{NaOH}$ . Les températures de transition sont décalées vers une température plus basse que sous atmosphère réductrice sèche, quelles que soient les compositions des atmosphères humides. L'hypothèse de formation d'hydroxydes est confirmée : l'eau favorise la transformation des carbonates en hydroxydes selon la **Réaction 5.3**, et ce, même en atmosphère oxydante. Dans les deux atmosphères humides, le comportement électrique semble se stabiliser encore plus rapidement que dans l'atmosphère réductrice sèche et reste très répétable au deuxième cycle. Cela peut être expliqué par le pouvoir de transformation des carbonates en hydroxydes encore plus important lorsque de l'eau est présente par rapport à l'hydrogène sec.



En revenant au rôle de l'interface, le phénomène pourrait être décrit une fois de plus par la chimie des défauts selon la notation de Kröger-Vink par les **Réactions 5.4** et **5.5**, pour l'air humidifié et complétée par la **Réaction 5.6** dans l'hydrogène humidifié. À noter que l'hydrogène est aussi un produit de réaction permettant la répétition du mécanisme [236].



Quelle que soit l'atmosphère humidifiée environnante, des ions hydroxyle et hydrocarbonate se forment, conduisant ainsi à une conduction spécifique atteignant  $0.06 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$  et les énergies d'activation dans la gamme de température intermédiaire sont toujours autour de  $0,6 \text{ eV}$  en atmosphère oxydante et  $0,7 \text{ eV}$  en atmosphère réductrice comme décrit pour le comportement électrique dans l'hydrogène sec (**Fig. 5.23(b)**).



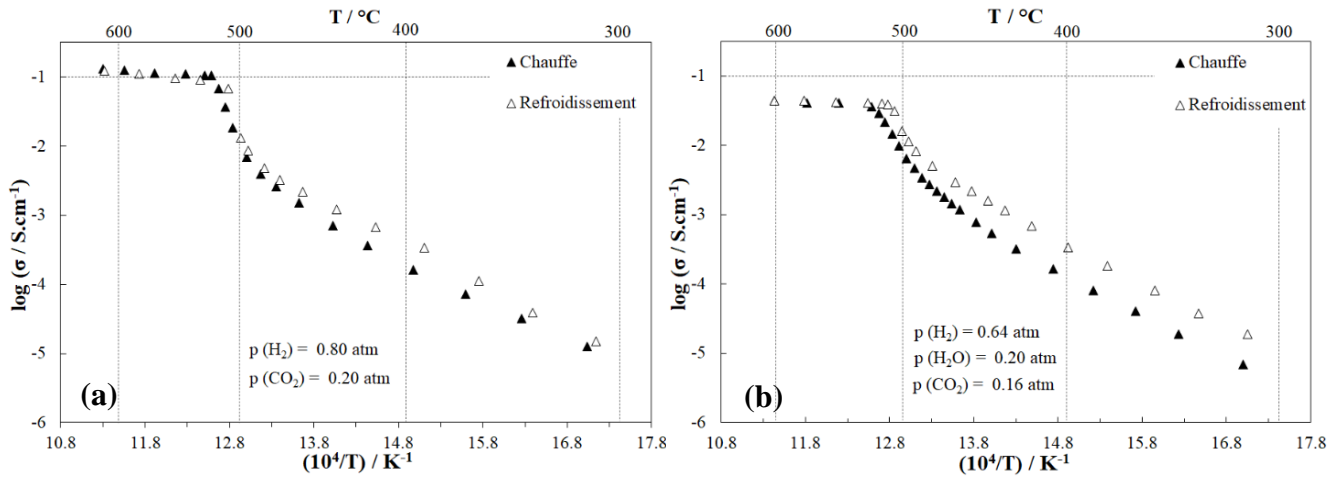
**Figure 5.23** – Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  au cours de deux cycles thermiques entre  $250$  et  $600^\circ\text{C}$  avec des électrodes de laque d'or sous une atmosphère (a) oxydante humidifiée  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$  (64-20-16 %vol) et (b) réductrice humidifiée  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$  (64-20-16 %vol).

Dans l'étape suivante, l'électrolyte a été étudié sous atmosphère réductrice mais cette fois en présence de dioxyde de carbone comme dans les conditions de travail MCFC. Les diagrammes d'Arrhenius pour les atmosphères  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  (80-20 %vol) et  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  (64-20-16 %vol) sont présentés aux **Fig. 5.24**. Cette dernière correspond à l'atmosphère réductrice standard MCFC. L'électrolyte composite semble très stable dans ces conditions, aucune hystérésis n'est observée lors du premier cycle. Cela signifie que le  $\text{CO}_2$  est le composant nécessaire dans les atmosphères de travail pour stabiliser le comportement

électrique et la composition du matériau composite en évitant la décarbonation du sel fondu comme le montre la **Réaction 5.7**.



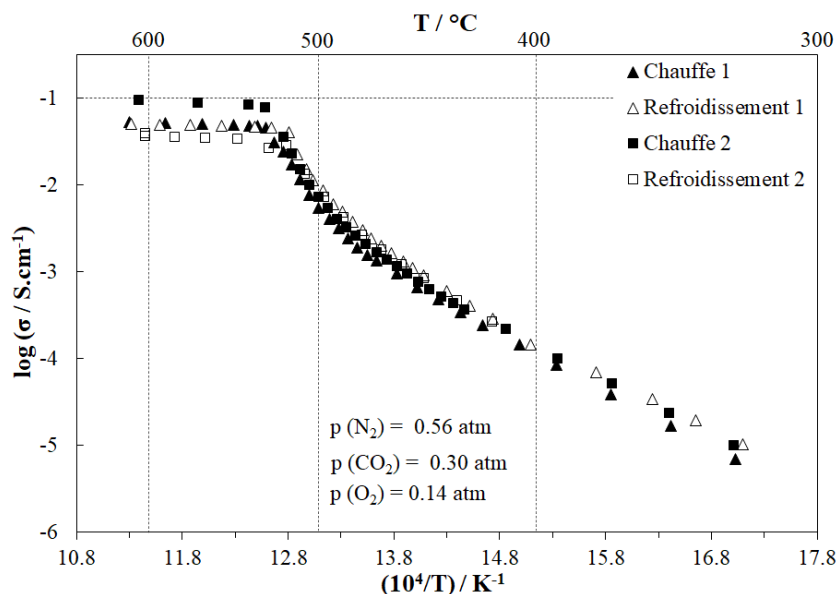
Des énergies d'activation égales à 1,23 eV dans les deux cas à basse température et à 0,19 et 0,10 eV à haute température sont enregistrées en atmosphère sèche et humide, respectivement. Le comportement semble en effet légèrement différer à haute température, avec une énergie d'activation deux fois plus faible et une conductivité égale à 0,04 S.cm<sup>-1</sup> pour l'atmosphère humide contre 0,13 S.cm<sup>-1</sup> pour l'atmosphère sèche à 600°C. Aucune explication ne peut être donnée à ce jour.



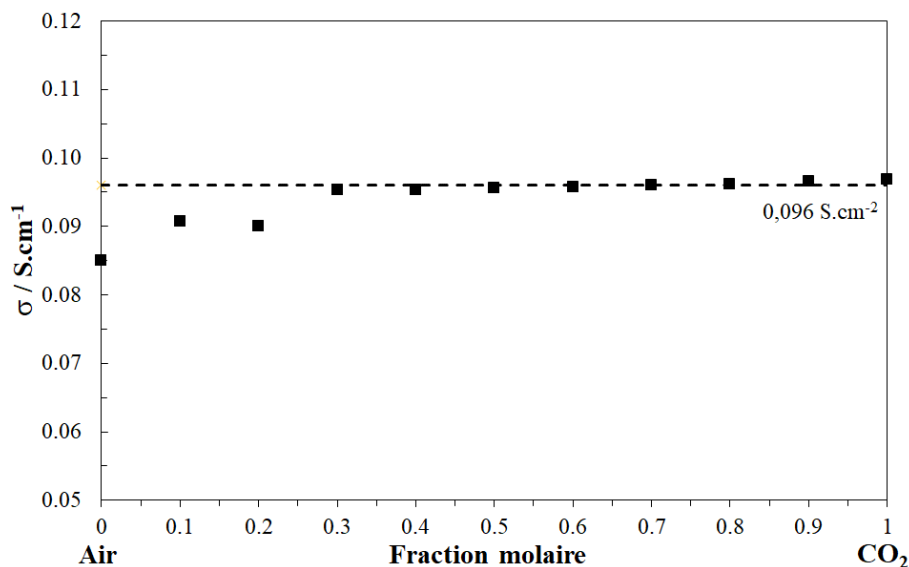
**Figure 5.24** – Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte composite SDC-Na<sub>6</sub>Li<sub>4</sub>MoO<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> au cours de deux cycles thermiques entre 300 et 600°C avec des électrodes de laque d'or sous une atmosphère réductrice (a) sèche H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (80-20 %vol) et (b) humidifiée H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (64-20-16 %vol).

L'électrolyte a finalement été étudié dans une atmosphère d'air et de CO<sub>2</sub> (70-30 %vol), comme pour l'étude du sel pur, et qui correspond à l'atmosphère oxydante standard de type MCFC, **Fig. 5.25**. Concernant le premier cycle de chauffe et refroidissement, aucun phénomène d'hystérésis n'est observé, les deux courbes se recouvrent parfaitement. La deuxième chauffe suit les mêmes températures de transition mais mène à une conductivité plus élevée dans la zone haute température. Nous n'avons pas d'explication pour justifier ce comportement à ce jour. Pourtant les énergies d'activation à basse et haute température sont comparables, environ 1,30 et 0,08 eV, respectivement. Après avoir été laissé à 600°C sous atmosphère contrôlée pendant tout un week-end, la conductivité a retrouvé sa valeur initiale et le deuxième refroidissement a de nouveau parfaitement suivi le premier cycle. Cependant, pour le moment, le comportement électrique de l'électrolyte ne peut pas être qualifié de stable dans ces conditions. La stabilité en conductivité du composite selon la teneur en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère à

600°C a pourtant été éprouvée, comme le montre la **Fig. 5.26**. La fraction volumique de CO<sub>2</sub> est variée de 0 à 1. Il est démontré que la conductivité augmente de 0,085 jusqu'à 0,096 S.cm<sup>-1</sup> de 0 à 30 % vol de CO<sub>2</sub> dans l'air puis reste globalement stable jusqu'à ce que les 100 % vol de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère soient atteints. Cela confirme la bonne stabilité électrochimique du composite qui avait été observée pour le sel pur lorsque différents mélanges Air-CO<sub>2</sub> avaient été utilisés pour alimenter la cellule.



**Figure 5.25** – Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte composite SDC-Na<sub>6</sub>Li<sub>4</sub>MoO<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> au cours de deux cycles thermiques entre 300 et 600°C avec des électrodes de laque d'or sous une atmosphère oxydante N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (56-30-14 %vol).



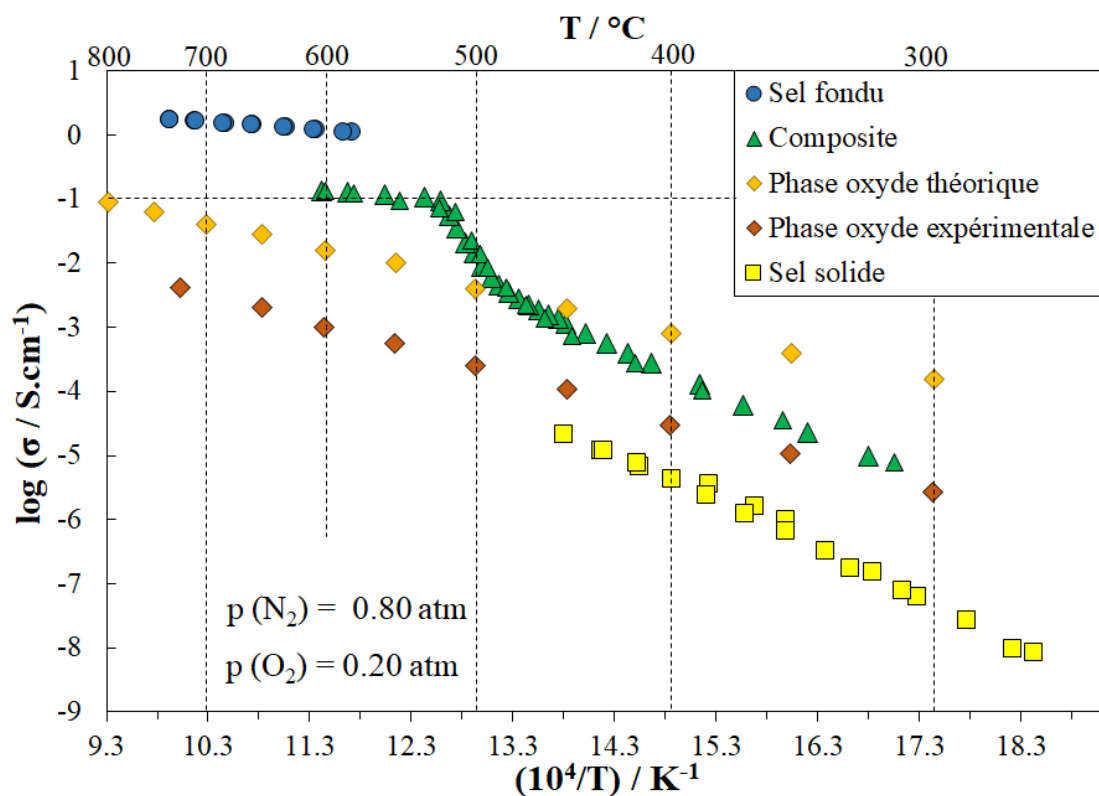
**Figure 5.26** – Variation de la conductivité d'un électrolyte composite SDC-Na<sub>6</sub>Li<sub>4</sub>MoO<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> avec des électrodes de laque d'or selon la teneur de l'atmosphère en CO<sub>2</sub> dilué dans l'air à 600°C.

En conclusion, ce nouveau sel d'oxycarbonate Na<sub>6</sub>Li<sub>4</sub>MoO<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> a démontré d'excellentes propriétés de conduction ionique au-dessus de son point de fusion qui a été mesuré à 521°C. Le sel pur atteint une conductivité de 1,24 S.cm<sup>-1</sup> à 600°C comparables aux carbonates

fondus conventionnels et démontre une bonne stabilité lors de cyclages thermiques quel que soit le mélange Air-CO<sub>2</sub> utilisé dans l'atmosphère environnante. L'oxycarbonate a ensuite pu être associé à la phase oxyde de cériine dopée au samarium pour une configuration électrolytique composite SDC-Na<sub>6</sub>Li<sub>4</sub>MoO<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. L'étude de sa conductivité avec la température lors de cyclages thermiques a été mise en œuvre entre 300 et 600°C sous diverses atmosphères, inertes, oxydantes et réductrices. Une relativement bonne stabilité a été enregistrée sous atmosphère inerte et oxydante sèche avec une conductivité atteignant 0,13 S.cm<sup>-1</sup> à 600°C témoignant de la non-réactivité entre les deux phases à haute température. Les énergies d'activation de toutes les mesures sont regroupées dans le **Tableau 5.4**. Soulignons que le composite est instable dans les atmosphères réductrice et humide lorsque le CO<sub>2</sub> n'est pas présent. En effet lors du premier refroidissement, les chutes de conductivité caractéristiques de la recristallisation d'un sel fondu correspondent à l'hydroxyde de lithium et de sodium, les deux métaux alcalins présents dans l'oxycarbonate et ce comportement reste stable lors du cycle thermique suivant. Cette transformation partielle des carbonates peut être évitée avec les mêmes atmosphères, en y ajoutant du dioxyde de carbone qui permet d'équilibrer les ions carbonate et assure une bonne stabilité du sel d'oxycarbonate. Comme les carbonates sont assez corrosifs vis-à-vis des électrodes à base de NiO et des plaques bipolaires, les oxycarbonates pourraient avoir moins d'impact. Des expériences éprouvant la répétabilité des expériences pour chaque atmosphère devraient encore être mises en œuvre ainsi que des analyses DRX avant et après expérience et des analyses thermiques du composite sous atmosphère réductrice avec et sans CO<sub>2</sub>. Puis finalement des tests avec des électrodes hybrides adaptées SDC-Na<sub>6</sub>Li<sub>4</sub>MoO<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-NiCu seront à réaliser. La **Fig. 5.27** constitue une bonne représentation de la conductivité de chaque phase pure par rapport à celle du composite selon la température et sous air. Une conductivité de 10<sup>-1</sup> S.cm<sup>-1</sup> peut être atteinte avec le composite à 600°C soit 200°C de moins que le matériau dense de cériine dopée théorique. Le diagramme d'Arrhenius de la conductivité de SDC théorique selon *FUEL CELL MATERIALS* [216] diffère de celui obtenu pour une pastille de SDC réalisée au laboratoire. Les conductivités plus faibles obtenues au laboratoire sont probablement dues à une densité trop faible de la pastille fabriquée malgré un pressage à 100 MPa et un frittage à 1300°C pendant 3 h (cf **Chap. 2 §3.3**).

**Tableau 5.4 – Valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) calculées pour SDC-LiNaK selon les atmosphères imposées et la zone de température (basse, intermédiaire ou haute).**

Atmosphère	$E_a$ basse $T^\circ$ (en eV)	$E_a$ $T^\circ$ intermédiaire (en eV)	$E_a$ haute $T^\circ$ (en eV)
N <sub>2</sub>	1,23		0,11
Air : N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1,33		0,30
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	1,00	0,60	0,25
Air humide :			
N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub>	1,40	0,60	0,10
H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub>	1,40	0,70	0,11
H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	1,23		0,19
H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>	1,23		0,10
N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1,30		0,10

**Figure 5.27 – Superposition des diagrammes d'Arrhenius du sel fondu pur  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  entre 580 et 750°C (ronds bleus), de l'électrolyte composite SDC- $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  entre 300 et 600°C (triangles verts), de SDC pur (*FUEL CELL MATERIALS*) entre 300 et 800°C théorique d'après [216] (carreaux oranges) et expérimentale (carreaux rouges) et du sel solide pur  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  entre 250 et 450°C (carrés jaunes) avec des électrodes d'or sous air N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (80-20 %vol).**

## 5. Conclusions

Dans ce chapitre exploratoire, il a été possible de travailler sur 3 axes différents concernant l'étude des propriétés électrolytiques des matériaux composites à base de sels fondus et d'oxyde solide pour les cellules électrochimiques hybrides.

Tout d'abord, la conductivité de l'électrolyte SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a pu être étudiée à haute température (600°C) à long terme, d'abord sous atmosphère sèche extrêmement réductrice H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (95-5 % vol). Dans ces conditions, ce matériau a démontré une bonne stabilité dans le temps pendant presque 1600 h alors qu'une augmentation de la conductivité d'environ 15 % a été enregistrée dans ce laps de temps et qui s'est avéré être caractéristique de l'hydroxylation partielle des ions carbonate comme détecté par DRX. L'expérience a ensuite été réalisée en présence de dioxyde de carbone H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (80-20 %vol) mais aucune stabilité n'a pu être obtenue sur le long terme, une augmentation significative de conductivité (+50%) a été enregistrée et serait caractéristique d'une conductivité électronique issue de la réduction du cérium. Lors du démontage, un important dépôt de carbone graphite a été observé, qui ne peut provenir que de la réduction complète des carbonates. De nouvelles expériences devront être mises en œuvre avec des teneurs en CO<sub>2</sub> différentes et/ou de la vapeur d'eau par exemple afin d'approfondir ces phénomènes observés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'influence de la microstructure de la phase oxyde solide a été étudiée, à savoir l'effet de la taille de ses particules sur la conductivité de l'électrolyte composite. L'interface carbonate-oxyde solide joue en effet un rôle prépondérant dans la conductivité de l'électrolyte. Pour cela la technique de synthèse par auto-combustion de précurseurs de nitrate a été mise en œuvre en faisant varier plusieurs paramètres. L'urée ou la glycine ont été employés comme combustible. Il s'est avéré que lorsque la synthèse est réalisée avec l'urée à 800°C, la taille des cristallites augmente linéairement avec l'augmentation de la quantité de combustible (entre 38 et 135 nm). En revanche, aucune tendance n'a pu être distinguée dans le cas de la glycine mais des tailles de cristallite bien plus faibles ont été calculées (entre 6 et 33 nm). La plus grande quantité de combustible permet d'obtenir les plus petites particules dans le cas de la glycine, tandis que le comportement inverse est observé dans le cas de l'urée. Cependant une agglomération relativement importante est observée dans chaque cas, une étape permettant d'y remédier est en cours de test. Cette poudre pourra ensuite être associée à des carbonates fondus au sein d'un composite afin d'évaluer l'effet de la taille directement sur la conductivité de l'électrolyte à haute température.



Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, un nouveau sel fondu oxycarbonate a été étudié électrochimiquement en température, d'abord seul dans l'état solide puis fondu, puis en association avec la cérine dopée au samarium en configuration électrolyte composite. Une bonne stabilité a été démontrée pour les atmosphères oxydantes sèches et toutes celles composées de  $\text{CO}_2$  avec une conductivité maximum de  $0,13 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$ . Cependant, lorsqu'il n'y a pas de  $\text{CO}_2$  une transformation partielle des ions carbonate en ions hydroxyde est détectable du fait des chutes de conductivité au refroidissement, à environ  $465$  et  $335^\circ\text{C}$ , caractéristiques de  $\text{LiOH}$  et  $\text{NaOH}$ , respectivement. Les conditions de stabilité sont maintenant relativement bien identifiées. La suite des expériences consistera à réaliser plus d'expériences afin de s'assurer de la répétabilité des phénomènes observés complété par des analyses DRX et thermique. Alors, des électrodes hybrides pourront être préparées afin d'étudier le comportement électrochimique et les performances d'un tel électrolyte en cellule complète.

# Conclusions générales et perspectives

Ces travaux de thèse étaient dédiés à la fabrication de cellules électrochimiques élémentaires pouvant fonctionner de manière réversible en mode pile à combustible et en mode électrolyseur. La spécificité de ces cellules est la nature de l'électrolyte qui est un composite associant carbonates fondus (l'eutectique ternaire  $(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$ ) et la cérine dopée au samarium (SDC), très performant dès  $500^\circ\text{C}$  en termes de conductivité (de l'ordre de  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ ) quelle que soit l'atmosphère, oxydante ou réductrice, avec ou sans  $\text{CO}_2$ , humide ou sèche. Ce matériau a été largement étudié dans des travaux antérieurs de l'équipe, montrant des mécanismes de transport complexes, intégrant de nombreuses espèces ioniques et électroactives : ions oxyde, carbonate, hydrogénocarbonate pour les principaux.

La faisabilité du concept de réversibilité a été démontrée initialement avec des électrodes d'or. Rapidement de nouvelles électrodes ont été envisagées en se basant sur les matériaux d'électrode à hydrogène de type cermet (composite céramique-métal) comme dans les dispositifs à oxyde solide (*Solid Oxide Cells*). Le choix s'est porté sur SDC pour la partie céramique et les alliages NiCu pour la partie métallique. Rapidement la phase carbonates  $(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  a été rajoutée pour réduire les incompatibilités thermomécaniques aux interfaces.

Il a été décidé de tester ces matériaux d'électrode à la fois comme électrode à hydrogène et comme électrode à oxygène, donc de fabriquer des cellules symétriques (qui ne le restent pas en cours de fonctionnement). Quatre procédés de synthèse des poudres ont été développés, deux ont été retenus pour les tests de performances : *eb*, qui consiste à mélanger les poudres de SDC-NiO-Cu<sub>x</sub>O, en ratio 13,0-69,6-17,4 %mol, fabriquées par synthèse urée-nitrate *one pot* avec la phase carbonates  $(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  fondue (en bain), et *eg* qui correspond au mélange de l'électrolyte SDC- $(\text{Li,Na,K})_2\text{CO}_3$  en proportions 58-42 %mol avec NiO-Cu<sub>x</sub>O en ratio 80-20 %mol fabriqué par synthèse urée-nitrate. La mise en forme des électrodes a ensuite été réalisée par co-pressage et sérigraphie. Les études de performances en atmosphère unique montrent que ces matériaux sont prometteurs : pour les électrodes co-pressées de type *eb*, avec une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ , les résistances spécifiques de l'électrode (ASR) mesurées par spectroscopie d'impédance sont de  $0,09 \Omega.\text{cm}^2$  et  $0,17 \Omega.\text{cm}^2$  à  $650^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  humidifié et sous Air- $\text{CO}_2$  respectivement.

Les cellules « symétriques » ont ensuite été testées dans les conditions de température et d'atmosphères anodique et cathodique (montage à deux atmosphères), dans les deux modes électrolyse et pile à combustible. En mode pile, les meilleures performances ( $j_{0,7\text{ V}} = 475 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $P_{\text{max}} = 353 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) ont été enregistrées avec des électrodes de type *eg*, et non *eb*, de même composition SDC-(Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NiCu en proportions 12-08-80 % mol, co-pressées sur un électrolyte de 1,4 mm d'épaisseur, sous atmosphères dites « (SO-MC)FC ». En mode électrolyse, une densité de courant de  $180 \text{ mA.cm}^{-2}$  est obtenue à 1,3 V dans les mêmes conditions de température et d'atmosphères. Le montage de test n'est pas suffisamment étanche pour analyser en ligne les gaz formés par chromatographie en phase gazeuse et ce malgré les nombreuses modifications apportées. Néanmoins, la réversibilité a pu être démontrée dans de nombreux cas. Les meilleures performances des électrodes de type *eg* s'expliquent à ce stade de l'étude par le fait que les particules métalliques possèdent une distribution de taille de particule plus étendue lorsqu'elles sont synthétisées seules par procédé urée-nitrate (pas de *one pot*). Le broyage ultérieur à sec avec le mélange électrolytique évite que les carbonates fondus enrobent les particules précédemment décrites en annihilant leur effet catalytique. Il est bon de souligner que la composition des électrodes mériterait d'être révisée, en diminuant la quantité de carbonates par exemple, en diminuant le rapport entre phases ionique et électronique et/ou en ajustant le rapport Ni-Cu.

La fabrication des électrodes par sérigraphie ne s'est pas avérée concluante à ce stade de sa mise en œuvre. Les observations MEB montrent des couches relativement denses ce qui explique les difficultés pour réduire les matériaux coté hydrogène et met en évidence un transfert de charge limitant. Coté oxygène, la réaction d'électrode est limitée par le transport de masse de nouveau lié au problème de diffusion des gaz jusqu'aux sites réactionnels. La mise en forme des électrodes par sérigraphie mérite d'être reconsidérée en travaillant la composition des encres pour mieux contrôler la porosité, l'épaisseur des électrodes et la répétabilité du procédé. Cette technique est essentielle pour permettre l'intégration de couches minces interfaciales et accroître les performances des cellules comme montré par A. Grishin précédemment.

Concernant l'électrolyte, une étude de stabilité sous atmosphère réductrice a pu être menée pendant 1600 h, ce qui n'avait pas été reporté jusqu'à maintenant dans la littérature. La transformation partielle des carbonates en espèces hydroxylées a été mise en évidence par diffraction des rayons X, et pourrait expliquer une baisse de performances dans le temps. L'ajout de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère n'a pas été bénéfique conduisant à la production de carbone

importante, consécutive de la réduction de l'oxyde de cérium ou conduisant à la réduction de celui-ci. Ce résultat inattendu a été malheureusement répété à trois reprises, et mériterait d'être expliqué dans un futur proche. Les travaux de cette thèse ont été réalisés avec de la poudre de SDC commerciale avec une taille de particules comprise entre 100 et 400 nm. Le transport ionique étant majoritaire aux interfaces carbonates fondus/oxyde solide, des poudres de SDC ont été fabriquées par synthèse urée-nitrate et glycine-nitrate.

Dans ce dernier cas, des cristallites de 6 nm ont été obtenues avec 250 % de glycine par rapport à la quantité stœchiométrique à 350°C, beaucoup plus petits que dans le cas de l'urée comme combustible (taille des cristallites variant de 38 nm à 135 nm à 800°C avec une quantité de combustible variant de 80 à 250 %). Des pastilles d'électrolyte composite intégrant ces nouvelles poudres seront testées très prochainement, en espérant que la conductivité sera accrue puisque les interfaces seront plus nombreuses. D'autres matériaux composites ont été envisagés, avec non plus un mélange eutectique de carbonates mais une phase oxycarbonate  $\text{Na}_6\text{Li}_4\text{MoO}_4(\text{CO}_3)_4$  associée à la cérine dopée au samarium. Les premières analyses sont très prometteuses quant aux potentialités de ce nouveau mélange : à 600°C, une conductivité de  $0,13 \text{ S.cm}^{-1}$  a été mesurée sous air puis sous  $\text{H}_2\text{-CO}_2$ , du même ordre de grandeur que  $\text{SDC-(Li,Na,K)}_2\text{CO}_3$  ( $0,10 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Les mesures en cycle thermique montrent une bonne stabilité sous air, et des transformations partielles sous atmosphères humidifiées qu'elles soient réductrices ou oxydantes. L'ajout de  $\text{CO}_2$  évite ces transformations. Ce matériau avant et après fonctionnement mérite de l'attention et de nouvelles expériences devront être menées, en particulier une analyse fine des phases en fonction des atmosphères de travail. Ensuite, il sera intéressant de lui associer des électrodes et d'étudier les performances de ces nouveaux assemblages dans les deux modes pile à combustible et électrolyseur.



# Références

- [1] B. Grau, J.-C. Ferreri, L'hydrogène décarboné, une énergie d'avenir, KPMG. <https://kpmg.com/fr/fr/blogs/home/posts/2021/11/1-hydrogene-decarbone-une-energie-d-avenir.html> (accessed July 16, 2023).
- [2] A.G. Olabi, T. Wilberforce, M.A. Abdelkareem, Fuel cell application in the automotive industry and future perspective, *Energy*. 214 (2021) 118955.
- [3] S. Wang, S.P. Jiang, Prospects of fuel cell technologies, *Natl. Sci. Rev.* 4 (2017) 163–
- [4] M.A. Abdelkareem, W.H. Tanveer, E.T. Sayed, M.E.H. Assad, A. Allagui, S.W. Cha, On the technical challenges affecting the performance of direct internal reforming biogas solid oxide fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 101 (2019) 361–375.
- [5] W. Winkler, H. Lorenz, The design of stationary and mobile solid oxide fuel cell–gas turbine systems, *J. Power Sources*. 105 (2002) 222–227.
- [6] M. Ebrahimi, I. Moradpoor, Combined solid oxide fuel cell, micro-gas turbine and organic Rankine cycle for power generation (SOFC–MGT–ORC), *Energy Convers. Manag.* 116 (2016) 120–133.
- [7] A. Zekri, K. Herbrig, M. Knipper, J. Parisi, T. Plaggenborg, Nickel Depletion and Agglomeration in SOFC Anodes During Long-Term Operation, *Fuel Cells*. 17 (2017) 359–366.
- [8] T. Van Gestel, F. Han, D. Sebold, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Nano-structured solid oxide fuel cell design with superior power output at high and intermediate operation temperatures, *Microsyst. Technol.* 17 (2011) 233–242.
- [9] B. Singh, S. Ghosh, S. Aich, B. Roy, Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review, *J. Power Sources*. 339 (2017) 103–135.
- [10] M. Godickemeier, Lj. Gauckler, Engineering of solid oxide fuel cells with ceria-based electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 414–421.
- [11] H. Sumi, S. Takahashi, Y. Yamaguchi, H. Shimada, Lanthanum-doped ceria interlayer between electrolyte and cathode for solid oxide fuel cells, *J. Asian Ceram. Soc.* 9 (2021)
- [12] J. Huang, F. Xie, C. Wang, Z. Mao, Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 877–883.
- [13] N. Kei Hoa, H.A. Rahman, M.R. Somalu, Review: Enhancement of composite anode materials for low-temperature solid oxide fuels, *Int. J. Hydrog. Energy*. 44 (2019) 30692–30704.
- [14] 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 Ion.* 179 (2008)
- [15] M.J. Jorgensen, M. Mogensen, Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A433–A442.
- [16] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa, High-performance composite cathodes with tailored mixed conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells using proton conducting electrolytes, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4984–4993.

- [17] C. Nicollet, Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr) préparées par infiltration, thèse, Université de Bordeaux, 2016.
- [18] Q.L. Liu, K.A. Khor, S.H. Chan, High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode, *J. Power Sources*. 161 (2006) 123–128.
- [19] F. Mauvy, J.-C. Grenier, J. Vulliet, J.-M. Bassat, A. Rougier, Lanthanum nickelate as an efficient oxygen electrode for solid oxide electrolysis cell, *Fuel Cells*. 22 (2022) 48–56.
- [20] S.C. Singhal, Solid oxide fuel cells for power generation: Solid oxide fuel cells for power generation, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 3 (2014) 179–194.
- [21] T.Z. Sholklapper, C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C.D. Jonghe, Synthesis of Dispersed and Contiguous Nanoparticles in Solid Oxide Fuel Cell Electrodes, *Fuel Cells*. 8 (2008) 303–312.
- [22] S. Rajesh, D.A. Macedo, R.M. Nascimento, Composite electrolytes and electrodes for intermediate temperature hybrid fuel cells, *Commun. Curr. Res. Technol. Dev.* (2013) 485–494.
- [23] M. Sangster, A. Pelton, Special report to the phase equilibria program, *Am. Ceram. Soc.* (1987) 4–231.
- [24] G.J. Janz, M.R. Lorenz, Solid-Liquid Phase Equilibria for Mixtures of Lithium, Sodium, and Potassium Carbonates, *J. Chem. Eng. Data*. 6 (1961) 321–323.
- [25] A.H. Meskine, Electrolyse du  $\text{CO}_2$  en milieu carbonates fondus. Etudes fondamentales et optimisation des performances électrochimiques. Fabrication d'une cellule d'électrolyse, thèse, Chimie ParisTech - PSL, 2020.
- [26] A. Kulkarni, S. Giddey, Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3123–3146.
- [27] L. Mastropasqua, L. Pierangelo, M. Spinelli, M.C. Romano, S. Campanari, S. Consonni, Molten Carbonate Fuel Cells retrofits for  $\text{CO}_2$  capture and enhanced energy production in the steel industry, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 88 (2019) 195–208.
- [28] B. Zhu, G. Lindbergh, D. Simonsson, Comparison of electrochemical and surface characterisation methods for investigation of corrosion of bipolar plate materials in molten carbonate fuel cell: Part I. Electrochemical study, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1497–1513.
- [29] FCE, POSCO Energy open 20 MW Korean park, *Fuel Cells Bull.* (2017) 1.
- [30] J.R. Selmán, Molten-salt fuel cells—Technical and economic challenges, *J. Power Sources*. 160 (2006) 852–857.
- [31] B. Zhu, B. Mellander, Proton conduction in nitrate-based oxides and related ceramics at intermediate temperatures, *Solid State Ion.* 70 (1994) 285–290.
- [32] B. Zhu, Intermediate temperature proton conducting salt–oxide composites, *Solid State Ion.* 125 (1999) 397–405.
- [33] B. Zhu, Proton and oxygen ion conduction in nonoxide ceramics, *Mater. Res. Bull.* (2000) 6.
- [34] I.A. Amar, R. Lan, C.T.G. Petit, V. Arrighi, S. Tao, Electrochemical synthesis of ammonia based on a carbonate-oxide composite electrolyte, *Solid State Ion.* 182 (2011) 133–138.

- [35] B. Zhu, Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for tractionary applications, *J. Power Sources*. 93 (2001) 82–86.
- [36] B. Zhu, X. Liu, P. Zhou, X. Yang, Z. Zhu, W. Zhu, Innovative solid carbonate–ceria composite electrolyte fuel cells, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 566–571.
- [37] Q.X. Fu, S.W. Zha, W. Zhang, D.K. Peng, G.Y. Meng, B. Zhu, Intermediate temperature fuel cells based on doped ceria–LiCl–SrCl<sub>2</sub> composite electrolyte, *J. Power Sources*. 104 (2002) 73–78.
- [38] C. Slim, L. Baklouti, M. Cassir, A. Ringuedé, Structural and electrochemical performance of gadolinia-doped ceria mixed with alkali chlorides (LiCl–KCl) for Intermediate Temperature-Hybrid Fuel Cell applications, *Electrochimica Acta*. 123 (2014) 127–134.
- [39] C. Yao, J. Meng, X. Liu, X. Zhang, X. Liu, F. Meng, X. Wu, J. Meng, Enhanced ionic conductivity in Gd-doped ceria and (Li/Na)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> composite electrolytes for solid oxide fuel cells, *Solid State Sci.* 49 (2015) 90–96.
- [40] L. Sun, R. Du, H. Wang, H. Li, Intermediate Temperature Electrochemical Properties of Yb<sup>3+</sup> Doped SrCeO<sub>3</sub>-carbonate and Chloride Composite Electrolytes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 5054–5060.
- [41] R. Shi, W. Chen, W. Hu, J. Liu, H. Wang, SrCe<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub> Compounded with NaCl–KCl as a Composite Electrolyte for Intermediate Temperature Fuel Cell, *Materials*. 11 (2018) 1583.
- [42] B. Zhu, Functional ceria–salt-composite materials for advanced ITSOFC applications, *J. Power Sources*. 114 (2003) 1–9.
- [43] J. Huang, Z. Mao, L. Yang, R. Peng, SDC-Carbonate Composite Electrolytes for Low-Temperature SOFCs, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A437.
- [44] M. Benamira, V. Albin, A. Ringuedé, R.-N. Vannier, A. Bodén, C. Lagergren, M. Cassir, Structural and Electrical Properties of Gadolinia-doped Ceria Mixed with Alkali Earth Carbonates for SOFC Applications, *ECS Trans.* 7 (2007) 2261–2268.
- [45] L. Zhang, R. Lan, X. Xu, S. Tao, Y. Jiang, A. Kraft, A high performance intermediate temperature fuel cell based on a thick oxide–carbonate electrolyte, *J. Power Sources*. 194 (2009) 967–971.
- [46] G. Abbas, R. Raza, B. Zhu, M.A. Chaudhry, Preparation and Characterization of Nanocomposite Calcium Doped Ceria Electrolyte With Alkali Carbonates (NK-CDC) for SOFC, (2010).
- [47] C.M. Lapa, F.M.L. Figueiredo, D.P.F. de Souza, L. Song, B. Zhu, F.M.B. Marques, Synthesis and characterization of composite electrolytes based on samaria-doped ceria and Na/Li carbonates, *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 2953–2957.
- [48] V. Jain, S. Bobade, D. Gulwade, P. Gopalan, Role of the salt phase in GDC and alumina-based composites, *Ionics*. 16 (2010) 487–496.
- [49] R. Chockalingam, S. Jain, S. Basu, Studies on Conductivity of Composite GdCeO<sub>2</sub> - Carbonate Electrolytes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Integr. Ferroelectr.* 116 (2010) 23–34.
- [50] N. Jaiswal, S. Upadhyay, D. Kumar, O. Parkash, Sm<sup>3+</sup> and Sr<sup>2+</sup> co-doped ceria prepared by citrate–nitrate auto-combustion method, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (2014) 543–551.



- [51] B. Zhu, H. Qin, R. Raza, Q. Liu, L. Fan, J. Patakangas, P. Lund, A single-component fuel cell reactor, *Int. J. Hydrog. Energy*. 36 (2011) 8536–8541.
- [52] J. Raharjo, A. Muchtar, W.R.W. Daud, N. Muhamad, E.H. Majlan, Fabrication of Porous LSCF-SDC Carbonates Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Applications, *Key Eng. Mater.* 471–472 (2011) 179–184.
- [53] H.Abd. Rahman, A. Muchtar, N. Muhamad, H. Abdullah, Structure and thermal properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC carbonate composite cathodes for intermediate- to low-temperature solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1571–1576.
- [54] S.-S. Baek, N. Lee, B.-K. Kim, H. Chang, S.-J. Song, J.-Y. Park, Addition effects of erbia-stabilized bismuth oxide on ceria-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature–solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 16823–16834.
- [55] M. Mizuhata, T. Ohashi, A.B. Béléké, Electrical conductivity and related properties of molten carbonates coexisting with ceria-based oxide powder for hybrid electrolyte, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 19407–19416.
- [56] F. Rahmawati, W. Fajriati, E. Herald, D.G. Syarif, Oxygen Ion-Conductivity and Chemical Stability of Ceria Based-Electrolyte in Composite with Sodium Carbonate as Electrolyte for Direct Biodiesel-Fuel Cells, *Procedia Chem.* 14 (2015) 164–170.
- [57] A.S.V. Ferreira, T. Saradha, F.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, Compositional and microstructural effects in composite electrolytes for fuel cells, *Int. J. Energy Res.* 35 (2011) 1090–1099.
- [58] C. Ricca, A. Grishin, A. Ringuedé, M. Cassir, C. Adamo, F. Labat, Modeling composite electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cell application: structural, vibrational and electronic features of carbonate–oxide interfaces, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 17473–17482.
- [59] B. Zhu, X. Liu, M. Sun, S. Ji, J. Sun, Calcium doped ceria-based materials for cost-effective intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1127–1134.
- [60] J. Huang, Z. Mao, Z. Liu, C. Wang, Performance of fuel cells with proton-conducting ceria-based composite electrolyte and nickel-based electrodes, *J. Power Sources*. 175 (2008) 238–243.
- [61] Y. Ma, Ceria-based nanocomposite electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells, KTH, 2009.
- [62] W. Zhu, C. Xia, D. Ding, X. Shi, G. Meng, Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 2057–2064.
- [63] C. Xia, Y. Li, Y. Tian, Q. Liu, Y. Zhao, L. Jia, Y. Li, A high performance composite ionic conducting electrolyte for intermediate temperature fuel cell and evidence for ternary ionic conduction, *J. Power Sources*. 188 (2009) 156–162.
- [64] M. Benamira, A. Ringuedé, V. Albin, R.-N. Vannier, L. Hildebrandt, C. Lagergren, M. Cassir, Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight, *J. Power Sources*. 196 (2011) 5546–5554.

- [65] A. Bodén, J. Di, C. Lagergren, G. Lindbergh, C.Y. Wang, Conductivity of SDC and (Li/Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> composite electrolytes in reducing and oxidising atmospheres, *J. Power Sources*. 172 (2007) 520–529.
- [66] J. Huang, Z. Mao, Z. Liu, C. Wang, Development of novel low-temperature SOFCs with co-ionic conducting SDC-carbonate composite electrolytes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2601–2605.
- [67] Y. Xia, Y. Bai, X. Wu, D. Zhou, X. Liu, J. Meng, The competitive ionic conductivities in functional composite electrolytes based on the series of M-NLCO (M = Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>; NLCO = 0.53Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–0.47Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), *Int. J. Hydrog. Energy*. 36 (2011) 6840–6850.
- [68] S. Rajesh, D.A. Macedo, R.M. Nascimento, G.L. Souza, F.M.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, One-step synthesis of composite electrolytes of Eu-doped ceria and alkali metal carbonates, *Int. J. Hydrog. Energy*. 38 (2013) 16539–16545.
- [69] Y. Ma, X. Wang, H.A. Khalifa, B. Zhu, M. Muhammed, Enhanced ionic conductivity in calcium doped ceria – Carbonate electrolyte: A composite effect, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 19401–19406.
- [70] Z.U. Rehman, G. Abbas, M. Ashfaq Ahmad, R. Raza, M. Ajmal Khan, R. Batool, F. Altaf, R. Gill, F. Hussain, Ternary Alkali Carbonates Effect on Electrochemical Characterization of Nanocomposite Calcium-Doped Ceria Electrolytes (LNK-CDC) for SOFC, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*. 17 (2020) 011001.
- [71] L. Zhang, R. Lan, C.T.G. Petit, S. Tao, Durability study of an intermediate temperature fuel cell based on an oxide–carbonate composite electrolyte, *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 6934–6940.
- [72] L. Zhang, R. Lan, A. Kraft, S. Tao, A stable intermediate temperature fuel cell based on doped-ceria–carbonate composite electrolyte and perovskite cathode, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 582–585.
- [73] I.A. Amar, C.T.G. Petit, G. Mann, R. Lan, P.J. Skabara, S. Tao, Electrochemical synthesis of ammonia from N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O based on (Li,Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.18</sub>Ca<sub>0.02</sub>O<sub>2-δ</sub> composite electrolyte and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (2014) 4322–4330.
- [74] I.A. Amar, C.T.G. Petit, R. Lan, G. Mann, S. Tao, Electrochemical synthesis of ammonia from wet nitrogen using La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub>–Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.18</sub>Ca<sub>0.02</sub>O<sub>2-δ</sub> composite cathode, *RSC Adv.* 4 (2014) 18749–18754.
- [75] W. Liu, Y. Liu, B. Li, T.D. Sparks, X. Wei, W. Pan, Ceria (Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>)/carbonates composite electrolytes with high electrical conductivity at low temperature, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 181–185.
- [76] N. Jaiswal, D. Kumar, S. Upadhyay, O. Parkash, High electrical conductivity of nanocomposites based on Ce<sub>0.82</sub>Sm<sub>0.16</sub>Sr<sub>0.02</sub>O<sub>1.90</sub> and (Li/Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for low temperature solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9004–9010.
- [77] R. Raza, X. Wang, Y. Ma, B. Zhu, Study on calcium and samarium co-doped ceria based nanocomposite electrolytes, *J. Power Sources*. 195 (2010) 6491–6495.
- [78] M.I. Asghar, S. Jouttijärvi, P.D. Lund, High performance ceramic nanocomposite fuel cells utilizing LiNiCuZn-oxide anode based on slurry method, *Int. J. Hydrog. Energy*. 43 (2018) 12797–12802.

- [79] R. Raza, M.A. Ahmad, J. Iqbal, N. Akram, Z. Gao, S. Javed, B. Zhu, Ce<sub>0.8</sub>(SmZr)<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-carbonate nanocomposite electrolyte for solid oxide fuel cell: Nanocomposite electrolyte for SOFCs, *Int. J. Energy Res.* 38 (2014) 524–529.
- [80] A. Ahmed, R. Raza, M.S. Khalid, M. Saleem, F. Alvi, M.S. Javed, T.A. Sherazi, M.N. Akhtar, N. Akram, M.A. Ahmad, A. Rafique, J. Iqbal, A. Ali, M.K. Ullah, S.K. Imran, I. Shakir, M.A. Khan, B. Zhu, Highly efficient composite electrolyte for natural gas fed fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy.* 41 (2016) 6972–6979.
- [81] N. Jaiswal, S. Upadhyay, D. Kumar, O. Parkash, Ionic conduction in Mg<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> co-doped ceria/carbonates nanocomposite electrolytes, *Int. J. Hydrog. Energy.* 40 (2015) 3313–3320.
- [82] N. Jaiswal, S. Upadhyay, D. Kumar, O. Parkash, Enhanced ionic conductivity in La<sup>3+</sup> and Sr<sup>2+</sup> co-doped ceria: carbonate nanocomposite, *Ionics.* 21 (2015) 2277–2283.
- [83] N. Jaiswal, D. Kumar, O. Parkash, S. Upadhyay, Ceria (La<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>/Carbonates Nanocomposite Electrolytes with High Electrical Conductivity for Low-Temperature SOFCs, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 1080–1087.
- [84] N. Jaiswal, S. Upadhyay, D. Kumar, O. Parkash, Ca<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> co-doped ceria/carbonates nanocomposites for low temperature solid oxide fuel cells: Composite effect, *Ceram. Int.* 41 (2015) 15162–15169.
- [85] K. Tanwar, N. Jaiswal, P. Sharma, D. Kumar, O. Parkash, Structural analysis of Ce<sub>0.83</sub>Dy<sub>0.14</sub>Ca<sub>0.03</sub>O<sub>1.90</sub> (CDC) and enhanced electrical conductivity of its composites with alkali carbonates for LT-SOFCs, *J. Alloys Compd.* 741 (2018) 532–541.
- [86] M. Singh, A.K. Singh, Space charge layer induced superionic conduction and charge transport behaviour of “alkali carbonates and tri-doped ceria nanocomposites” for LT-SOFCs applications, *Ceram. Int.* 47 (2021) 1218–1228.
- [87] A.I.B. Rondão, S.G. Patrício, F.M.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, Role of gas-phase composition on the performance of ceria-based composite electrolytes, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 5497–5506.
- [88] Y. Jing, P. Lund, M.I. Asghar, F. Li, B. Zhu, B. Wang, X. Zhou, C. Chen, L. Fan, Non-doped CeO<sub>2</sub>-carbonate nanocomposite electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 46 (2020) 29290–29296.
- [89] Y. Jing, X. Zhou, P. Lund, C. Chen, L. Fan, Electrochemical impact of the carbonate in ceria-carbonate composite for low temperature solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy.* 46 (2021) 9898–9904.
- [90] C. Ricca, Combined theoretical and experimental study of the ionic conduction in oxide-carbonate composite materials as electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFC), *thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*, 2016.
- [91] G.Y. Meng, Q.X. Fu, S.W. Zha, C.R. Xia, X.Q. Liu, D.K. Peng, Novel intermediate temperature ceramic fuel cells with doped ceria-based composite electrolytes, *Solid State Ion.* 148 (2002) 533–537.
- [92] S. Zha, J. Cheng, Q. Fu, G. Meng, Ceramic fuel cells based on ceria–carbonate salt composite electrolyte, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 594–597.
- [93] C. Ricca, V. Albin, F. Labat, C. Adamo, M. Cassir, A. Ringuedé, A first combined electrochemical and modelling strategy on composite carbonate/oxide electrolytes for hybrid fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 41 (2016) 18778–18787.

- [94] J. Huang, L. Yang, R. Gao, Z. Mao, C. Wang, A high-performance ceramic fuel cell with samarium doped ceria-carbonate composite electrolyte at low temperatures, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 785–789.
- [95] J. Huang, Z. Gao, Z. Mao, Effects of salt composition on the electrical properties of samaria-doped ceria/carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 4270–4275.
- [96] J. Di, M. Chen, C. Wang, J. Zheng, L. Fan, B. Zhu, Samarium doped ceria-(Li/Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> composite electrolyte and its electrochemical properties in low temperature solid oxide fuel cell, *J. Power Sources.* 195 (2010) 4695–4699.
- [97] X. Wang, Y. Ma, R. Raza, M. Muhammed, B. Zhu, Novel core-shell SDC/amorphous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1617–1620.
- [98] R. Raza, X. Wang, Y. Ma, X. Liu, B. Zhu, Improved ceria-carbonate composite electrolytes, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 2684–2688.
- [99] L.F. Volkova, Phase diagram of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *Izvest Sib. Otd. Akad Nauk SSSR* 3. (1958) 33–35.
- [100] C. Chen, T. Tran, R. Olivares, S. Wright, S. Sun, Coupled Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Melting Point and Thermal Stability of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Based Salts, *J. Sol. Energy Eng.* 136 (2014) 031017.
- [101] Y. Li, Z. Rui, C. Xia, M. Anderson, Y.S. Lin, Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO<sub>2</sub> permeation membrane, *Catal. Today.* 148 (2009) 303–309.
- [102] I. Khan, P.K. Tiwari, S. Basu, Analysis of gadolinium-doped ceria-ternary carbonate composite electrolytes for solid oxide fuel cells, *Ionics.* 24 (2018) 211–219.
- [103] I.A. Amar, C.T.G. Petit, L. Zhang, R. Lan, P.J. Skabara, S. Tao, Electrochemical synthesis of ammonia based on doped-ceria-carbonate composite electrolyte and perovskite cathode, *Solid State Ion.* 201 (2011) 94–100.
- [104] Y. Jing, J. Patakanagas, P.D. Lund, B. Zhu, An improved synthesis method of ceria-carbonate based composite electrolytes for low-temperature SOFC fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 16532–16538.
- [105] I. Khan, M.I. Asghar, P.D. Lund, S. Basu, High conductive (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> electrolyte compositions for IT-SOFC applications, *Int. J. Hydrog. Energy.* 42 (2017) 20904–20909.
- [106] B. Zhu, B.E. Mellander, Ionic Conduction in Composite Materials Containing One Molten Phase, *Solid State Phenom.* 39–40 (1994) 19–22.
- [107] Z. Gao, J. Huang, Z. Mao, C. Wang, Z. Liu, Preparation and characterization of nanocrystalline Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> for low temperature solid oxide fuel cells based on composite electrolyte, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 731–737.
- [108] B. Zhu, M.D. Mat, Studies on Dual Phase Ceria-based Composites in Electrochemistry, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2006) 383–402.
- [109] B. Zhu, S. Li, B.-E. Mellander, Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300–600°C) solid oxide fuel cells, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 302–305.

- [110] B. Zhu, Next generation fuel cell R&D, *Int. J. Energy Res.* 30 (2006) 895–903.
- [111] J. Maier, Ionic conduction in space charge regions, *Prog. Solid State Chem.* 23 (1995) 171–263.
- [112] R. Liu, Y. Xie, J. Wang, Z. Li, B. Wang, Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with  $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (M=La, Y, Gd, Sm) and their proton conduction at intermediate temperature, *Solid State Ion.* 177 (2006) 73–76.
- [113] E. Ruiz-Trejo, J.A. Kilner, Possible proton conduction in  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  nanoceramics, *J Appl Electrochem.* 39 (2009) 523–528.
- [114] X. Wang, Y. Ma, S. Li, A.-H. Kashyout, B. Zhu, M. Muhammed, Ceria-based nanocomposite with simultaneous proton and oxygen ion conductivity for low-temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2754–2758.
- [115] X. Xiong, X. Lei, C. Zhang, J. Wang, K. Huang, Synergetic proton conduction in  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ –carbonate composite electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ion.* 279 (2015) 66–71.
- [116] Y. Zhao, C. Xia, Y. Wang, Z. Xu, Y. Li, Quantifying multi-ionic conduction through doped ceria-carbonate composite electrolyte by a current-interruption technique and product analysis, *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 8556–8561.
- [117] A.S.V. Ferreira, C.M.C. Soares, F.M.H.L.R. Figueiredo, F.M.B. Marques, Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria/carbonate composite electrolytes for fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 36 (2011) 3704–3711.
- [118] M. Benamira, A. Ringuedé, L. Hildebrandt, C. Lagergren, R.-N. Vannier, M. Cassir, Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for SOFC applications: II – An electrochemical insight, *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 19371–19379.
- [119] M.I. Asghar, M. Heikkilä, P.D. Lund, Advanced low-temperature ceramic nanocomposite fuel cells using ultra high ionic conductivity electrolytes synthesized through freeze-dried method and solid-route, *Mater. Today Energy.* 5 (2017) 338–346.
- [120] C. Ricca, A. Ringuedé, M. Cassir, C. Adamo, F. Labat, Conduction Mechanisms in Oxide–Carbonate Electrolytes for SOFC: Highlighting the Role of the Interface from First-Principles Modeling, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 10067–10077.
- [121] Y. Zhang, J. Liu, M. Singh, E. Hu, Z. Jiang, R. Raza, F. Wang, J. Wang, F. Yang, B. Zhu, Superionic Conductivity in Ceria-Based Heterostructure Composites for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Nano-Micro Lett.* 12 (2020) 1–20.
- [122] A. Grishin, M. Ben Osman, H. Meskine, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, A. Ringuedé, Deeper Understanding of Ternary Eutectic Carbonates/Ceria-Based Oxide Composite Electrolyte through Thermal Cycling, *Energies.* 15 (2022) 2688.
- [123] M. Mat, X. Liu, Z. Zhu, B. Zhu, Development of cathodes for methanol and ethanol fuelled low temperature (300–600°C) solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 32 (2007) 796–801.
- [124] C. Xia, Y. Li, Y. Tian, Q. Liu, Z. Wang, L. Jia, Y. Zhao, Y. Li, Intermediate temperature fuel cell with a doped ceria–carbonate composite electrolyte, *J. Power Sources.* 195 (2010) 3149–3154.
- [125] Z. Gao, Z. Mao, C. Wang, Z. Liu, Preparation and characterization of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 12905–12910.

- [126] L. Fan, B. Zhu, M. Chen, C. Wang, R. Raza, H. Qin, X. Wang, X. Wang, Y. Ma, High performance transition metal oxide composite cathode for low temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*. 203 (2012) 65–71.
- [127] Y. Jing, H. Qin, Q. Liu, M. Singh, B. Zhu, Synthesis and Electrochemical Performances of LiNiCuZn Oxides as Anode and Cathode Catalyst for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 5102–5105.
- [128] Y. Zhao, D.-B. Xiong, H. Qin, F. Gao, H. Inui, B. Zhu, Nanocomposite electrode materials for low temperature solid oxide fuel cells using the ceria-carbonate composite electrolytes, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 19351–19356.
- [129] X. Yao, P. Li, B. Yu, F. Yang, J. Li, Y. Zhao, Y. Li, Hydrothermally synthesized NiO-samarium doped ceria nano-composite as an anode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*. 42 (2017) 22192–22200.
- [130] M.I. Asghar, M. Heikkilä, P.D. Lund, Advanced low-temperature ceramic nanocomposite fuel cells using ultra high ionic conductivity electrolytes synthesized through freeze-dried method and solid-route, *Mater. Today Energy*. 5 (2017) 338–346.
- [131] M.I. Asghar, S. Jouttijärvi, P.D. Lund, High performance ceramic nanocomposite fuel cells utilizing LiNiCuZn-oxide anode based on slurry method, *Int. J. Hydrog. Energy*. 43 (2018) 12797–12802.
- [132] R. Raza, Q. Liu, J. Nisar, X. Wang, Y. Ma, B. Zhu, ZnO/NiO nanocomposite electrodes for low-temperature solid oxide fuel cells, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 917–920.
- [133] Y. Ma, X. Wang, R. Raza, M. Muhammed, B. Zhu, Thermal stability study of SDC/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs, *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 2580–2585.
- [134] S. Li, J. Sun, Electrochemical performances of NANOCOFC in MCFC environments, *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 2980–2985.
- [135] B. Zhu, X. Yang, J. Xu, Z. Zhu, S.J. Ji, M.T. Sun, J.C. Sun, Innovative low temperature SOFCs and advanced materials, *J. Power Sources*. 118 (2003) 47–53.
- [136] L. Fan, C. Wang, B. Zhu, Low temperature ceramic fuel cells using all nano composite materials, *Nano Energy*. 1 (2012) 631–639.
- [137] A.I.B. Rondão, S.G. Patrício, F.M.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, Composite electrolytes for fuel cells: Long-term stability under variable atmosphere, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (2014) 5460–5469.
- [138] S. Shawuti, M.A. Gülgün, Solid oxide carbonate composite fuel cells: Size effect on percolation, *Int. J. Hydrog. Energy*. 41 (2016) 20343–20349.
- [139] Y. Ma, X. Wang, S. Li, M.S. Toprak, B. Zhu, M. Muhammed, Samarium-Doped Ceria Nanowires: Novel Synthesis and Application in Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1640–1644.
- [140] S.A. Muhammed Ali, J. Raharjo, M. Anwar, D.S. Khaerudini, A. Muchtar, L. Spiridigliozzi, M.R. Somalu, Carbonate-Based Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite (LSCF)–Samarium-Doped Ceria (SDC) Composite Cathode for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Appl. Sci.* 10 (2020) 3761.
- [141] S.A. Muhammed Ali, A. Muchtar, A. Bakar Sulong, N. Muhamad, E. Herianto Majlan, Influence of sintering temperature on the power density of samarium-doped-ceria

- carbonate electrolyte composites for low-temperature solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5813–5820.
- [142] K. Tanwar, N. Jaiswal, P. Sharma, D. Kumar, O. Parkash, Structural analysis of  $\text{Ce}_{0.83}\text{Dy}_{0.14}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_{1.90}$  (CDC) and enhanced electrical conductivity of its composites with alkali carbonates for LT-SOFCs, *J. Alloys Compd.* 741 (2018) 532–541.
- [143] S. Kulkarni, S. Duttagupta, G. Phatak, Study of glycine nitrate precursor method for the synthesis of gadolinium doped ceria ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.90}$ ) as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 46602–46612.
- [144] Y.-D. Kim, J.-Y. Yang, J.-I. Lee, M. Saqib, J.-S. Shin, M. Shin, J.H. Kim, H.-T. Lim, J.-Y. Park, Stable ceria-based electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cells via hafnium oxide blocking layer, *J. Alloys Compd.* 779 (2019) 121–128.
- [145] M. Singh, A.K. Singh, Studies on structural, morphological, and electrical properties of  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  co-doped ceria ceramics as solid electrolyte for IT-SOFCs, *Int. J. Hydrog. Energy.* 45 (2020) 24014–24025.
- [146] M. Irshad, K. Siraj, R. Raza, F. Javed, M. Ahsan, I. Shakir, M.S. Rafique, High performance of SDC and GDC core shell type composite electrolytes using methane as a fuel for low temperature SOFC, *AIP Adv.* 6 (2016) 025202.
- [147] C. Li, Y. Zeng, Z. Wang, Z. Ye, Y. Zhang, R. Shi, Preparation of SDC–NC nanocomposite electrolytes with elevated densities: influence of prefiring and sintering treatments on their microstructures and electrical conductivities, *RSC Adv.* 6 (2016) 99615–99624.
- [148] X. Wang, Y. Ma, S. Li, B. Zhu, M. Muhammed, SDC/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nanocomposite: New freeze drying based synthesis and application as electrolyte in low-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 19380–19387.
- [149] L.C. Wen, C.Y. Hsieh, Y.I. Tsai, H.K. Lin, S.C. Chang, H.-C.I. Kao, H.S. Sheu, M.C. Lee, Y.S. Lee, Electrical Properties of Sm-doped Ceria (SDC) and SDC Carbonate Composite, *J. Chin. Chem. Soc.* 60 (2013) 1359–1364.
- [150] I. Khan, P.K. Tiwari, S. Basu, Development of melt infiltrated gadolinium doped ceria-carbonate composite electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta.* 294 (2019) 1–10.
- [151] J.P.F. Grilo, D.A. Macedo, R.M. Nascimento, F.M.B. Marques, Assessment of processing route on the performance of ceria-based composites, *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 9069–9082.
- [152] Y.-X. Liang, Z.-R. Ma, S.-T. Yu, X.-Y. He, X.-Y. Ke, R.-F. Yan, X.-X. Liang, X. Wu, R.-S. Huang, L.-C. Wen, G. Cao, Preparation and property analysis of solid carbonate-oxide composite materials for an electrolyte used in low-temperature solid oxide fuel cell, *Sci. Technol. Energy Transit.* 77 (2022) 4–12.
- [153] Z. Gao, Z. Mao, C. Wang, Z. Liu, Development of trimetallic Ni–Cu–Zn anode for low temperature solid oxide fuel cells with composite electrolyte, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 12897–12904.
- [154] Z. Gao, R. Raza, B. Zhu, Z. Mao, Development of methanol-fueled low-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Energy Res.* 35 (2011) 690–696.

- [155] G. Abbas, M.A. Chaudhry, R. Raza, M. Singh, Q. Liu, H. Qin, B. Zhu, Study of CuNiZnGdCe-Nanocomposite Anode for Low Temperature SOFC, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 4 (2012) 389–393.
- [156] R. Raza, X. Wang, Y. Ma, B. Zhu, A nanostructure anode ( $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}$ ) for low-temperature solid oxide fuel cell at 400–600°C, *J. Power Sources.* 195 (2010) 8067–8070.
- [157] P. Li, R. Wang, F. Yan, Effect of Pr addition into Ni based anode on direct methanol fueled solid oxide fuel cell, *J. Electroanal. Chem.* 859 (2020) 113846.
- [158] J. Raharjo, A. Muchtar, W.R. Wan Daud, N. Muhamad, E.H. Majlan, Fabrication of Porous LSCF-SDC Carbonates Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Applications, *Key Eng. Mater.* 471–472 (2011) 179–184.
- [159] H.Abd. Rahman, A. Muchtar, N. Muhamad, H. Abdullah, Structure and thermal properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC carbonate composite cathodes for intermediate- to low-temperature solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1571–1576.
- [160] H.Abd. Rahman, A. Muchtar, N. Muhamad, H. Abdullah,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC carbonate composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 752–757.
- [161] L. Fan, B. Zhu, M. Chen, C. Wang, R. Raza, H. Qin, X. Wang, X. Wang, Y. Ma, High performance transition metal oxide composite cathode for low temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 203 (2012) 65–71.
- [162] W. Tan, L. Fan, R. Raza, M. Ajmal Khan, B. Zhu, Studies of modified lithiated NiO cathode for low temperature solid oxide fuel cell with ceria-carbonate composite electrolyte, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 370–376.
- [163] J. Huang, R. Gao, Z. Mao, J. Feng, Investigation of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based cathodes for SDC-carbonate composite electrolyte intermediate temperature fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 2657–2662.
- [164] L. Fan, M. Chen, C. Wang, B. Zhu,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ -Ag composite cathode for low temperature solid oxide fuel cells with ceria-carbonate composite electrolyte, *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 19388–19394.
- [165] H. Qin, Z. Zhu, Q. Liu, Y. Jing, R. Raza, S. Imran, M. Singh, G. Abbas, B. Zhu, Direct biofuel low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1273–1276.
- [166] M.A. Khan, R. Raza, Raquel.B. Lima, M.A. Chaudhry, E. Ahmed, G. Abbas, Comparative study of the nano-composite electrolytes based on samaria-doped ceria for low temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFCs), *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 16524–16531.
- [167] A. Grishin, Réactivité interfaciale des composés à base de  $\text{CeO}_2$  dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température, thèse, Chimie ParisTech - PSL, 2019.
- [168] M. Benamira, Conducteurs mixtes nanostructurés pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC): élaboration et performances de nouvelles architectures, thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [169] B. Medina-Lott, Fabrication et étude du comportement électrochimique en atmosphère réductrice de couches minces à base de cérine en vue de leur interaction dans des



dispositifs électrochimiques à oxyde solide, thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.

- [170] C. Ricca, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Ottochian, C. Adamo, F. Labat, Defect Formation and Diffusion on the (001) Surface of  $\text{LiKCO}_3$  for Fuel Cell Applications: Insight from Hybrid DFT, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 12941–12951.
- [171] Z. Wang, M. Mori, T. Araki, Steam electrolysis performance of intermediate-temperature solid oxide electrolysis cell and efficiency of hydrogen production system at  $300 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ , *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 4451–4458.
- [172] S.D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen, Production of Synthetic Fuels by Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide, *Int. J. Green Energy*. 6 (2009) 646–660.
- [173] S.D. Ebbesen, R. Knibbe, M. Mogensen, Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide in Solid Oxide Cells, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) 482–489.
- [174] S.H. Jensen, P.H. Larsen, M. Mogensen, Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources, *Int. J. Hydrog. Energy*. 32 (2007) 3253–3257.
- [175] N.Q. Minh, M.B. Mogensen, Reversible Solid Oxide Fuel Cell Technology for Green Fuel and Power Production, *Electrochem. Soc. Interface*. 22 (2013) 55–62.
- [176] S.P. Jiang, Challenges in the development of reversible solid oxide cell technologies: a mini review, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 11 (2016) 386–391.
- [177] G.-B. Jung, C.-T. Chang, C.-C. Yeh, X.-V. Nguyen, S.-H. Chan, C.-Y. Lin, J.-W. Yu, W.-T. Lee, S.-W. Chang, I.-C. Kao, Study of reversible solid oxide fuel cell with different oxygen electrode materials, *Int. J. Hydrog. Energy*. 41 (2016) 21802–21811.
- [178] S. Lee, J.-M. Kim, H.S. Hong, S.-K. Woo, Fabrication and characterization of Cu/YSZ cermet high temperature electrolysis cathode material prepared by high-energy ball-milling method: II.  $700^\circ\text{C}$ -sintered, *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 614–621.
- [179] R. Nishida, P. Puengjinda, H. Nishino, K. Kakinuma, M.E. Brito, M. Watanabe, H. Uchida, High-performance electrodes for reversible solid oxide fuel cell/solid oxide electrolysis cell: Ni–Co dispersed ceria hydrogen electrodes, *RSC Adv.* 4 (2014) 16260–16266.
- [180] Q. Li, Y. Zheng, W. Guan, L. Jin, C. Xu, W.G. Wang, Achieving high-efficiency hydrogen production using planar solid-oxide electrolysis stacks, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (2014) 10833–10842.
- [181] G.-B. Jung, L.-H. Fang, C.-Y. Lin, X.-V. Nguyen, C.-C. Yeh, C.-Y. Lee, J.-W. Yu, S.-H. Chan, W.-T. Lee, S.-W. Chang, I.-C. Kao, Electrochemical Performance and Long-Term Durability of a Reversible Solid Oxide Fuel Cell, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 9089–9104.
- [182] J. Schefold, A. Brisse, M. Zahid, J.P. Ouweltjes, J.U. Nielsen, Long Term Testing of Short Stacks with Solid Oxide Cells for Water Electrolysis, *ECS Trans.* 35 (2011) 2915.
- [183] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, Performance and Durability of the Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC) and the Reversible Molten Carbonate Fuel Cell (RMCF), *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 13427–13433.
- [184] H. Meskine, E. Gürbüz, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, M. Cassir, A. Ringuedé, V. Lair,  $\text{CO}_2$  electrolysis in a reversible molten carbonate fuel cell: Online chromatographic detection of CO, *Int. J. Hydrog. Energy*. 46 (2021) 14913–14921.

- [185] B. Zhu, I. Albinsson, C. Andersson, K. Borsand, M. Nilsson, B.-E. Mellander, Electrolysis studies based on ceria-based composites, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 495–498.
- [186] T. Pu, W. Tan, H. Shi, Y. Na, J. Lu, B. Zhu, Steam/CO<sub>2</sub> electrolysis in symmetric solid oxide electrolysis cell with barium cerate-carbonate composite electrolyte, *Electrochimica Acta.* 190 (2016) 193–198.
- [187] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D.M. López, P. Núñez, On the simultaneous use of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta.* 52 (2006) 278–284.
- [188] J. Carlos Ruiz-Morales, D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vazquez, J.T.S. Irvine, Symmetric and reversible solid oxide fuel cells, *RSC Adv.* 1 (2011) 1403–1414.
- [189] S. Ping Jiang, L. Zhang, Y. Zhang, Lanthanum strontium manganese chromite cathode and anode synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cells, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2627–2635.
- [190] P.K. Addo, B. Molero-Sanchez, A. Buyukaksoy, S. Paulson, V. Birss, Sulfur Tolerance of La<sub>0.3</sub>M<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.7</sub>Cr<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> (M= Sr, Ca) Solid Oxide Fuel Cell Anodes, *ECS Trans.* 66 (2015) 219.
- [191] B. Molero-Sánchez, J. Prado-Gonjal, D. Ávila-Brandé, M. Chen, E. Morán, V. Birss, High performance La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Cr<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3-δ</sub> air electrode for reversible solid oxide fuel cell applications, *Int. J. Hydrog. Energy.* 40 (2015) 1902–1910.
- [192] G.C. Mather, D.P. Fagg, A. Ringuedé, J.R. Frade, Combustion Synthesis of Alternative Cu-GCO Anodes for SOFCs, and Cofiring of Electrolyte-Anode Bilayers at Reduced Temperatures, *Fuel Cells.* 1 (2001) 233–237.
- [193] F. Deganello, A.K. Tyagi, Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 64 (2018) 23–61.
- [194] A. Ringuedé, J.A. Labrincha, J.R. Frade, A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes, *Solid State Ion.* 141–142 (2001) 549–557.
- [195] A. Ringuedé, D. Bronine, J.R. Frade, Ni<sub>1-x</sub>Cox/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta.* 48 (2002) 437–442.
- [196] A. Ringuedé, D.P. Fagg, J.R. Frade, Electrochemical behaviour and degradation of (Ni,M)/YSZ cermet electrodes (M=Co,Cu,Fe) for high temperature applications of solid electrolytes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1355–1358.
- [197] M. Saqib, I.-G. Choi, H. Bae, K. Park, J.-S. Shin, Y.-D. Kim, J.-I. Lee, M. Jo, Y.-C. Kim, K.-S. Lee, S.-J. Song, E.D. Wachsman, J.-Y. Park, Transition from perovskite to misfit-layered structure materials: a highly oxygen deficient and stable oxygen electrode catalyst, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 2472–2484.
- [198] J.-S. Shin, H. Park, K. Park, M. Saqib, M. Jo, J. Hyun Kim, H.-T. Lim, M. Kim, J. Kim, J.-Y. Park, Activity of layered swedenborgite structured Y<sub>0.8</sub>Er<sub>0.2</sub>BaCo<sub>3.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>O<sub>7+δ</sub> for oxygen electrode reactions in at intermediate temperature reversible ceramic cells, *J. Mater. Chem. A.* 9 (2021) 607–621.
- [199] N.A. Baharuddin, N.F. Abdul Rahman, H. Abd. Rahman, M.R. Somalu, M.A. Azmi, J. Raharjo, Fabrication of high-quality electrode films for solid oxide fuel cell by screen

- printing: A review on important processing parameters, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 8296–8313.
- [200] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *J. Theor. Appl. Phys.* 6 (2012) 6.
- [201] G. Wallez, Conversation privée à propos d la méthode de détermination des tailles de cristallite de Williamson-Hall, (2023).
- [202] Open Flanges<sup>TM</sup> test Set-up, Fiaxell SOFC Technol. <https://fiaxell.com> (accessed February 15, 2023).
- [203] V. Chauvaut, Étude de matériaux à base de titane ou de cérium en vue de leur utilisation comme revêtements protecteurs des plaques bipolaires à l'anode des piles à combustibles à carbonates fondus, thèse, Université Paris 6, 1998.
- [204] A. Ringuedé, Cathode et réaction cathodique dans les piles à combustibles à oxyde électrolyte solide moyennes températures (S. O. F. C), thèse, Grenoble INPG, 1999.
- [205] A. Nechache, A. Mansuy, M. Petitjean, J. Mougin, F. Mauvy, B.A. Boukamp, M. Cassir, A. Ringuedé, Diagnosis of a cathode-supported solid oxide electrolysis cell by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 210 (2016) 596–605.
- [206] A. Hammou, S. Georges, *Electrochimie des Solides : Exercices corrigés avec rappels de cours*, 2011.
- [207] D.W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easier, D.C. Fee, Conductivity of Porous Ni/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cermets, 134 (1987).
- [208] X. Fang, G. Zhu, C. Xia, X. Liu, G. Meng, Synthesis and properties of Ni–SDC cermets for IT–SOFC anode by co-precipitation, *Solid State Ion.* 168 (2004) 31–36.
- [209] L. Guesnet, G. Aubert, S. Hubert, P.M. Geffroy, C. Aymonier, J.M. Bassat, Infiltration of nickel and copper catalysts into a GDC backbone assisted by supercritical CO<sub>2</sub> for efficient SOFC anodes, *Sustain. Energy Fuels.* 6 (2022) 1801–1811.
- [210] R.J. Gorte, S. Park, J.M. Vohs, C. Wang, Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1465–1469.
- [211] H. Kim, C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A247–A250.
- [212] J. Hanna, W.Y. Lee, Y. Shi, A.F. Ghoniem, Fundamentals of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.* 40 (2014) 74–111.
- [213] M. Miyake, S. Matsumoto, M. Iwami, S. Nishimoto, Y. Kameshima, Electrochemical performances of Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/SDC cermet anodes for intermediate-temperature SOFCs using syngas fuel, *Int. J. Hydrog. Energy.* 41 (2016) 13625–13631.
- [214] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper, *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 1–19.
- [215] D. Wakerley, S. Lamaison, F. Ozanam, N. Menguy, D. Mercier, P. Marcus, M. Fontecave, V. Mougél, Bio-inspired hydrophobicity promotes CO<sub>2</sub> reduction on a Cu surface, *Nat. Mater.* 18 (2019) 1222–1227.
- [216] Samarium Doped Ceria (20% Sm) – Mid Grade Powder, Fuel Cell Mater. <https://fuelcellmaterials.com/products/powders/electrolyte-powders/electrolyte->

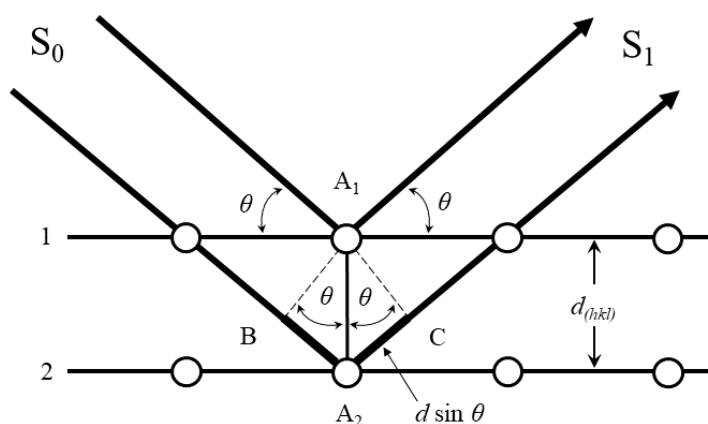
- samarium-doped/samarium-doped-ceria-20-sm-mid-grade-powder/ (accessed July 05, 2023).
- [217] D.A. Macedo, F.M.L. Figueiredo, C.A. Paskocimas, A.E. Martinelli, R.M. Nascimento, F.M.B. Marques, Ni–CGO cermet anodes from nanocomposite powders: Microstructural and electrochemical assessment, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13105–13113.
  - [218] A.G. Nasibulin, O. Richard, E.I. Kauppinen, D.P. Brown, J.K. Jokiniemi, I.S. Altman, Nanoparticle Synthesis by Copper (II) Acetylacetonate Vapor Decomposition in the Presence of Oxygen, *Aerosol Sci. Technol.* 36 (2002) 899–911.
  - [219] A.E. Rakhshani, Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review, *Solid-State Electron.* 29 (1986) 7–17.
  - [220] J. Raharjo, A. Muchtar, W.R. Wan Daud, N. Muhamad, E.H. Majlan, Porous NiO-SDC Carbonates Composite Anode for LT-SOFC Applications Produced by Pressureless Sintering, *Appl. Mech. Mater.* 52–54 (2011) 488–493.
  - [221] J. Patakangas, Y. Jing, M.I. Asghar, P.D. Lund, Investigation of LiNiCuZn-oxide electrodes prepared by different methods: Synthesis, characterization and properties for ceramic carbonate composite fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 41 (2016) 7609–7613.
  - [222] B.C.H. Steele, A. Heinzel, Materials for fuel-cell technologies, *Nature* 414 (2001) 10.
  - [223] W. Zhang, Y.H. Hu, Recent progress in design and fabrication of SOFC cathodes for efficient catalytic oxygen reduction, *Catal. Today.* 409 (2023) 71–86.
  - [224] A. Grishin, Réactivité interfaciale des composés à base de CeO<sub>2</sub> dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température, thèse, Chimie ParisTech - PSL, 2019.
  - [225] L. Zhang, X. Li, S. Wang, K.G. Romito, K. Huang, High conductivity mixed oxide-ion and carbonate-ion conductors supported by a prefabricated porous solid-oxide matrix, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 554–557.
  - [226] J. Raharjo, A. Muchtar, W.R. Wan Daud, N. Muhamad, E.H. Majlan, Porous NiO-SDC Carbonates Composite Anode for LT-SOFC Applications Produced by Pressureless Sintering, *Appl. Mech. Mater.* 52–54 (2011) 488–493.
  - [227] M. Benamira, Conducteurs mixtes nanostructurés pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC): élaboration et performances de nouvelles architectures, thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
  - [228] T. Schober, Composites of Ceramic High-Temperature Proton Conductors with Inorganic Compounds, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A199.
  - [229] G. Kim, N. Lee, K.-B. Kim, B.-K. Kim, H. Chang, S.-J. Song, J.-Y. Park, Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 1571–1587.
  - [230] M. Singh, A.K. Singh, Studies on structural, morphological, and electrical properties of Ga<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> co-doped ceria ceramics as solid electrolyte for IT-SOFCs, *Int. J. Hydrog. Energy.* 45 (2020) 24014–24025.
  - [231] Y. Jiang, Y. Sun, F. Bruno, S. Li, Thermal stability of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a high temperature phase change material for thermal energy storage, *Thermochim. Acta.* 650 (2017) 88–94.

- [232] B.C.H. Steele, Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1053–1068.
- [233] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, K. Tanimoto, Electrical Conductivity of Molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--X}_2\text{CO}_3$  (X: Na, K, Rb, and Cs) and  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Z}_2\text{CO}_3$  (Z: K, Rb, and Cs), *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) F222–F230.
- [234] A.T. Ward, G.J. Janz, Molten carbonate electrolytes: Electrical conductance, density and surface tension of binary and ternary mixtures, *Electrochimica Acta.* 10 (1965) 849–857.
- [235] V. Lair, V. Albin, A. Ringuedé, M. Cassir, Theoretical predictions vs. experimental measurements of the electrical conductivity of molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$  modified by additives, *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 19357–19364.
- [236] H.A. Hansen, C. Wolverton, Kinetics and Thermodynamics of  $\text{H}_2\text{O}$  Dissociation on Reduced  $\text{CeO}_2(111)$ , *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 27402–27414.
- [237] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The reflection of X-rays by crystals, *Proceeding R. Soc. Lond. A.* 88 (1913) 428–438.
- [238] K. Rissanen, *Advanced X-ray Crystallography*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [239] P.F. Fewster, X-ray analysis of thin films and multilayers, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 1339–1407.
- [240] K. Inaba, X-ray thin-film measurement techniques, *Rigaku J.* (2008) 10–15.

# Annexes

## Annexe 1 : Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est communément utilisée pour la caractérisation des matériaux ; elle permet plus précisément d'identifier la ou les phases présentes dans le matériau synthétisé et de déterminer la structure d'une substance cristallisée. N'étant pas destructive, cette technique permet notamment d'obtenir des informations structurales moyennées par rapport à une surface relativement large de plusieurs millimètres carrés. Le principe de la diffraction du faisceau monochromatique de rayons X sur un cristal est rappelé par l'**Annexe 1**.



**Annexe 1 – Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.**  $S_0$  le faisceau incident ;  $S_1$  le faisceau diffracté ;  $\theta$  l'angle de Bragg ;  $d_{(hkl)}$  la distance entre les plans réticulaires 1 et 2.

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X pénètre un réseau cristallin celui-ci est diffracté par le nuage d'électrons de chaque atome de la maille en un rayonnement secondaire ayant la même longueur d'onde (phénomène de diffusion élastique). La diffraction des rayons X de cet ensemble tridimensionnel périodique constituant le cristal est additionnée, en raison des interférences, dans certaines directions, en satisfaisant des relations entre la longueur d'onde et les distances interatomiques d'un solide donné, et est annulée dans toutes les autres directions. Le faisceau effectue une rotation d'un angle  $\theta$  tandis que le détecteur tourne dans le même axe de rotation d'un angle  $2\theta$ . La théorie quantitative de ce phénomène, proposée par Bragg [237], est l'une des lois fondamentales de la diffraction des rayons X :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda \quad (2.3)$$

$d_{(hkl)}$  : la distance inter-réticulaire (en Å) ;

$\theta$  : l'angle de Bragg (en °) ;

$n$  : l'ordre d'interférence ( $n$  est un nombre entier) ;

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident (en nm).

Plusieurs configurations expérimentales sont disponibles dans le domaine de la diffraction des rayons X, tels que les configurations Bragg-Brentano ou Debye-Scherrer  $\theta-2\theta$ , 4 cercles ou à incidence rasante. Elles sont appelées à répondre aux exigences variées en termes de caractérisation des matériaux sous leurs différents aspects, tels que des poudres, des monocristaux [238] ou encore des couches minces [239,240] respectivement.

## **Annexe 2 : Microscopie Électronique à Balayage**

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'interaction électron-matière. Un faisceau d'électrons accéléré à haute tension (5-20 KV) est produit grâce à un filament de tungstène chauffé. La focalisation de ce faisceau sur l'échantillon est assurée par une série de lentilles électromagnétiques. Lorsque le faisceau d'électrons atteint la surface de l'échantillon et pénètre à l'intérieur, son interaction engendre l'émission de plusieurs rayonnements :

- Les électrons Auger : ils sont émis de la couche supérieure, d'une épaisseur de 0,5 à 2 nm.

- Les électrons secondaires : ils sont émis d'une zone inférieure jusqu'à 5 nm de profondeur, et possèdent une énergie très faible, c'est la raison pour laquelle seuls les électrons émis depuis la surface de l'échantillon peuvent atteindre le détecteur appelé SEI (Secondary Electron Imaging). Les images fournies par ce dernier permettent d'obtenir des informations sur la topographie de la surface du matériau.

- Les électrons rétrodiffusés : ils proviennent d'une couche plus profonde que les électrons secondaires, et les informations collectées cette fois-ci par le détecteur appelé BSE (Back-Scattered Electrons) sont appliquées à l'imagerie chimique par différence de contraste chimique (via le Z moyen).

- Rayons X : Ils sont émis à des longueurs d'ondes caractéristiques à chaque élément chimique ce qui permet de les discriminer. Un balayage de l'échantillon permet de fournir des

imageries X, appelées cartographie X, grâce à une sonde d'analyse EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) fournissant des informations sur l'homogénéité et la répartition des éléments dans la couche superficielle de la cible.

### Annexe 3 : Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

D'autres grandeurs caractéristiques peuvent être déterminées à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique comme la constante diélectrique  $\epsilon_R$  et les fréquences de relaxation  $f_0$ . En effet, il peut être difficile d'extraire à partir de la représentation de Nyquist les valeurs de fréquences, et il est commun d'utiliser d'autres représentations complémentaires, appelées représentations de Bode, dont des exemples sont illustrés par l'**Annexe 3** pour deux circuits R||C en série. Ces représentations permettent de visualiser aisément des grandeurs caractéristiques d'un circuit électrique, telles que le module  $|Z|$  et le déphasage  $\theta$  en fonction du logarithme de fréquence du signal appliqué. Ces grandeurs sont définies par les **Équations A3.1** et **A3.2** suivantes :

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{A3.1})$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad (\text{A3.2})$$

La fréquence de relaxation peut être obtenue par la relation suivante :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad (\text{A3.3})$$

Par ailleurs, à la valeur maximale de la partie imaginaire  $|Z''_{max}|$ , c'est-à-dire au sommet du demi-cercle, la capacité moyenne équivalente C du matériau peut être calculée selon :

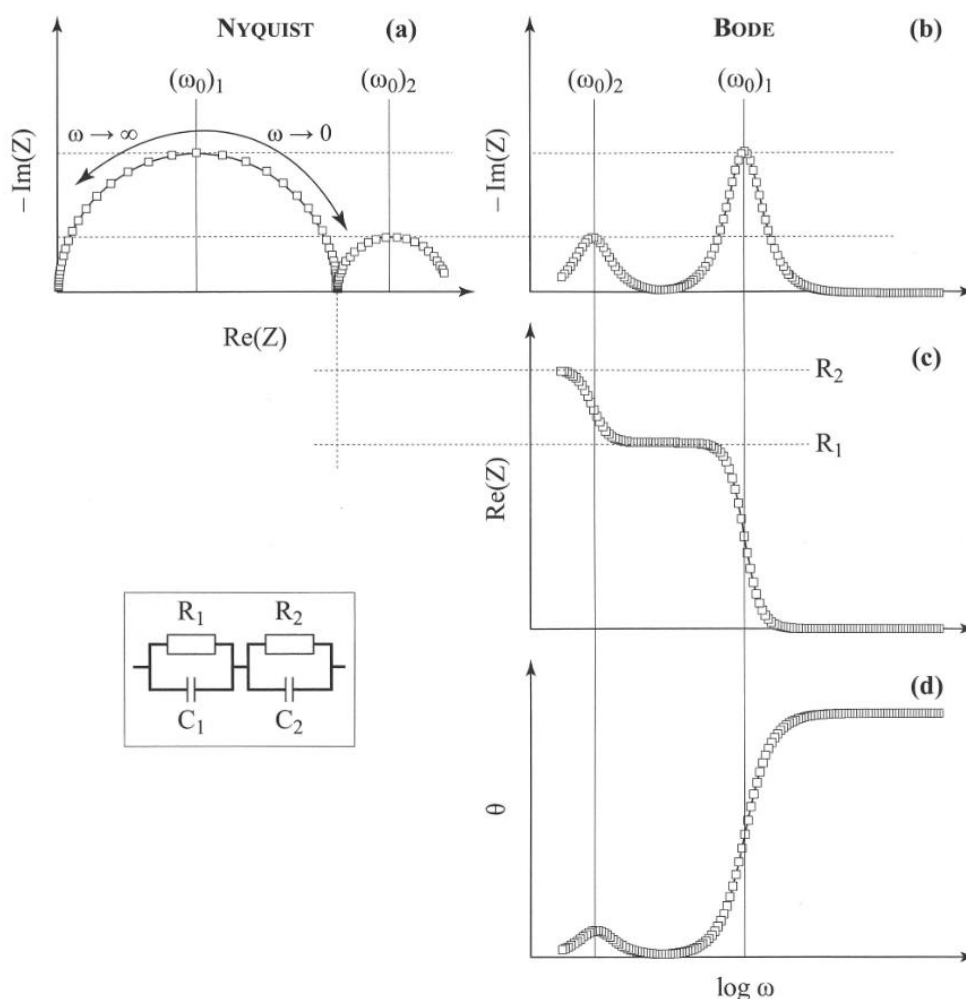
$$C = \epsilon_0 \epsilon_R \frac{S}{e} \quad (\text{A3.3})$$

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide ( $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ) ;

$\epsilon_R$  : la constante diélectrique du matériau étudié.

Ainsi, en tenant compte de l'**Équation 2.8**, on peut vérifier ou en déduire la valeur de  $\epsilon_R$  (cf **Chap. 2 §6.1**).





**Annexe 3 – Représentation dans les plans de Nyquist et de Bode de l'impédance d'un circuit en série  $R \parallel C - R \parallel C$ .** (a) représentation de Nyquist ; (b, c et d) représentations de Bode des parties imaginaire (a), réelle (b) de l'impédance et d'argument complexe  $\theta$  (d) en fonction du logarithme de la fréquence [206].

## Annexe 4 : Fiches ICDD des phases indexées

### Annexe 4.1 : Fiche ICDD 01-080-4001 la cérine dopée à 15 % au samarium (SDC)

#### Name and formula

Reference code: 01-080-4001  
 Compound name: Cerium Samarium Oxide  
 Empirical formula:  $\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{1.925}\text{Sm}_{0.15}$   
 Chemical formula:  $(\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15})\text{O}_{1.925}$

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
 Space group: Fm-3m

Space group number: 225  
a (Å): 5.4350  
b (Å): 5.4350  
c (Å): 5.4350  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 160.55  
Z: 4.00  
RIR: 14.63

## Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern  
Subfiles: ICSD Pattern, Inorganic  
Quality: Indexed (I)

## Comments

ANX: AX2  
ICSD collection code: 181225  
Creation Date: 01/09/2013  
Modification Date: 01/09/2014  
Cross-References: ICSD:181225, ICDD:04-016-4573  
ANX: AX2  
Analysis: Ce<sub>0.85</sub> O<sub>1.925</sub> Sm<sub>0.15</sub>  
Formula from original source: (Ce<sub>0.85</sub> Sm<sub>0.15</sub>) O<sub>1.925</sub>  
ICSD Collection Code: 181225  
Minor Warning: No R factors reported/abstracted  
Wyckoff Sequence: c a (FM3-M)  
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

## References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
Structure: Xu Dan, Liu Xiao Mei, Xu Shi Feng, Yan Duan Ting, Pei Li, Zhu Cheng Jun, Wang De Jun, Su Wen Hui, *Solid State Ionics*, **192**, 510, (2011)

## Peak list

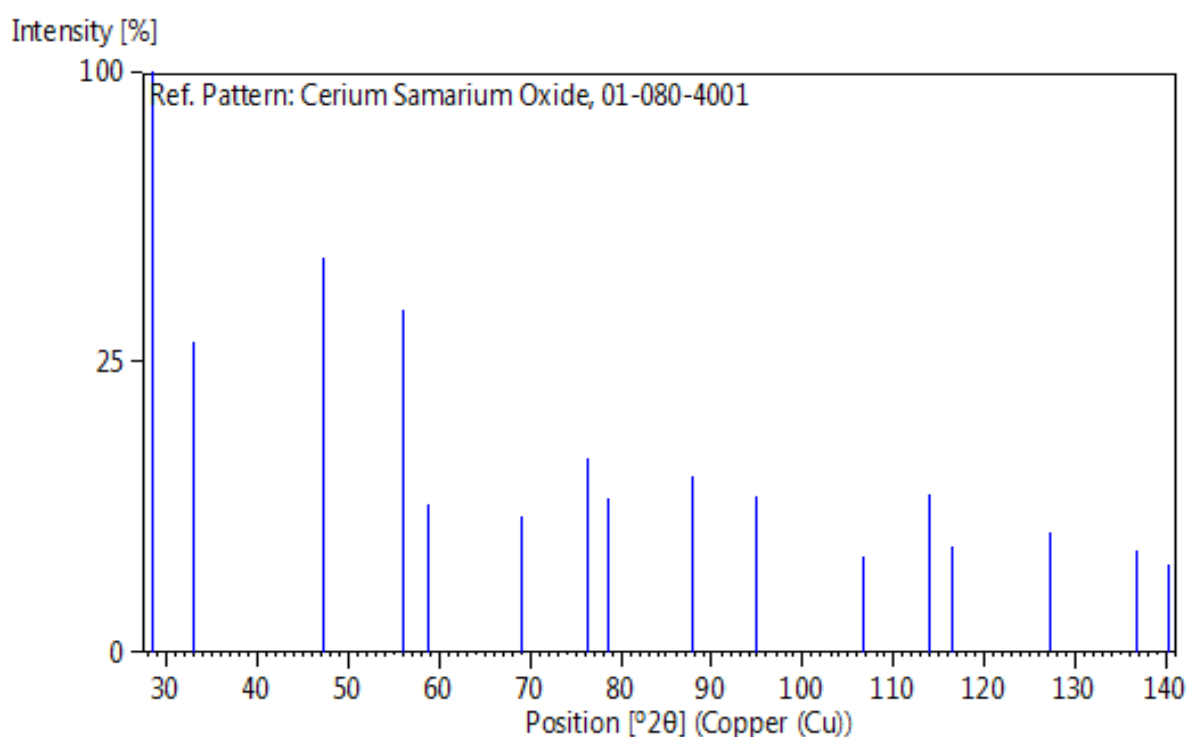
No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	3.13790	28.421	100.0
2	2	0	0	2.71750	32.933	28.4
3	2	2	0	1.92156	47.265	46.2
4	3	1	1	1.63871	56.077	34.6
5	2	2	2	1.56895	58.808	6.4
6	4	0	0	1.35875	69.071	5.5
7	3	3	1	1.24687	76.309	11.1
8	4	2	0	1.21530	78.667	7.0
9	4	2	2	1.10941	87.948	9.1
10	5	1	1	1.04597	94.859	7.3
11	4	4	0	0.96078	106.594	2.7
12	5	3	1	0.91868	113.960	7.4

13	6	0	0	0.90583	116.505	3.3
14	6	2	0	0.85935	127.371	4.2
15	5	3	3	0.82883	136.677	3.1
16	6	2	2	0.81936	140.146	2.3

### Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	CE1	Ce	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	0.8500	4a
2	SM1	Sm	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	0.1500	4a
3	O1	O	0.25000	0.25000	0.25000	0.5000	0.9630	8c

### Stick Pattern



## Annexe 4.2 : 04-008-3533 de l'oxyde nickel NiO

### Name and formula

Reference code:	04-008-3533
Mineral name:	Bunsenite, syn
Compound name:	Nickel Oxide
PDF index name:	Nickel Oxide
Empirical formula:	NiO
Chemical formula:	NiO
Mineral classification:	Halite (Group), oxide (Subgroup)

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
 Space group: Fm-3m  
 Space group number: 225  
 a (Å): 4.1820  
 b (Å): 4.1820  
 c (Å): 4.1820  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 73.14  
 Z: 4.00  
 RIR: 4.75

### Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern  
 Subfiles: Alloy, metal or intermetallic, Common Phase, Forensic, Inorganic, LPF Pattern, Mineral, Mineral - Mineral, Mineral - Synthetic  
 Quality: Indexed (I)

### Comments

Creation Date: 01/09/2005  
 Modification Date: 01/09/2011  
 Cross-References: ICDD:04-008-3533, LPF:1704444  
 LPF Collection Code: 1704444  
 Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted  
 LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition  
 Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

### References

Primary reference: Bronger W., Bade H., Klemm W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **333**, 188, (1964)  
 Structure: Bronger W., Bade H., Klemm W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **333**, 188, (1964)

### Peak list

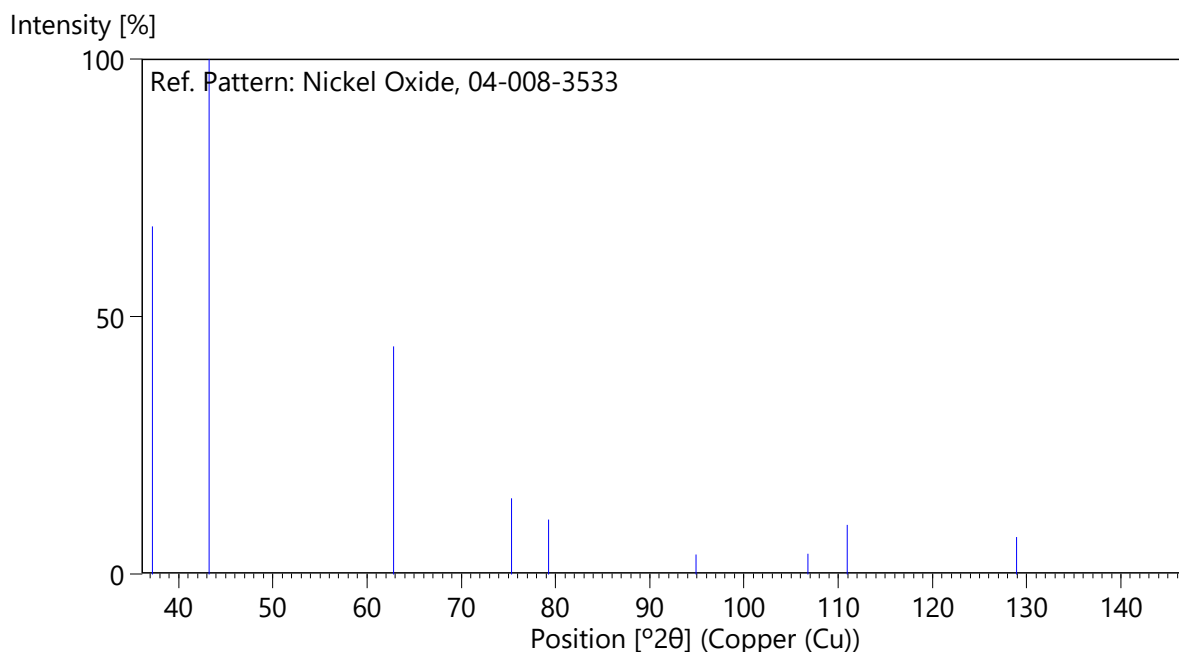
No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	2.41448	37.209	67.5
2	2	0	0	2.09100	43.232	100.0
3	2	2	0	1.47856	62.796	44.2
4	3	1	1	1.26092	75.310	14.8
5	2	2	2	1.20724	79.296	10.6
6	4	0	0	1.04550	94.915	3.8
7	3	3	1	0.95942	106.812	3.9
8	4	2	0	0.93512	110.922	9.6
9	4	2	2	0.85365	128.941	7.2

10	5	1	1	0.80483	146.313	2.9
----	---	---	---	---------	---------	-----

## Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	NI1	Ni	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4a
2	O1	O	0.50000	0.50000	0.50000	0.5000	1.0000	4b

## Stick Pattern



## Annexe 4.3: Fiche ICDD 04-015-5875 de l'oxyde de cuivre (II) CuO

### Name and formula

Reference code:	04-015-5875
Mineral name:	Tenorite, syn
Compound name:	Copper Oxide
PDF index name:	Copper Oxide
Empirical formula:	CuO
Chemical formula:	CuO

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C2/c
Space group number:	15
a (Å):	4.6796
b (Å):	3.4284
c (Å):	5.1326
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	99.2110
Gamma (°):	90.0000

Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 81.28  
 Z: 4.00  
 RIR: 3.74

## Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern  
 Subfiles: Alloy, metal or intermetallic, Battery, Common Phase, Forensic, Inorganic, LPF Pattern, Mineral, Mineral - Mineral, Mineral - Synthetic, Superconducting Material  
 Quality: Indexed (I)

## Comments

ANX: AX  
 Creation Date: 01/09/2012  
 Cross-References: ICDD:04-015-5875, LPF:1124186  
 ANX: AX  
 LPF Collection Code: 1124186  
 Sample Preparation: STARTING MATERIAL: CuO. COMPOUND FORMATION: ball-milled for 1 h, annealed at 720 K for 22 h. Minor Warning: Only profile R factor reported/abstracted. LPF Editor Comment: refined composition differs from nominal composition. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

## References

Primary reference: Bianchi A.E., Montenegro L., Vina R., Punte G., *Powder Diffr.*, **23**, S81-S86, (2008)  
 Structure: Bianchi A.E., Montenegro L., Vina R., Punte G., *Powder Diffr.*, **23**, S81-S86, (2008)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	0	2.75300	32.497	7.1
2	0	0	2	2.53321	35.406	32.2
3	-1	1	1	2.52199	35.568	80.9
4	1	1	1	2.32759	38.652	100.0
5	2	0	0	2.30963	38.965	22.8
6	-1	1	2	1.95959	46.294	1.8
7	-2	0	2	1.86152	48.888	26.5
8	1	1	2	1.78136	51.243	1.2
9	0	2	0	1.71420	53.406	9.5
10	0	2	1	1.62377	56.639	0.7
11	2	0	2	1.58508	58.152	13.2
12	-1	1	3	1.50495	61.573	17.0
13	0	2	2	1.41970	65.719	13.3
14	-3	1	1	1.40749	66.362	12.4
15	1	1	3	1.38197	67.751	7.7
16	2	2	0	1.37650	68.057	11.4
17	-2	2	1	1.36162	68.905	0.3
18	-3	1	2	1.31236	71.883	0.3
19	3	1	1	1.30536	72.329	5.7

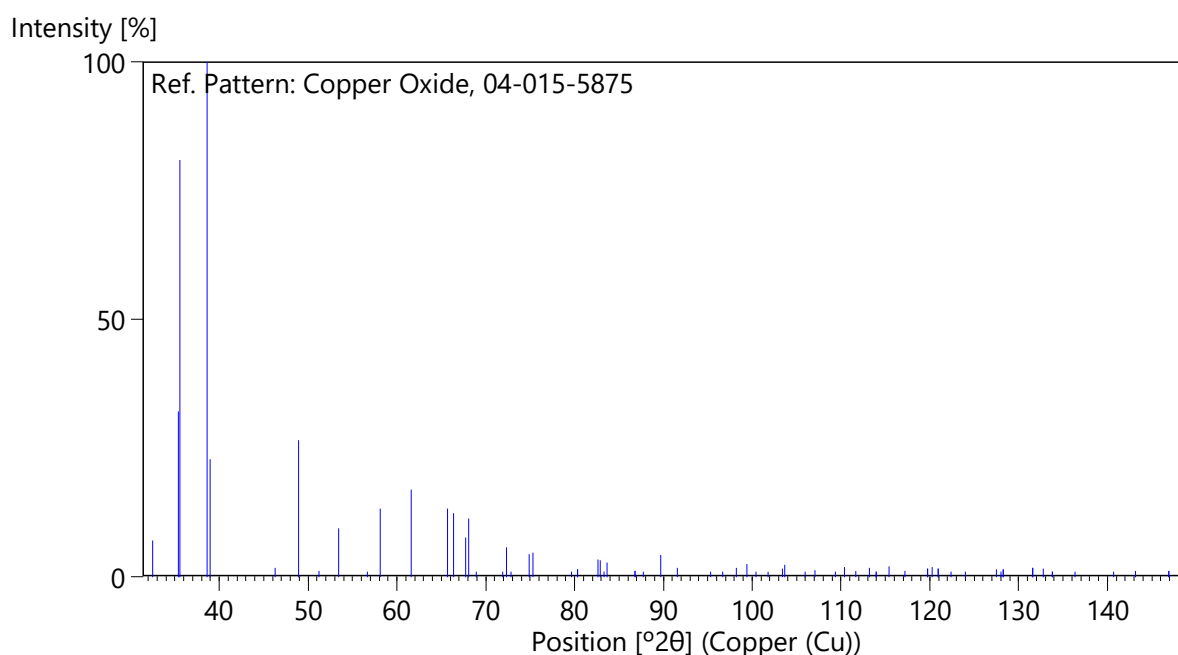
20	2	2	1	1.29740	72.844	0.2
21	0	0	4	1.26660	74.914	4.4
22	-2	2	2	1.26099	75.305	4.7
23	0	2	3	1.20304	79.627	0.1
24	-2	0	4	1.19407	80.347	1.5
25	-1	1	4	1.19407	80.347	1.5
26	-3	1	3	1.16692	82.617	3.4
27	2	2	2	1.16379	82.888	3.3
28	3	1	2	1.15874	83.330	0.2
29	4	0	0	1.15481	83.677	2.8
30	-2	2	3	1.12066	86.843	1.2
31	-4	0	2	1.12066	86.843	1.2
32	1	1	4	1.11112	87.778	0.1
33	-1	3	1	1.09249	89.673	4.2
34	1	3	1	1.07508	91.533	1.7
35	2	0	4	1.04244	95.282	0.8
36	-1	3	2	1.03085	96.705	0.1
37	0	2	4	1.01869	98.255	1.7
38	3	1	3	1.00984	99.422	2.5
39	1	3	2	1.00213	100.468	0.1
40	4	0	2	0.99252	101.810	0.6
41	-1	1	5	0.98176	103.369	1.6
42	-2	2	4	0.97979	103.661	2.3
43	-4	2	1	0.96475	105.963	0.1
44	4	2	0	0.95776	107.081	1.3
45	-1	3	3	0.94401	109.371	1.0
46	-4	2	2	0.93800	110.413	1.9
47	-4	0	4	0.93076	111.706	1.1
48	1	1	5	0.92281	113.176	1.7
49	4	2	1	0.91847	114.001	0.9
50	-3	3	1	0.91847	114.001	0.9
51	1	3	3	0.91127	115.409	2.0
52	-5	1	1	0.90267	117.158	1.1
53	-3	3	2	0.89068	119.730	1.6
54	2	2	4	0.89068	119.730	1.6
55	3	3	1	0.88823	120.275	1.9
56	-3	1	5	0.88540	120.918	1.6
57	-4	2	3	0.88540	120.918	1.6
58	3	1	4	0.87897	122.414	0.1
59	0	2	5	0.87229	124.033	0.1
60	4	2	2	0.85894	127.482	1.5
61	0	4	0	0.85710	127.983	0.6
62	5	1	1	0.85621	128.227	1.5
63	-2	2	5	0.85621	128.227	1.5
64	0	0	6	0.84451	131.603	1.7
65	-5	1	3	0.84451	131.603	1.7
66	-3	3	3	0.84066	132.782	1.6
67	3	3	2	0.83747	133.791	0.8

68	-2	0	6	0.83747	133.791	0.8
69	-1	1	6	0.82978	136.348	0.1
70	-4	2	4	0.81796	140.687	0.8
71	0	4	2	0.81189	143.164	1.2
72	2	4	0	0.80355	146.918	1.2
73	5	1	2	0.80355	146.918	1.2
74	-2	4	1	0.80056	148.392	0.1

### Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	CU1	Cu	0.25000	0.25000	0.00000	0.5000	1.0000	4c
2	O1	O	0.00000	0.42040	0.25000	0.5000	0.9692	4e

### Stick Pattern



## Annexe 4.4 : Fiche ICDD 04-016-6875 de l'oxyde de cuivre (I) Cu<sub>2</sub>O

### Name and formula

Reference code: 04-016-6875  
 Compound name: Copper Oxide  
 Empirical formula: Cu<sub>2</sub>O  
 Chemical formula: Cu<sub>2</sub>O

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
 Space group: Pn-3m  
 Space group number: 224  
 a (Å): 4.2797  
 b (Å): 4.2797  
 c (Å): 4.2797  
 Alpha (°): 90.0000



Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 78.39  
Z: 2.00  
RIR: 8.29

### Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic, Battery, Common Phase, Forensic, Inorganic, LPF Pattern, Superconducting Material

Quality: Indexed (I)

### Comments

Creation Date: 01/09/2012

Cross-References: LPF:1928262, ICDD:04-016-6875

LPF Collection Code: 1928262

Sample Preparation: COMPOUND FORMATION: deposited. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

### References

Primary reference: *Calculated from LPF using POWD-12++*

Structure: Sirenko H.A., Kvyach M.B., Midak L.Y., *Fiz. Khim. Tverd. Tila*, **9**, 153-161, (2008)

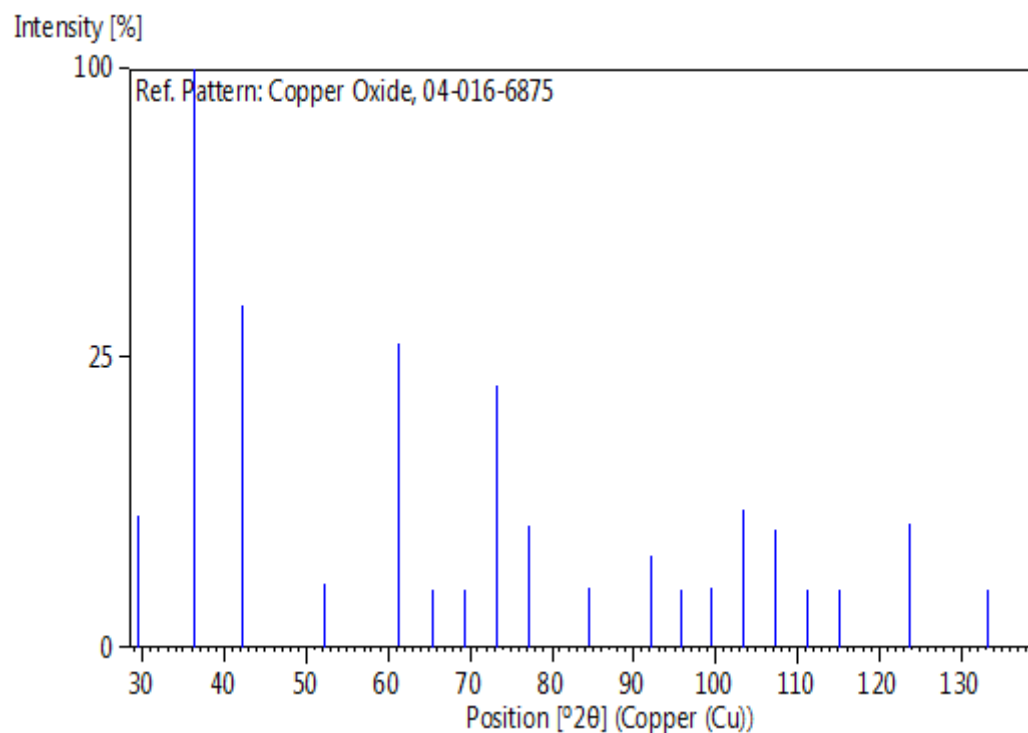
### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	0	3.02620	29.493	5.2
2	1	1	1	2.47089	36.329	100.0
3	2	0	0	2.13985	42.198	35.0
4	2	1	1	1.74718	52.320	1.2
5	2	2	0	1.51310	61.206	27.3
6	2	2	1	1.42657	65.363	0.1
7	3	1	0	1.35336	69.385	0.3
8	3	1	1	1.29038	73.304	20.4
9	2	2	2	1.23544	77.145	4.4
10	3	2	1	1.14380	84.669	0.2
11	4	0	0	1.06992	92.102	2.5
12	3	2	2	1.03798	95.824	0.1
13	4	1	1	1.00873	99.571	0.1
14	3	3	1	0.98183	103.359	5.6
15	4	2	0	0.95697	107.208	4.1
16	4	2	1	0.93391	111.139	0.1
17	3	3	2	0.91243	115.178	0.1
18	4	2	2	0.87359	123.711	4.6
19	5	1	0	0.83932	133.204	0.1
20	5	1	1	0.82363	138.537	4.3

## Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	CU1	Cu	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4b
2	O1	O	0.25000	0.25000	0.25000	0.5000	1.0000	2a

## Stick Pattern



## Annexe 4.5 : Fiche ICDD 04-006-6388 du nickel métallique Ni (0)

### Name and formula

Reference code:	04-006-6388
Compound name:	Nickel
PDF index name:	Nickel
Empirical formula:	Ni
Chemical formula:	Ni

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3.5670
b (Å):	3.5670
c (Å):	3.5670
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	45.38
Z:	4.00
RIR:	7.49

## Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature, Alternate Pattern  
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic, Common Phase, Forensic, Hydrogen Storage Materials, Inorganic, LPF Pattern  
Quality: Indexed (I)

## Comments

Creation Date: 01/09/2005  
Modification Date: 01/09/2011  
Cross-References: ICDD:04-006-6388, LPF:558461  
LPF Collection Code: 558461  
Sample Preparation: STARTING MATERIALS:Ni  
Compound Preparation: induction-melted  
ATMOSPHERE: argon. Sample annealed at 1323 K for 5 d in evacuated silica tube, water-quenched  
Temperature of Data Collection: 1000 K  
Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted  
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

## References

Primary reference: Hayase M., Shiga M., Nakamura Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **34**, 925, (1973)  
Structure: Hayase M., Shiga M., Nakamura Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **34**, 925, (1973)

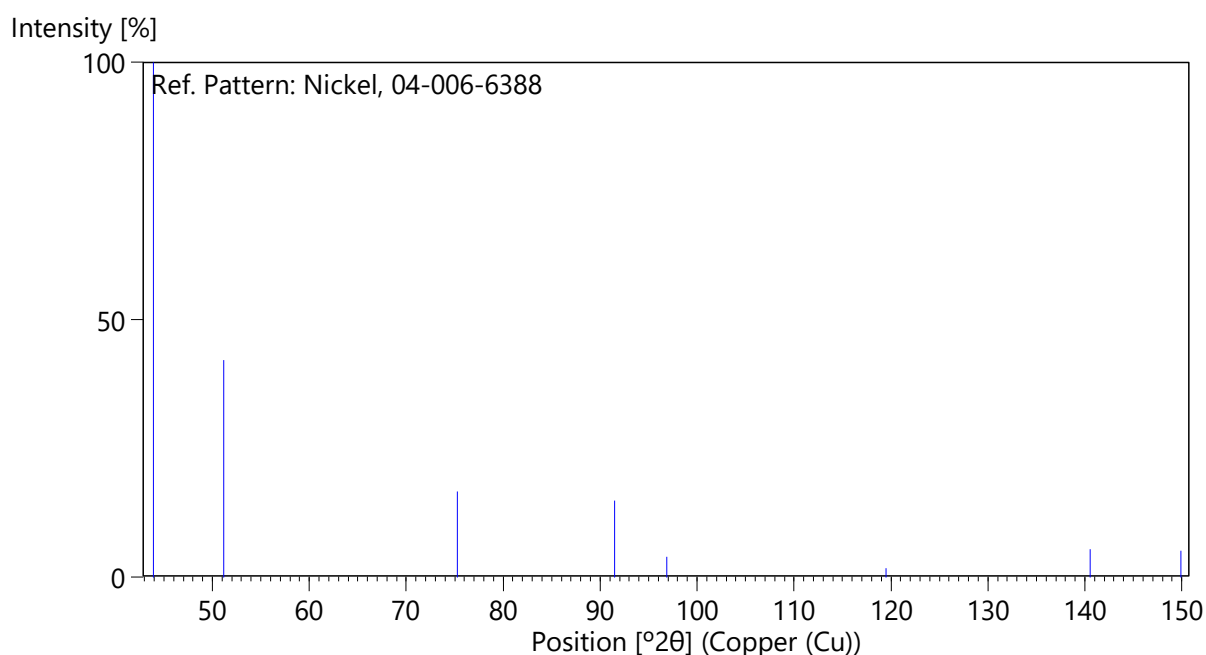
## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	2.05941	43.930	100.0
2	2	0	0	1.78350	51.177	42.2
3	2	2	0	1.26112	75.296	16.6
4	3	1	1	1.07549	91.488	14.9
5	2	2	2	1.02970	96.849	4.0
6	4	0	0	0.89175	119.493	1.7
7	3	3	1	0.81833	140.546	5.4
8	4	2	0	0.79760	149.929	5.1

## Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	NI1	Ni	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4a

## Stick Pattern



## Annexe 4.7 : Fiche ICDD 04-004-6750 de l'alliage métallique Ni<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>

### Name and formula

Reference code:	04-004-6750
Compound name:	Copper Nickel
PDF index name:	Copper Nickel
Empirical formula:	Cu <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub>
Chemical formula:	Cu <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3.5615
b (Å):	3.5615
c (Å):	3.5615
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	45.18
Z:	4.00
RIR:	8.13

### Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic, Inorganic, LPF Pattern
Quality:	Indexed (I)

## Comments

ANX: N  
Creation Date: 01/09/2005  
Modification Date: 01/09/2011  
Cross-References: ICDD:04-004-6750, LPF:532436  
ANX: N  
LPF Collection Code: 532436  
Temperature of Data Collection: 295 K  
Minor Warning: No R factor reported/abstracted  
LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition  
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

## References

Primary reference: Ng S.C., Brockhouse B.N., Hallman E.D., *Mater. Res. Bull.*, **2**, 69, (1967)  
Structure: Ng S.C., Brockhouse B.N., Hallman E.D., *Mater. Res. Bull.*, **2**, 69, (1967)

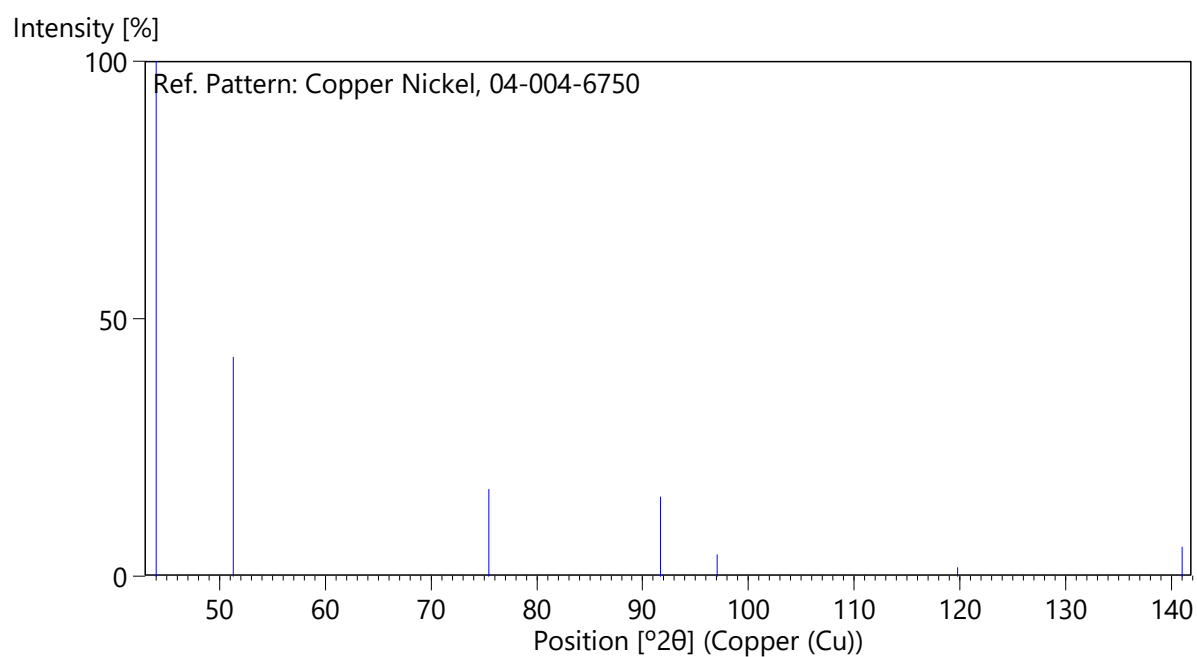
## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	2.05623	44.001	100.0
2	2	0	0	1.78075	51.262	42.6
3	2	2	0	1.25918	75.432	17.0
4	3	1	1	1.07383	91.670	15.4
5	2	2	2	1.02812	97.048	4.2
6	4	0	0	0.89038	119.797	1.8
7	3	3	1	0.81706	141.042	5.7

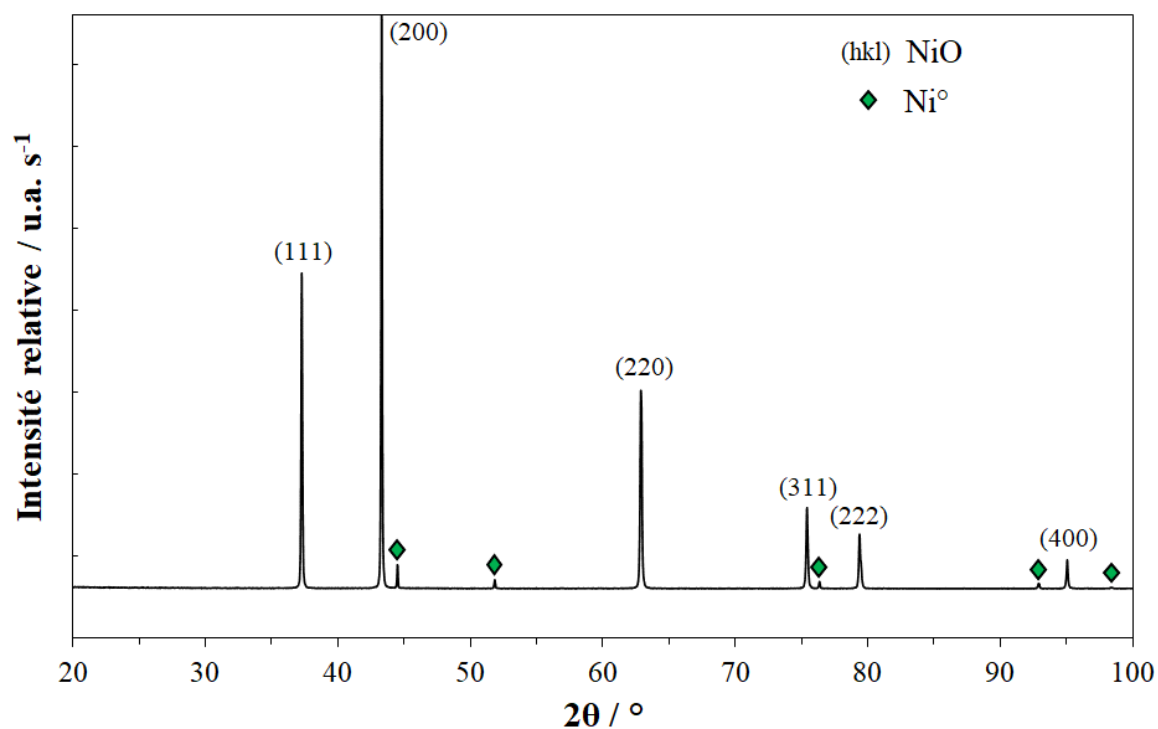
## Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	NI1	Ni	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	0.5000	4a
2	CU1	Cu	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	0.5000	4a

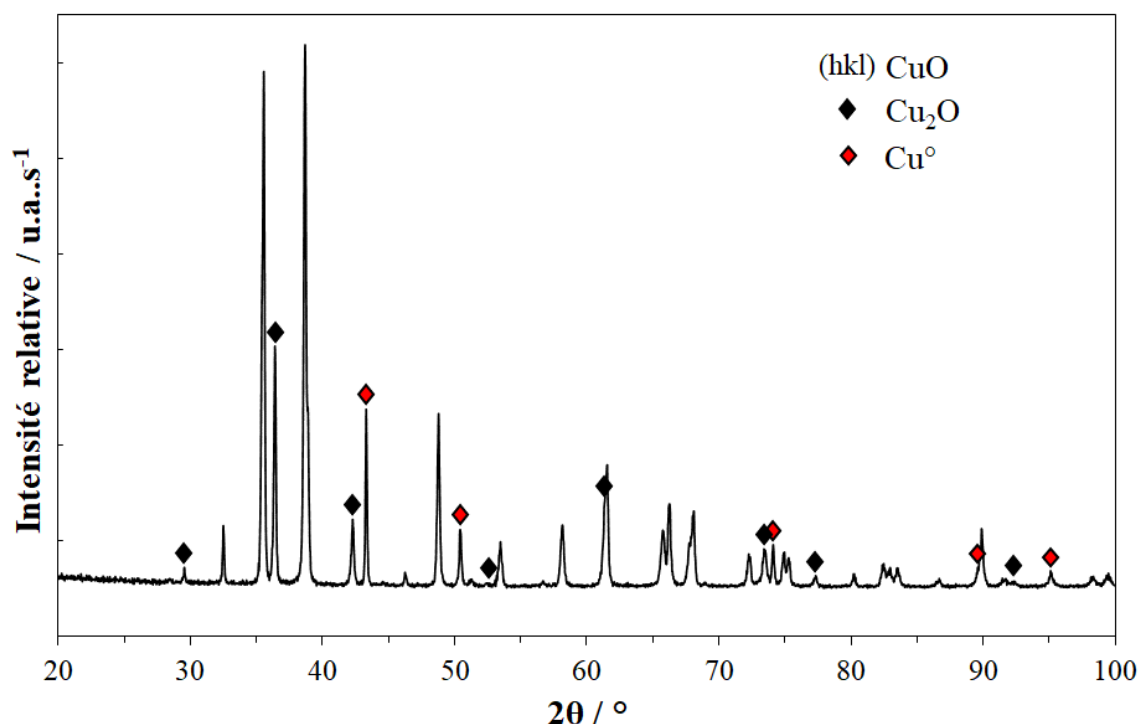
## Stick Pattern



## Annexe 5 : Diffraction des rayons X sur les poudres d'oxyde de métaux NiO et Cu<sub>x</sub>O

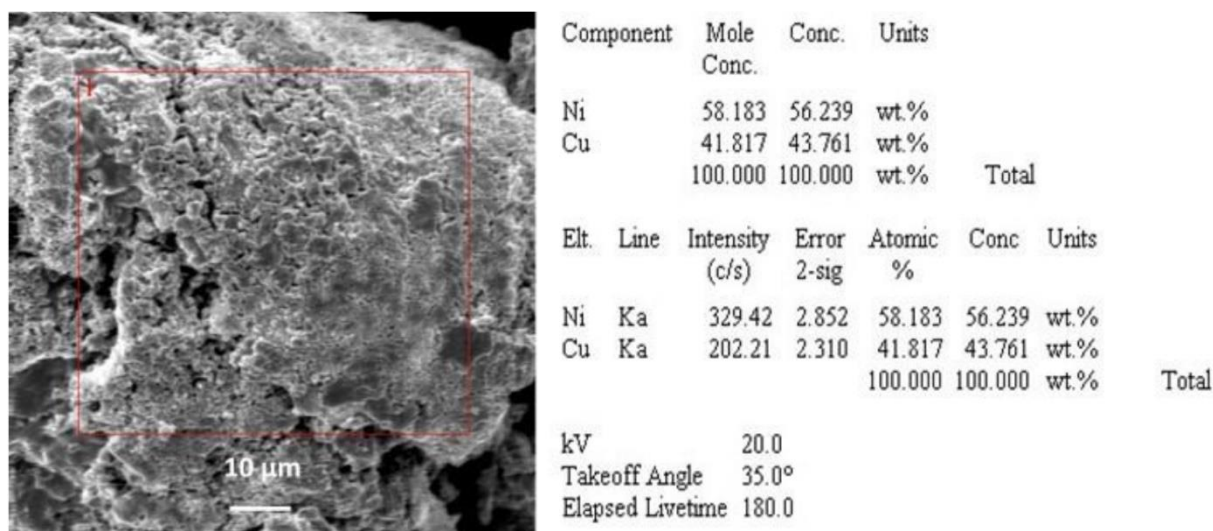


Annexe 5.1 – Diffractogramme de la poudre d'oxyde de nickel synthétisé par voie urée-nitrate à 800°C

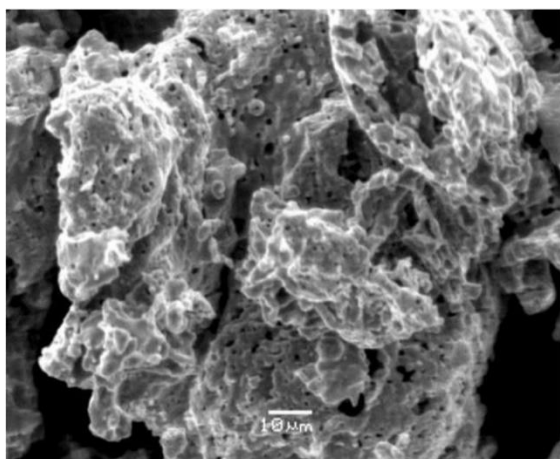


Annexe 5.2 – Diffractogramme de la poudre d'oxyde de cuivre synthétisé par voie urée-nitrate à 800°C.

## Annexe 6 : Clichés MEB et données EDS de grains de poudre de l'alliage Ni<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>



Annexe 6.1 – Image 1 de la poudre de l'alliage nickel cuivre métallique obtenue au MEB avec un grossissement x1000 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.



Component	Mole Conc.	Conc.	Units			
Ni	59.023	57.089	wt.%			
Cu	40.977	42.911	wt.%			
	100.000	100.000	wt.%	Total		

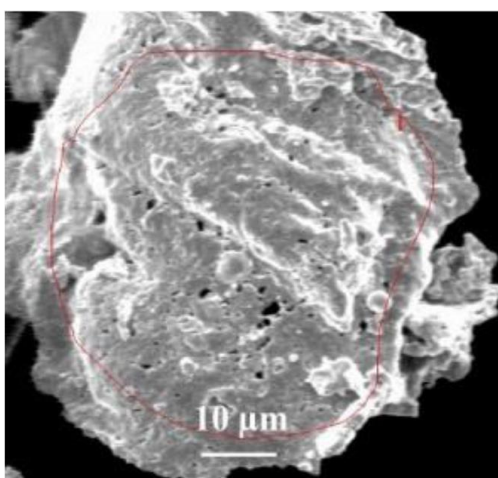
  

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units		
Ni	Ka	354.59	2.952	59.023	57.089	wt.%		
Cu	Ka	210.33	2.340	40.977	42.911	wt.%		
				100.000	100.000	wt.%	Total	

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

Annexe 6.2 – Image 2 de la poudre de l'alliage nickel cuivre métallique obtenue au MEB avec un grossissement x1000 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.



Component	Mole Conc.	Conc.	Units			
Ni	58.791	56.854	wt.%			
Cu	41.208	43.146	wt.%			
	100.000	100.000	wt.%	Total		

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units		
Ni	Ka	384.60	3.069	58.791	56.854	wt.%		
Cu	Ka	230.30	2.457	41.208	43.146	wt.%		
				100.000	100.000	wt.%	Total	

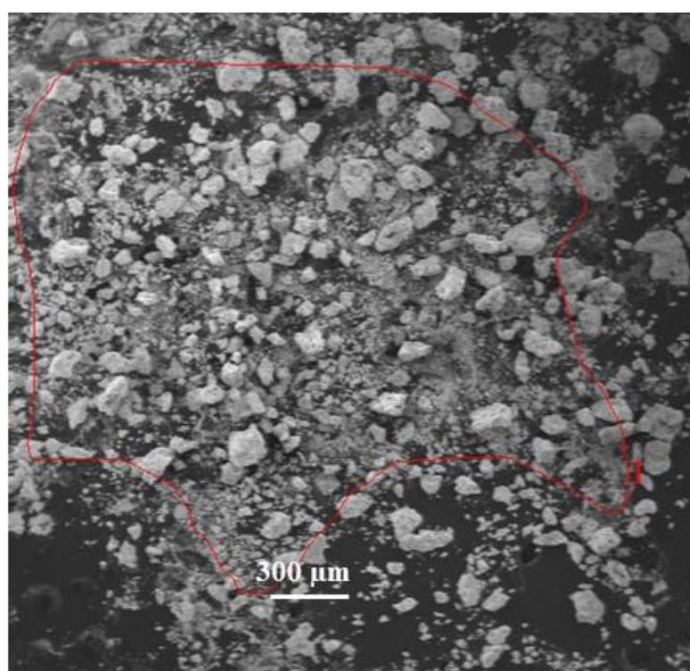
  

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

Annexe 6.3 – Image 3 de la poudre de l'alliage nickel cuivre métallique obtenue au MEB avec un grossissement x1000 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.

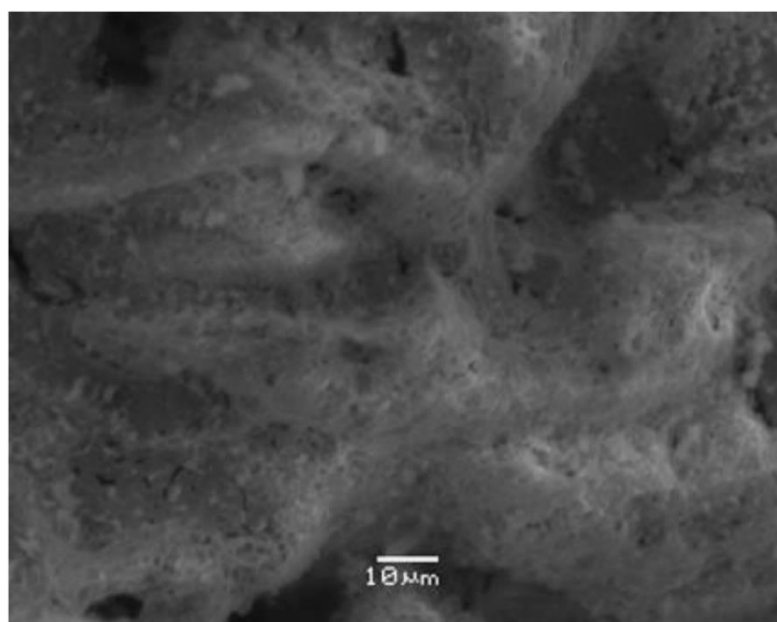


## Annexe 7 : Clichés MEB et données EDS de poudre du cermet SDC-Ni<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>.



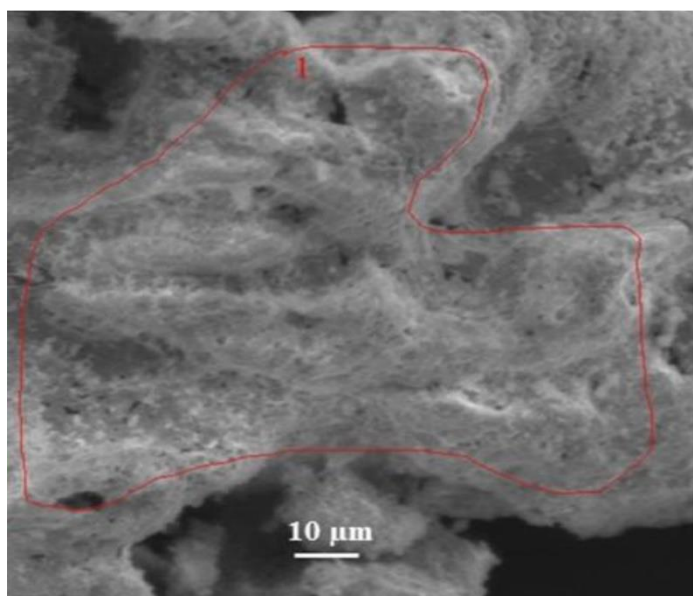
Component		Mole Conc.	Conc.	Units		
Ni		49.184	47.201	wt.%		
Cu		50.816	52.799	wt.%		
		100.000	100.000	wt.%	Total	
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
Ni	Ka	65.79	1.378	49.184	47.201	wt.%
Cu	Ka	57.78	1.308	50.816	52.799	wt.%
				100.000	100.000	wt.%
						Total
kV		20.0				
Takeoff Angle		35.0°				
Elapsed Livetime		180.0				
Component		Mole Conc.	Conc.	Units		
Sm		14.071	14.946	wt.%		
Ce		85.929	85.054	wt.%		
		100.000	100.000	wt.%	Total	
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
Ce	La	81.26	1.554	85.929	85.054	wt.%
Sm	La	12.38	0.915	14.071	14.946	wt.%
				100.000	100.000	wt.%
						Total
kV		20.0				
Takeoff Angle		35.0°				
Elapsed Livetime		180.0				

Annexe 7.3 – Image 3 de la poudre SDC-Ni<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub> obtenue au MEB avec un grossissement x35 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.



Component	Mole Conc.	Conc.	Units			
Ni	50.051	48.066	wt%			
Cu	49.949	51.934	wt%			
	100.000	100.000	wt%	Total		
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
Ni	Ka	139.58	1.983	50.051	48.066	wt%
Cu	Ka	118.46	1.858	49.949	51.934	wt%
				100.000	100.000	wt%
				Total		
kV		20.0				
Takeoff Angle		35.0°				
Elapsed Livetime		180.0				
Component	Mole Conc.	Conc.	Units			
Ce	85.797	84.915	wt%			
Sm	14.203	15.085	wt%			
	100.000	100.000	wt%	Total		
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
Ce	La	137.46	2.018	85.797	84.915	wt%
Sm	La	21.17	1.199	14.203	15.085	wt%
				100.000	100.000	wt%
				Total		
kV		20.0				
Takeoff Angle		35.0°				
Elapsed Livetime		180.0				

Annexe 7.3 – Image 3 de la poudre SDC-Ni<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub> obtenue au MEB avec un grossissement x35 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.

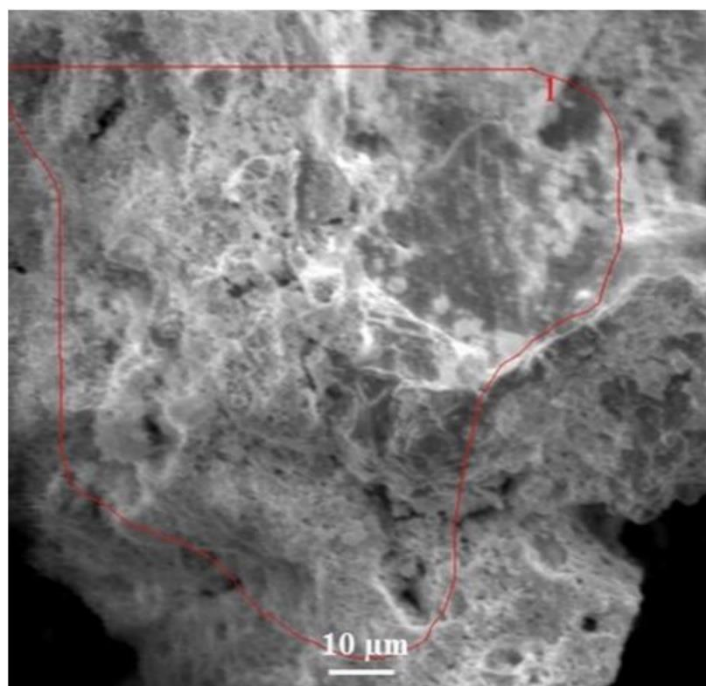


Component	Mole Conc.	Conc.	Units			
Ce	86.803	85.973	wt. %			
Sm	13.197	14.027	wt. %			
	100.000	100.000	wt. %	Total		
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
Ce	La	129.68	1.908	86.803	85.973	wt. %
Sm	La	18.34	1.065	13.197	14.027	wt. %
				100.000	100.000	wt. %
						Total
kV		20.0				
Takeoff Angle		35.0°				
Elapsed Livetime		180.0				

Component	Mole Conc.	Conc.	Units			
Ni	57.091	55.135	wt. %			
Cu	42.909	44.865	wt. %			
	100.000	100.000	wt. %	Total		
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
Ni	Ka	95.33	1.637	57.091	55.135	wt. %
Cu	Ka	61.16	1.382	42.909	44.865	wt. %
				100.000	100.000	wt. %
						Total
kV		20.0				
Takeoff Angle		35.0°				
Elapsed Livetime		180.0				

Annexe 7.3 – Image 3 de la poudre SDC-Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub> obtenue au MEB avec un grossissement x35 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.



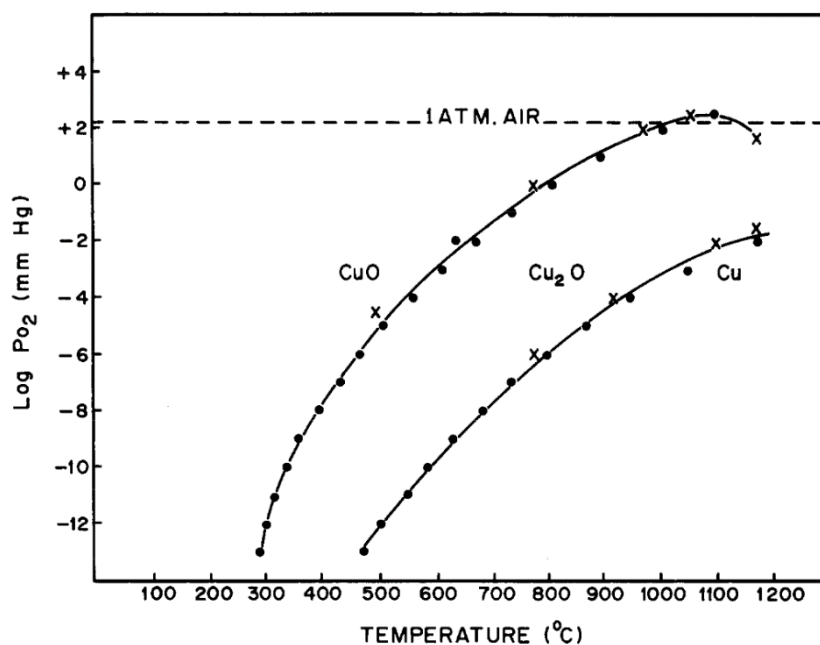
Component	Mole Conc.	Conc.	Units			
Ni	55.105	53.132	wt. %			
Cu	44.895	46.868	wt. %			
	100.000	100.000	wt. %	Total		
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
Ni	Ka	123.78	1.825	55.105	53.132	wt. %
Cu	Ka	86.00	1.575	44.895	46.868	wt. %
				100.000	100.000	wt. %
						Total
kV		20.0				
Takeoff Angle		35.0°				
Elapsed Livetime		180.0				

Component	Mole Conc.	Conc.	Units			
Ce	84.249	83.289	wt. %			
Sm	15.751	16.711	wt. %			
	100.000	100.000	wt. %	Total		
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
Ce	La	87.16	1.618	84.249	83.289	wt. %
Sm	La	15.16	0.983	15.751	16.711	wt. %
				100.000	100.000	wt. %
						Total
kV		20.0				
Takeoff Angle		35.0°				
Elapsed Livetime		180.0				

Annexe 7.4 – Image 4 de la poudre SDC-Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub> obtenue au MEB avec un grossissement x35 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.

## Annexe 8 : Stabilité thermodynamique du système Cu-Cu<sub>2</sub>O-CuO



Annexe 5 – Figure issue de l'article de Rakhshani [219] représentant le diagramme de stabilité thermodynamique du système Cu-Cu<sub>2</sub>O-CuO selon la température et la pression partielle d'oxygène.

## RÉSUMÉ

---

Cette étude a permis de montrer que des cellules hybrides basées sur un électrolyte composite à base de cérine dopée et de sels fondus pouvaient fonctionner de manière réversible entre les modes pile à combustible et électrolyse de vapeur d'eau pour la production décarbonée d'électricité et d'hydrogène, respectivement. Des électrodes hybrides associant carbonates fondus, oxyde solide et un alliage métallique ont été développées tant comme anode que cathode. Des performances très prometteuses ont été mesurées : résistance spécifique de 0,09 et 0,17  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  sous  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  et  $\text{Air-CO}_2$  respectivement. Pour les cellules complètes en mode pile, une densité de courant de 475  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une densité de puissance de 353  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  ont été obtenues à 650°C. L'ensemble pourra encore être amélioré en optimisant les méthodes de fabrication et de mise en forme des constituants des cellules, ainsi qu'en ajustant les compositions et la taille des particules.

## MOTS CLÉS

---

Dispositif électrochimique hybride ; pile à combustible ; électrolyseur ; réversibilité ; carbonates fondus ; oxyde solide ; composite ; électrode à hydrogène

## ABSTRACT

---

This study showed that hybrid cells based on a composite electrolyte based on doped-ceria and molten salts could operate reversibly between fuel cell and steam electrolysis modes for the decarbonised production of electricity and hydrogen, respectively. Hybrid electrodes combining molten carbonates, solid oxide and a metal alloy were developed as both anode and cathode. Very promising performances have been measured: specific resistance of 0.09 and 0.17  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  under  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  and  $\text{Air-CO}_2$  atmosphere, respectively. For single cells in fuel cell mode, a current density of 475  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  and a power density of 353  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  were obtained at 650°C. Further improvements can be obtained by optimising the manufacturing and shaping methods for the cell components, and by adjusting the compositions and particle sizes.

## KEYWORDS

---

Hybrid electrochemical device; fuel cell; electrolyser; reversibility; molten carbonates; solid oxide; composite; hydrogen electrode