



## Fédération de recherche Hydrogène

### Programme de la session

### **Production d'hydrogène par électrolyse haute température et piles à combustible de type SOFC (SO)**

Responsables scientifiques : <sup>1</sup>Annie Le Gal La Salle et <sup>2</sup>Jean-Marc Bassat

<sup>1</sup>Université de Nantes, CNRS (UMR6502), Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, 44000 NANTES

<sup>2</sup>CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, 33600 PESSAC

### **Lundi 31 mai 2021**

14h15 – 14h30 : **Bienvenue aux participants** (Annie Le Gal La Salle et Jean-Marc Bassat)

14h30 – 17h15 : **Jean-Paul Viricelle**

14h30 – 15h00 **SO 1 : Elaboration d'un matériau dense, polycristallin et orienté d'oxyapatite silicatée au lanthane par frittage réactif de bicouche  $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$**

L. Arbelaez<sup>1</sup>, E. Béchade<sup>1</sup>, P.M. Geffroy<sup>1</sup>, A. Aimable<sup>1</sup>, Koichiro Fukuda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CNRS, IRCER UMR 7315 Univ. Limoges, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges, France

<sup>2</sup> Department of Environmental and Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555, Japan

15h00 – 15h30 **SO 2 : Ingénierie d'interfaces électrode / électrolyte pour accroître les performances d'un électrolyseur à haute température**

Rossen Tchakalov<sup>1,2</sup>, Ghilhem DEZANNEAU<sup>2</sup>, Charly Lemoine<sup>1</sup>, Anthony Chesnaud<sup>1</sup>, Alain Thorel<sup>1</sup>, Jean-François Hochepeid<sup>1</sup>

<sup>1</sup> MINES-ParisTech, PSL Research University, Centre des Matériaux (CMAT), CNRS UMR 7633, BP 87, 91003 Evry, France

<sup>2</sup> CENTRALESUPELEC, Université Paris-Saclay, Laboratoire SPMS, CNRS UMR 8580, 91190 Gif-Sur-Yvette

15h30 – 16h00 **SO 3 : Fabrication d'électrolytes bicouches ESB/GDC pour piles à combustible à oxyde solide basse température**

Soukaina Mountadir, Victor Duffort, Rose-Noëlle Vannier

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,

UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

16h00 – 16h15 : Pause

16h15 – 16h45 **SO 4 : Élaboration en une étape de cellules IT-SOFC et étude de l'interface  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ .**

Mélanie François<sup>1</sup>, Maria Paola Carpanese<sup>2,3</sup>, Olivier Heintz<sup>1</sup>, Victoire Lescure<sup>1</sup>, Lionel Combemale<sup>1</sup> et Gilles Caboche<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, FCLAB, ICB-UMR6303, CNRS – Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Savary, BP47870 21078 DIJON Cedex, France

<sup>2</sup>Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering (DICCA) - Università degli Studi di Genova, Via Montallegro 1, 16145, Genova, Italy

<sup>3</sup>Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy (CNR-ICMATE), Via Operia Pia 15, 16145, Genova, Italy

16h45 – 17h15 **SO 5 : Cellules innovantes de piles à combustible et d'électrolyseurs de la vapeur d'eau à base de cérine**

Elise Bonnet<sup>1,2</sup>, Laura Guesnet<sup>1,2</sup>, Jean-Marc Bassat<sup>1</sup>, Sébastien Fourcade<sup>1</sup>, Jean-Claude Grenier<sup>1</sup>, Thierry Chartier<sup>2</sup> et Pierre-Marie Geffroy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 PESSAC Cedex, France

<sup>2</sup>CNRS, IRCER, UMR 7315, CEC, 12 rue Atlantis, 87068 LIMOGES Cedex, France

**Mardi 1<sup>er</sup> juin 2021**

9h00 – 11h45 : **Emilie Béchade**

9h00 – 9h30 **SO 6 :  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , électrode à oxygène prometteuse pour les électrolyseurs à haute température (EHT)**

Lydia Yefsah<sup>1,2</sup>, Nur Istiqomah Khamidy<sup>1,2</sup>, Jérôme Laurencin<sup>2</sup>, Elisabeth Djurado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

<sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes, CEA/LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054, Grenoble, France

9h30 – 10h00 **SO 7 : Matériaux pour  $\text{H}^+$ -SOC : des données de la littérature à la sélection de matériaux**

Eric Quarez, Clément Nicollet, Annie Le Gal La Salle, Olivier Joubert

Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

10h00 – 10h15 : Pause

10h15 – 10h45 **SO 8 :  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.95}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ , nanostructurée et sous-stœchiométrique, pour une activité catalytique améliorée dans les piles à combustible**

Ozden Celikbilek<sup>1,2</sup>, Cam-Anh Thieu<sup>3,4</sup>, Fabio Agnese<sup>5</sup>, Eleonora Cali<sup>2</sup>, Christian Lenser<sup>6</sup>, Norbert H. Menzler<sup>6</sup>, Ji-Won Son<sup>3,4</sup>, Stephen J. Skinner<sup>2</sup>, Elisabeth Djurado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, G-INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

<sup>2</sup>Department of Materials, Imperial College London, UK

<sup>3</sup>Center for Energy Materials Research, KIST, Seoul, Korea

<sup>4</sup>Division of Nano & Information Technology, KIST School, UST, Seoul, Korea

<sup>5</sup>Univ. Grenoble Alpes, INAC-SyMMES, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>6</sup>Forschungszentrum Jülich GmbH, IEK-1, Jülich, Germany

10h45 – 11h15 **SO 9 : Influence de la teneur en strontium sur les performances des électrodes composites  $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  pour SOFC basse température**

Victor Duffort, Matin Pajot, Soukaina Mountadir, Edouard Capoen, Anne-Sophie Mamede, Rose-Noëlle Vannier

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,*

*UMR 8181 – UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

11h15 – 11h45 **SO 10 : Synthèse et caractérisation de céramique solide  $\text{BaZrCeYO}_{3-\delta}$  comme électrolyseur haute température**

Pablo Castellani, Clément Nicollet, Eric Quarez, Olivier Joubert, Annie Le Gal La Salle

*Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France*

**Mercredi 2 juin 2021**

9h00 – 11h45 : **Aurélie Rolle**

9h00 – 9h30 **SO 11 : DFT study of hole polarons and oxygen vacancy formation in**

**$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$**

Cintia Hartmann<sup>1, 2</sup>, Jérôme Laurencin<sup>3</sup>, and Grégory Geneste<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> *CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France*

<sup>2</sup> *Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France*

<sup>3</sup> *Univ. Grenoble Alpes – CEA/LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France*

9h30 – 10h00 **SO 12 : Adsorption de l'eau et diffusion protonique à la surface du cermet  $\text{Ni/YSZ}$**

Cintia Hartmann<sup>1, 2</sup>, Federico Monaco<sup>3</sup>, Jérôme Laurencin<sup>3</sup>, Grégory Geneste<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> *CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France*

<sup>2</sup> *Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France*

<sup>3</sup> *Univ. Grenoble Alpes – CEA/LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France*

10h00 – 10h15 : *Pause*

10h15 – 10h45 **SO 13 : Etude approfondie de la réaction d'électrode dans une cathode composite  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  / CGO**

Fatima-Ezzahra El Bassiri, Aurélie Rolle, Edouard Capoen, Romain Jooris, Rose-Noëlle Vannier

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,*

*UMR 8181 – UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

10h45 – 11h15 **SO 14 : Caractérisation et modélisation géométrique 3D de la microstructure des électrodes de piles à oxyde solide par analyse d'image**

Johan Debayle<sup>1</sup>, H. Moussaoui<sup>2</sup>, Y. Gavet<sup>1</sup>, G. Delette<sup>2</sup>, M. Hubert<sup>2</sup>, P. Cloatens<sup>3</sup>, J. Laurencin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *H2MINES, MINES Saint-Etienne, SPIN, CNRS 5307, LGF, Saint-Etienne, France*

<sup>2</sup> *Univ. Grenoble Alpes, CEA/LITEN, 17 Avenue des Martyrs, 38054 Grenoble/France*

<sup>3</sup> *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France*

11h15 – 11h45 **SO 15 : L'analyse de l'hydrogène au moyen de la microsonde nucléaire. Usages conventionnels et potentialités**

Pascal Berger, Suzy Surble, Hicham Khodja

Université Paris-Saclay, CEA, CNRS UMR NIMBE n°3685, Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL) CEA-SACLAY F-91191 GIF sur Yvette Cedex

## **Jeudi 3 juin 2021**

14h00 – 16h45 : **Grégory Geneste**

14h00 – 14h30 **SO 16 : Améliorer la durée de vie des piles à combustible à oxyde solide alimentées par des combustibles alternatifs**

Philippe Vernoux<sup>1</sup>, A. Boréave<sup>1</sup>, P. Gelin<sup>1</sup>, L. Massin<sup>1</sup>, G. Postole<sup>1</sup>, C. Steil<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France

<sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

14h30 – 15h00 **SO 17 : Metal exsolution to enhance the catalytic activity of Ruddlesden-Popper manganese-based electrodes in Solid Oxide Cells**

Alice Redureau<sup>1</sup>, Vincent Dorcet<sup>2</sup>, Serge Paofai<sup>1</sup>, and Mona Bahout<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Rennes 1, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) - UMR 6226, F-35000 Rennes, France

<sup>2</sup>Univ Rennes 1, CNRS, ScanMAT (Synthèse Caractérisation ANalyse de la MATière) - UMS 2001, F-35000 Rennes, France

15h00 – 15h30 **SO 18 : Recycling of components of wasted solid oxide electrolyzers and fuel cells and regeneration of YSZ electrolyte materials**

Gudaysew Tsegaye YENESEW, Clément Nicollet, Eric Quarez, Annie Le Gal La Salle, Olivier Joubert

Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

15h30 – 15h45 : Pause

15h45 – 16h15 **SO 19 : Cellules céramiques à conduction protonique performantes et réversibles**

Paul Pers<sup>1</sup>, Anna Marsicano<sup>1</sup>, Julian Dailly<sup>2</sup> et Gilles Taillades<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ICGM UMR5253, Place E. Bataillon 34095 Montpellier, France

<sup>2</sup>EIFER, Emmy-Noether-Strasse 11 76131 Karlsruhe, Allemagne

16h15 – 16h45 **SO 20 : Vers une recherche plus efficace en sciences des matériaux**

Giulio Cordaro<sup>1</sup>, O. Rahmouni<sup>1,2</sup>, T. Martin<sup>1</sup>, R.-N. Vannier<sup>2</sup>, C. Pirovano<sup>2</sup>, F. Baiutti<sup>3</sup>, J. Sirvent<sup>3</sup>, A. Tarancon<sup>3</sup>, G. Dezanneau<sup>1</sup>

<sup>1</sup> SPMS, UMR 8550, Centrale Supélec, 3 rue Joliot Curie, 91192 Gif-sur Yvette, France

<sup>2</sup> Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,

UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

<sup>3</sup> IREC-Catalonia Institute For Energy Research, Jardin de les Dones de Negre, 2ie pl., 08930 Sant Adrià de Besos, Barcelona, Spain





**Fédération de recherche Hydrogène**

**RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA  
SESSION  
*PRODUCTION D'HYDROGENE PAR  
ELECTROLYSE HAUTE TEMPERATURE ET PILES  
A COMBUSTIBLE DE TYPE SOFC***

**Responsables scientifiques :  
Annie LE GAL LA SALLE et Jean-Marc BASSAT**

**Réunion plénière Digitale  
Lundi 31 mai– vendredi 4 juin 2021**

# SO 1 : Elaboration d'un matériau dense, polycristallin et orienté d'oxyapatite silicatée au lanthane par frittage réactif de bicouche $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$

L. Arbelaez<sup>1</sup>, E. Béchade<sup>1</sup>, P.M. Geffroy<sup>1</sup>, A. Aimable<sup>1</sup>, Koichiro Fukuda<sup>2</sup>

1 CNRS, IRCER UMR 7315 Univ. Limoges, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges, France

2 Department of Environmental and Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555, Japan

En raison de leur conductivité ionique élevée, les silicates de terres rares de type apatite font partie des matériaux prometteurs, pour le remplacement de la zircone yttrée, en tant qu'électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Les propriétés de conduction des apatites dépendent à la fois de la structure/composition chimique mais aussi de la microstructure du matériau. Il a été ainsi montré que la conductivité ionique pouvait être améliorée d'environ un ordre de grandeur lorsque le matériau est texturé et ses cristaux orientés selon l'axe c de sa structure (principal axe de conduction) [1]. L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité de la fabrication d'un composé  $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  polycristallin, dense et texturé, *via* un procédé innovant, reposant sur une diffusion réactive entre des couches de réactifs :  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{SiO}_2$ .

Dans un premier temps, la synthèse en voie solide du réactif  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  a dû être étudiée et clarifiée. Bien que les études [2], [3] s'accordent sur la nécessité d'atteindre des températures élevées (1700 °C) et des temps de synthèse prolongés pour obtenir des poudres relativement pures, les conditions optimales de synthèse ne sont pas toujours clairement précisées et des interrogations subsistent quant au choix des réactifs silicatés, qui peuvent être très variés (phases cristallines, granulométrie, etc.). Nous avons ainsi pu mettre en évidence, par un suivi en température (DRX in-situ, analyses thermogravimétriques) de divers mélanges de réactifs de haute pureté, le fort impact de nature cristalline (amorphe, cristallisée ou colloïdale) et de la taille des particules de silice (au travers du rapport granulométrique entre les poudres  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ). De ces travaux, il en ressort à la fois un mécanisme réactionnel et protocole de synthèse original et relativement trivial pour l'élaboration de ce silicate de lanthane [4].

Dans un second temps, ces travaux sur les mécanismes de formation de la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  par voie solide, ont permis de mieux comprendre les paramètres à ajuster pour optimiser la formation de la phase silicatée apatite désirée par frittage réactif de bicouche  $\text{La}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$ . Divers procédés ont été utilisés pour l'élaboration de ces couches de réactifs : coulage en bande, électrophorèse et pressage de pastilles. Les analyses par MEB-EDS et spectroscopie RAMAN indiquent que la formation de la couche d'oxyapatite orientée est influencée notamment par le type de silice utilisée, la température du frittage réactif et la diffusion des espèces dans les différentes phases formées à l'interface de ces bicouches.

[1] K. Fukuda *et al.*, "Oxide-Ion Conductivity of Highly c -Axis-Oriented Apatite-Type Lanthanum Silicate Polycrystal Formed by Reactive Diffusion between  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 24, pp. 5474–5483, Dec. 2011.

[2] A. N. Christensen *et al.*, "Synthesis, Crystal Growth and Structure Investigations of Rare-Earth Disilicates and Rare-Earth Oxyapatites.," *Acta Chem. Scand.*, vol. 51, no. 1, pp. 37–43, 1997, doi: 10.3891/acta.chem.scand.51-0037.

[3] G. Tzvetkov and N. Minkova, "Mechanochemically induced formation of  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 10, pp. 2435–2441, 2000.

[4] L. Arbelaez, P.-M. Geffroy, A. Aimable, K. Fukuda, and E. Béchade, "High-purity synthesis of  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  by solid-state reaction between  $\text{La}_2\text{O}_3$  and different characteristics of  $\text{SiO}_2$ ," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 16, pp. 25546–25555, Nov. 2020.

## **SO 2 : Ingénierie d'interfaces électrode / électrolyte pour accroître les performances d'un électrolyseur à haute température**

Rossen TCHAKALOV<sup>1,2</sup>, Guilhem DEZANNEAU<sup>2</sup>, Charly LEMOINE<sup>1</sup>, Anthony CHESNAUD<sup>1</sup>, Alain THOREL<sup>1</sup>, Jean-François HOCHEPIED<sup>1</sup>

<sup>1</sup> MINES-ParisTech, PSL Research University, Centre des Matériaux, CNRS UMR 7633, 91003 Evry

<sup>2</sup> CENTRALESUPELEC, Université Paris-Saclay, Laboratoire SPMS, CNRS UMR 8580, 91190 Gif-Sur-Yvette

S'il est produit avec des rendements élevés, des coûts d'investissement (CAPEX) et d'opération (OPEX) réduits, et une empreinte carbone maîtrisée, le vecteur hydrogène sera indubitablement le protagoniste dans l'accompagnement de la transition écologique des entreprises. L'électrolyseur à haute température dispose des principaux atouts pour atteindre ces objectifs technico-économiques et environnementaux sous réserves que l'électricité utilisée soit bon marché et non émettrice de CO<sub>2</sub>, ce qui implique de le coupler avec une source d'énergie renouvelable (éolien, solaire, géothermie, etc.). Toutefois, sa commercialisation est fortement retardée en raison d'une durée de vie encore insuffisante et des coûts de fabrication trop élevés. Abaisser les températures de fonctionnement tout en maintenant un niveau de performances élevé permettrait de répondre à ces deux impératifs, d'une part en limitant les réactivités entre matériaux contigus et d'autre part en utilisant des alliages métalliques pour les interconnexions jusqu'alors à l'origine d'un surcoût important.

Les cellules d'électrolyse renferment une multitude de surfaces d'échange (interfaces et interphases), à travers desquelles les transferts de charges et / ou de gaz s'opèrent. Prenant comme exemple la conception spécifique des électrodes pour batterie Li-ion [1-3], l'implantation d'une méso(micro)-géométrie aux interfaces électrode/électrolyte d'un électrolyseur a été explorée, sur les plans expérimental et théorique, comme une stratégie potentielle pour améliorer les performances électrochimiques. Par l'utilisation et l'adaptation de procédés de laboratoire pour la mise en forme des céramiques (coulage en ruban, estampage à froid, gravure laser), de telles architectures ont été développées. Nous avons mesuré les gains en performance associés, puis identifié le(s) phénomène(s) activateur(s). L'architecture étant au cœur de cette étude, une méthode analytique a été mise en place à l'aide de la plateforme MATLAB pour estimer le coefficient d'expansion de la surface expérimentale, à partir d'ensembles de coordonnées spatiales ( $x_i, y_i, z_i$ ) mesurées par profilométrie optique, qui seront corrélées, toutes choses égales par ailleurs, à la valeur du gain en performance globale du dispositif électrochimique étudié.

Grâce à une modélisation électrochimique réalisée avec le logiciel COMSOL MultiPhysics, nous avons établi que la présence d'un motif périodique (pyramides, cubes, ellipsoïdes, etc.) aux interfaces électrolyte / électrode entraînait une forte augmentation du courant d'échange par rapport au cas d'interfaces planes. Si les performances calculées prédisent une augmentation de plus de 60% des performances, pour un motif cubique, les premières réalisations pratiques, pas encore totalement optimisées, ont montré un doublement des caractéristiques électriques expérimentales (par rapport à une cellule à interfaces planes) [4]. Une méthode comparative, inspirée de l'impédance différentielle mais beaucoup plus simple de construction, a été spécifiquement développée pour isoler, sur le domaine fréquentiel où elle prédomine, la contribution de l'architecture d'interface sur des spectres d'impédance complexes [5].

[1] J. Park, J. Jeong, Y. Lee, M. Oh, M.-H. Ryou, Y. Min Lee, Adv. Mater. Interfaces 2016, 3, 1600140 (1-9). [2] M.-H. Ryou, Y. Min Lee, Y. Lee, M. Winter, P. Bieker, Adv. Funct. Mater 2014, 1-7.

[3] S.-J. Kim, S.-H. Moon, M.-C. Kim, J.-Y. So, S.-B. Han, D.-H. Kwak et al., J. of Applied Electrochem. 2018, 48, 1057-1068. [4] Thèse de Maya Geagea de l'Université PSL préparée à MINES-ParisTech 2017, 165 pages.

[5] Thèse de Rossen Tchakalov de l'Université PSL préparée à MINES-ParisTech 2021, 256 pages.



# **SO 3 : Fabrication d'électrolytes bicouches ESB/GDC pour piles à combustible à oxyde solide basse température**

Soukaina Mountadir, Victor Duffort, Rose-Noëlle Vannier

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,  
UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

Alors que les propriétés de conduction de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) imposent des températures de fonctionnement supérieures ou égales à 700°C pour les piles à combustible à oxyde solide, en 2011, Eric Wachsman de l'Université du Maryland annonce la possibilité d'abaisser ces températures de fonctionnement à 350 °C en utilisant un électrolyte bi-couche à base d'oxyde de bismuth (ESB), excellent conducteur par ions oxyde mais peu stable sous hydrogène, associé à une couche protectrice de cérine, stable sous hydrogène mais pouvant présenter de la conduction mixte sous atmosphère réductrice. En 2013 [2], il annonce la commercialisation de dispositifs capables de fonctionner à 550°C, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives aux phases dérivées de l'oxyde de bismuth, largement étudiées à l'UCCS mais délaissées ces dernières années du fait de leur instabilité sous atmosphère réductrice malgré des conductivités ioniques supérieures à la plupart des conducteurs par ions oxyde.

Dans le cadre du projet ANR BIBELOT ANR-18-CE05-0001, dans le but de rechercher de nouveaux matériaux de cathode pour ce type de dispositif et de pouvoir les tester, nous avons considéré dans un premier temps l'élaboration d'un électrolyte bi-couche GDC/ESB. La composition  $\text{Er}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_3$  a été retenue pour ESB et  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  pour GDC. Nous présenterons ici les premiers résultats obtenus par spin coating sur un électrolyte dense de GDC d'une encre préparée à partir d'une poudre d'ESB obtenue par co-précipitation d'une solution de nitrate en milieu basique, d'éthanol et de polyvinylbutyral (PVB).

[1] E.D. Wachsman, K.T. Lee, *Science* **2011**, 334, 935.

[2] Am. Ceram. Soc. Bull. **2013**, 92.

## SO 4 : Elaboration en une étape de cellules IT-SOFC et étude de l'interface $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

Mélanie François<sup>1</sup>, Maria Paola Carpanese<sup>2,3</sup>, Olivier Heintz<sup>1</sup>, Victoire Lescure<sup>1</sup>, Lionel Combemale<sup>1</sup> et Gilles Caboche<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, FCLAB, ICB-UMR6303, CNRS – Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Savary, BP47870 21078 DIJON Cedex, France

<sup>2</sup>Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering (DICCA) - Università degli Studi di Genova, Via Montallegro 1, 16145, Genova, Italy

<sup>3</sup>Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy (CNR-ICMATE), Via Operia Pia 15, 16145, Genova, Italy

L'un des challenges actuels dans la technologie de piles à combustible (SOFC) consiste à diminuer la température de fonctionnement tout en conservant un rendement et une densité de puissance volumétrique élevés [1]. Pour ce faire, l'usage du  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  en tant qu'électrolyte est une des solutions envisagées [2].

Dans ce travail, des cellules complète de type IT-SOFC composée de  $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} // \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} // (\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.95}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  ont été élaborés par un procédé à coût modéré en une seule étape. Celui-ci consiste à mettre en forme les différentes couches par co-coulage en bande suivi d'un co-frittage entre 1150 et 1400 °C [3].

Les mesures d'impédance sur une cellule co-frittée à 1380 °C montrent une forte dégradation des performances après les 40 premières heures de fonctionnement à 550 °C. L'étude de l'interface cathode-électrolyte a permis de mettre en évidence deux phénomènes de dégradation chimique.

D'une part, les observations par spectroscopie de rayons X (EDX) et spectrométrie de photoélectrons X (XPS) indiquent un phénomène d'interdiffusion cationique, le lanthane diffusant dans la couche d'électrolyte et le cérium et le samarium dans la cathode. Ce mécanisme intervient à la fois durant le co-frittage à 1380 °C et le fonctionnement de la cellule. La substitution de la cérium dopée samarium par le lanthane provoque une légère augmentation de la résistance ohmique. L'incorporation du samarium et du lanthane dans la structure  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.95}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  résulte en l'augmentation de la résistance liée au transfert de charge à l'interface cathode-électrolyte.

D'autre part, un enrichissement en strontium est clairement observé à la fois dans la couche de cathode et à l'interface avec l'électrolyte. L'étude par XPS indique cette phase riche en Sr est constituée de  $\text{SrCO}_3$ . Ce phénomène de dégradation se produit pendant le frittage et persiste lors du fonctionnement en mode pile. Il cause l'augmentation de la résistance de polarisation cathodique en diminuant le nombre de sites de réaction d'oxydation de l'oxygène.

La ségrégation du strontium est très néfaste pour les performances de la cellule, tandis que l'interdiffusion cationique n'entraîne qu'une faible augmentation des résistances liées à l'électrolyte et à l'interface cathode-électrolyte.

[1] Wachsman, E.D.; Lee, K.T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science* **2011**, 334, 935–939

[2] Coduri, M.; Checchia, S.; Longhi, M.; Ceresoli, D.; Scavini, M. Rare Earth Doped Ceria: The Complex Connection Between Structure and Properties. *Front. Chem.* **2018**, 6, 526

[3] Sivasankaran, V.; Combemale, L.; Caboche, G. Method for preparing a fuel cell. Patent N° WD2014057218A2

## SO 5 : Cellules innovantes de piles à combustible et d'électrolyseurs de la vapeur d'eau à base de cérium

Elise Bonnet<sup>1,2</sup>, L. Guesnet<sup>1,2</sup>, J.-M. Bassat<sup>1</sup>, S. Fourcade<sup>1</sup>, J.-C. Grenier<sup>1</sup>, T. Chartier<sup>2</sup>  
et P.-M. Geffroy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 PESSAC Cedex, France

<sup>2</sup>CNRS, IRCER, UMR 7315, CEC, 12 rue Atlantis, 87068 LIMOGES Cedex, France

Nos travaux visent à diminuer la température de fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide autour de 500 - 600 °C et à proposer un système réversible fonctionnant également en production de dihydrogène. L'objectif est de produire un démonstrateur en vue de qualifier les performances de nos cellules à architecture innovante, et ce dans les deux modes de fonctionnement.

Pour que la conductivité ionique de l'électrolyte reste élevée à 500 °C et que les électrodes soient compatibles chimiquement et mécaniquement avec l'électrolyte, une architecture de cellule anode support entièrement constituée d'oxyde de cérium dopé au gadolinium (GDC10) est mise en œuvre. La couche dense et fine de l'électrolyte est recouverte de couches poreuses dont la surface est fonctionnalisée avec des nanoparticules de catalyseurs. La réalisation de ces cellules est effectuée par coulage en bande, qui permet d'atteindre une épaisseur fine d'électrolyte tout en conservant une bonne tenue mécanique des empilements poreux/dense/poreux de la cellule. Ce procédé permet également de réduire considérablement les étapes de préparation pour répondre à un développement potentiel de cette technologie à l'échelle industrielle. Le dépôt des catalyseurs est effectué par infiltration [1], et ces derniers sont frittés à basse température afin de ne pas modifier la microstructure poreuse des électrodes. Les travaux de thèse de Laura Guesnet (soutenue en décembre 2020, [2]) ont permis de valider la faisabilité de la mise en forme de ces nouvelles architectures de cellule par coulage en bande [3] et ont confirmé l'intérêt de ce type d'architecture. Les résultats obtenus à ce jour montrent cependant une dégradation de la conductivité ionique de l'électrolyte, et par ailleurs la microstructure ciblée pour les électrodes n'a pas encore été obtenue. Ainsi, le projet vise donc à optimiser le procédé de mise en forme de la cellule dans le but de produire puis caractériser les cellules complètes en modes SOFC/SOEC. L'optimisation des paramètres de mise en forme permettra également de changer d'échelle et d'augmenter la taille des cellules.

Les travaux menés sur la préparation par coulage de l'électrolyte GDC10 ont déjà permis de supprimer des impuretés carbonées aux joints de grains en effectuant l'étape de déliantage sous flux de dioxygène humide. Ceci conduit à une diminution de la résistance trop élevée des joints de grains de l'électrolyte à base cérium. Enfin, les paramètres de frittage et de thermocompression sont également étudiés en vue de limiter la présence d'impuretés ou porosités dans le matériau et d'optimiser les performances électrochimiques de l'électrolyte.

[1] C. Nicollet, A. Flura, V. Vibhu, A. Rougier, J.M. Bassat and J.C Grenier, *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 15538-15544 (2016).

[2] L. Guesnet, Thèse, Université de Bordeaux, 2020.

[3] L. Guesnet, J.M. Bassat, J.C. Grenier, T. Chartier and P.M. Geffroy "Shaping of ceria-based single Solid Oxide Cells combining tape-casting, screen-printing and infiltration", *Journal of the European Ceramic Society* 40, 5662-5669 (2020).

# SO 6 : Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, électrode à oxygène prometteuse pour les électrolyseurs à haute température (EHT)

Lydia Yefsah<sup>1,2</sup>, Nur Istiqomah Khamidy<sup>1,2</sup>, Jérôme Laurencin<sup>2</sup>, Elisabeth Djurado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI,  
38000 Grenoble, France

<sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes, CEA/LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054, Grenoble, France

Les cellules céramiques à électrode support souffrent aujourd'hui d'une cinétique de dégradation encore rédhibitoire pour la commercialisation d'électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température (EHT). Pour cela, une stratégie consiste à réduire les températures de fonctionnement tout en conservant des performances élevées (650-750 °C). La compréhension des phénomènes de dégradation et la mise en œuvre de nouveaux matériaux et microstructures qui amélioreraient les performances et la durabilité de ces technologies restent des problématiques majeures.

Dans ce contexte, nous avons entrepris une étude de la durabilité des nickelates de lanthane-praséodyme [1], un des matériaux d'électrode à oxygène le plus prometteur en raison de sa forte activité électrocatalytique à des températures intermédiaires. Après vieillissement jusqu'à 1000 h sous courant à 700 °C, les performances d'électrodes nanostructurées LaPrNiO<sub>4+δ</sub> (LPNO), préparées par atomisation électrostatique (ESD), et intégrées dans des cellules électrochimiques symétriques et complètes, se sont révélées stables pour les électrodes fonctionnant sous courant d'électrolyse sans modification de la microstructure initiale [2]. Néanmoins, des caractérisations aux rayons X synchrotron ont révélé une décomposition, fortement accélérée sous courant, de la phase LPNO en phases secondaires électrochimiquement actives dont la phase innovante Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> [3,4,5]. L'excellente activité électrochimique d'une électrode Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> nano-structurée été confirmée par des tests en cellules symétriques. Cette électrode associée à une couche collectrice en manganite de lanthane dopée au strontium a été ensuite déposée sur une demi-cellule à cermet support typique. Des caractérisations électrochimiques ont montré que les performances initiales de cette cellule complète sont prometteuses. Par ailleurs, un taux de dégradation de l'ordre de 5.8 %/kh à 700°C a été obtenu lors d'un test de durabilité de 1000 h. Ces résultats sont discutés en fonction des évolutions structurales et morphologiques de l'électrode étudiée.

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre du projet ANR (PRCE) ECOREVE (2019-2022).

[1] N.I. Khamidy, J. Laurencin, E. Djurado, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, 849, 113373.

[2] N. I. Khamidy, J. Laurencin, D. Ferreira-Sanchez, F. Monaco, F. Charlot, and E. Djurado, *Journal of Power Sources* **2020**, 450, 227724.

[3] R. K. Sharma and E. Djurado, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 10787.

[4] R.K. Sharma, N.I. Khamidy, L. Rapenne, F. Charlot, H. Moussaoui, J. Laurencin, E. Djurado, *Journal of Power Sources* **2019**, 419, 171.

[5] C. Nicollet, A. Flura, V. Vibhu, A. Rougier, J.-M. Bassat, and J.-C. Grenier, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 15538.

## **SO 7 : Matériaux pour H<sup>+</sup>-SOC : des données de la littérature à la sélection de matériaux**

Eric Quarez, Clément Nicollet, Annie Le Gal La Salle, Olivier Joubert

*Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France*

Depuis la découverte par Iwahara en 1981 de la conductivité protonique dans des cérates, le nombre de publications relatives à des matériaux conducteurs protoniques et leur potentielle application dans des piles/électrolyseurs à oxyde solide a été en constante progression jusqu'à aujourd'hui. Ces dernières années, de nombreuses études ont été publiées dans des journaux à fort impact montrant des performances de plus en plus élevées. Devant la quantité et la qualité d'articles publiés, il est difficile de s'y retrouver même si des reviews permettent d'avoir une vision globale de la situation actuelle. La présentation tâchera de faire un état des lieux des résultats récents en s'attachant plus particulièrement aux matériaux employés dans les piles/électrolyseurs ayant des performances remarquables. A partir de ces données, une liste de matériaux sera proposée afin de construire la pile/électrolyseur de demain.

# SO 8 : $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.95}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ , nanostructurée et sous-stœchiométrique, pour une activité catalytique améliorée dans les piles à combustible

Ozden Celikbilek<sup>1,2</sup>, Cam-Anh Thieu<sup>3,4</sup>, Fabio Agnese<sup>5</sup>, Eleonora Cali<sup>2</sup>, Christian Lenser<sup>6</sup>, Norbert H. Menzler<sup>6</sup>, Ji-Won Son<sup>3,4</sup>, Stephen J. Skinner<sup>2</sup>, Elisabeth Djurado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, G-INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

<sup>2</sup>Department of Materials, Imperial College London, UK

<sup>3</sup>Center for Energy Materials Research, KIST, Seoul, Korea

<sup>4</sup>Division of Nano & Information Technology, KIST School, UST, Seoul, Korea

<sup>5</sup>Univ. Grenoble Alpes, INAC-SyMMES, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>6</sup>Forschungszentrum Jülich GmbH, IEK-1, Jülich, Germany

L'activité de réaction de réduction de l'oxygène élevée de  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.95}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), sous-stœchiométrique sur le site A, en fait un excellent matériau de cathode pour les piles à combustible à oxyde solide à température intermédiaire (IT-SOFC). Dans ce travail, nous avons déposé LSCF sur un substrat dense de cérite gadolinée par la technique originale d'atomisation électrostatique (ESD). La microstructure fine de l'électrode est caractérisée par des grains à l'échelle nanométrique [1]. Les valeurs de résistance de polarisation, parmi les plus faibles rapportées dans la littérature, de 0,037 et 0,1  $\Omega \text{ cm}^2$ , ont été mesurées dans une cellule symétrique et la densité de puissance à 0,7 V de 0,87 et 0,50  $\text{W cm}^{-2}$  dans une cellule à anode Ni/YSZ à 650 et 600 °C, respectivement (Fig 1). D'un point de vue structural, la sous-stœchiométrie du site A du LSCF a entraîné la précipitation d'une phase spinelle du site B composée de  $\text{CoFeOx}$  (CFO), tandis que la structure perovskite du LSCF a été transformée en deux phases de symétrie rhomboédrique étroitement liées de type perovskite. Des analyses microstructurales détaillées ont révélé qu'une phase CFO de type spinelle bien dispersée à l'échelle nanométrique (~ 10-20 nm) décorait la surface du LSCF (Fig. 1). Une amélioration électrochimique aussi importante a été attribuée aux précipités de CFO catalytiquement actifs et nanostructurés et à la très grande surface active du film ESD.

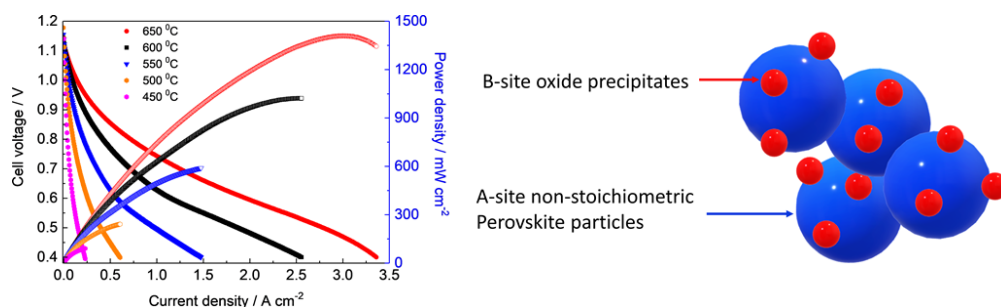


Figure 1. Courbes I-V-P de cellules complètes, LSCF/GDC/YSZ/Ni-YSZ, à 0.7 V avec 3 % d'hydrogène humide à l'anode.

# SO 9 : Influence de la teneur en strontium sur les performances des électrodes composites $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pour SOFC basse température

Victor Duffort, Matin Pajot, Soukaina Mountadir, Edouard Capoen,  
Anne-Sophie Mamede, Rose-Noëlle Vannier

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,  
UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

Les piles à oxyde solide haute température (HT-SOFC) sont généralement composées d'une cathode composite  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM)/YSZ, d'un électrolyte à base de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) et d'un cermet nickel/YSZ à l'anode. En raison de la conductivité limitée de la zircone stabilisée, des températures de fonctionnement élevées ( $> 700$  °C) sont nécessaires pour atteindre la mobilité ionique requise. Les difficultés d'élaboration de ces dispositifs sont à l'origine des efforts développés pour abaisser la température de fonctionnement. Le remplacement d'YSZ par de l'oxyde de bismuth stabilisé à l'erbium (ESB) dans le compartiment cathodique et par de la cérine stabilisée (GDC) dans le compartiment anodique, deux matériaux présentant des conceptions ioniques bien supérieures à YSZ, a permis d'obtenir des gains de performances importants, atteignant des densités de puissance de  $\sim 1$  W  $\text{cm}^{-2}$  à 650 °C [1]. A la suite de ces travaux, plusieurs groupes ont cherché à améliorer ce type de SOFC en optimisant la microstructure ou la fabrication de la cathode mais en gardant la composition utilisée pour les piles à combustible classiques,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  [2].

Dans ce travail, nous nous intéressons au rôle de la teneur en strontium dans  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  sur la résistance spécifique de surface (ASR) d'électrodes composites LSM/ESB. Les compositions  $x = 0.15, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$  ont été évaluées pour déterminer l'influence de la structure, des propriétés de transport électronique ou encore du rapport  $\text{Mn}^{3+/4+}$ . En utilisant la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie de diffusion des ions de basse énergie (LEIS), nous avons démontré que, contrairement à ce qui est observé à haute température où la ségrégation de l'oxyde de strontium à la surface des électrodes est le processus de désactivation principal, à plus basse température, c'est l'oxydation de surface de LSM qui limite la dissociation de l'oxygène. L'activité catalytique des cathodes a été évaluée par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques avec un électrolyte d'ESB. Nous avons ainsi pu mettre en évidence à 500 °C, par rapport à la composition classiquement utilisée, une diminution d'un facteur 2 de la résistance spécifique de surface avec pour composition  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ , plus riche en strontium [3].

## Remerciements

Cette étude a été menée grâce au soutien du Fonds Européen de Développement Régional (FEDER), du CNRS, de l'Université de Lille, de la Région Hauts de France, du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et de l'Agence Nationale de la Recherche (BIBELOT ANR-18-CE05-0001).

[1] E.D. Wachsman, K.T. Lee, *Science* **2011**, 334, 935.

[2] J.W. Park, B.H. Yun, D.W. Joh, K.T. Lee, *Electrochemical Society* **2015**, 68, 957.

[3] M. Pajot, V. Duffort, E. Capoen, A.-S. Mamede, R.N. Vannier, *J. Power Sources* **2020**, 450, 227649.

# SO 10 : Synthèse et caractérisation de céramique solide BaZrCeYO<sub>3-δ</sub> comme électrolyseur haute température

Pablo Castellani, Clément Nicollet, Eric Quarez, Olivier Joubert,  
Annie Le Gal La Salle

*Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS-Université de Nantes, 44322 Nantes Cedex 3,  
France*

Dans un contexte de transition énergétique, imposant l'abolition des énergies fossiles, la production d'énergie électrique et ses méthodes de stockage doivent évoluer. La production d'hydrogène étant en grande partie basée sur les ressources fossiles (95%), il est indispensable d'innover afin de permettre à la filière hydrogène de contribuer à la transition écologique. L'électrolyse de l'eau est un des procédés bien connu, permettant de produire de l'hydrogène « vert ». Cependant ce procédé présente des rendements très faibles, où le mix énergétique utilisé influe grandement sur le caractère écologique de la production. Bien qu'étant un très bon vecteur énergétique, l'hydrogène est aussi un élément peu stable dans les conditions de pression et température ambiantes, il est donc complexe de le stocker et de le transporter.

Il existe aujourd'hui différentes technologies d'électrolyseurs, utilisant des électrolytes liquides ou solides, dont on cherche à augmenter les rendements. L'un des objectifs de la recherche est également de faciliter le stockage de l'hydrogène en influant sur les propriétés de pression/température auxquelles celui-ci est produit<sup>1</sup>. Parmi ces technologies se trouve les électrolyseurs solides hautes températures à conduction protonique. Cette étude se focalise sur des cellules céramiques unitaires de type électrode à air/ électrolyte / électrode à hydrogène à conduction protonique. Fonctionnant aux alentours de 550°C, les électrolytes céramiques denses ont une structure pérovskite, permettant le transfert des charges H<sup>+</sup> à travers la maille cristalline. Cette capacité à conduire les protons est fortement liée au rendement de production de l'hydrogène<sup>2</sup>.

Afin d'améliorer la conduction protonique, les propriétés mécaniques ainsi que la durée de vie, de la cellule, de nouveaux matériaux d'électrolyte ont été synthétisés. Comme la pérovskite intégrant Baryum, Zirconium, Cérium et Yttrium (BaZrCeYO)<sup>3</sup>. Ce matériau allie un faible coefficient d'expansion thermique, ce qui lui permet de résister mécaniquement aux cycles de fonctionnement, à une bonne conductivité protonique. Cependant, ce type de matériaux est constitué d'éléments très réfractaires. Il est donc très difficile de densifier cet électrolyte et donc d'approcher la conduction protonique optimale.

Le BZCY se présente sous la forme d'une poudre, synthétisé par auto-combustion à partir de précurseurs nitrates et de glycine<sup>4</sup>. La poudre brute est ensuite broyée et calcinée, dans le but d'éliminer les impuretés organiques et autres phases non désirées. La phase pure de BZCY est ensuite mise en forme de pastille de 10mm de diamètre par une presse uni-axiale. Durant la mise en forme il est possible de jouer sur les paramètres de solvant, pression et température, qui influent sur la densité relative de la pastille. Ces pastilles sont ensuite densifiées par un frittage haute température. Enfin, la conductivité des pastilles dense est mesurée par spectrométrie d'impédance.

## Remerciements

Cette étude a été menée dans le cadre du projet ANR franco-allemand ARCADE

[1] Tucker, M. C., 2020, "Progress in Metal-Supported Solid Oxide Electrolysis Cells: A Review," International Journal of Hydrogen Energy, 45(46), pp. 24203–24218.

[2] Bi, L., 2014, "Steam Electrolysis by Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs) with Proton-Conducting Oxides," Chem. Soc. Rev., p. 16.

[3] Thabet, K., Devisse, M., Quarez, E., Joubert, O., and Le Gal La Salle, A., 2018, "Influence of the Autocombustion Synthesis Conditions and the Calcination Temperature on the Microstructure and Electrochemical Properties of BaCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> Electrolyte Material," Solid State Ionics, 325, pp. 48–56.

[4] Thabet, K., Le Gal La Salle, A., Quarez, E., and Joubert, O., 2019, "High Performance Dense Proton Ceramic Electrolyte Material Obtained by Cold Sintering Process," ECS Trans., 91(1), pp. 983–996.



# SO 11 : DFT study of hole polarons and oxygen vacancy formation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Cintia Hartmann<sup>1,2</sup>, Jérôme Laurencin<sup>3</sup>, and Grégory Geneste<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

<sup>2</sup> Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France

<sup>3</sup> Univ. Grenoble Alpes – CEA/LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  (LSF) is a mixed ionic-electronic conductor that exhibits a large variety of physical properties such as optical absorption, antiferromagnetism, charge ordering or catalytic activity for hydrogen production in Solid Oxide Cells (SOCs) [1-8]. Density functional theory (DFT) calculations were performed in pure  $\text{LaFeO}_3$  and for different concentrations of Sr ( $x \sim 0.1$ ,  $x \sim 0.4$  and  $x \sim 0.6$ ). To address the on-site electronic interactions of the 3d-orbitals in the iron atoms, the DFT+U approach was used. However, it has been found that the results obtained with this method are not sufficiently accurate to describe correctly LSF at low Sr concentrations. In these cases, it was necessary to go beyond DFT+U by using the Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) functional, that contains a part of Hartree-Fock exchange. The substitution of  $\text{La}^{3+}$  by  $\text{Sr}^{2+}$  constitutes an acceptor doping, i.e. the charge differences are compensated by the creation of electron holes which appear as unoccupied states in the Density Of State (DOS) above the Fermi level at all Sr concentrations. Visualization of the probability density of the localized quantum state shows a polaron centered on an iron ion, which exhibits a reduced magnetic moment and is strongly hybridized with four 2p orbitals of neighbouring oxygens. HSE06 calculations give a self trapping energy of 0.3-0.4 eV in pure LF. Energy barriers for onsite-reorientations of this polaron lie between 0.01-0.20 eV, while the hopping barrier to nearest neighbor with same spin orientation was found to be 0.3-0.4 eV, giving insight into the activation energy for hole transport in this compound [9]. The oxygen vacancy formation energy was calculated for  $x \sim 0.4$  and equal 0.8 eV. This quantity is coupled to a defect model able to predict the oxygen vacancy and iron concentrations in different oxidation states as a function of oxygen partial pressure and temperature. These results help to understand the microscopic mechanisms (defect formation and mobility) acting in LSF, and are a first step towards the modeling of the more complex  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF) compound, which is usually employed as electrode material in SOCs.

- [1] M. D. Scafetta, Y. J. Xie, M. Torres, J. E. Spanier, and S. J. May, *Appl. Phys. Lett.* (2013), 102, 081904
- [2] S. Y. Smolin, M. D. Scafetta, A. K. Choquette, M. Y. Sfeir, J. B. Baxter, and S. J. May, *Chem. Mat.* (2016), 28, 97
- [3] J. B. Yang, W. B. Yelon, W. J. James, Z. Chu, M. Kornecki, Y. X. Xie, X. D. Zhou, H. U. Anderson, and S. K. Joshi, A. G. Malik, *Physical Review B* (2002), 66, 184415
- [4] S. K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura, J. Q. Li, and Y. Matsui, *Physical Review B* (1999), 60, 10788
- [5] J. Ma, J.-Q. Yan, S. O. Diallo, R. Stevens, A. Llobet, F. Trouw, D. L. Abernathy, M. B. Stone, and R. J. Mc Queeney, *Physical Review B* (2011), 84, 224115
- [6] D. Sastre, D. P. Serrano, P. Pizarro, and J. M. Coronado, *Journal of CO2 Utilization* (2019), 31, 16
- [7] K. Zhao, F. He, Z. Huang, A. Zheng, H. Li, and Z. Zhao, *Chinese Journal of Catalysis* (2014), 35, 1196
- [8] D. D. Taylor, N. J. Schreiber, B. D. Levitas, W. Xu, P. S. Whitfield, and E. E. Rodriguez, *Chem. Mat.* (2016), 28, 3951
- [9] C. Hartmann, J. Laurencin, G. Geneste, *Phys. Rev. B*, to be submitted
- [10] C. Hartmann, J. Laurencin, G. Geneste, *ECS Transactions.* (2021), Conference Paper

## SO 12 : Adsorption de l'eau et diffusion protonique à la surface du cermet Ni/YSZ

Cintia Hartmann<sup>1,2</sup>, Federico Monaco<sup>3</sup>, Jérôme Laurencin<sup>3</sup>, Grégory Geneste<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

<sup>2</sup> Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France

<sup>3</sup> Univ. Grenoble Alpes – CEA/LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

Le cermet Ni/YSZ est utilisé comme matériau d'électrode pour l'électrode à hydrogène des systèmes SOFC/SOEC. En mode électrolyseur, l'eau s'y adsorbe et se dissocie en oxygène et hydrogène: l'oxygène migre par diffusion anionique dans YSZ, en direction de l'électrolyte (YSZ), tandis que hydrogène désorbe sous forme de molécules H<sub>2</sub>. Les mécanismes élémentaires sous-jacents à ces processus ne sont pas encore clairement établis. Sur la base de la littérature existante [1-4], nous avons étudié, au moyen de calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité), les mécanismes d'adsorption de la molécule H<sub>2</sub>O, de sa dissociation sur la surface du Ni et de YSZ, et de la diffusion des protons sur la surface de YSZ. La dissociation de l'eau est exothermique pour Ni(111), Ni(100) et YSZ(111) et donc des réactions élémentaires peuvent avoir lieu sur les deux surfaces. Dans YSZ la dissociation est plus exothermique et est favorisée en présence d'une lacune d'oxygène, mais l'est de moins en moins à mesure que le taux de recouvrement augmente. La présence de dopants Yttrium à la surface défavorise l'adsorption. La diffusion des protons sur YSZ(111) implique probablement la présence d'intermédiaires comme des molécules d'eau physisorbées ou chimisorbées, ou des groupes hydroxyls Zr-OH. Différents scénarii sont examinés pour expliquer le transport de l'hydrogène sur la surface de YSZ et sur la surface du Ni. Ces résultats permettent ensuite de guider le développement de modèles de cinétiques élémentaires pour les électrodes [5,6].

[1] D. T. Chaopradith, D. O. Scanlon, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.* (2015), 119, 22626-22533.

[2] A. Cadi-Essadek, A. Roldan, N. H. de Leeuw, *Surf. Science* (2016), 653, 153-162.

[3] M. Shishkin, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* (2008), 112, 19662-19669.

[4] A. Gorski, V. Y. Dzmityr Starukhin, H.-R. Volpp, *J. Power Sources* (2011), 196, 7188-7194.

[5] E. Effori, J. Laurencin, E. Da Rosa Silva, M. Hubert, T. David, M. Petitjean, G. Geneste, L. Dessemond, E. Siebert, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 044520.

[6] F. Monaco, E. Effori, M. Hubert, E. Siebert, G. Geneste, B. Morel, E. Djurado, D. Montinaro, J. Laurencin, submitted to *Electrochimica Acta* (2021).

## SO 13 : Etude approfondie de la réaction d'électrode dans une cathode composite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / CGO

Fatima-Ezzahra El Bassiri, Aurélie Rolle,  
Edouard Capoen, Romain Jooris, Rose-Noëlle Vannier

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,  
UMR 8181 – UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

La réaction de réduction de l'oxygène dans une pile à combustible est un mécanisme complexe qui dépend fortement du matériau utilisé, de sa microstructure et des conditions de fonctionnement.

En utilisant la notation de Kröger et Vink, la réaction globale peut s'écrire :  $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}' + \text{V}_\text{O} \rightarrow \text{O}_\text{O}^\times$  [1] mais plusieurs étapes sont à prendre en compte : la diffusion de l'oxygène moléculaire jusqu'au lieu de la réaction, l'adsorption en surface et la dissociation de la molécule de dioxygène, le transfert de charge, l'incorporation et le transfert des ions dans le solide et aux interfaces électrode/électrolyte. A chacune de ces étapes est associée une constante de temps caractéristique. Alors que la diffusion gazeuse est un processus lent qui se caractérise par des fréquences de l'ordre du Hz, le transfert des espèces ioniques aux interfaces est rapide, avec des fréquences supérieures à  $10^4$  Hz [2].

Ces étapes de réduction varient fortement avec la pression partielle d'oxygène. Takeda *et al* [3-4] propose la relation suivante pour l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la pression partielle d'oxygène :  $R_p = R_0 P_{\text{O}_2}^{-n}$ , dans laquelle  $R_0$  est une constante,  $P_{\text{O}_2}$  est la pression partielle d'oxygène et  $n$  est fonction du processus limitant. Une valeur de  $n = 1/4$  correspond au transfert de charge au point triple,  $n = 1/3$  au processus d'échange en surface,  $n = 1/2$  à la réaction de dissociation de l'oxygène et  $n = 1$  à la diffusion gazeuse des molécules de dioxygène.

L'étude menée sur une cellule symétrique composée de (50% CGO + 50%  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ) comme matériau d'électrode sur un électrolyte de cérine dopé au gadolinium (CGO) sera présentée. Les mesures ont été réalisées à une température de  $700^\circ\text{C}$  pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 0,21 atm et 0,80 atm. Alors qu'à forte pression partielle d'oxygène, le transfert de charge est limitant, à basse pression partielle d'oxygène le mécanisme est plus complexe.

[1] Y Li, R. Gemmen, X. Liu, *Journal of Power Sources* **2009**, 3346.

[2] M.J. Jorgensen, M. Mogensen, *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, 148(5), A433.

[3] E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz, *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 1741.

[4] L. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki, *Solid State Ionics* **1987**, 22, 313.

# SO 14 : Caractérisation et modélisation géométrique 3D de la microstructure des électrodes de piles à oxyde solide par analyse d'image

Johan Debayle<sup>1</sup>, H. Moussaoui<sup>2</sup>, Y. Gavet<sup>1</sup>, G. Delette<sup>2</sup>, M. Hubert<sup>2</sup>, P. Cloetens<sup>3</sup>, J. Laurencin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>H2MINES, MINES Saint-Etienne, SPIN, CNRS 5307, LGF, Saint-Etienne, France

<sup>2</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA/LITEN, 17 Avenue des Martyrs, 38054 Grenoble/France

<sup>3</sup>European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France

Il existe une forte corrélation entre les performances des piles à oxyde solide (SOC), fonctionnant soit en mode pile à combustible soit en mode électrolyse, et la microstructure de leurs électrodes. Cependant, les relations fondamentales entre les caractéristiques tridimensionnelles de la microstructure et les propriétés de l'électrode ne sont pas encore précisément comprises. Ainsi, plusieurs études ont été récemment proposées pour tenter d'améliorer la connaissance de ces relations, qui sont essentielles avant d'optimiser la microstructure, et donc de concevoir des électrodes SOC plus efficaces. Dans ce cadre, un modèle original a été adapté pour générer des microstructures 3D virtuelles d'électrodes SOC typiques. L'électrode à oxygène, constituée de LSCF poreux, et les électrodes à hydrogène, constituées de Ni-YSZ poreux, ont été étudiées. Dans ce travail, les microstructures synthétiques sont générées par le "modèle de champ aléatoire" gaussien 3D (Fig. 1). La représentativité morphologique du milieu poreux virtuel a été validée sur des microstructures d'électrodes 3D réelles d'une cellule commerciale, obtenues par nanotomographie à rayons X à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Cette étape de validation comprend la comparaison des paramètres morphologiques tels que la fonction de covariance de phase et la granulométrie, ainsi que des paramètres physiques tels que la "tortuosité apparente". Enfin, cet outil validé sera utilisé, dans des études à venir, pour identifier la microstructure optimale des SOC.

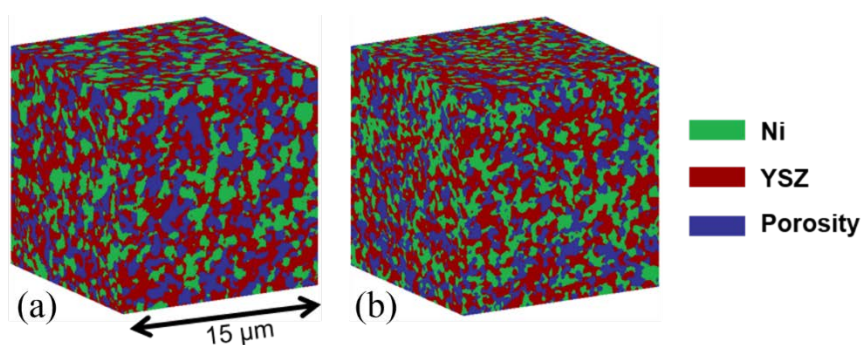


Figure 1. Comparaison visuelle de la microstructure réelle (a) et de la microstructure synthétique (b) de l'électrode à oxygène.

[1] H. Moussaoui, J. Debayle, Y. Gavet, P. Cloetens, and J. Laurencin. Particle-based model for functional and diffusion layers of solid oxide cells electrodes. *Powder Technology*, 367:67-81, **2020**.

[2] E. Effori, H. Moussaoui, F. Monaco, R. Sharma, J. Debayle, Y. Gavet, G. Delette, G. Si Larbi, E. Siebert, J. Vulliet, L. Dessemond, and J. Laurencin. Reaction mechanism and impact of microstructure on performances for the LSCF-CGO composite electrode in Solid Oxide Cells. *Fuel Cells*, 19(4):429-444, **2019**.

[3] H. Moussaoui, J. Laurencin, M. Hubert, R. Sharma, P. Cloetens, G. Delette, Y. Gavet, and J. Debayle. Stochastic Geometrical and Microstructural Modeling for Solid Oxide Cell Electrodes. *ECS Transactions*, 91(1):2031-2043, **2019**.

[4] H. Moussaoui, R. Sharma, J. Debayle, Y. Gavet, G. Delette, and J. Laurencin. Microstructural correlations for specific surface area and triple phase boundary length for composite electrodes of solid oxide cells. *Journal of Power Sources*, 412:736-748, **2019**.

[5] H. Moussaoui, J. Laurencin, Y. Gavet, G. Delette, M. Hubert, P. Cloetens, T. Le Bihan, and J. Debayle. Stochastic geometrical modeling of solid oxide cells electrodes validated on 3D reconstructions. *Computational Materials Science*, 143:262-276, **2018**.

# SO 15 : L'analyse de l'hydrogène au moyen de la microsonde nucléaire : usages conventionnels et potentialités

Pascal BERGER, Suzy SURBLE, Hicham KHODJA

*Université Paris-Saclay, CEA, CNRS UMR NIMBE n°3685  
Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL)  
CEA-SACLAY F-91191 GIF sur Yvette Cedex*

Détecter la présence de l'hydrogène dans les matériaux n'est plus vraiment un problème délicat, tant les laboratoires peuvent maintenant accéder à un large arsenal de techniques de caractérisation. Toutefois, sa mesure quantitative n'est pas triviale dès lors que l'on souhaite mesurer sa concentration absolue avec une bonne précision et une résolution spatiale adaptée. La microsonde nucléaire, qui exploite les émissions de particules ou de rayonnements qui accompagnent la pénétration dans la matière des ions légers énergétiques, permet notamment d'analyser les éléments légers et très légers, dont l'hydrogène et ses isotopes. Les techniques conventionnelles mises en œuvre reposent sur la diffusion élastique (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA) et sur la production de réactions nucléaires (Nuclear Reaction Analysis, NRA).

L'ERDA peut être mise en œuvre aussi bien pour de fortes teneurs en hydrogène (déterminations stœchiométriques) que pour des concentrations très faibles (concentrations et profils jusqu'à qq. 10 mass.ppm). On montrera quelques exemples représentatifs de cartographies quantitatives d'hydrogène sur des gaines de zircaloy oxydées [1], des blisters d'hydrures [2], des céramiques BCY [3], ainsi que dans des minéraux dont la connaissance des faibles teneurs en hydrogène est une clé de la compréhension des mécanismes d'évolution de notre planète [4]. On montrera enfin des travaux en cours sur le développement d'une technique dérivée de l'ERDA, l'ERCS (Elastic Recoil Coincidence Spectroscopy) qui permet, lorsqu'elle est applicable, de gagner au moins deux ordres de grandeur en sensibilité.

[1] Guilbert-Banti S., Lacote P., Taraud G., Berger P., Desquines J., Duriez C., Influence of hydrogen on the oxygen solubility in Zircaloy-4, *Journal of Nuclear Materials* 469 (2016) 228-236.

[2] Hellouin de Menibus A., Auzoux Q., Dieye O., Berger P., Bosonnet S., Foy E., Macdonal V., Besson J., Crepin J., Formation and characterization of hydride blisters in Zircaloy-4 cladding tubes. *Journal of Nuclear Materials* 449 (2014) 132-147

[3] Sorieul S, Miro S, Taillades-Jacquín M, Dailly J, Mauvy F, Berger M-H, Berger P. Hydrogen diffusion in high temperature proton conducting ceramics NIM B 266 (2008) 1430-1433

[4] Low hydrogen contents in the cores of terrestrial planets, Clesi, V., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Manthilake, G., Schiavi, F., Raepsaet, C., Bureau, H., Khodja, H., Andraut, D., *Science Advances* 4 (2018) e1701876

# SO 16 : Améliorer la durée de vie des piles à combustible à oxyde solide alimentées par des combustibles alternatifs

P. Vernoux<sup>1</sup>, A. Boréave<sup>1</sup>, P. Gelin<sup>1</sup>, L. Massin<sup>1</sup>, G. Postole<sup>1</sup>, C. Steil<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France

<sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cells) offrent la possibilité d'utiliser sans traitement préalable des carburants alternatifs à l'hydrogène comme du fuel liquide ou du biogaz. Néanmoins, ce mode de fonctionnement entraîne une dégradation des anodes conventionnelles constituées de cermets de Ni. La baisse des performances électrochimiques provient de la désactivation des sites de Ni actifs pour transformer (généralement par vaporeformage catalytique) l'hydrocarbure en hydrogène, l'espèce électro-active la plus efficace. La désactivation est causée par un empoisonnement des sites de Ni soit par du carbone issu du craquage de l'hydrocarbure, soit par une impureté comme H<sub>2</sub>S. Les objectifs de IRCELYON consistent à développer des matériaux d'anode résistants aux composés soufrés sans production de dépôt de carbone même en présence de faibles teneurs en vapeur d'eau. Nos travaux portent d'une part sur la modification des cermets Ni conventionnels par dopage (cermet Ni/GDC dopé par de l'or [1]) ou par couplage avec un catalyseur de vaporeformage (délocalisation des réactions mises en jeu à l'anode) en collaboration avec le LEPMI (Ir/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> [2]) et d'autre part sur le développement de nouveaux matériaux d'anode comme les oxydes de structure pérovskite [3].

IRCELYON a également étudié le concept de TRIODE SOFC qui consiste à ajouter une troisième électrode dite auxiliaire associée à un second circuit électrique de manière à appliquer une différence de potentiel négative entre l'anode et l'électrode auxiliaire. Ce concept de TRIODE SOFC est particulièrement intéressant, d'un point de vue du rendement, lorsque le combustible utilisé à l'anode est un hydrocarbure. En effet, le flux d'ions oxyde généré par le circuit électrique auxiliaire, en plus d'atteindre des valeurs de force électromotrice hors équilibre, peut permettre d'activer électrochimiquement les réactions catalytiques à l'anode et de limiter les phénomènes d'empoisonnement. Nous avons montré que l'application d'un courant négatif auxiliaire n'empêche pas l'empoisonnement d'une anode conventionnelle de Ni/YSZ par des traces de H<sub>2</sub>S mais permet de compenser en partie la désactivation des sites catalytiques en produisant localement de l'hydrogène par électrolyse de l'eau [4]. Cette présentation a pour but d'exposer les faits marquants des recherches récentes de IRCELYON dans le domaine des SOFC. Cette présentation a pour but d'exposer les faits marquants des recherches récentes de IRCELYON sur le stockage de l'hydrogène.

[1] F.M. Sapountzi, C. Zhao, A. Boréave, L. Retailleau-Mevel, D. Niakolas, C. Neofytidis, P. Vernoux, Catal. Sci. Technol. **2018**, 8, 1578.

[2] S.K. Cheah, L. Massin, M. Aouine, M.C. Steil, J. Fouletier, P. Gelin, Appl. Catal. B Environ. **2018**, 234, 279.

[3] M. Florea, S. Somacescu, G. Postole, A. Urdă, F. Neațu, Ș. Neațu, L. Massin, P. Gelin, Catal. Sci. Technol. **2018**, 9, 2531.

[4] F.M. Sapountzi, M.N. Tsampas, C. Zhao, A. Boreave, L. Retailleau, D. Montinaro, P. Vernoux, Solid State Ionics. **2015**, 277, 65.

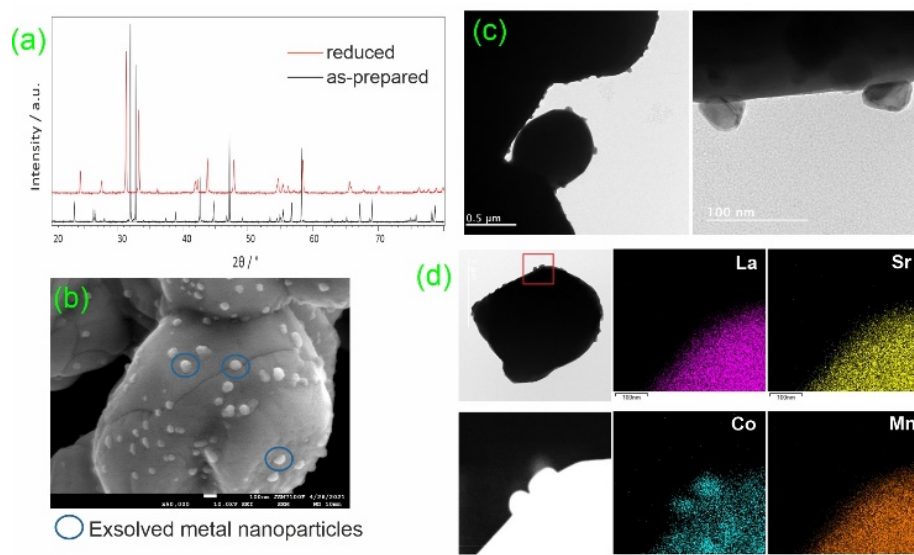
# SO 17 : Metal exsolution to enhance the catalytic activity of Ruddlesden-Popper manganese-based electrodes in Solid Oxide Cells

Alice Redureau, Vincent Dorcet, Serge Paofai, and Mona Bahout

Univ Rennes, CNRS, ISCR - UMR 6226, ScanMAT, UMS2001, F-35000 Rennes, France

The most used material for the fuel electrodes in Solid Oxide Cells (SOCs) is a mixture of Ni metal and the electrolyte material, typically Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ) or Gd-doped Ceria (GDC). These Ni-based ceramic–metallic (cermet) composites are used because they exhibit excellent electrochemical performance. However, Ni cermets tend to fracture upon reoxidation due to expansion of the Ni forming NiO. In addition in the presence of hydrocarbons, the formation of carbon fibers and sulfur impurities in the fuel can plug the pores and cause cell fracture.<sup>1</sup> To address some of the issues, electron conducting oxides have been explored as alternative electrodes to Ni cermets.<sup>2,3</sup> Unfortunately, the catalytic activity of oxides for fuel oxidation or for H<sub>2</sub>O (CO<sub>2</sub>) electrolysis are not comparable to that of Ni or other transition metals (Co, Rh, Pd, Ir, Pt). In order to achieve high performance with ceramic electrodes, it is necessary to add small amount of a catalytic metal.<sup>4</sup> Decorating catalytic metals onto the ceramic electrodes can be achieved by the exsolution method also referred to as solid-phase segregation

triggered either thermochemically (H<sub>2</sub> at  $T > 800$  °C)<sup>5</sup> or electrochemically.<sup>6</sup> The exsolved supported metal catalysts formed by exsolution exhibit high stability and are less prone to sintering and to carbon coking.<sup>7</sup> In this work, we present structural and thermal characterization of new layered perovskite manganites, (Ln,Sr)<sub>2</sub>Mn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4-δ</sub> (Ln = La, Pr ; M = Ni, Co), undergoing metal



exsolution. The results are complemented by electron microscopy (SEM/TEM) and high temperature *in situ* neutron powder diffraction (NPD). Electrochemical measurements are underway.

(a) XRD of (Pr,Sr)<sub>2</sub>Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4-δ</sub>, (b- d) SEM, TEM and STEM images of metal exsolution.

- [1] J. Hanna, W. Y. Lee, Y. Shi and A. F. Ghoniem, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2014, **40**, 74-111.  
[2] F. Tonus, M. Bahout, V. Dorcet, R. K. Sharma, E. Djurado, S. Paofai, R. I. Smith and S. J. Skinner, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**, 11078-11085.  
[3] F. Tonus, M. Bahout, V. Dorcet, G. H. Gauthier, S. Paofai, R. I. Smith and S. J. Skinner, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**, 11635-11647.  
[4] G. Kim, S. Lee, J. Y. Shin, G. Corre, J. T. S. Irvine, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, **12**, B48-B52.  
[5] M. Bahout, P. B. Managutti, V. Dorcet, A. Le Gal La Salle, S. Paofai and T. C. Hansen, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**, 3590-3597.  
[6] J.-h. Myung, D. Neagu, D. N. Miller and J. T. S. Irvine, *Nature*, 2016, **537**, 528-531.  
[7] D. Neagu, T.-S. Oh, D. N. Miller, H. Ménard, S. M. Bukhari, S. R. Gamble, R. J. Gorte, J. M. Vohs and J. T. S. Irvine, *Nature Communications*, 2015, **6**, 8120.

# SO 18 : Recycling of components of wasted solid oxide electrolyzers and fuel cells and regeneration of YSZ electrolyte materials

Gudaysew Tsegaye YENESEW, Eric QUAREZ,  
Clément NICOLLET, Annie LE GAL LA SALLE, Olivier JOUBERT

*Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS-Université de Nantes, 44322 Nantes Cedex 3,  
France*

Decarbonized hydrogen production is expected to play a key role in the transition to a sustainable fossil free economy<sup>[1]</sup>. However, high demand for carbon free hydrogen requires large size Solid Oxide Electrolyzers (SOEs) which in turn have economic, environmental and legislative problems of end of life products<sup>[2]</sup>. To solve this problem, we are attempting a strategy to recycle and reuse Solid Oxide Cells (SOCs) components and regenerate electrolytes. The separation of electrode-electrolyte assembly was performed through mechanical scratching and grinding followed by thermal and chemical treatments. Recycled materials of SOFCs components; air electrodes ( $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ), nickel oxide (NiO) which constitutes about 50% in weight of the cell and Ytria Stabilized Zirconia (YSZ) were successfully obtained. Microstructure and compositions of the recovered materials were studied respectively by X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. The electrical conductivity of the recycled electrolyte pellets was measured in air by Electrochemical Impedance Spectroscopy from 250°C to 715°C. The conductivity of the electrolyte made from recycled materials of SOCs wastes was compared with different composition of commercial YSZ materials<sup>[3-5]</sup> (figure.1). A total electrolyte conductivity of  $4.8 \cdot 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$  was measured at 700°C. The lower level of conductivity of the regenerated electrolyte material is discussed and improvements to increase it are suggested.

**Keywords:** Hydrogen economy; Recycling wastes; SOFCs; SOECs; YSZ; Ionic conductivity; Bulk and grain boundary conductivity.

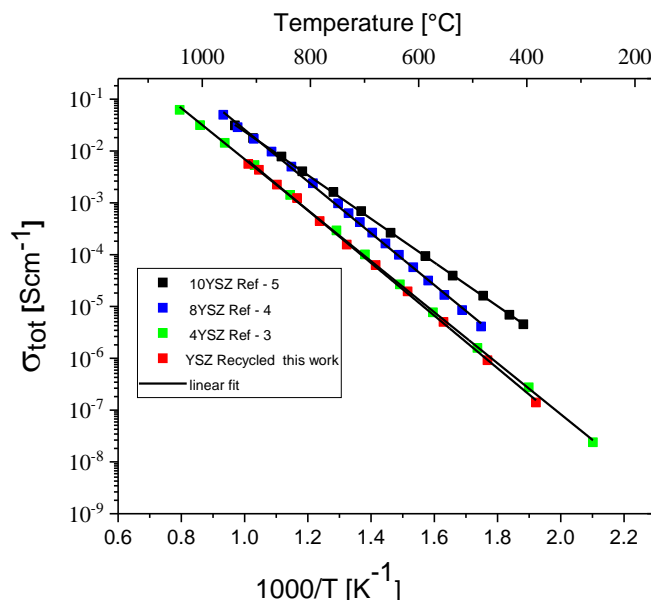


Figure.1 Comparison of conductivities of recycled YSZ electrolytes with commercial YSZ.

[1] Hosseini, S.E.; Wahid, M.A., *Renew. Sustain. Energy Rev*, 2016, vol 57, 850-866

[2] Wright E.I; Clegg A. J; Rahimifard S., *J. Power Sources*, 2009, vol 190, 362-371

[3] Mæland, D; Suci, C.; Waernhus, I.; Hoffmann, A.C., *Eur. Ceram*, 2009, vol. 29, pp. 2537-2547

[4] Zhang, J.; Lenser, C.; Menzler, N.H.; Guillon, O., *Solid State Ion*, 2020, vol 344, 115138-115148

[5] Skinner, S.J.; Kilner, J.A., *Mater.Today*, 2003, Vol 6, 30-37



# SO 19 : Cellules céramiques à conduction protonique performantes et réversibles

Paul Pers<sup>1</sup>, Anna Marsicano<sup>1</sup>, Julian Dailly<sup>2</sup> et Gilles Taillades<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ICGM UMR5253, Place E. Bataillon 34095 Montpellier, France

<sup>2</sup> EIFER, Emmy-Noether-Strasse 11 76131 Karlsruhe, Allemagne

Les dispositifs réversibles de type PEM ou SOC ont été étudiés comme moyen de stockage à long terme des énergies renouvelables intermittentes. Malgré de nombreuses avancées, le développement de ces deux technologies présente encore de nombreux défis. De par leurs caractéristiques intrinsèques, les dispositifs à base de céramiques à conduction protonique qui fonctionnent dans une gamme de températures intermédiaires sont potentiellement prometteurs pour cette application.

A ce jour, la quasi-totalité des travaux publiés dans le domaine des cellules céramiques à conduction protonique a porté sur la conversion (PCFC) ou la production de l'hydrogène (PCEC). Très peu de travaux ont examiné la réversibilité de ces systèmes (RePCC). Les premiers travaux significatifs sur la réversibilité de ces dispositifs datent de 2017 : Dailly et al. ont étudié l'influence de la réversibilité (7 cycles) à 600 et 700°C, sur des durées de 2000 heures et montré un très faible taux de dégradation (2%/kh) [1, 2]. En 2019, Choi et al. [3] ont démontré cette réversibilité sur 12 cycles à 550°C sur une durée de 50h, Haile et al. [4] ont obtenu 30 cycles sur 30 heures avec un rendement global de 74%.

Le travail présenté porte sur la mise en forme et la caractérisation d'une cellule anode support de diamètre 40 mm (Ni-BCZY/BCZY/SmBSF). Cette cellule performante (580 mW/cm<sup>2</sup> à 600°C en mode FC et 800 mA/cm<sup>2</sup> @ 1,3 V et 600°C) présente une excellente réversibilité et durabilité.

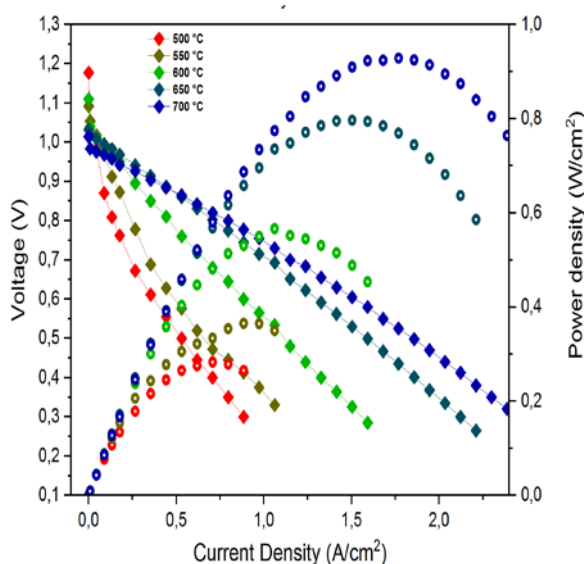


Figure 1: Courbes de polarisation dans la gamme de températures 500-700°C

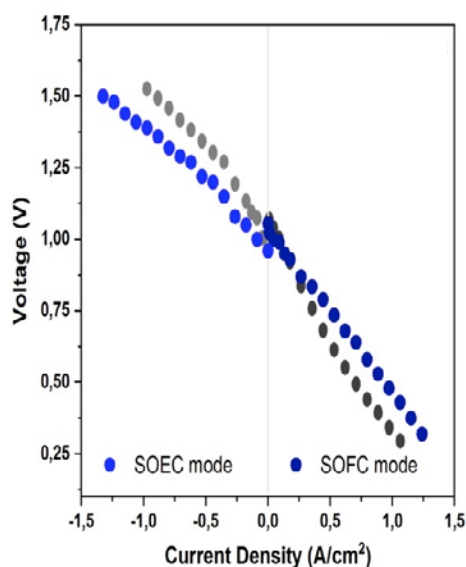


Figure 2 : Réversibilité à 600°C de la cellule Ni-BCZY/BCZY/SmBSF.

[1] J. Dailly, M. Ancelin, M. Marrony, *Solid State Ionics* **2017**, 306, 69.

[2] M. Marrony, J. Dailly, *Journal of the Electrochemical Society* **2017**, 164-9, F988.

[3] S. Choi, T. C. Davenport and S. M. Haile, *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 206.

[4] Haile et al. *Energy Environ. Sci.* **2019** 12(1), 206.

## SO 20 : Vers une recherche plus efficace en sciences des matériaux

Giulio Cordaro<sup>1</sup>, O. Rahmouni<sup>1,2</sup>, T. Martin<sup>1</sup>, R.-N. Vannier<sup>2</sup>, C. Pirovano<sup>2</sup>, F. Baiutti<sup>3</sup>,  
J. Sirvent<sup>3</sup>, A. Tarancon<sup>3</sup>, G. Dezanneau<sup>1</sup>

<sup>1</sup> SPMS, UMR 8550, Centrale Supélec, 3 rue Joliot Curie, 91192 Gif-sur Yvette, France

<sup>2</sup> Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois,

UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

<sup>3</sup> IREC-Catalonia Institute For Energy Research, Jardin de les Dones de Negre, 2ie pl., 08930 Sant Adrià de Besos, Barcelona, Spain

La recherche autour des matériaux reste un processus lent qui a peu évolué au cours des dernières dizaines d'années. Alors que les robots deviennent de plus en plus présents dans notre société, l'emploi d'approches automatisées reste très marginale en sciences des matériaux. L'objectif de cette recherche est de développer des méthodes originales de synthèse et de caractérisation de matériaux permettant de balayer beaucoup plus rapidement un grand nombre de compositions de manière à faire émerger quelques unes pour ensuite les étudier plus finement.

Nous présentons ici différentes approches en cours de développement: l'une basée sur les couches minces, l'autre basée sur des poudres. Il s'agit de trouver les synthèses et caractérisations rapides permettant d'en dire suffisamment sur les échantillons produits et leurs performances. Il s'agit également de rendre plus objective l'interprétation des données en ayant accès à un plus grand nombre de compositions. *In fine*, nous souhaitons redonner au chercheur plus d'espace pour laisser place à sa créativité, en développant de nouveaux outils pour une recherche incrémentale, supervisée, plus rapide et automatique.