

# THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences*

Spécialité : « Chimie Inorganique »

Par

**Alexandre MERIEAU**

**« Etude de l'effet d'impuretés acide-base sur les cinétiques réactionnelles dans les électrodes de pile à combustible et électrolyseurs à oxydes solides. »**

Thèse présentée et soutenue à Nantes le 10/12/2024

Unité de recherche : Nantes Université – Institut des Matériaux de Nantes Jean-Rouxel

## Rapporteurs avant soutenance :

Monica Burriel                      Directeur de recherche, CNRS, LMGP-Grenoble  
Jean-Marc Bassat                  Directeur de recherche, CNRS, ICMCB-Pessac

## Composition du Jury :

Président :

Examineurs : Florent Boucher                      Directeur de recherche, CNRS, IMN-Nantes  
                         Nicolas Bion    Directeur de recherche, CNRS, IC2MP-Poitier  
                         Emmanuelle Bichaud                                  Ingénieure de recherche, SRT Microcéramique-Vendome

Dir. de thèse : Olivier Joubert

Co-dir. de thèse : Clément Nicollet

Professeur des universités, Nantes Université, IMN-Nantes

Chargé de recherches, CNRS, IMN-Nantes

**Titre :** Etude de l'effet d'impuretés acide-base sur les cinétiques réactionnelles dans les électrodes de pile à combustible et électrolyseurs à oxydes solides.

**Mots clés :** Acidité, Impédance, Electrode, Relaxation de conductivité, Couche mince

**Résumé :** Cette thèse explore l'impact des impuretés à la surface des matériaux d'électrodes de piles à combustible et électrolyseurs à oxydes solides, en lien avec l'acidité des oxydes définie par Smith. Dans un premier temps, la relation entre impuretés et propriétés de conduction du matériau hôte a été étudiée par mesures d'impédance *in situ* pendant la déposition de couches minces de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , sans révéler de dépendance claire. Cependant, les résultats suggèrent que l'acidité est principalement déterminée par la terminaison de surface du matériau.

L'étude de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  dont l'acidité est impactée par Ca et Sr en surface, soutient cette hypothèse. Enfin, l'approche a été étendue aux électrodes à hydrogène ( $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$  et Ni-YSZ), montrant une amélioration de la résistance à la pollution du Ni-YSZ. L'infiltration de SrO à la surface de l'anode d'une cellule complète a permis d'atteindre une puissance de  $694 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , contre  $625 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une cellule non infiltrée, à  $800^\circ\text{C}$  et pour une densité de courant de  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

**Title :** Study of the effect of acid-base impurities on reaction kinetics in fuel cell electrodes and solid oxide electrolyzers.

**Keywords :** Ceramic, Acidity, Impedance, Electrode, Conductivity relaxation, thin-film

**Abstract :** This thesis explores the impact of surface impurities on the reaction kinetics of electrode materials in solid oxide fuel cells and electrolyzers, in relation to the acidity of oxides defined by Smith. Initially, the relationship between impurities and the conduction properties of the host material was studied via *in situ* impedance measurements during deposition of thin films of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , without revealing a clear dependence. However, the results suggest that acidity is primarily determined by the surface termination of the material.

The study of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , whose acidity is influenced by Ca and Sr on the surface, supports this hypothesis. Finally, the approach was extended to hydrogen electrodes ( $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$  and Ni-YSZ), showing an improvement of the resistance to impurities of Ni-YSZ. The infiltration of SrO into the anode of a complete cell resulted in a power output of  $665 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , compared to  $625 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  for a non-infiltrated cell, at  $800^\circ\text{C}$  and a current density of  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .