

**Ecole Doctorale
Ingénierie – Matériaux,
Mécanique, Environnement,
Energétique, Procédés,
Production (I-MEP²) - N° 510**

**UNIVERSITÉ
GRENOBLE
ALPES**

**CONTRATS DOCTORAUX 2015/2016
Pour le 3 Avril 2015, dernier délai.**

I - INFORMATIONS NECESSAIRES POUR SAISIE DU SUJET

Intitulé français (ou anglais) du sujet de thèse proposé (limitée à 200 caractères) : **High performance doped praseodymium nickelate cathodes for solid oxide cells.**

Coordonnées de l'Unité de recherche :

**LEPMI, UMR 5279, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, F-38000 Grenoble, France
LEPMI, 1130, rue de la piscine - BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France**

Domaine scientifique principal de la thèse :
DPST 4-403 : Chimie des matériaux

Nom, prénom et courriel du directeur de thèse (HDR) :

**DJURADO Elisabeth, Elisabeth.Djurado@lepmi.grenoble-inp.fr, HDR,
Section CNU : 33**

Nom, prénom et courriel du co-directeur (HDR)

**LAURENCIN Jérôme, jerome.laurencin@cea.fr, HDR
Section CNU : 28**

Nom, prénom et courriel du co-encadrant (non HDR) de thèse :

**BURRIEL Mónica, Monica.Burriel@grenoble-inp.fr, non HDR
Section CNU : 33**

Spécialité pour la thèse :

- ×2MGE (Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie)
- GI (Génie Industriel : conception et production)
- MEP (Mécanique des fluides, Energétique, Procédés)

II ARGUMENTAIRE SCIENTIFIQUE (1 page maximum)

- le positionnement des travaux de la thèse pour laquelle le financement est demandé

- **au sein de l'Unité de Recherche**

Les travaux de la thèse se positionnent dans l'équipe IES du LEPMI dans le cadre d'une recherche académique dans le domaine de l'électrochimie des solides pour laquelle elle est experte dans le secteur de l'énergie (pile à combustible solide (SOFC) et électrolyse à haute température (EHT)). La stratégie est de privilégier l'activité originale d'élaboration de matériaux par atomisation électrostatique (LEPMI) pour optimiser les propriétés électrochimiques en relation avec la microstructure des électrodes à oxygène dans les cellules à oxydes solides. Une activité complémentaire de modélisation électrochimique (et thermomécanique) tenant compte des microstructures tridimensionnelles d'électrode (CEA-LITEN) sera un moyen pour assurer une meilleure compréhension des relations propriétés/microstructure ainsi que des mécanismes de fonctionnement et de dégradation des matériaux. Une fois validé, l'outil numérique permettra de converger vers des microstructures et/ou des architectures d'électrode optimisées en termes de performance, robustesse et durabilité. Ce projet est en bonne adéquation avec le LABEX CEMAM et le pôle Tenerrdis.

- **par rapport aux travaux antérieurs, incluant les publications, des encadrants et des doctorants encadrés**

Récemment nous avons démontré que pour diminuer la surtension cathodique de l'électrode, il fallait faciliter l'accès des gaz et maximiser le nombre de sites réactionnels en optimisant la microstructure. Pour cela, nous avons développé un procédé original d'atomisation électrostatique (ESD), procédé à bas coût, unique en France et très peu développé dans le monde, basé sur les lois de l'électrohydrodynamique. Ce procédé permet de déposer des films à basse température tout en contrôlant la composition et la microstructure (thèse Princivalle, Grenoble INP 2006)^{1,2,3}. La plus faible valeur de résistance spécifique de surface (ASR) par rapport à la littérature, déterminée aujourd'hui dans le cas de matériaux d'électrode à oxygène comme les ferrocobaltites de lanthane de formule $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, (LSCF), est celle mesurée à 600 °C sous air ($0,13 \Omega \cdot \text{cm}^2$) pour un matériau colonnaire préparé par ESD au LEPMI dans le cadre de la thèse Marinha, Grenoble INP 2010^{4,5,6,7,8}. Les interfaces et la durabilité de composites de type LSCF/cérine gadolinée (CGO) à microstructure contrôlée ont été étudiées (thèse Sar, IDS-FunMat, Grenoble INP 2014)^{9,10}. L'influence de l'architecture de ces électrodes composites à microstructure innovante sur les performances électrochimiques (thèse Celikbilek, CEMAM, Grenoble INP 2013-2016) a conduit à des ASR inédites et les plus faibles aujourd'hui par rapport à la littérature ($0,034 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 650°C)¹¹. La Thèse de Sharma (UGA 2013-2016) démontre qu'une optimisation de la composition et de la microstructure d'électrodes à oxygène performantes du type nickelates $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ est primordiale pour l'amélioration des performances électrochimiques. Les premiers résultats ont conduit à des valeurs d'ASR inédites de $0,035 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C, les plus faibles actuellement au monde¹².

- **les collaborations nationales et internationales, industrielles**

Ce travail s'inscrit dans une bi-collaboration nationale, industrielle et universitaire, avec J. Laurencin (CEA-LITEN) modélisateur reconnu de microstructures numériques et M. Burriel (LMGP) experte en caractérisations des matériaux (DRX, LEIS, ToF-SIMS, échange isotopique). Cette thématique a fait l'objet de nombreuses collaborations nationales (GDR HySPaC) et internationales (Europe, USA, Brésil) et a donné lieu à 8 conférences internationales invitées.

- **les enjeux (nouveautés, prise de risque,)**

La nouveauté est la fabrication originale d'électrodes à base de nickelates par ESD dont la microstructure a conduit à des valeurs d'ASR les plus faibles aujourd'hui ($0,035 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$)¹² malgré une instabilité chimique. Dans le contexte concurrentiel du développement des cellules à oxydes solides, ce projet se positionne en rupture, en se focalisant d'une part sur l'architecture expérimentale de nickelates en couches minces en utilisant le procédé ESD à basse température et à bas coût et d'autre-part sur la génération de microstructures 3D numériques. La prise de risque est maîtrisée par une expertise reconnue du procédé ESD au LEPMI¹⁻¹² et de la modélisation du comportement de ces matériaux en tenant compte de leurs microstructures 3D réelles au CEA-LITEN¹⁹⁻²³.

III PROJET DE THESE EN FRANCAIS ou EN ANGLAIS (2 pages maximum) :

- **PhD context**

Solid Oxide Cells (SOCs) are still not used on a large scale because of problems related to durability, hydrogen using and costs. Nowadays, the performance improvement is focused on the development of new oxygen electrode materials with high mixed ionic and electronic conductivity (MIEC), which should be thermally and chemically compatible with the other cell components. In the recent past, MIEC oxides with K_2NiF_4 -type structure of composition $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln : La, Pr) have attracted a lot of attention due to their interesting structure, transport and catalytic performance^{13,14}. These compounds possess a good electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction¹⁵ and their thermal expansion coefficients are close to those of conventional electrolyte materials for SOCs¹⁶. For instance, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ (P2N1) on $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) exhibits the best cathode performances^{17,12}. To date, optimum ASR value of $0.12 \Omega \cdot cm^2$ has been reported¹⁷ at $700^\circ C$ for P2N1 on CGO and our recent results¹² have led to a value as low as $0.035 \Omega \cdot cm^2$ thanks to an original microstructure obtained by ESD. This very fine porous microstructure facilitates the gas diffusion while increasing the number of active sites for the oxygen reduction reaction (ORR). The main disadvantage of P2N1 is its decomposition¹⁸ in oxidizing atmosphere into $Pr_4Ni_3O_{10}$ and Pr_6O_{11} at $800^\circ C$. *Based on these specific features, P2N1 will gain a large interest as oxygen electrode for SOCs once its chemical stability has been improved.*

- **PhD project**

This fundamental project concerns the optimization of an architected microstructure of new oxygen electrode films based on doped praseodymium nickelate (P2N1) compounds to be used in SOCs. Based on our recent lowest ASR values on P2N1 films¹², prepared by a low-cost innovative ESD process, the main objectives are now to compute the P2N1 electrode microstructure based on 3D reconstruction and to find a compromise between good electrochemical properties and an improved stability of P2N1 on CGO. The stability of P2N1 will be investigated by substituting the Pr^{3+} site by an M dopant, $Pr_{2-x}M_xNiO_{4+\delta}$, ($M = La^{3+}, Gd^{3+}, Ca^{2+}$) controlling the oxygen overstoichiometry. The electrochemical properties of electrodes on CGO will be characterized by impedance spectroscopy. An understanding of the ORR mechanisms will pass by an electrochemical modelling approach which will be adapted from a previous one¹⁹⁻²³ in the objective to take into account the 3D electrode microstructure and the most likely processes occurring therein. The ageing behaviour of selected electrodes will also be investigated by impedance spectroscopy and X-ray diffraction during and after isothermal dwellings in air at selected operating temperatures for annealing times of up to 1000 hours. Durability tests of the electrodes will be conducted in symmetrical cells by passing current in cathodic and anodic polarizations as a function of time. From a careful interpretation of both impedance spectra and X-ray characterizations, the underlying mechanisms of material destabilization will be proposed and introduced in the electrochemical and thermomechanical models. Thanks to the validated numerical tool, one should be able to compute information on the mechanisms involved in the electrode performances and degradation in order to propose new design of efficient and more stable electrode microstructures.

- **PhD programme**

1) The first part of the PhD (30% of time) will be devoted to the preparation of materials and their physical-chemical characterization. The fabrication of different $Pr_{2-x}M_xNiO_{4+\delta}$, ($M = La^{3+}, Gd^{3+}, Ca^{2+}$) powders will be carried out by the self-combustion process in order to find the solid solution domains thanks to XRD. Then, the deposition of the selected $Pr_{2-x}M_xNiO_{4+\delta}$ films of the solid solution will be prepared using the ESD process in order to obtain a porous coral-type microstructure (SEM-FEG). The interface in between these electrodes and the CGO electrolyte will be analyzed in details by LEIS and ToF-SIMS.

2) The second part (10% of time) aims to explore the chemical stability of the selected films (from the 1st part) by XRD after isothermal dwellings in air at selected operating temperatures.

3) The electrochemical properties will be investigated in a third part (40% of time) (i) at OCV: on symmetrical-cell configurations based on $\text{Pr}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (selected in the first 2 parts) on CGO from 400 to 700°C in air and then versus oxygen partial pressure by impedance spectroscopy (IS) (ii) under cathodic and anodic polarizations. These studies should allow an understanding of the reaction mechanisms in combination with the 4th part.

The best samples will be aged and a simultaneous characterization of the degradation by IS will be carried out in air under polarization conditions for long-term durability.

4) The fourth part (10% of time) will focus on 3D microstructural reconstruction by dual FIB/SEM at CMTC for the sample showing the lowest ASR and the largest stability. These 3D reconstructed images will be introduced in the multi-scale electrochemical model (CEA-LITEN). Simulations will be compared to impedance data (3rd part) for a better understanding of the reactive mechanisms associated to the electrode microstructure characteristics. The main processes of materials degradations identified in the previous parts will be also introduced in the models. The update numerical too will be then used to identify the most relevant microstructure that improves the electrode stability by keeping high electrochemical performances. A special attention will be paid to propose microstructure optimisations that can be easily obtained by ESD. The most promising electrode architecture will be then manufactured and its stability in time will be checked by EIS characterisations on symmetrical cells (3rd part).

5) Up-scaling and measurements in complete fuel-electrode supported cells (10% of time).

The ESD films obtained after the optimization of the microstructure/electrochemical performance will be subsequently deposited in fuel-electrode supported cells with a larger diameter (about 5 cm). The aim will be to study the I-V and P-V curves on these complete cells, under SOC operation, from 600 to 700°C.

6) The redaction of the PhD manuscript will take about 10% of time.

- Required competences

The PhD student will have transversal competences in chemistry of materials and/or electrochemistry and/or in scientific hardware. The capacity to work in a team and a good knowledge of French or English language will be appreciated.

¹ Princivalle A., Perednis D., Neagu R., Djurado E., *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 3733.

² Princivalle A., Perednis D., Neagu R., Djurado E., *Chemistry of Materials*, **2005**, 17,1220.

³ Princivalle A., Djurado E., *Solid State Ionics*, **2008**, 179, 1921.

⁴ Marinha D., Rossignol C., Djurado E., *Journal of Solid State Chemistry*, **2009**, 182, 1742.

⁵ Marinha D., Hayd J., Dessemond L., Ivers-Tiffée E., Djurado E., *Journal of Power Sources*, **2011**, 196, 5084.

⁶ Marinha D., Dessemond L., Djurado E., Cronin J.S., Wilson J.R., Barnett S. A., *Chem. Mater.* **2011**, 23, 5340.

⁷ Marinha D., Dessemond L., Djurado E., *J. Power Sources*, **2012**, 197, 80.

⁸ Marinha D., Dessemond L., Djurado E., *Current Inorganic Chemistry*, **2013**, 3, 2. (Article “revue” invité)

⁹ Sar J., Charlot F., Almeida A., Dessemond L., Djurado E., *Fuel Cells*, **2014**, 14, 357.

¹⁰ Sar J., Dessemond L., Djurado E., *Electrochimica Acta*, en révision, **2015**.

¹¹ Celikbilek O., Burriel M., Dessemond L., Djurado E., *Advanced Energy materials*, in redaction.

¹² Sharma R.K., Burriel M., Dessemond L., Bassat J.M., Djurado E., *Advanced Funct. Mater.*, in redaction.

¹³ Skinner S.J., Kilner, J.A. *Solid State Ionics* **2000**, 135, 709.

¹⁴ Boehm E., Bassat J.M., Steil M.C., Dordor P., Mauvy F., Grenier J.C., *Solid State Sci.*, **2003**, 5, 973.

¹⁵ Jorgensen J.D., Dabrowski B., Pei S., Richards D.R., Hinks D.G., *Phys. Rev. B*, **1989**, 40, 2187.

¹⁶ Kharton V.V., Viskup, A.P., Kovalevsky A.V., Naumovich E.N., *Solid State Ionics*, **2001**, 143, 337.

¹⁷ Vibhu V., Rougier A., Grenier J.C., Bassat J.M., *ECS Trans.*, **2013**,57, 2093.

¹⁸ Odier P., Allançon C.H., Bassat J.M., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 153, 381.

¹⁹ Laurencin J., Delette G., Lefebvre-Joud F., Dupeux M., *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2008**, 28, 1857.

²⁰ Laurencin J., Quey R., Delette G., Suhonen H., Cloetens P., Bleuet P., *J. Power Sources*, **2012**, 198, 182.

²¹ Lay-Grindler E., Laurencin J., et al., *Int. J. of Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 6917.

²² Usseglio-Viretta F., Laurencin J., Delette G., Villanova J., Cloetens P., *J. Power Sources*, **2014**, 256, 394.

²³ Lay-Grindler E., Laurencin J., et al., *Journal of Power Sources*, **2014**, 269, 927.