


Etude de la densification de l'oxyde MIEC Pr_6O_{11} avant la détermination de sa conductivité ionique par ions O^{2-}

J.M. Bassat¹, L. Guesnet^{1,2}, E. Bonnet^{1,2}, J. Gamon¹
J.C. Grenier¹, J.M. Heintz¹ et P.M. Geffroy²

1- CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, 33600 Pessac, France

2- CNRS, IRCER, UMR 7315, CEC, 87068 Limoges cedex, France

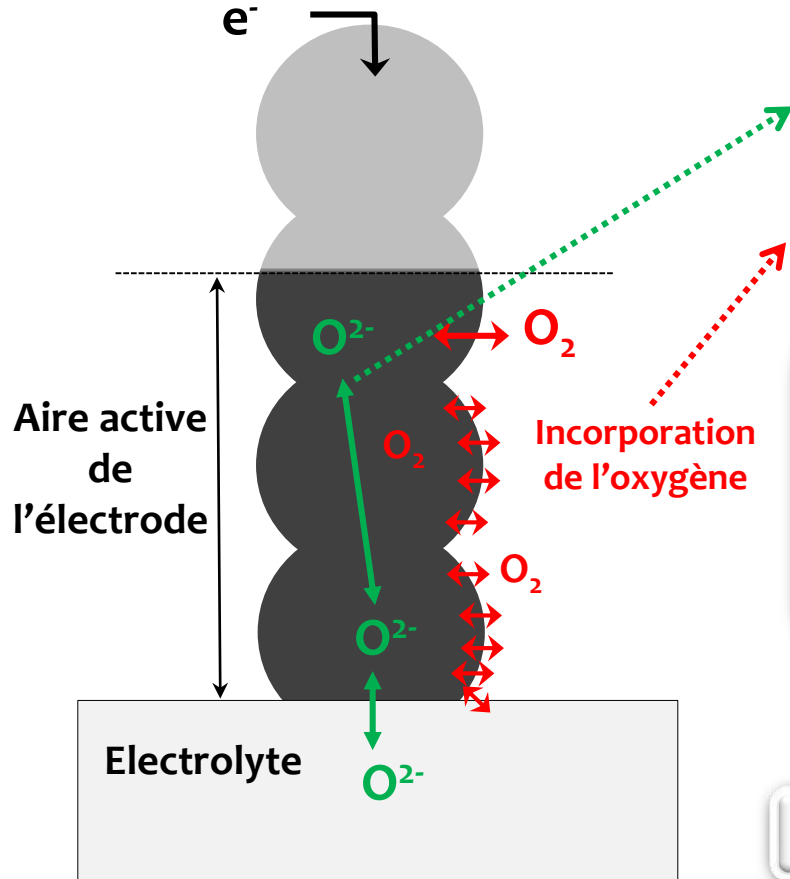




**Contexte de l'étude: qualification d'une nouvelle
électrode à oxygène MIEC**

L. Guesnet et al. 2023, J. Electrochem. Soc. 170, 024516

Contexte de l'étude



Conductivité électronique (totale)

Coefficient de diffusion D

Coefficient d'échange de surface k
(vitesse d'échange R_o)

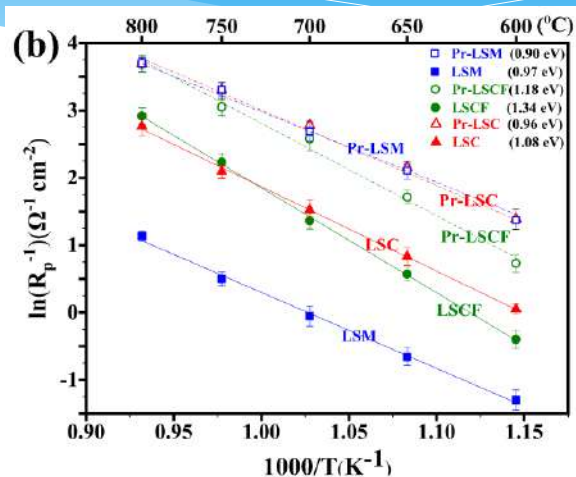
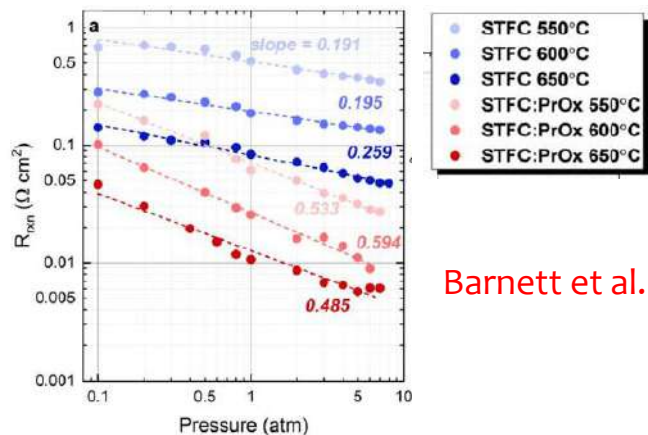
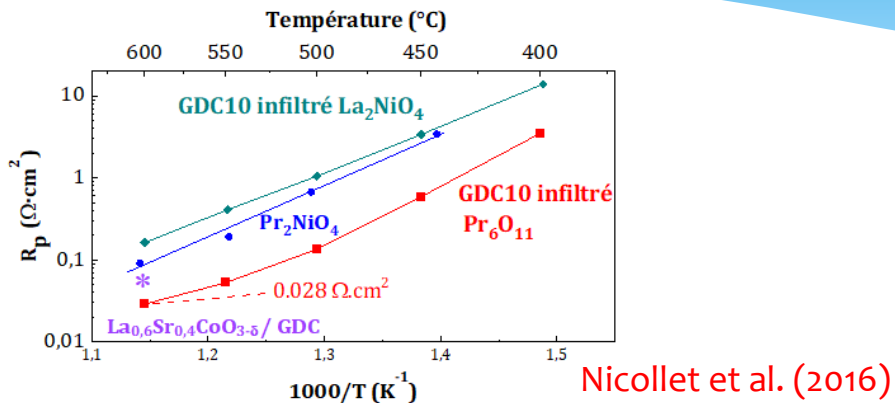
⇒ Paramètres cruciaux pour modéliser les performances électrochimiques d'une électrode (+ microstructure / stœchiométries en oxygène, ...)

Collaboration J. Laurencin, CEA



Mesures de σ_e , D et k (et/ou R_o) ?

Intérêt des électrodes composites avec (infiltration de) Pr_6O_{11}



Ge et al. (2022)

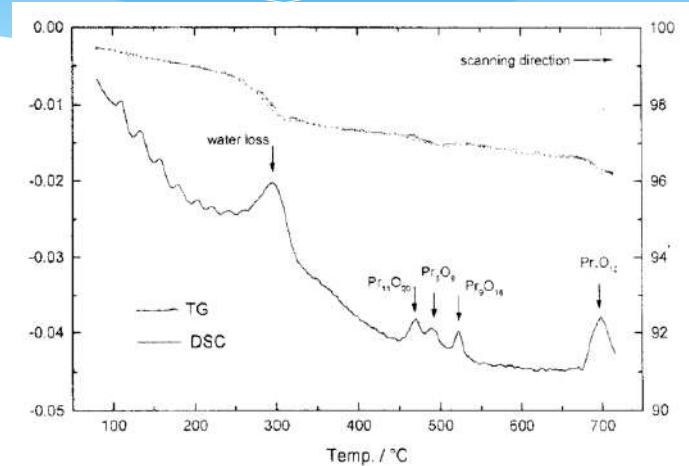
Boosting the performance of conventional air electrodes for solid oxide cells by *in-situ* loading of nano praseodymium oxide

Travaux LEPMI (Yefsah, Spann, Djurado et al.)

Problématique

Objectif:

Préparation de pastilles denses de Pr_6O_{11}
pour la mesure de ses propriétés de transport



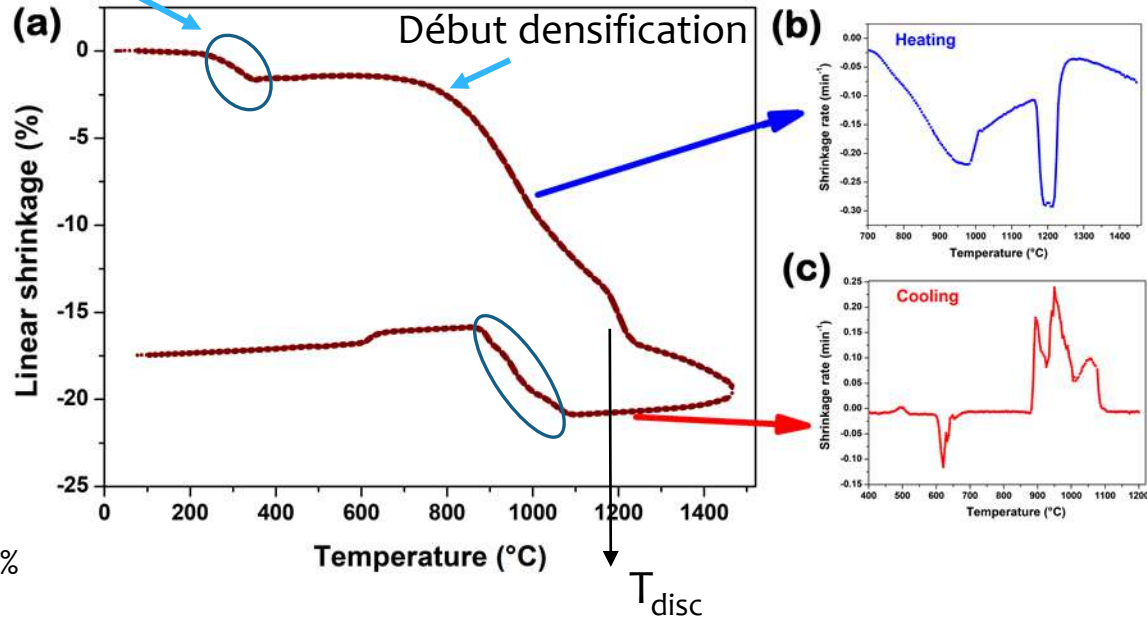
- L'oxyde de praséodyme stable sous air dans la gamme de température qui nous intéresse ($600 < T \text{ } ^\circ\text{C} < 900$) est Pr_6O_{11} , **MAIS**
- L'oxyde de praséodyme existe sous différentes formes, avec les deux degrés d'oxydation **+3** et **+4**, soit (*a minima...*) Pr_2O_3 (**+3**), Pr_7O_{12} (**+3,43**), Pr_9O_{16} (**+3,55**), Pr_6O_{11} (**+3,66**) et PrO_2 (**+4**)

Etude dilatométrique

- Dilatomètre horizontal
- Sous 3 atmosphères: air, oxygène et argon; flux fixe: 75 mL/min
- Pressage uniaxial 100 / 200 Mpa, diamètre 6 mm
- Densités à cru: 48-52%
- Objectif **95% de densité relative** (mesures géométriques / Archimède)
- Cycle standard: rampes 5°C / min, durée de palier 10 min, T° max 1450°

Dilatométrie enregistrée sous air

Départ impuretés
Ré-arrangement granulaire

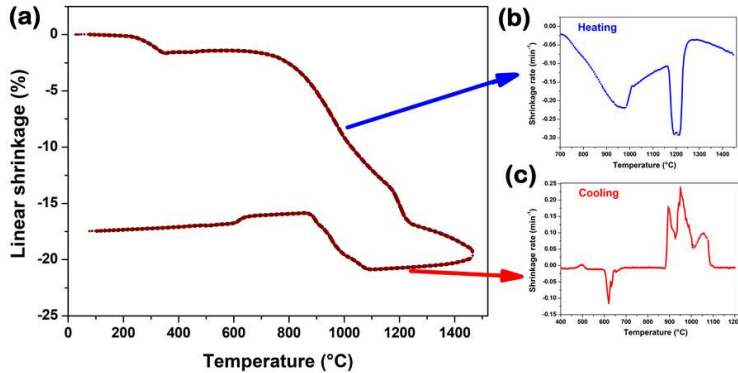


Retrait total > 20%

Deux évènements remarquables:

- Apparition d'une discontinuité dans le retrait lors du chauffage: $T_{disc} \sim 1200^{\circ}\text{C}$
- Apparition d'une « dilatation » au refroidissement

Dilatométrie enregistrée sous air

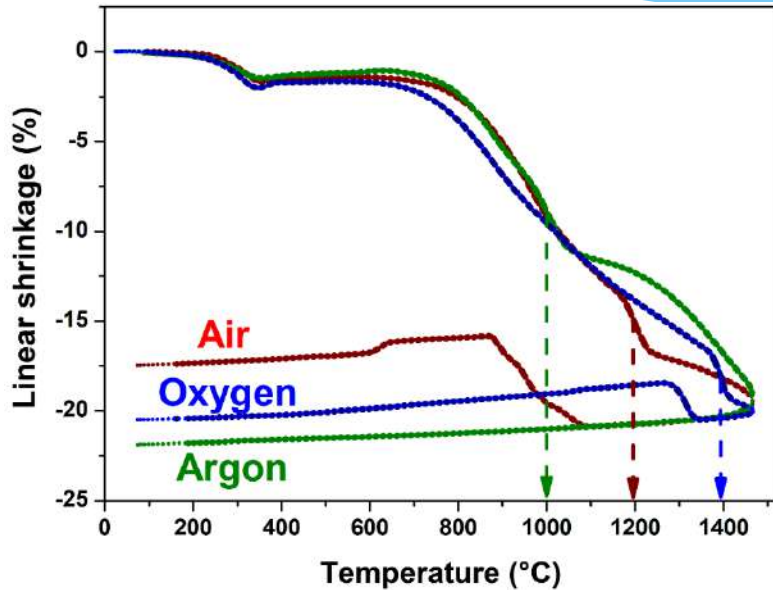


Deux évènements remarquables:

- Apparition d'une discontinuité dans le retrait lors du chauffage: $T_{\text{disc}} \sim 1200^{\circ}\text{C}$:
Transition de phase(s) \Leftrightarrow perte d'oxygène (Pr_9O_{16} , Pr_7O_{12} , ...) vers des phases plus réduites
- Apparition d'une « dilatation » au refroidissement:
Reprise d'oxygène, ré-oxydation de PrO_x

Deux écueils pour réussir la densification de Pr_6O_{11}

Dilatometries enregistrées sous air, oxygène et argon



$$1000\text{ °C (Ar)} < T_{\text{disc}} < 1400\text{ °C (O}_2\text{)}$$

Le phénomène de « dilatation » au refroidissement disparaît lorsque p_{O_2} diminue (Ar) :

Favorable pour la densification sous Ar ? La densification avec le cycle standard (1450°C) sous Ar est OK, mais après 1 jour à RT, la pastille gonfle, jaunit et tombe en poudre (prise d'oxygène (?) + hydroxydes) => frittage Ar abandonné

Densification sous air

Thermal cycle	Dwell (T°/duration)	Visual observation	Sintered density (g/cm ³)	Relative density (%)
Air atmosphere – commercial powder				
1	1100°C/30 h	Good	5.4	78
2	Two steps: 1450°C + 1100°C/1 h	Cracked pellet	5.6	81
3	Two steps: 1150°C + 1000°C/30 h	Cracked pellet after 1 week	5.2	75

$$T_1 > T_{disc}$$

$$T_2 < T_{disc}$$

$$T_1 < T_{disc}$$

$$T_2 < T_{disc}$$

« 2 steps sintering »: 1^{er} chauffage à haute T1° (pour induire la densification), suivi par un cooling rapide, jusqu'à une T2° intermédiaire pour continuer à densifier sans grossissement de grains => microstructure fine et dense

Densification insuffisante (T° trop faible) et/ou cracks

Densification sous oxygène

T_{disc} repoussée à haute température lorsque pO_2 augmente

Oxygen atmosphere – commercial powder				
4	1450°C/0.16 h	Good	6.0	87
5	1450°C/1 h	Some cracks	6.0	87
6*	1350°C/10 h	Good	6.3	91
7*	1370°C/15 h	Some cracks	6.2	90
8*	1355°C/40 h	Few cracks	6.3	92
Oxygen atmosphere – lab co-precipitated powder				
9*	1355°C/40 h	Very few cracks	6.4	93

Compacité supérieure après frittage sous O_2 / frittage sous air,
limitation des cracks si $T < T_{disc}$ (1400°C sous oxygène)

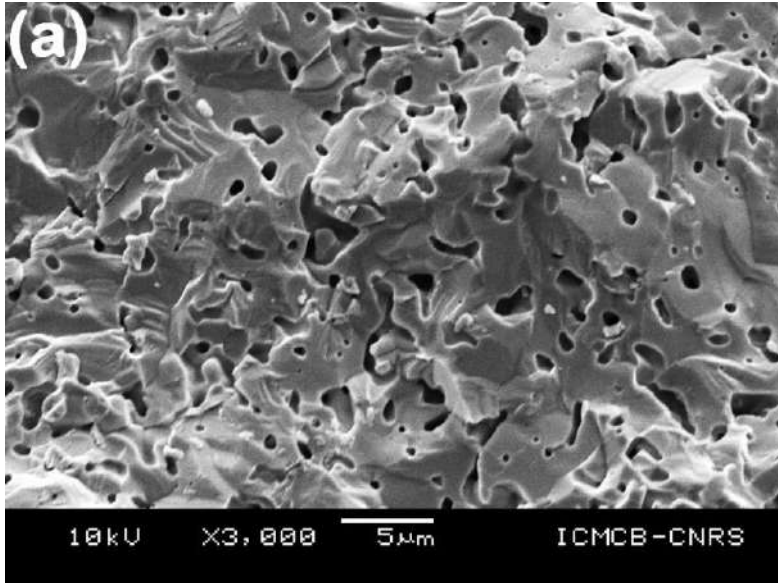
DRX: PrO_2 prédominant, au moins en surface. **La pastille a donc été
chauffée à 700°C pendant 7h sous air afin d'ajuster
la stœchiométrie en oxygène en vue d'obtenir Pr_6O_{11} => OK**

Densification sous oxygène puis sous air

Thermal cycle	Dwell (T°/duration)	Visual observation	Sintered density (g/cm ³)	Relative density (%)
		Oxygen atmosphere—lab co-precipitated powder		
9*	1355 °C/40 h	Very few cracks	6.4	93
10*	1370 °C/15 h + 700 °C/7 h under air	Good	6.5	95

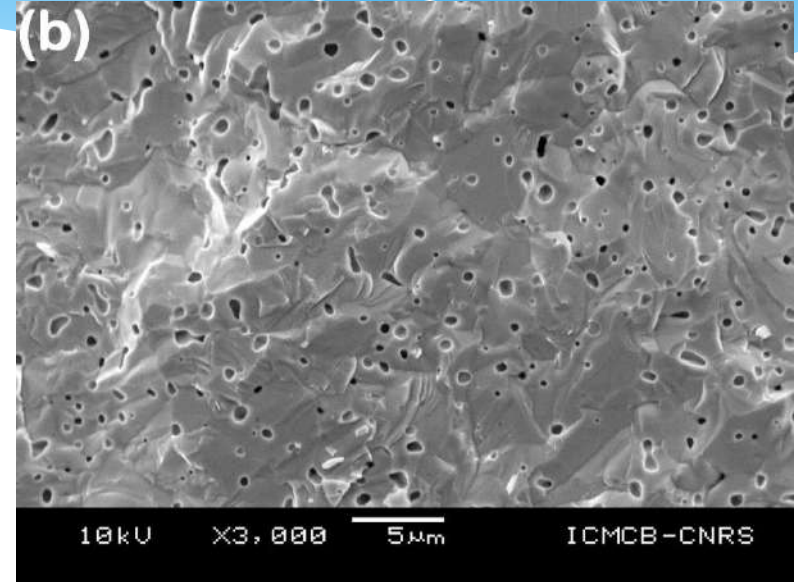
Conclusion: le traitement thermique long à $T < T_{disc}$ (30°C) sous oxygène permet de densifier le matériau (PrO_2), le traitement à 700°C permet de le réduire sous forme de Pr_6O_{11} (DRX)

Images MEB après frittage



1450°C / 1h sous oxygène

87% d_{th}



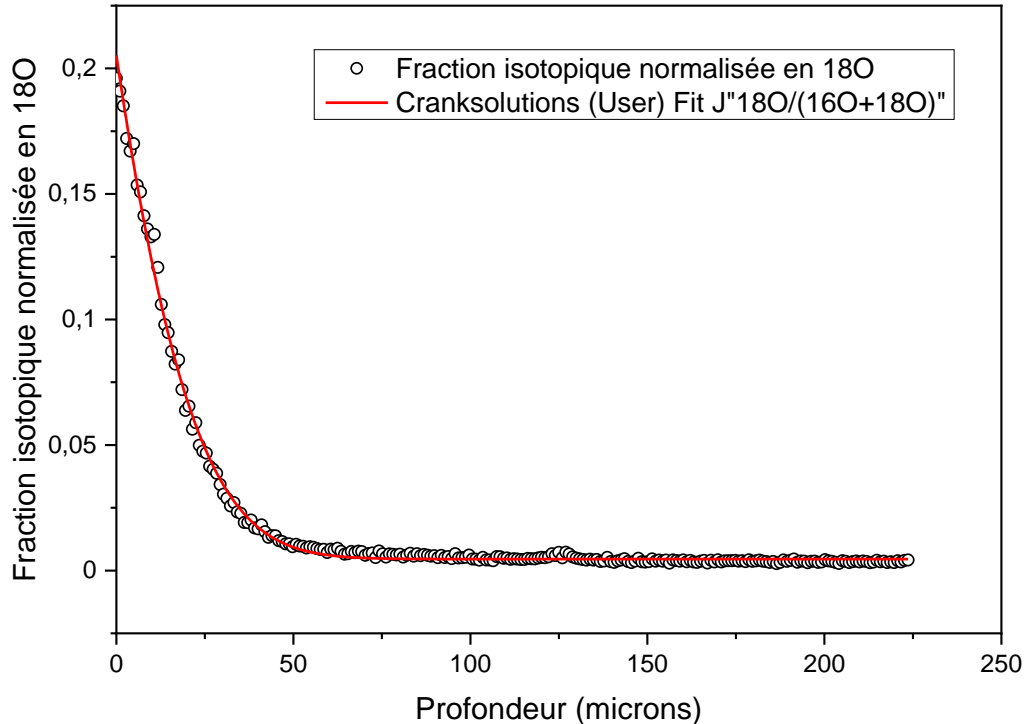
1370°C / 15h sous oxygène,
refroidissement rapide jusqu'à 700°C
sous air, puis plateau 7h sous air

95% d_{th}

IEDP

Méthode IEDP Isotopic Exchange Depth Profiling

Création gradient en ^{18}O dans céramique dense



- ⇒ Gradient créé grâce à un montage d'échange isotopique en ^{18}O
- ⇒ Gradient mesuré par TOF SIMS



D^* et k^* sont obtenus par fit du gradient, en utilisant la solution à la seconde loi de Fick paramétrée par Crank

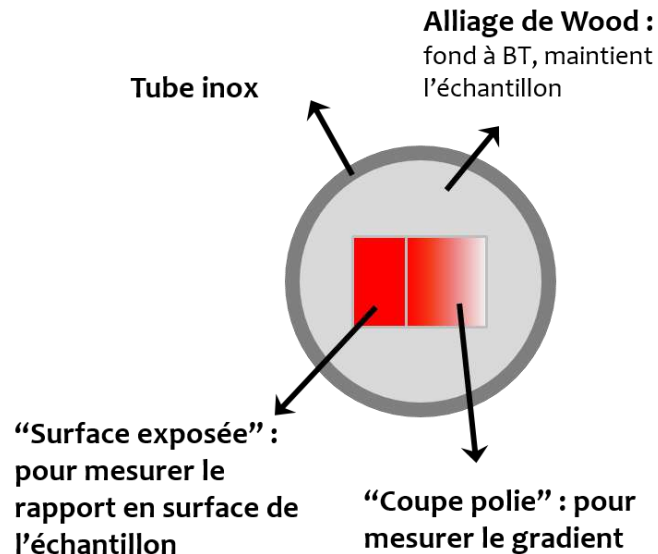
IEDP - TOF-SIMS

IONTOF 5 (UMS Placamat)

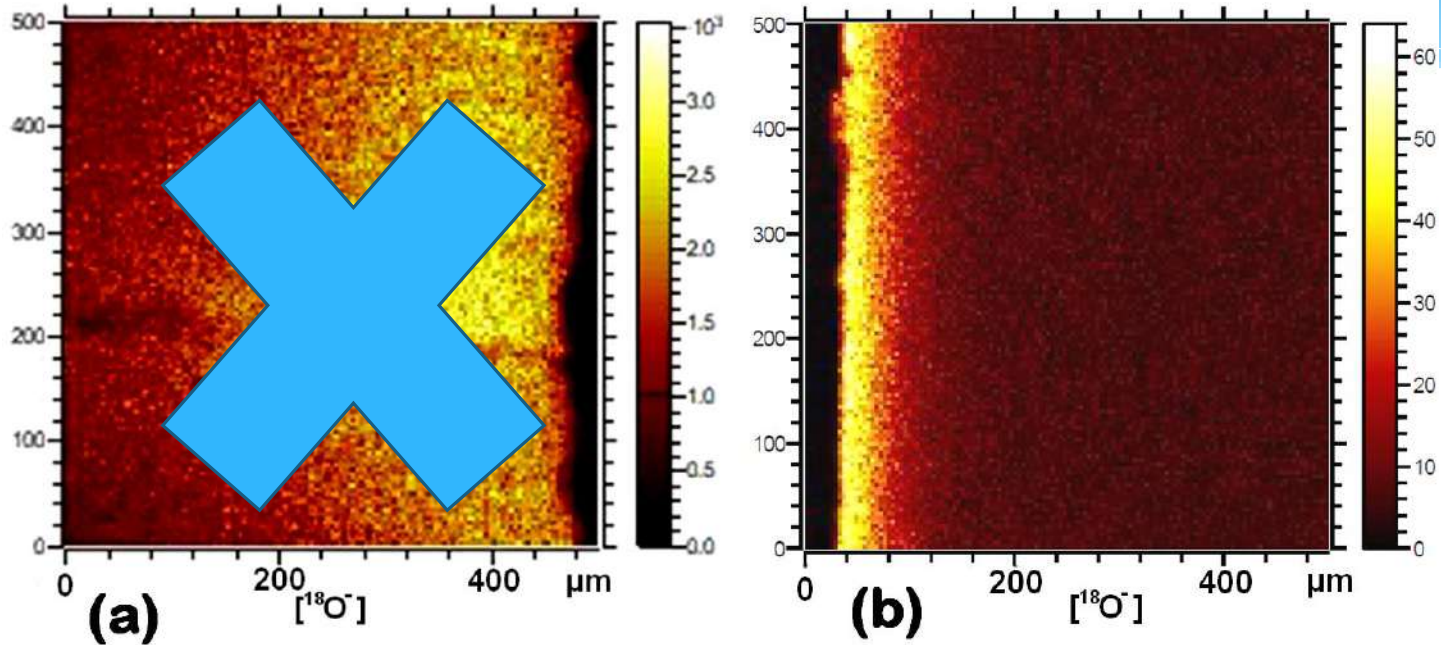
Bâtiment ICMCB



1. Canons à ions : Bi, Cs, Ar, O₂
2. EDR = extended dynamic range
3. FIB
4. Analyse 3D



Diffusion de l'oxygène isotopique dans les céramiques

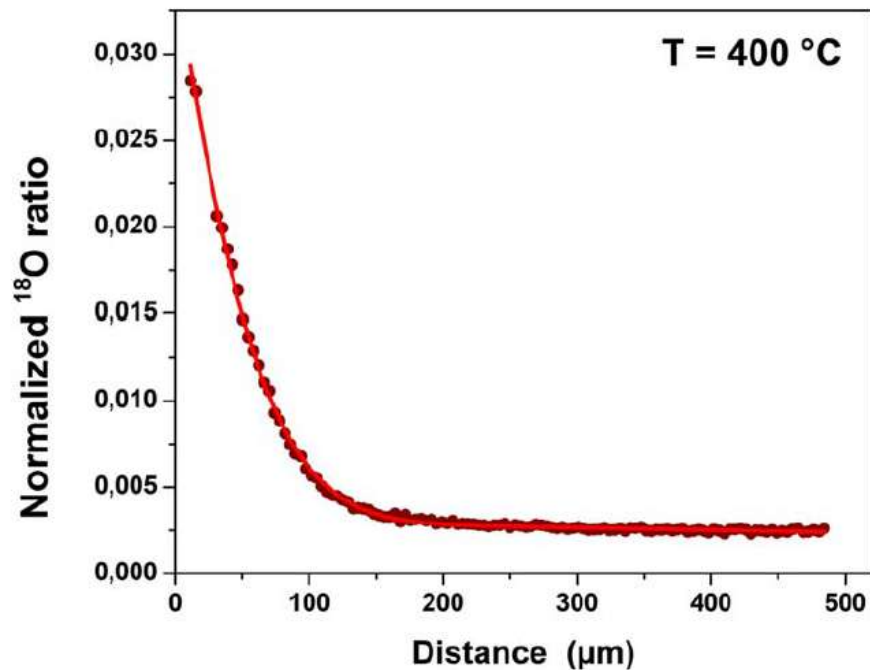


Echange à 600°C (4920s)

Echange à 400°C (15420s)

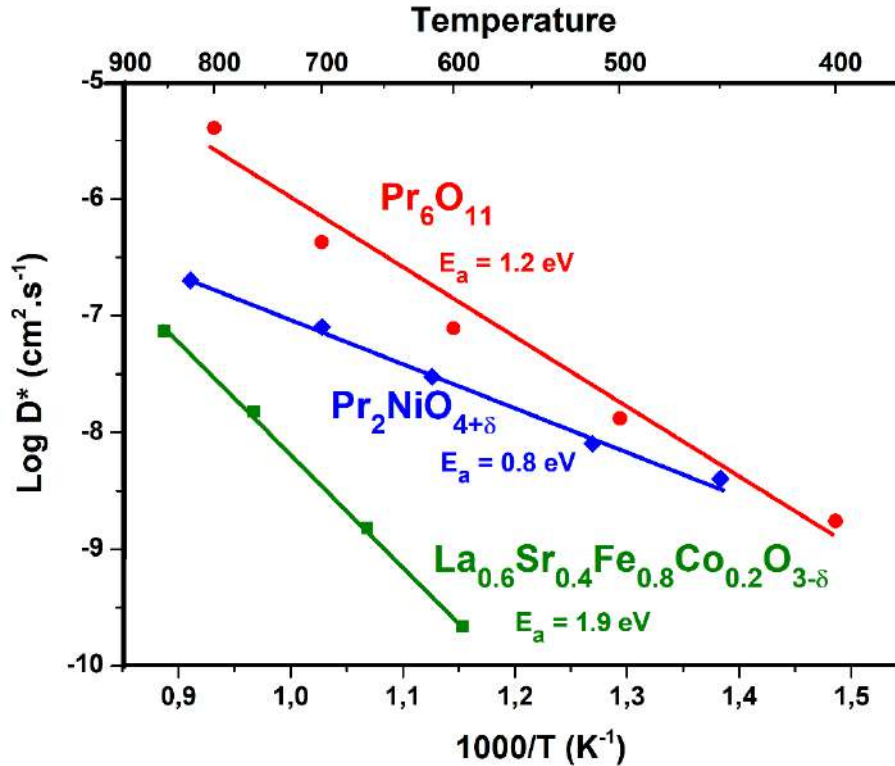
Présence de quelques « micro-cracks »

Exemple de profil de diffusion



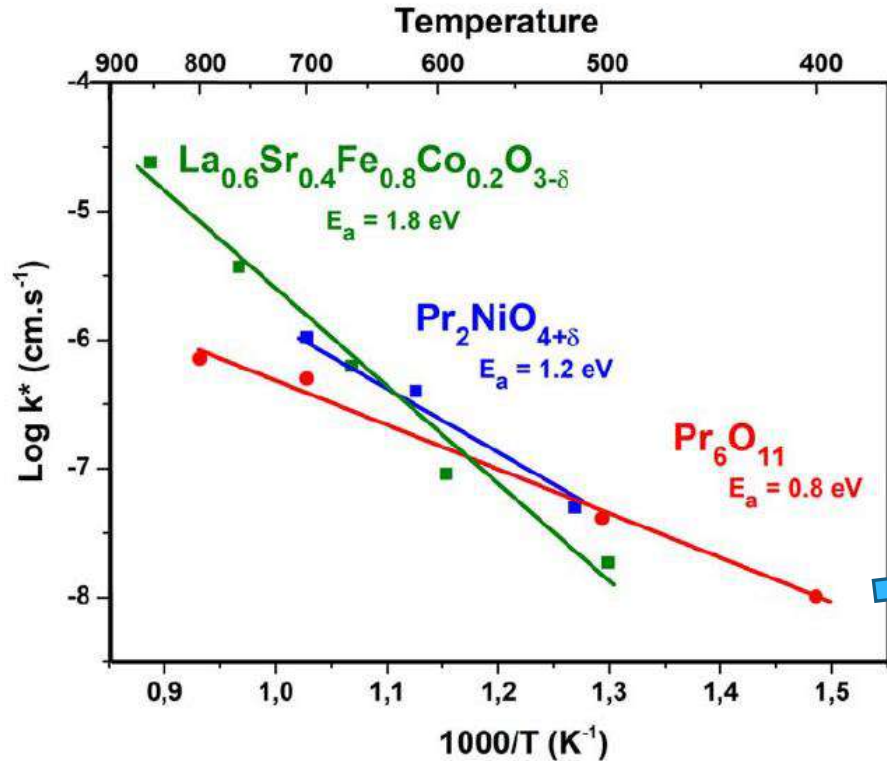
La diffusion de l'oxygène reste élevée à $400\text{ }^\circ\text{C}$: $> 120\text{ }\mu\text{m}$

Evolution vs. T du coefficient de diffusion D*



$$\Rightarrow \sigma_{\text{ion}} = 4F^2C_0D_0 / RT$$

Coefficient d'échange k^* , calcul de la vitesse d'échange R_o



$$k^* = R_o / c_o$$

Avec $c_o = N_o / V / Na / 10^{-30}$ (mol O m⁻³)

la concentration en oxygène dans la maille

- N_o : le nombre d'oxygène dans la maille

- V : volume de la maille

- Na : Constante d'Avogadro

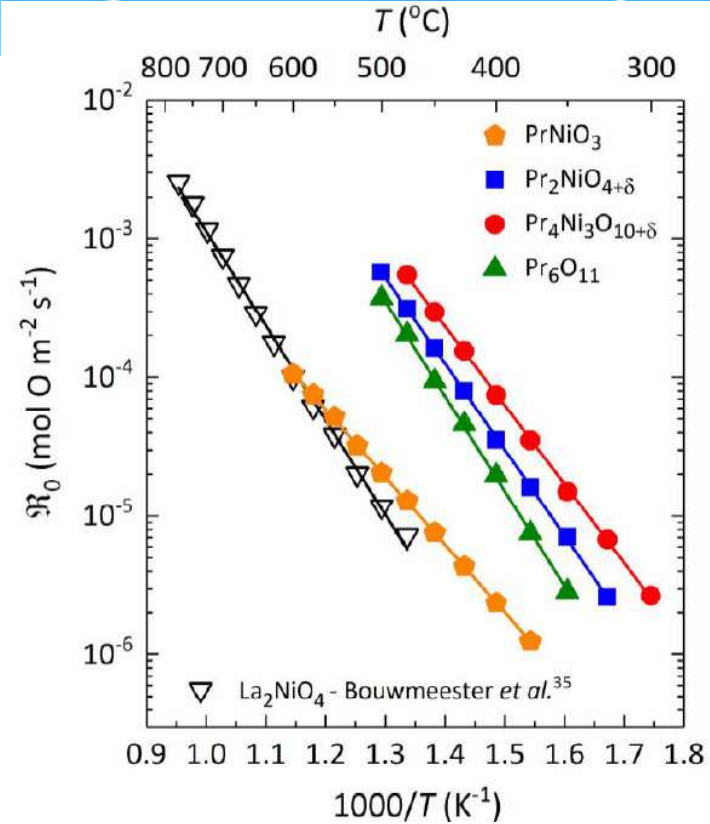
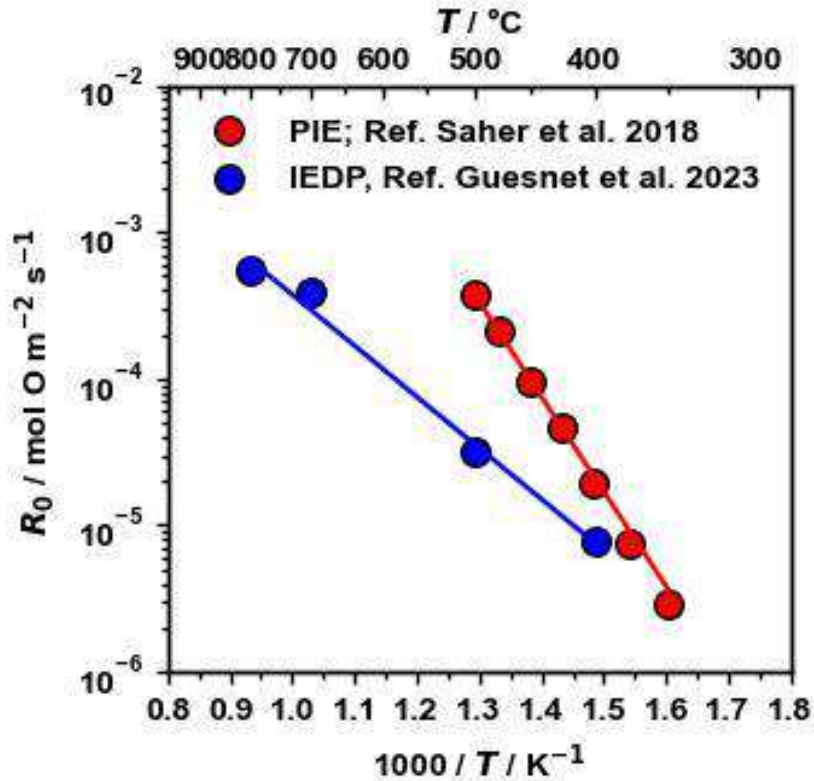
Donc $c_o = 7.67 \times 10^4$ mol O m⁻³

Ex: $k^* = 10^{-8}$ cm s⁻¹ à 400°C, soit 10^{-10} m s⁻¹
 $\Rightarrow R_o = 7.67 \times 10^{-6}$ mol O m⁻² s⁻¹

PIE: $R_o = 1.8 \times 10^{-5}$ mol O m⁻² s⁻¹

Excellentes vitesses d'échange de l'oxygène à T réduite pour Pr₆O₁₁ (faible E_a)

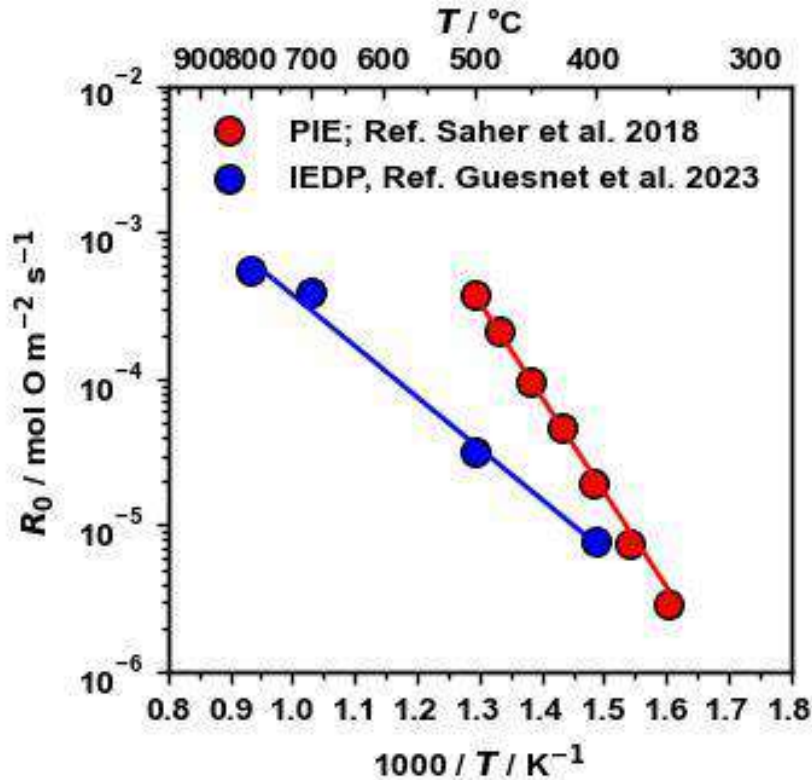
Comparaison des méthodes de mesures de R_0 : IEDP / PIE



PIE

Saher, Bassat, Bouwmeester, 2018

Comparaison des méthodes de mesures de R_0 : IEDP / PIE



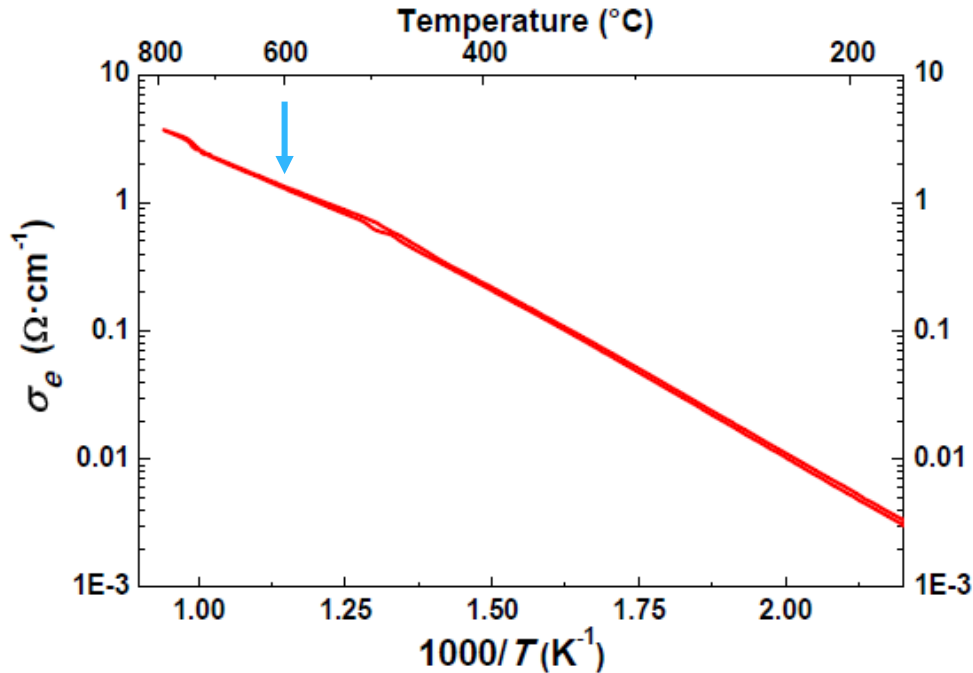
Très bon accord à basse température,
Divergence des résultats à plus haute température

Il est délicat de comparer des mesures
relatives à des surfaces denses / poudres

Les résultats sur poudres sont plus représentatifs
de la surface de l'électrode

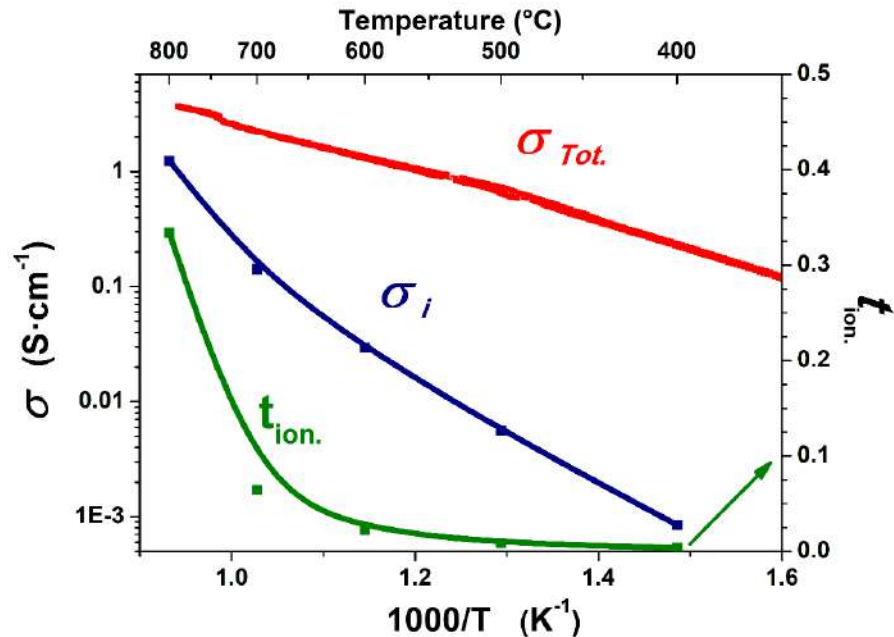
Importance des pré-traitements et des impuretés

Conductivité électronique mesurée sous air (4 points)



Conductivité électronique (très) limitée pour une électrode performante
(mais couche de collectage: LNF)

Evolution des conductivités et de t_{ion} vs. T



$$t_i = \sigma_i / \sigma_{total}$$

Pr_6O_{11} est un conducteur mixte

La conductivité électronique est prédominante à basse température

Conclusions

- Une étude dilatométrique sous 3 atmosphères (Ar, air, O₂) a permis de relier les changements de structure de PrO_x et les phénomènes redox au retrait / dilatation des pastilles ↔ densification
- Des pastilles denses de Pr₆O₁₁ de densité relative > 94% ont été préparées en combinant un traitement thermique sous oxygène à haute température puis une mise en équilibre de l'oxyde à 700°C sous air
- Des mesures par IEDP ont permis de déterminer les coefficients D* et k* sur les céramiques denses; une comparaison avec les vitesses d'échange de l'oxygène R_o (mesurés par PIE) a été proposée – Mesures PIE à poursuivre
- Pr₆O₁₁ est un matériau MIEC, l'évolution du nombre de transport ionique t_i vs. T a été déterminée



Merci pour votre attention

H₂

The French Research
network on Hydrogen energy

Plénières FRH₂, S^t Gilles, Mai 2023

