

Ecole doctorale : SMRE  
Laboratoire : UCCS  
Discipline : Chimie du Solide

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : MIGNARDI Giuliano

N° d'ordre : 41654

**JURY :**

Directeur de Thèse : Mme. VANNIER Rose-Noëlle

Rapporteurs : Mr. BRIOIS Pascal, Mme. BAHOUT Mona

Membres : Melle. ROLLE Aurélie, Mr. MENTRE Olivier, Mme. DJURADO Elisabeth

**TITRE DE LA THESE :**

Innovative  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  cathodes : optimisation of microstructure and composition

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , cathodes innovantes : optimisation de la microstructure et de la composition

**RESUME :**

Cette thèse porte sur l'optimisation en termes de microstructure et de composition des propriétés électrochimiques du composé  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  pour une application comme cathode pour Pile à Combustible à Oxyde. En utilisant la sérigraphie comme technique de dépôt, la Résistance Surfaccique Spécifique a été diminuée jusqu'à  $0.5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  à  $700^\circ\text{C}$  pour un matériau composé de 50% en masse d'oxyde de cérium dopé au gadolinium et  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Par ailleurs, des techniques telles que le spin-coating et l'électro-spray apparaissent comme prometteuse pour l'amélioration des performances. Nous avons tenté d'étudier l'impact de la substitution partielle sur le site calcium sur les performances électrochimiques pour différents dopants (Sr, Pb, Bi, La). Du fait que les performances électrochimiques dépendent fortement de la préparation et de la faible concentration en dopant contrainte par la faible solubilité du plomb en site calcium, il n'a pas été possible de tirer des conclusions claires sur l'impact d'un tel dopage, de même pour les propriétés de transport de l'oxygène. Par contre, l'analyse par Echange Isotopique Pulsé de la composition  $(\text{Ca}_{0.90}\text{Sr}_{0.10})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  a permis de confirmer les très bonnes cinétiques d'échange de l'oxygène pour les composés partiellement substitués par du strontium, montrant par ailleurs que ni l'adsorption en surface de l'oxygène ni son incorporation dans le solide sont des étapes limitantes dans le mécanisme d'échange en surface.

Soutenance le 18/12/2014 à 9h30  
Lieu ENSCL – Amphi Petit