

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° d'ordre : 42434**

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT : SANDOVAL RINCÓN Mónica Viviana**

Ecole doctorale : Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide

Discipline : Chimie des matériaux

Si cotutelle, établissement partenaire : Universidad Industrial de Santander

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : ROUSSEL Pascal (France), GAUTHIER Gilles (Colombie)  
Co- encadrant : PIROVANO, Caroline
- Rapporteurs : Dr. Maria Teresa CALDES, Institut des Matériaux Jean ROUXEL  
Dr. Liliana MOGNI, Centro Atómico Bariloche - CNEA
- Examineurs : Dr. Martha Eugenia NIÑO, Universidad Industrial de Santander  
Dr. Fabian Alirio RÍOS, Universidad Industrial de Santander

**SOUTENANCE : (13 octobre, 2017, 10 :00 h, Bucaramanga, Colombie)**

**TITRE DE LA THESE :**

Etude des manganites Ruddlesden-Popper  $RE_xA_{2-x}MnO_4$  (RE : La, Nd et A : Sr, Ca) en vue de leur application en tant que matériaux d'électrode de pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

**RESUME :**

Les Ruddlesden Popper  $RE_xA_{2-x}MnO_4$  (RE : La, Nd et A : Sr, Ca) ont été étudiées en tant que matériaux d'électrode pour sSOFC. Les  $La_xSr_{2-x}MnO_{4\pm\delta}$  ( $x=0.25, 0.4, 0.5, 0.6$ ),  $Nd_xSr_{2-x}MnO_{4\pm\delta}$  ( $x=0.4, 0.5$ ) et  $Nd_xCa_{2-x}MnO_{4\pm\delta}$  ( $x=0.25, 0.4, 0.5$ ) ont été synthétisées. Les matériaux  $RE_xSr_{2-x}MnO_{4\pm\delta}$  (RE : La, Nd) sont stables sous atmosphère réductrice avec des TECs compatibles avec ceux des électrolytes. L'étude *In situ* par HT-NPD du composé  $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_{4\pm\delta}$  (L5S15M), sous hydrogène, révèle la formation de lacunes d'oxygène sur les sites équatoriaux de la couche pérovskite. Des valeurs élevées de conductivité électrique ont été obtenues ( $35.6 \text{ S cm}^{-1}$  sous air et  $1.9 \text{ S cm}^{-1}$  sous  $H_2/Ar$ ). Les propriétés électrochimiques de L5S15M ont été examinées par EIS. L'influence sur les performances électrochimiques à la fois de la température de frittage et de la composition de l'électrode a été étudiée dans les deux atmosphères, cathodiques et anodiques. Du côté de la réduction de l'oxygène, le transfert d'électrons entre l'électrode et l'oxygène, et l'incorporation des ions oxygène dans l'électrode sont les principales étapes limitantes. L'augmentation de la température de frittage à  $1250 \text{ °C}$  conduit à l'accumulation de Sr à l'interface GDC/YSZ. Pour l'oxydation de l'hydrogène, le transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, l'adsorption dissociative de l'hydrogène et la diffusion de surface ont été les étapes limitantes. Finalement, les résultats extraits des mesures par EIS ont permis de comprendre la nature des processus mis en place au sein de l'électrode, révélant que le comportement électrochimique de L5S15M pouvait être amélioré par la modification de la surface de l'électrode.

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° order: 42434**

**NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: SANDOVAL RINCÓN Mónica Viviana**

Doctoral School : Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du rayonnement et de l'Environnement

Laboratory : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide

Discipline : Chimie des matériaux

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution : Universidad Industrial de Santander

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s) : ROUSSEL Pascal (France), GAUTHIER Gilles (Colombie)  
Co-director : PIROVANO Caroline

- Referees : Dr. Maria Teresa CALDES, Institut des Matériaux Jean ROUXEL  
Dr. Liliana MOGNI, Centro Atómico Bariloche - CNEA

- Examiners : Dr. Martha Eugenia NIÑO, Universidad Industrial de Santander  
Dr. Fabian Alirio RÍOS, Universidad Industrial de Santander

**DEFENSE : (13 october, 2017, 10 :00 h, Bucaramanga, Colombia)**

**TITLE OF THE THESIS :**

Study of Ruddlesden-Popper manganites  $RE_xA_{2-x}MnO_{4\pm\delta}$  (RE: La, Nd and A: Sr, Ca) with potential application as electrode materials in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC).

**ABSTRACT :**

The Ruddlesden Popper  $RE_xA_{2-x}MnO_4$  (RE: La, Nd and A: Sr, Ca) have been studied as electrode materials for symmetrical Solid Oxide Fuel Cells. The  $La_xSr_{2-x}MnO_{4\pm\delta}$  ( $x=0.25, 0.4, 0.5, 0.6$ ),  $Nd_xSr_{2-x}MnO_{4\pm\delta}$  ( $x=0.4, 0.5$ ) and  $Nd_xCa_{2-x}MnO_{4\pm\delta}$  ( $x=0.25, 0.4, 0.5$ ) were successfully synthesized. The  $RE_xSr_{2-x}MnO_{4\pm\delta}$  materials (RE: La, Nd) are stable in reducing atmosphere with electrolyte-compatible TECs. *In situ* HT-NPD of  $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_{4\pm\delta}$  (L5S15M), under flowing hydrogen, reveals formation of oxide-ion vacancies on the equatorial sites of the perovskite layer. High electrical conductivities were obtained ( $35.6 \text{ S cm}^{-1}$  in air and  $1.9 \text{ S cm}^{-1}$  in  $H_2/Ar$ ). Electrochemical properties of L5S15M electrode were investigated by EIS. The influence of both sintering temperature and electrode composition on the electrochemical performance was studied in both cathode and anode atmosphere. For oxygen reduction, the electron transfer between the electrode and oxygen, and the incorporation of oxygen ions into the electrode are the main rate-limiting steps. Increasing the sintering temperature to  $1250^\circ\text{C}$  leads to Sr accumulation at the GDC/YSZ interface. For hydrogen oxidation, charge transfer at the electrode/electrolyte interface, dissociative adsorption and surface diffusion were the limiting steps. The best compromise between sintering temperature and composition is reached for pure L5S15M electrode sintered at  $1150^\circ\text{C}$ . Finally, the results extracted from EIS measurements allowed understanding the nature of processes taking place within the electrode, proposing that the electrochemical behavior of L5S15M could be improved with modification of the electrode's surface.