



**HAL**  
open science

# Étude d'un capteur de gaz potentiométrique. Influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique

Nicolas Guillet

## ► To cite this version:

Nicolas Guillet. Étude d'un capteur de gaz potentiométrique. Influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique. Autre. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2001. Français. NNT: . tel-00001580

**HAL Id: tel-00001580**

**<https://theses.hal.science/tel-00001580>**

Submitted on 21 Aug 2002

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE**

*Présentée par*

**Nicolas GUILLET**

*Pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR**

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

*dans la spécialité de GENIE DES PROCEDES*

**ETUDE D'UN CAPTEUR DE GAZ POTENTIOMETRIQUE  
INFLUENCE ET ROLE DES ESPECES OXYGENEES DE  
SURFACE SUR LA REPONSE ELECTRIQUE.**

*Soutenue à Saint-Etienne le 17 décembre 2001*

*Composition du jury*

Monsieur	Michel SOUSTELLE	Président
Messieur	Jean-Louis ROBERT Jean ROUQUEROL	Rapporteurs
Mesdames	Laura MONTANARO Elisabeth SIEBERT	Examineurs
Messieurs	Alain RIVES Christophe PIJOLAT René LALAUZE	

## Remerciements

Je tiens à remercier vivement Messieurs René Lalauze et Christophe Pijolat pour m'avoir fait confiance et co-encadré au cours de ce travail au sein de leur équipe. Je remercie également les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'apporter leur jugement critique sur cette étude : Monsieur Michel Soustelle, président du jury, Messieurs Jean-Louis Robert et Jean Rouquerol rapporteurs de ce travail, ainsi que Mesdames Laura Montanaro, Elisabeth Siebert et Monsieur Alain Rives.

Je remercie tout particulièrement Laura Montanaro et Alain Rives pour leur implication dans ce travail et leurs conseils scientifiques ainsi que tous les collègues de l'équipe Microsystèmes Instrumentation et Capteurs Chimiques sans qui les journées auraient été longues et monotones : Béatrice Rivière, Pierre Montméat, Nathalie Berne, Philippe Breuil, Marc Kamionka, Jean-Claude Marchand, David Rotureau, Guy Tournier, Christine Vendeville et Jean-Paul Viricelle. Je n'oublierai pas non plus les collègues des autres équipes (trop nombreux pour être cités), Joëlle Verney, Solange Micol et Anne-Marie Vernay qui ont grandement facilité toutes les démarches administratives ainsi que Richard Drogo et Alain Lallemand pour leur aide technique. Enfin, je souhaite remercier Cécile, ma famille et mes amis qui m'ont soutenu durant ces trois dernières années.

---

## Sommaire

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : DESCRIPTION ET RAPPELS DES TRAVAUX PRECEDENTS .....</b>	<b>3</b>
INTRODUCTION .....	3
I - DESCRIPTION DU DISPOSITIF : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT .....	3
1. <i>Historique</i> .....	4
2. <i>Dispositif développé à l'école de Mines</i> .....	5
II - MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	6
1. <i>Modèle cinétique</i> .....	6
2. <i>Influence de la pression d'oxygène</i> .....	7
3. <i>Modèle proposé par Christophe Pupier</i> .....	8
<b>CHAPITRE 2 : DEVELOPPEMENTS TECHNOLOGIQUES .....</b>	<b>13</b>
I - CAPTEURS PRODUITS A PARTIR DE PASTILLES FRITTEES .....	13
1. <i>Alumine bêta</i> .....	13
2. <i>Traitement SO<sub>2</sub></i> .....	14
II - CAPTEURS EN COUCHE EPAISSE.....	15
1. <i>Description de la méthode sérigraphique</i> .....	15
2. <i>Elaboration de l'encre</i> .....	16
3. <i>Réalisation des électrodes et de l'élément chauffant</i> .....	20
III - DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL .....	21
IV - CONCLUSION .....	22
<b>CHAPITRE 3 : ETUDE CALORIMETRIQUE DES INTERACTIONS ENTRE L'OXYGENE ET LES MATERIAUX UTILISES POUR LA REALISATION DU CAPTEUR.....</b>	<b>25</b>
INTRODUCTION .....	25
I - DESCRIPTION DU CALORIMETRE .....	26
1. <i>Principe de fonctionnement</i> .....	26
2. <i>Description du calorimètre Tian et Calvet</i> .....	28
3. <i>Etalonnage de l'appareil</i> .....	30
II - CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	34
1. <i>Description du montage expérimental</i> .....	34
2. <i>Mode opératoire</i> .....	35
III - RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	37
1. <i>Signal de référence</i> .....	37
2. <i>Résultats obtenus sur les différents échantillons</i> .....	38
3. <i>Influence de la température de travail</i> .....	44
IV - ANALYSE DES RESULTATS .....	46
1. <i>Différence entre les réponses des différents échantillons</i> .....	46

2. Analyse thermogravimétrique.....	47
3. Conclusion.....	48
<b>CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES ESPECES ADSORBEES SUR LA CHARGE DE SURFACE DES MATERIAUX, MESURES DE POTENTIEL DE SURFACE .....</b>	<b>51</b>
I - INTRODUCTION.....	51
II - LE POTENTIEL DE SURFACE .....	51
1. Principe physique.....	51
2. Application à l'étude des matériaux .....	55
III - RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	56
1. Description de l'appareillage utilisé.....	56
2. Echantillons étudiés.....	58
3. Résultats .....	59
IV - ANALYSE DES RESULTATS .....	63
1. Rapprochement avec les résultats de calorimétrie .....	63
2. Proposition d'un mécanisme.....	64
<b>CHAPITRE 5 : ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE L'INTERFACE MATERIAU - ELECTRODE .....</b>	<b>69</b>
I - METHODES D'EVALUATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'INTERFACE METAL - MATERIAU SENSIBLE. 69	
1. Mesures à courant continu .....	70
2. Mesures avec un courant alternatif.....	72
II - UTILISATION DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE – RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	76
1. Observation générale des spectres .....	76
2. Analyse quantitative des spectres d'impédance .....	82
III - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	84
1. Influence de la température sur les propriétés intrinsèques du matériau .....	84
2. Influence de la température sur l'interface électrode – matériau.....	88
3. Influence de la pression d'oxygène.....	92
IV - MESURES A COURANT CONTINU – EVALUATION DE LA COMPOSANTE ELECTRONIQUE DE LA CONDUCTIVITE .....	96
V - CONCLUSION .....	98
<b>CHAPITRE 6 : ROLE DES ELECTRODES : INFLUENCE DE LA NATURE ET DE LA TAILLE SUR LA REPONSE DU CAPTEUR .....</b>	<b>101</b>
I - INTRODUCTION.....	101
II - DISPOSITIF ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	101
1. Dispositif expérimental.....	101
2. Protocole de mesure.....	103
III - INFLUENCE DE LA NATURE DES ELECTRODES.....	103
1. Etude de différents couples d'électrodes métalliques .....	104

2. Réponse électrique aux gaz polluants.....	106
IV - UTILISATIONS D'ELECTRODES DE MEME NATURE MAIS DE TAILLE DIFFERENTE .....	110
1. Description des dispositifs étudiés.....	110
2. Etude de la réponse électrique en fonction des conditions expérimentales.....	111
V - CONCLUSIONS.....	113
<b>CHAPITRE 7 : EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX, PROPOSITION D'UN MODELE ELECTROCHIMIQUE DE FONCTIONNEMENT DU CAPTEUR.....</b>	<b>115</b>
I - ETUDE DES MECANISMES LIES A L'ACTION DE L'OXYGENE .....	115
1. Description du modèle proposé.....	115
2. Expression mathématique du modèle .....	120
3. Aspect énergétique lié au modèle .....	126
II - CONFRONTATION AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	128
1. Analyse des résultats expérimentaux .....	128
2. Simulation des résultats expérimentaux .....	130
3. Discussion du modèle et de la validité des résultats.....	132
CONCLUSION.....	140
<b>CHAPITRE 8 : MODELISATION DE LA REPOSE A UN GAZ REDUCTEUR, LE MONOOXYDE DE CARBONE.....</b>	<b>143</b>
I - REPONSES DU CAPTEUR A L'ACTION DU MONOOXYDE DE CARBONE .....	143
1. Résultats expérimentaux.....	143
II - PROPOSITION DE MODELES CINETIQUES .....	148
1. Description des mécanismes envisagés .....	148
2. Mécanismes d'oxydation du monoxyde de carbone .....	149
III - RESULTATS DE LA SIMULATION .....	155
CONCLUSION.....	157
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>161</b>
<b>ANNEXE 1 : LE POTENTIEL MIXTE .....</b>	<b>165</b>
<b>ANNEXE 2 : MESURE DE POTENTIEL.....</b>	<b>171</b>
<b>ANNEXE 3 : PILE A COMBUSTIBLE.....</b>	<b>173</b>



## Introduction

Le département Microsystèmes Instrumentation et Capteurs Chimiques de l'école des Mines de St Etienne travaille depuis de nombreuses années à l'étude et au développement de capteurs de gaz. D'une manière générale, ces dispositifs sont composés d'un élément sensible susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico-chimiques et en particulier des propriétés électriques de l'élément sensible. Ces variations peuvent alors être directement corrélées à l'évolution de la composition de l'atmosphère gazeuse et, en les mesurant, il est possible de déterminer avec plus ou moins de précision la concentration des gaz présents.

L'étude de ces dispositifs est particulièrement intéressante car elle permet de concilier à la fois l'aspect pratique du développement de systèmes directement utilisables pour des applications industrielles (surveillance de la pollution atmosphérique, le suivi de procédés industriels, sécurité etc...) et l'aspect recherche fondamentale au niveau de l'étude des interactions gaz – solide.

Ce travail s'inscrit dans la continuité deux thèses présentées par E. Fascetta en 1993 et C. Pupier en 1999 qui ont été consacrées à l'étude d'un capteur de type potentiométrique. Dans ce cas, l'action des gaz sur l'élément sensible se traduit par la variation d'une différence de potentiel lue entre deux électrodes du dispositif. Contrairement aux capteurs potentiométriques classiques, ce capteur a la particularité de disposer de deux électrodes disposées dans la même atmosphère gazeuse et a fait l'objet d'un brevet à la suite des travaux de E. Fascetta. C. Pupier a alors poursuivi le développement de ce dispositif et étudié plus précisément l'évolution de la réponse du capteur en fonction des paramètres expérimentaux. Cela lui a permis de jeter les bases d'un modèle électrochimique et de mieux appréhender l'influence de certains gaz tels que l'oxygène sur la réponse du capteur.

Notre démarche consistera donc à approfondir la compréhension des phénomènes qui sont à l'origine de la réponse électrique de ce capteur afin d'en optimiser le fonctionnement pour les différentes applications visées.

Après un rapide rappel des travaux précédents et des récents développements technologiques, notre étude s'articulera autour de deux points principaux :

- la caractérisation des espèces qui interviennent dans la création du signal électrique et en particulier l'étude du rôle exact de l'oxygène. Pour cela, nous avons fait appel à des techniques usuellement utilisées pour l'étude des interactions gaz-solide telles que la calorimétrie et la mesure du potentiel de surface.
- l'importance du choix des matériaux et des électrodes, notamment l'influence de paramètres caractéristiques tels que la nature et la taille des électrodes sur la réponse électrique du capteur. Outre l'analyse des réponses électriques de différents dispositifs, nous avons été amenés à utiliser la spectroscopie d'impédance complexe qui est une méthode d'analyse des propriétés électriques des matériaux.

Tous ces résultats seront alors exploités pour proposer un mécanisme complet permettant d'explicitier les phénomènes qui interviennent dans l'apparition du signal électrique. Dans un premier temps nous confronterons ce modèle aux résultats concernant uniquement l'influence de la pression d'oxygène et de la température. Ce n'est qu'après validation de ce modèle que nous pourrons l'étendre à l'action combinée de la température, la pression d'oxygène et d'un gaz réducteur, le monoxyde de carbone.

## **Chapitre 1 : description et rappels des travaux précédents**

### ***Introduction***

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches menées au centre Science des Procédés Industriels et Naturels dans le département Microsystèmes Instrumentation et Capteurs Chimiques.

Le dispositif de détection de gaz que nous avons étudié a déjà fait l'objet de deux travaux de thèses effectués par Eliette Fascetta (1993)<sup>1</sup> et Christophe Pupier (1999)<sup>2,3</sup>. Parallèlement à ces études sur la compréhension des mécanismes qui sont à l'origine du fonctionnement du capteur, deux projets européens ont permis de résoudre certains aspects technologiques autorisant la production de prototypes industriels<sup>4</sup>.

Les études menées au cours de ce travail visaient deux objectifs : d'une part, valider les choix technologiques de la production en série des prototypes de capteurs. Et d'autre part, préciser les hypothèses proposées pour la modélisation du comportement de ce dispositif au cours des précédents travaux.

### ***I - Description du dispositif : principe de fonctionnement***

Le dispositif étudié est relativement simple puisqu'il est composé d'un électrolyte solide sur lequel sont déposées deux électrodes métalliques différentes l'une en or, l'autre en platine.

De façon générale, il apparaît entre les deux électrodes une différence de potentiel qui dépend de l'environnement gazeux et de la température. L'avantage et l'originalité d'un tel dispositif tiennent au fait que les deux électrodes sont placées dans la même phase gazeuse à analyser. Cela permet de s'affranchir des montages complexes conçus afin de maintenir une des électrodes dans une atmosphère de référence comme c'est le cas pour de nombreux capteurs potentiométriques.

## 1. Historique

C'est en 1982 que Williams a déposé un brevet<sup>5</sup> concernant un capteur de gaz de type potentiométrique élaboré à partir d'un électrolyte solide et de deux électrodes métalliques situées dans la même phase gazeuse et différente de par leur nature ou leur taille.

Ce capteur, détaillé dans la Figure 1.1 a été testé par l'auteur en présence de gaz réducteurs tels que l'hydrogène ou le monoxyde de carbone.

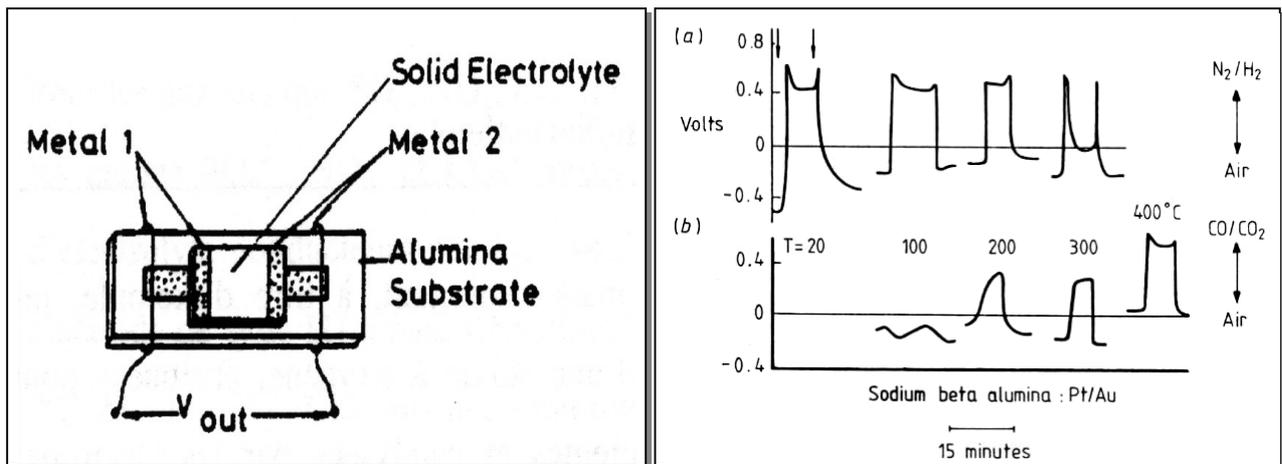
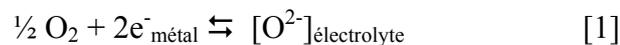


Figure 1.1 : capteur potentiométrique présenté par Williams en 1982<sup>5</sup>

Pour interpréter le fonctionnement d'un tel dispositif, qui ne peut se satisfaire d'une simple réaction d'oxydoréduction et par suite d'un potentiel de Nernst, Williams a proposé un mécanisme de potentiel mixte qui fait intervenir au moins deux réactions simultanées d'oxydation et de réduction sur chaque électrode<sup>6</sup>. A savoir dans le cas du monoxyde de carbone :

- réduction de l'oxygène gazeux à l'interface de l'électrolyte solide et du métal :



- oxydation du monoxyde de carbone :



Cette écriture suppose naturellement que l'électrolyte solide est apte à se mettre en équilibre avec l'oxygène gazeux.

Dans le cas d'un système ouvert, il y a consommation permanente d'oxygène et de monoxyde de carbone. Nous sommes alors dans un régime cinétique qui devra satisfaire l'égalité de la vitesse des deux réactions concernées.

L'état stationnaire est à l'origine d'une surtension d'électrode qui dépend des constantes cinétiques mises en jeu et par suite, de la nature de l'électrode métallique qui peut agir comme catalyseur.

Si les deux électrodes sont réalisées à partir de deux métaux qui possèdent des propriétés catalytiques différentes vis à vis des réactions concernées, les surtensions induites sont nécessairement différentes et il apparaît une tension de sortie  $\Delta E$  aux bornes des deux électrodes qui dépend de la composition de la phase gazeuse.

## 2. Dispositif développé à l'école de Mines

Les recherches menées par Eliette Fascetta sur la détection du monoxyde de carbone et le dioxyde de soufre ont permis de mieux cerner et d'optimiser les performances d'un tel dispositif à travers l'utilisation de divers matériaux sensibles.

Le sulfate de sodium qui présente de très bonnes propriétés électrolytiques et une bonne stabilité chimique vis à vis des gaz semblait tout indiqué pour une telle application<sup>7</sup>. Malheureusement, ce matériau ne peut être utilisé directement sous forme céramique en raison de sa faible tenue mécanique au cours des variations de température. Il présente en effet une transformation allotropique qui se situe aux alentours de 300°C, c'est à dire dans la zone d'exploitation du capteur.

Pour palier cet inconvénient, Eliette Fascetta a utilisé de l'alumine bêta. Ce matériau, riche en ion sodium possède une bonne tenue mécanique, une bonne conduction ionique mais une très faible stabilité chimique vis à vis de l'environnement gazeux<sup>1,8,9</sup>.

Afin de s'affranchir de ces problèmes, la solution choisie a été d'effectuer un traitement chimique de l'alumine bêta frittée. Ce traitement consiste à faire réagir l'alumine bêta avec du dioxyde de soufre pour former une couche de sulfate de sodium à la surface du matériau. Il est réalisé à 600°C sous 1% de dioxyde de soufre dans l'air pendant une durée de 90mn<sup>10</sup>.

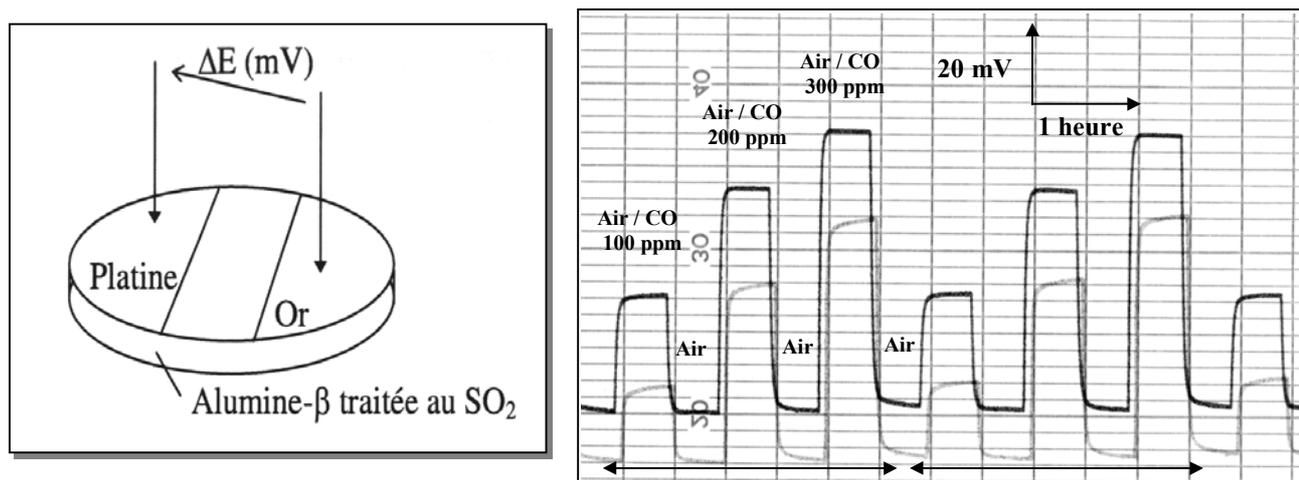


Figure 1.2 : Dispositif développé au cours de la thèse d'Eliette Fascetta<sup>1</sup>

On peut ainsi élaborer un matériau composé d'une couche superficielle de sulfate de sodium parfaitement stable à la fois du point de vue mécanique au cours des cycles de température et du point de vue chimique vis à vis de l'environnement gazeux.

## II - Modélisation des résultats expérimentaux

Pour modéliser les résultats obtenus avec un tel matériau Eliette Fascetta a cherché à exprimer le potentiel délivré par ce dispositif en fonction de la pression partielle des gaz concernés. Elle a alors explicité l'expression du potentiel relevé entre les deux électrodes métalliques lorsque celles-ci sont placées dans la même phase gazeuse.

### 1. Modèle cinétique

En se plaçant dans l'hypothèse de Tafel qui consiste à négliger les réactions inverses des deux réactions d'oxydoréduction (à savoir, pour le système  $O_2/CO$ , l'oxydation de l'oxygène présent dans le matériau pour la réaction [1] et la réduction du dioxyde de carbone pour la réaction [2]), on montre que, en première approximation, cette différence de potentiel exprimée par le potentiel mixte se limite à une constante qui ne dépend plus de la pression partielle des gaz présents (annexe 1).

La notion de potentiel mixte a donc été abandonnée au profit d'un modèle qui repose sur un processus cinétique lié à l'activité catalytique des électrodes d'une part, et sur un équilibre entre les espèces adsorbées sur les métaux et l'électrolyte solide d'autre part.

Dans ces conditions, l'expression de la différence de potentiel entre les deux électrodes devient très complexe mais peut être exprimée en fonction de la pression partielle des gaz oxydants et réducteurs :

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{u_{AB}}{u'_{A'B'}} \left( \frac{u'_{A'B'} \sqrt{P_{O_2}} P_{CO} + (1 + A' \sqrt{P_{O_2}} + B' P_{CO})^2}{u_{AB} \sqrt{P_{O_2}} P_{CO} + (1 + A \sqrt{P_{O_2}} + B P_{CO})^2} \right) \right]$$

avec  $u$  et  $u'$  qui correspondent à des rapports de constantes cinétiques respectivement pour l'or et le platine.  $A$ ,  $B$ ,  $A'$  et  $B'$  sont des constantes thermodynamiques qui dépendent de la température et sont liées aux propriétés catalytiques des deux électrodes.

Cette expression permet de traduire le comportement général de ce dispositif à l'action du monoxyde de carbone ou du dioxyde de soufre suivant un bon accord avec les résultats expérimentaux. En revanche, elle ne permet pas d'interpréter correctement l'action de l'oxygène sur la réponse des capteurs, notamment aux faibles pressions partielles d'oxygène.

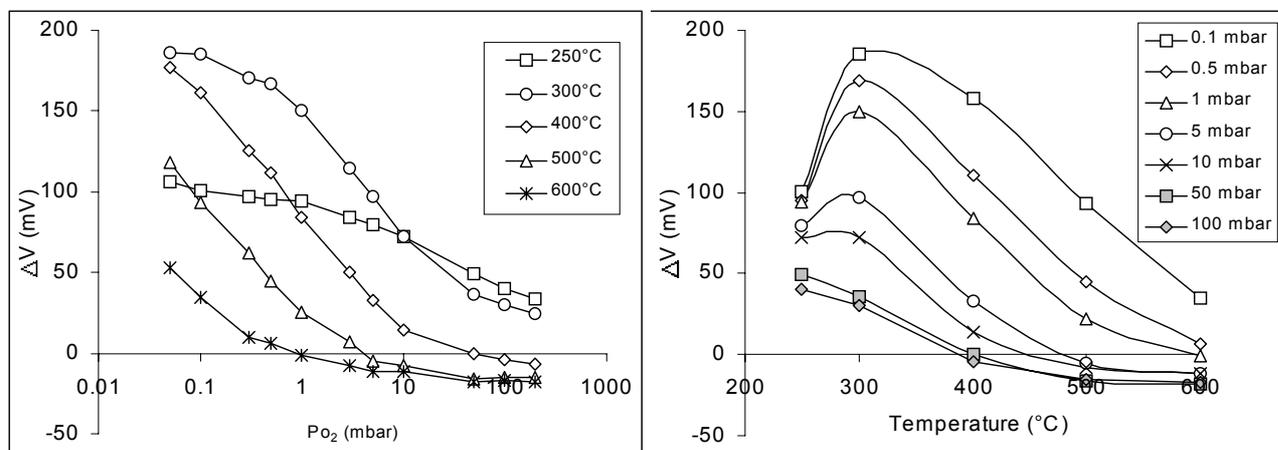
## 2. Influence de la pression d'oxygène

Très succinctement abordés par Eliette Fascetta, le rôle et l'influence de l'oxygène ont été largement étudiés par Christophe Pupier. Les résultats obtenus en présence d'oxygène seul et en fonction de la température se sont alors avérés particulièrement intéressants, tant sur le plan de l'intensité des phénomènes observés que sur l'allure des courbes obtenues en fonction des différents paramètres<sup>3,11</sup>.

Nous avons représenté sur la Figure 1.3 l'évolution de la réponse du capteur observée pour différentes pressions d'oxygène ainsi que pour différentes températures.

Les variations de potentiel obtenues peuvent en effet atteindre des valeurs proches de 200mV au cours du passage de 100 mbar à 0.1 mbar d'oxygène où lors de variations de températures entre 600°C et 300°C.

On peut aussi noter que la réponse du capteur en fonction de la température présente un maximum qui évolue en fonction de la pression d'oxygène et qu'elle est d'autant plus forte que la pression d'oxygène est faible.



**Figure 1.3 :** Réponse du dispositif en fonction de la pression partielle d'oxygène (a) et pour différentes températures (b).

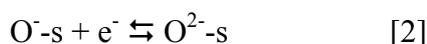
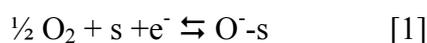
### 3. Modèle proposé par Christophe Pupier

Le fait que ce dispositif réponde à la seule action de l'oxygène élimine définitivement l'hypothèse d'un potentiel mixte qui nécessite au moins le déroulement de deux réactions simultanées sur chaque électrode.

En ce qui concerne le modèle proposé par Eliette Fascetta, il était alors nécessaire d'imaginer de nouvelles réactions qui allaient forcément se limiter à de simples phénomènes de physisorption et de chimisorption de l'oxygène.

#### a) Chimisorption d'espèces oxygénées

Sur la base de telles considérations, Christophe Pupier propose alors un modèle d'adsorption de l'oxygène qui fait intervenir au moins deux espèces oxygénées chargées et arbitrairement baptisées  $O^-$ -s et  $O^{2-}$ -s et placées sur le même site d'adsorption:



Si chaque réaction est caractérisée par des constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  et par les degrés de recouvrement  $\theta_1$  et  $\theta_2$  de chaque espèce, on obtient :

$$K_1 = \frac{\theta_1}{(1 - \theta_1 - \theta_2) \sqrt{P_{O_2}}} = K_1^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_1}{RT}\right) \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{\theta_2}{\theta_1} = K_2^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_2}{RT}\right)$$

Le taux de recouvrement  $\theta_1$  de l'espèce  $O^-$ s peut alors s'exprimer en fonction de la température et la pression partielle d'oxygène :

$$\theta_1 = \frac{K_1 \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_1 \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_2)}$$

*b) Effet capacitif*

Dans l'hypothèse d'électrodes idéalement polarisables, ce qui implique qu'il n'y a pas d'échanges de matière ou de charges avec l'électrolyte solide, l'espèce  $O^-$ s est supposée responsable du phénomène électrique et à l'origine d'un effet capacitif à l'interface métal/électrolyte solide.

La charge ainsi créée par les espèces chimisorbées est compensée par le déplacement des ions  $Na^+$  de l'électrolyte solide. Si  $S$  représente la section de l'électrolyte solide soumis aux charges, le nombre d'ions mobilisés détermine la longueur  $L$  de la zone de charge d'espace :

$$Q = q [Na^+] L S$$

Le potentiel engendré par la charge  $Q$  à l'interface avec un matériau de capacité  $C$ , est défini par la relation :

$$V = Q/C$$

En assimilant que l'interface électrode/électrolyte solide à un condensateur plan dont la capacité s'exprime de la manière suivante :  $C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{L}$

$$\text{on obtient : } V = \frac{Q}{C} = \frac{q [Na^+] L^2}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{Q^2}{S^2} \frac{1}{q [Na^+] \epsilon \epsilon_0} = \gamma \frac{Q^2}{S^2} = \alpha Q^2$$

D'après ce modèle électrostatique, nous obtenons pour chaque électrode un potentiel proportionnel au carré de la charge développée par les espèces qui y sont chimisorbées.

En admettant que seule l'espèce  $O^{\cdot -s}$  est à l'origine du signal électrique, l'autre étant intimement liée au métal, il apparaît un potentiel  $V$  sur chaque électrode qui vérifie :

$$V = (\alpha \theta_1)^2$$

La différence de potentiel  $\Delta V$  entre les électrodes ne dépend alors plus que de la nature des métaux utilisés et de la pression d'oxygène.

$$\Delta V = \left[ \alpha \frac{K_{1(Pt)} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_{1(Pt)} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_{2(Pt)})} \right]^2 - \left[ \alpha \frac{K_{1(Au)} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_{1(Au)} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_{2(Au)})} \right]^2$$

L'ajustement des constantes a été réalisé par simulation numérique de la réponse des capteurs produits à partir de pastilles d'alumine bêta. Cependant, pour satisfaire à la complexité des résultats obtenus, à savoir, le passage par un maximum en fonction de la température et le fait que le signal électrique augmente lorsque la pression d'oxygène diminue, il est apparu indispensable de considérer que l'espèce  $O^{\cdot -s}$  faiblement liée au solide possède une enthalpie de formation positive.

### *c) Discussion*

Sur le plan mathématique, ce dernier modèle donne entière satisfaction en ce qui concerne les évolutions en fonction de la pression d'oxygène et de la température.

En revanche, sur le plan physico-chimique, il soulève un certain nombre d'interrogations quant aux propriétés supposées idéalement polarisables des électrodes, à la nature des espèces oxygénées considérées, à leur localisation exacte et au caractère endothermique de l'espèce oxygénée.

Cette dernière considération apparaît comme le point le plus délicat compte tenu du caractère exothermique généralement observé pour les phénomènes de chimisorption et pourrait apparaître comme rédhibitoire en ce qui concerne la validité du modèle proposé. Pourtant, et malgré de nombreuses réflexions sur le sujet, ce modèle peut être considéré aujourd'hui comme une, voire la seule solution possible pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Pour poursuivre dans cette voie, il était indispensable de mieux analyser et de mieux cerner les phénomènes physico-chimiques et électriques de surface. L'enjeu de ce travail va donc consister à explorer expérimentalement ces aspects de notre système en relation avec les phénomènes évoqués précédemment.

<sup>1</sup> E. Fascetta, *Etude d'un capteur potentiométrique élaboré à partir d'alumine-bêta, Interprétation des phénomènes électrochimiques observés en présence de dioxyde de soufre et de monoxyde de carbone*, thèse INPG-ENSMSE, 1993

<sup>2</sup> C. Pupier, *Etude d'un capteur au monoxyde de carbone et aux oxydes d'azote élaboré à partir d'alumine-bêta*, rapport de DEA ENSMSE, 1994

<sup>3</sup> C. Pupier, *Etude d'un capteur de gaz sensible au monoxyde de carbone et aux oxydes d'azote élaboré à base d'alumine bêta*, thèse INPG-ENSMSE, 1999

<sup>4</sup> C. Pijolat, C. Pupier, C. Testud, R. Lalauze, L. Montanaro, A. Negro, C. Malvicino, *Electrochemical Sensor for CO/NO<sub>x</sub> Detection in Automotive Applications*, Journal of Electroceramics 2:3, p.181-191, 1998

<sup>5</sup> DE Williams :UK patent application GB 2 119 933 A

<sup>6</sup> P.T. Moseley, B.C. Tofield, *Solid State Gas Sensors*, Adam Higer Series on Sensors, 1987, p.144-147

<sup>7</sup> K.T. Jacob, D. B. Rao, *A solid State Probe for SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> based on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – I Electrolyte*, J. Electrochem. Soc., 126, n°11 (1979), p.1842-1847

<sup>8</sup> N. Rao, C.M. Van Den Bleek, J. Schoonman, *A novel temperature-gradient Na<sup>+</sup>-β"-alumina solid electrolyte based SO<sub>x</sub> gas sensor without gaseous reference electrode*, Solid State Ionics, 53-56 (1992), p.30-38

<sup>9</sup> J. Gargarczyk, M. Wasiucionek, W. Jakubowski, *Effect of extended exposure of Na<sup>+</sup> beta" alumina to moist air*, Szkło i Ceramika Rocznik XXXVII, 2'86 (1986), p.33-34

<sup>10</sup> E. Fascetta, C. pijolat, R. Lalauze, *Brevet Européen (France, Allemagne, Italie) n° 92 0 74 14* (1992)

<sup>11</sup> C. Pupier, C. Pijolat, J.C. Marchand, R.Lalauze, *Oxygen Role in the Electrochemical Response of a gas Sensor Using Ideally Polarizable Electrodes*, J. Electrochem. Soc., 146 (6), p.2360-2364 (1999)



## Chapitre 2 : Développements technologiques

### *1 - Capteurs produits à partir de pastilles frittées*

Tout comme ceux développés par Williams<sup>1</sup>, les premiers dispositifs utilisés au laboratoire ont été élaborés à partir d'une poudre d'alumine bêta frittée. Dans ce cas, les électrodes sont réalisées sous forme de couches minces dont l'épaisseur est environ 500nm. Elles ont été obtenues soit par évaporation, soit par pulvérisation cathodique de l'or ou du platine. Ces électrodes sont déposées de façon symétrique sur une même face de la pastille et sont séparées par une distance de 5mm.

#### 1. Alumine bêta

Le terme d'alumine bêta désigne de façon générale, l'ensemble des oxydes mixtes de formule  $n \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  où B peut être un des ions suivants :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^{+2}$ . La grande mobilité de ces ions à travers le bloc spinelle formé par les ion oxygène et aluminium confère aux matériaux des propriétés de conduction électrique importantes, ils sont classés dans la catégorie des superconducteurs ioniques<sup>3</sup>.

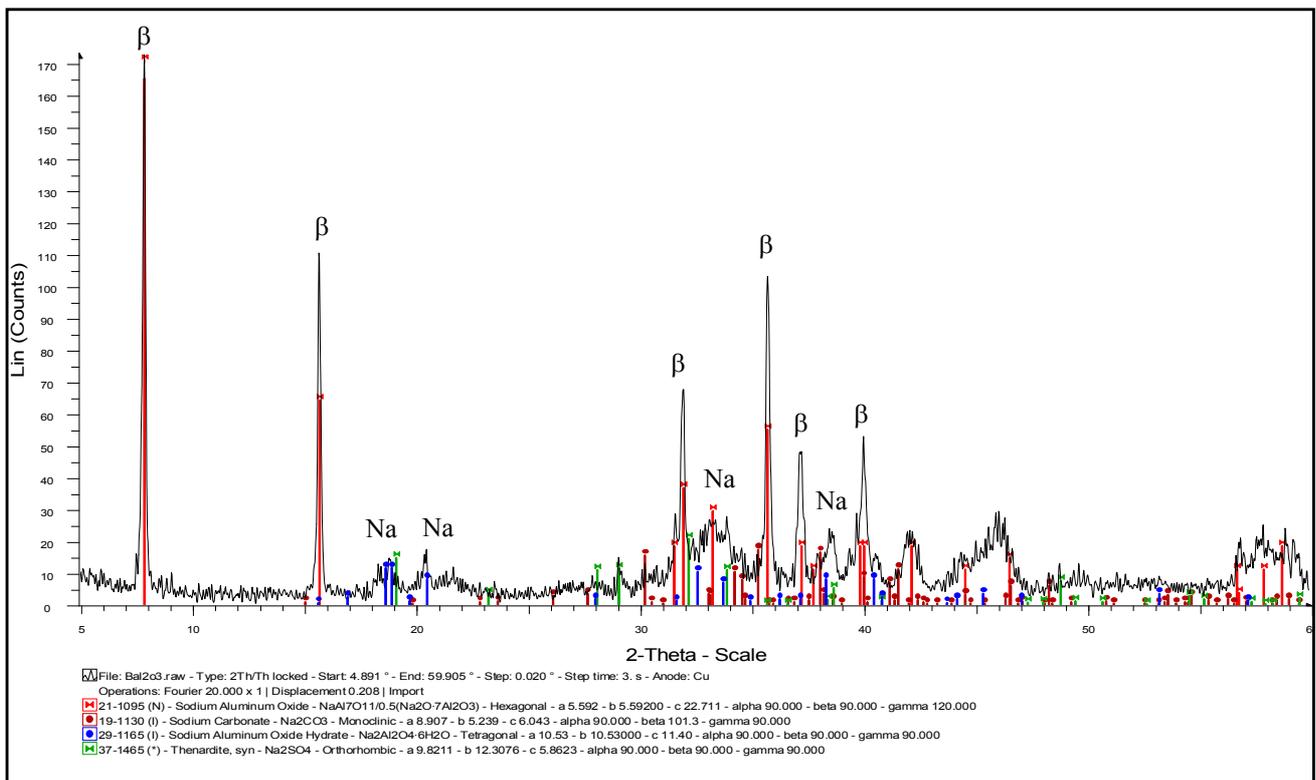
Le matériau que nous avons utilisé a été élaboré au département Scienze dei Materiali ed Ingegneria Chimica du Politecnico de Turin par l'équipe du Pr Negro suivant un procédé sol-gel. Ce procédé qui a l'avantage de permettre un meilleur contrôle de la composition et de la microstructure obtenue a été longuement décrit dans la thèse d'Eliette Fascetta<sup>4</sup>.

La préparation débute par une dissolution d'isopropoxyde d'aluminium dans une solution aqueuse d'oxalate de sodium à 80°C. Le gel précipité après hydrolyse et polycondensation est séché dans un four puis calciné à 1200°C<sup>5</sup>. Cette étape produit une alumine bêta pure est entièrement cristallisée qui est ensuite broyée en particules d'un diamètre moyen de 8µm. La surface spécifique de la poudre, déterminée par méthode BET, donne une valeur proche de 1m<sup>2</sup>/g.

Les pastilles d'alumine bêta que nous avons étudiées ont été pressées à 200Mpa pendant 30s puis recuites à 1000°C pendant 30mn. Les spectres de diffraction X indiquent une bonne pureté du matériau et une importante phase cristallisée.

## 2. Traitement SO<sub>2</sub>

Le traitement au SO<sub>2</sub> est réalisé avant le dépôt des électrodes sur les pastilles frittées. Pour cela, nous plaçons le matériau dans un four dont la température est portée à 600°C sous une atmosphère riche en dioxyde de soufre (1% dans l'air) pendant 90 minutes. La réaction du dioxyde de soufre avec les ions sodium de l'alumine bêta provoque la formation d'une fine couche de sulfate de sodium à la surface de l'alumine bêta.



**Figure 2.1** : spectre de diffraction X d'une pastille d'alumine bêta traitée SO<sub>2</sub> et ayant été utilisé dans des atmosphères riches en CO. ( $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : JCPDS 21-1095 ( $\beta$ ) ; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : JCPDS 19-1130 ; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : JCPDS 37-1465 (Na))

Les dispositifs produits à partir de ces pastilles ont généralement été testés dans un four tubulaire qui permet de travailler jusqu'à 700°C et sous différentes atmosphères gazeuses.

## II - Capteurs en couche épaisse

Dans le cadre d'un projet européen Brite Euram (Econox I)<sup>6</sup> réalisé en partenariat avec le Politecnico de Turin, le Trinity College de Dublin, la société Coreci de Lyon et le Centre de Recherche Fiat de Turin, il a été convenu de développer un dispositif susceptible d'être fabriqué en grand nombre. L'application principale visée par ce dispositif concerne la détection et le contrôle de la pollution automobile<sup>7</sup>.

Un dispositif élaboré à partir d'une céramique étant difficilement exploitable pour une production en série, le choix d'une fabrication par méthode sérigraphique a été retenu. Le développement de cette technique a fait l'objet d'une large collaboration entre le politecnico de Turin et notre laboratoire<sup>8</sup>.

### 1. Description de la méthode sérigraphique

Cette méthode, résumée dans la Figure 2.2 consiste à déposer le matériau sensible sous la forme d'une pâte aussi appelée encre. La pâte, supportée par un fin maillage est déposée à l'aide d'une raclette sur un substrat standard d'alumine alpha.

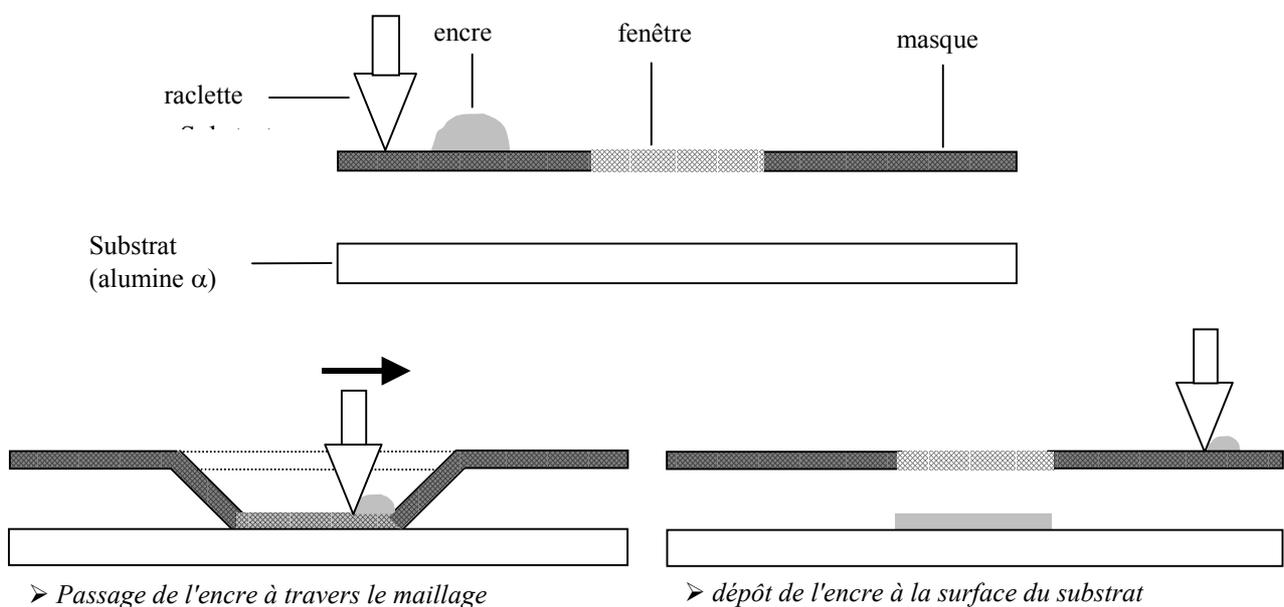


Figure 2.2 : principe du dépôt par sérigraphie

Le maillage métallique permet le passage de l'encre lorsque celle-ci est soumise à la pression de la raclette. La géométrie de ces dépôts est contrôlée par la présence d'un film polymère qui recouvre le grillage aux endroits où la pâte ne doit pas être déposée.

Cette technique, couramment utilisée dans l'industrie est particulièrement bien adaptée à la production de grandes séries. Ses performances sont pour l'essentiel liées aux qualités physico-chimiques de la pâte utilisée. Dans le cas présent, d'importantes recherches ont été consacrées à cette mise au point.

## 2. Elaboration de l'encre

Tout d'abord, la pâte doit posséder des propriétés rhéologiques appropriées à cette méthode de dépôt. En effet, elle doit présenter des propriétés particulières de thixotropie qui reflètent une diminution réversible de la viscosité lorsque la pâte est soumise à une contrainte mécanique telle que le passage de la raclette.

Le principe étant que la pâte doit devenir suffisamment fluide pour traverser le fin maillage métallique du masque puis retrouver très rapidement une viscosité suffisante pour lui permettre de conserver la forme imposée par le masque et de ne pas s'étaler.

La préparation de cette encre est donc déterminante, pour s'assurer de telles propriétés, elle est réalisée en effectuant un mélange très précis et déterminé de manière empirique entre la poudre céramique, un liant organique et un solvant. Le liant organique est mélangé avec la poudre du matériau sensible afin d'obtenir une pâte assez épaisse. Sa viscosité et ses propriétés rhéologiques particulières sont alors corrigées par l'ajout de solvant.

D'autre part, après élimination des produits organiques par recuit, le dépôt doit conserver une bonne tenue mécanique, à savoir, une bonne adhésion et une absence de fissurations. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter un liant permanent, généralement un verre, qui après fusion, donnera une bonne cohésion à la couche et une bonne adhésion du dépôt au substrat.

De façon générale, chaque matériau nécessite l'étude d'une encre particulière qui sera caractérisée par la nature et la quantité de chaque composant. La mise au point de l'encre relative à l'alumine bêta a été réalisée au Politecnico de Turin par Laura Montanaro.

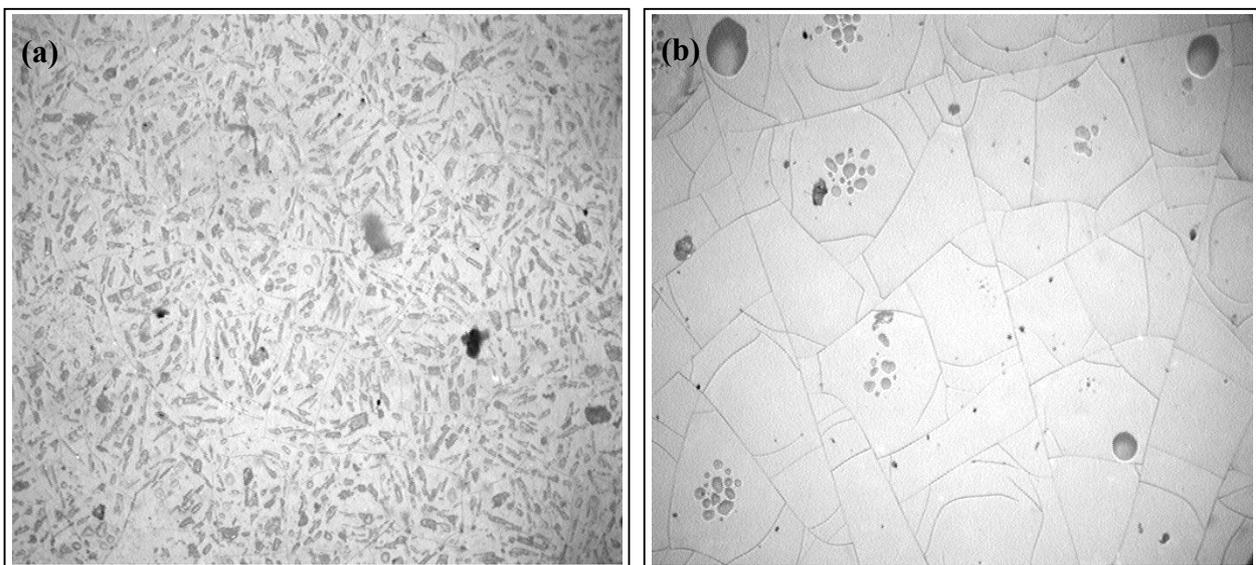
En ce qui concerne le liant minéral, un point essentiel était de favoriser la compatibilité chimique entre le verre et la phase cristalline d'alumine bêta ( $\text{Na}_2\text{O}-11\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

D'un autre côté, il fallait aussi minimiser la résistivité globale du matériau. C'est pourquoi le choix s'est porté sur un verre aluminosilicate de sodium (répartition en masse : 26.1% Na<sub>2</sub>O / 12.3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 61.6% SiO<sub>2</sub>), lui même, conducteur ionique au sodium. Le mélange des poudres d'origine est fondu à 1000°C, trempé à l'azote liquide puis broyé sous forme de particules d'un diamètre moyen de 5µm.

L'encre utilisée pour la sérigraphie a été obtenue en mélangeant les poudres de verre et d'alumine bêta avec un liant organique (polyvinyle butyral) et un dispersant commercial (Emflow 227 : 75% de diéthylène glycol monobutyle éther, 25% de trepenol).

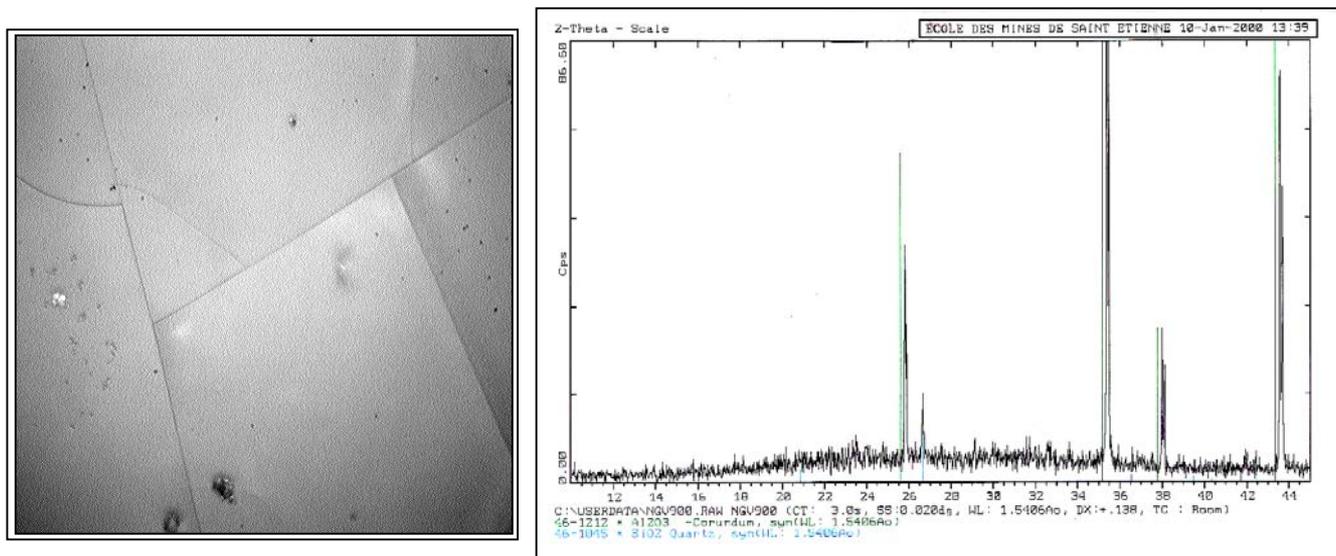
Après séchage, les dépôts sérigraphiques ont été recuits durant 2 heures à 900°C alors que le point de transition vitreuse de ce verre est d'environ 780°C, puis refroidis lentement.

Il apparaît que le verre subit des modifications physiques qui dépendent de la température de recuit. Nous avons donc étudié des verres ayant subit différents cycles thermiques dont les températures maximales varient entre 700 et 900°C.



**Figure 2.3** : Photographies au microscope optique de la surface du verre (x10) : (a) recuit à 750°C - 2 heures ; (b) recuit à 900°C - 2heures

Comme nous pouvons le voir sur les figures précédentes (Figure 2.3), le recuit provoque une cristallisation partielle du verre qui perd ainsi sa structure amorphe (Figure 2.4). Grâce à cette modification des propriétés cristallographiques du verre, nous allons pouvoir suivre les effets de la cristallisation sur les propriétés électriques en étudiant les échantillons recuits aux différentes températures.



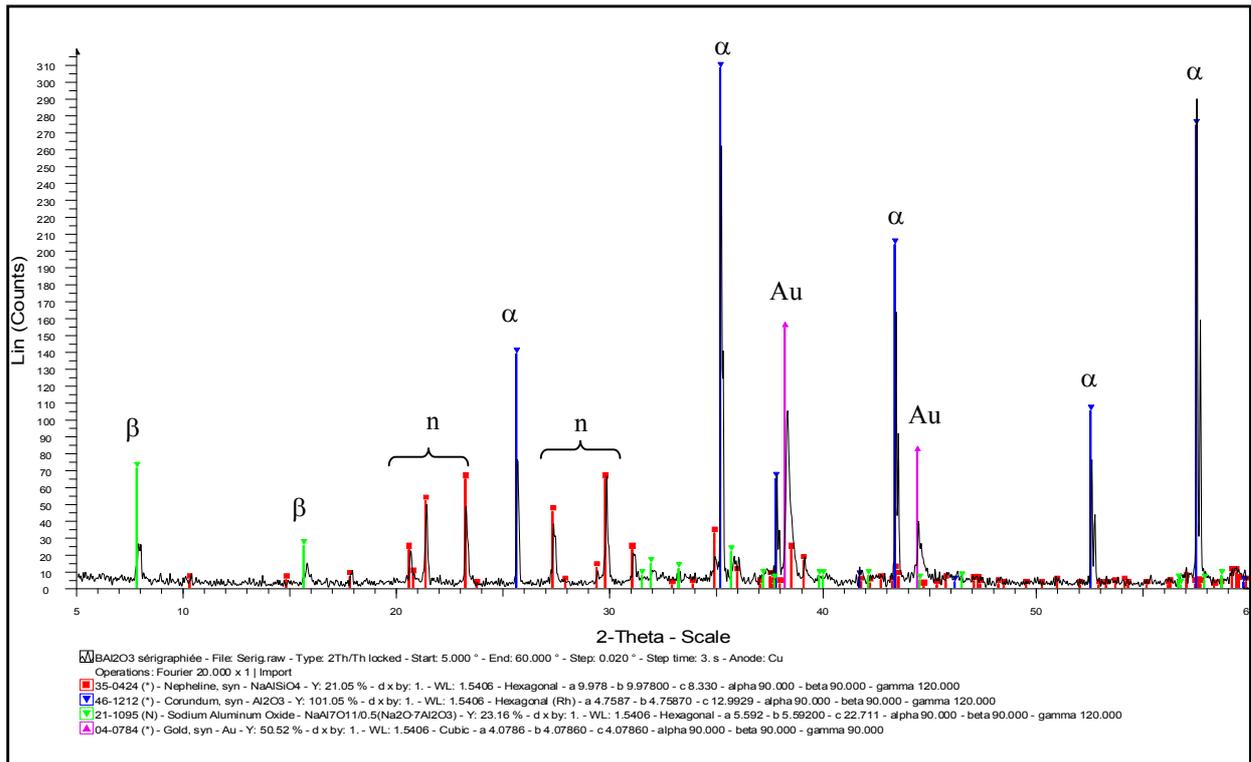
**Figure 2.4** : vue au microscope optique (x50) du verre recuit à 900°C / spectre de diffraction X.

Christophe Pupier a testé différentes proportions de verre et d'alumine bêta sous l'angle de la tenue mécanique et de la conductivité électrique des couches obtenues. Le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et électriques a été obtenu pour un mélange de 60% de poudre d'alumine bêta avec 40% de verre<sup>9</sup>.

Nous avons évoqué précédemment la forte réactivité de l'alumine bêta vis à vis des gaz à détecter. Cela nous a conduit à réaliser un traitement de ce matériau par du dioxyde de soufre afin de le rendre plus stable.

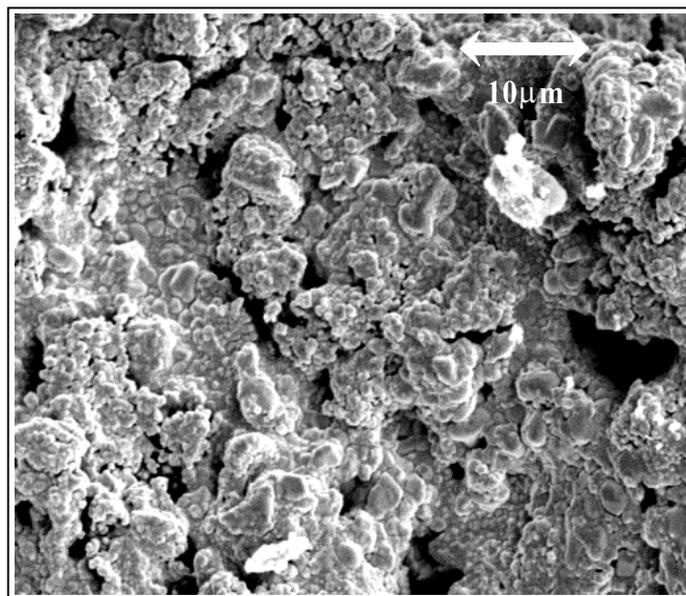
Dans le cas présent, cette réactivité se manifeste principalement vis à vis du verre dans le dépôt sérigraphique. L'analyse cristallographique présentée sur la Figure 2.5 montre en effet qu'après traitement thermique de la couche, on observe la formation d'un nouveau composé identifié comme étant de la néphéline  $\text{NaAl}(\text{SiO}_4)$ .

Ce matériau, très stable et naturellement présent dans certaines roches volcaniques est également un bon conducteur ionique par l'ion sodium. Testées à l'action des gaz étudiés, ces couches apparaissent comme particulièrement stables si bien que le traitement chimique au dioxyde de soufre n'apparaît plus nécessaire.



**Figure 2.5 :** spectre de diffraction x du matériau sérigraphié sur un support d'alumine alpha avec des électrode d'or ( $\alpha$  :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS 46-1212 ;  $\beta$  :  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS 21-1095 ; n : néphéline, JCPDS 35-0424 ; Au : or, JCPDS 04-0784)

L'image de la surface obtenue au microscope électronique à balayage nous montre alors des amas de particules assez compacts sans qu'il soit possible de distinguer les différentes phases en présence.



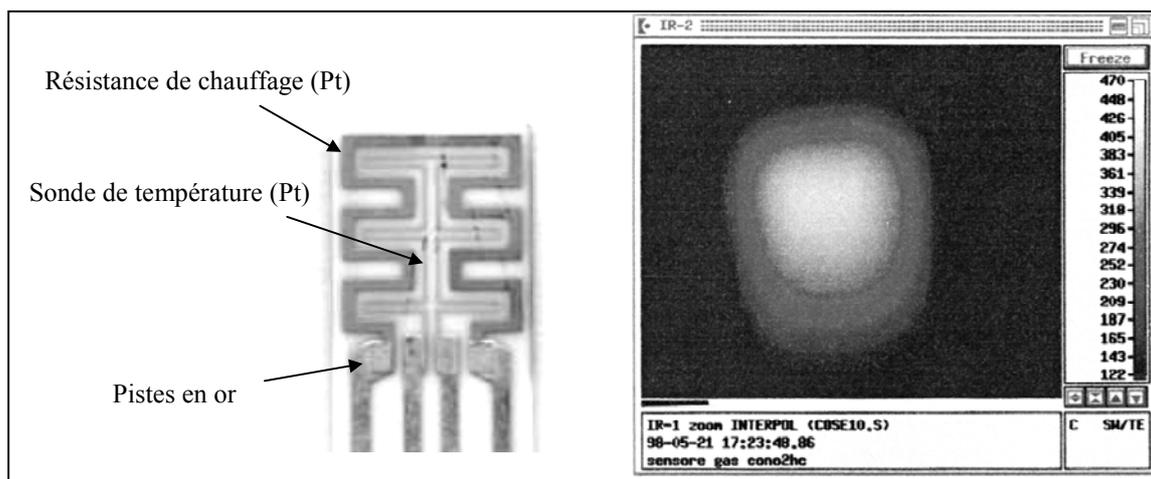
**Figure 2.6:** image MEB de la surface du matériau sérigraphié / spectre de diffraction X

Le développement des prototypes sérigraphiés a été réalisé dans le cadre d'un nouveau contrat européen brite Euram (Econox II)<sup>10</sup>. De nouveaux partenaires ont été impliqués, tels que la société Micotel de Milan pour la fabrication des dépôts sérigraphiés, ainsi que Renault (Lardy) et Volvo (Göteborg) pour les essais dans des conditions d'utilisations représentatives d'une application de type automobile. L'élaboration de ces couches est actuellement réalisée par un procédé confié à la société Micotel.

### 3. Réalisation des électrodes et de l'élément chauffant

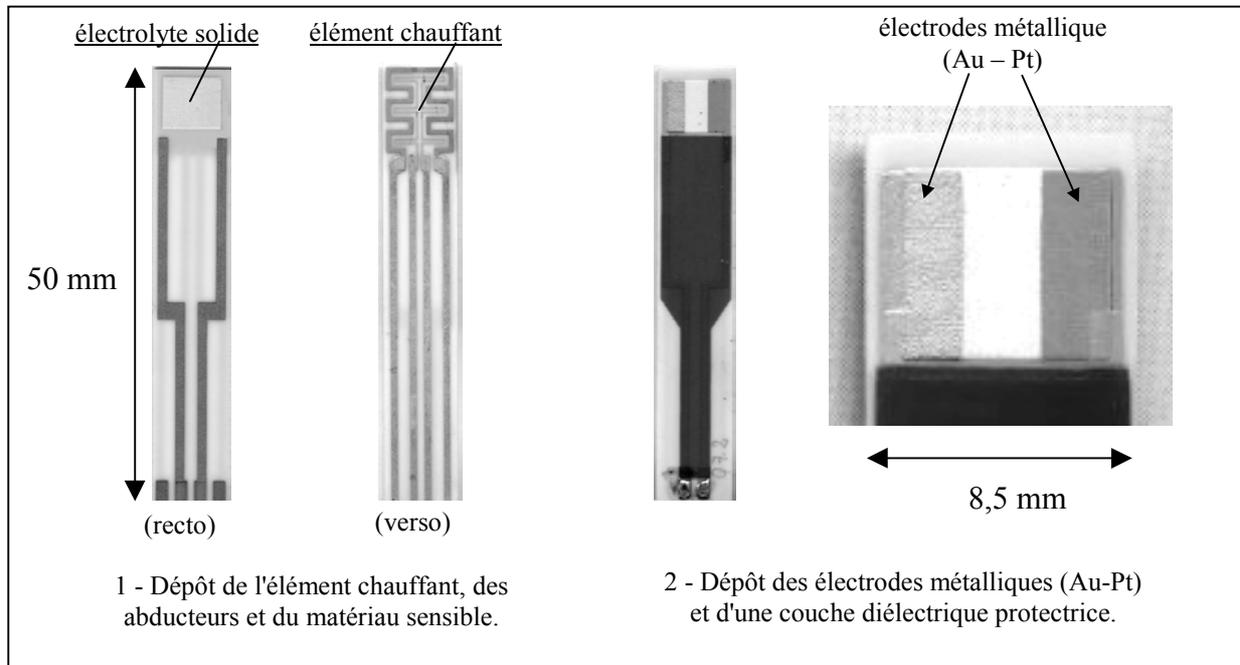
En ce qui concerne les électrodes, le dépôt par pulvérisation cathodique ayant été jugé trop contraignant pour une production en série, nous avons de nouveau utilisé un procédé sérigraphique utilisant des pâtes métalliques commercialisées par la société ESL.

Pour rendre ce dispositif entièrement autonome, il a par ailleurs été nécessaire de lui intégrer un élément chauffant qui se présente sous la forme d'une résistance de platine. Cette résistance est déposée par sérigraphie sur le support en alumine alpha et sur la face opposée à l'élément sensible. Ses caractéristiques électriques et géométriques ont été optimisées par le Trinity College de Dublin, le Centre de Recherche de Fiat et la société Micotel de façon à obtenir une température la plus homogène possible au niveau de l'élément sensible.



### III - Développement industriel

Le dispositif actuel est entièrement produit par voie sérigraphique par la société Microtel, les différentes phases de la fabrication sont représentées sur la Figure 2.8.



Après le dépôt de l'élément chauffant sur une plaque d'alumine  $\alpha$ , on dépose la couche sensible d'alumine bêta de l'autre côté ainsi que des pistes en or servant à déporter les contacts électriques de la zone chaude. Par la suite, les électrodes métalliques sont sérigraphiées à la surface de l'alumine bêta.

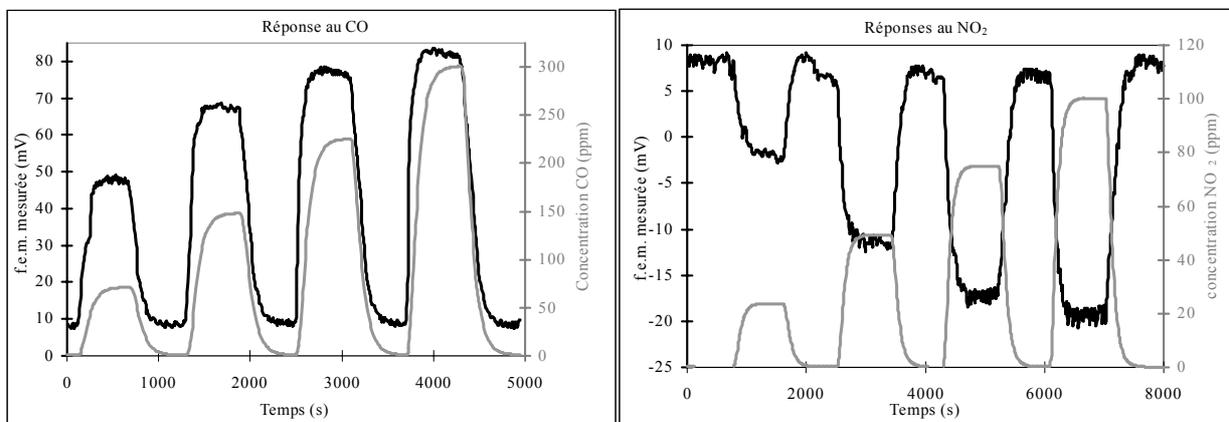
Cette méthode semi-automatisée permet la production d'un grand nombre de capteur, ce qui entraîne une diminution de leur coût à l'unité. De plus, cette production en grande série permet d'obtenir des résultats très intéressants au niveau de la reproductibilité. En outre, les études montrent que ces capteurs possèdent des performances sensiblement identiques à celles observées avec les capteurs préparés à base d'alumine bêta frittée.

## IV - Conclusion

Les performances de ces dispositifs seront plus longuement explicitées dans le chapitre concernant l'étude des réponses en fonction des pressions partielles d'oxygène et de monoxyde de carbone. On peut toutefois présenter quelques résultats illustrant la sensibilité, la reproductibilité et la rapidité de la réponse du capteur.

Le dispositif électrochimique étudié possède de bonnes performances pour la détection des gaz réducteurs tels que le monoxyde de carbone et des gaz oxydants comme le dioxyde d'azote. De plus, il apparaît qu'il est naturellement sélectif pour ces deux gaz. En effet, à haute température ( $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ), la réponse au dioxyde d'azote est très faible tandis que celle au monoxyde de carbone est fortement positive. En revanche, à basse température ( $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ), nous allons observer une réponse fortement négative pour le dioxyde d'azote et positive mais très faible pour le monoxyde de carbone.

Sur la Figure 2.9 nous avons représenté la réponse d'un capteur au monoxyde de carbone à  $500^{\circ}\text{C}$  et au dioxyde d'azote à  $300^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 2.9 :** Exemple de réponse des capteurs au monoxyde de carbone, à haute température ( $500^{\circ}\text{C}$  à gauche) et aux oxydes d'azote, à basse température ( $300^{\circ}$  à droite) dans l'air.

Tous ces développements technologiques nous ont permis de disposer de capteurs à la fois stables dans le temps et reproductibles. Ainsi, nous avons pu étudier et comparer leurs réponses électriques dans différentes conditions expérimentales.

<sup>1</sup> DE Williams :UK patent application GB 2 119 933 A

<sup>2</sup> J.P. Boilot, *Contribution à l'étude de problèmes fondamentaux spécifiques aux superconducteurs ioniques de type alumine  $\beta$  et alumine  $\beta'$ . Relation structure – conductivité électrique*, thèse Paris VI (1975)

<sup>3</sup> J.T. Kumer,  *$\beta$ -alumina electrolytes*, 5, p.141-175

<sup>4</sup> E. Fascetta, *Etude d'un capteur potentiométrique élaboré à partir d'alumine-bêta, Interprétation des phénomènes électrochimiques observés en présence de dioxyde de soufre et de monoxyde de carbone*, thèse INPG-ENSMSE, 1993

<sup>5</sup> G. Colucci, A. Negro, E. Visconte, C. Pijolat, R. Lalauze, *Non-conventional Syntheses of beta-Alumina Powders*, *Ceramics International*, 16 (1990), p.225-229

<sup>6</sup> Brite EuRam Contract Community, Projet "ECONOX", n° BE 7058

<sup>7</sup> C. Pijolat, C. Pupier, C. Testud, R. Laluze, L. Montanaro, A. Negro, C. Malvicino, *Electrochemical Sensor for CO/NO<sub>x</sub> Detection in Automotive Applications*, *Journal of Electroceramics* 2:3, p.181-191 (1998)

<sup>8</sup> R. Lalauze, E. Visconte, L.Montanaro, C. Pijolat, *A new type of mixed potential sensor using a thick film of beta-alumina*, *sensors and Actuators B*, 13-14 (1993), p. 241-243

<sup>9</sup> C. Pupier, *Etude d'un capteur de gaz sensible au monoxyde de carbone et aux oxydes d'azote élaboré à base d'alumine bêta*, thèse INPG-ENSMSE, 1999

<sup>10</sup> Brite EuRam III Contract Community, Projet "ECONOX II", n° BE 97-4028



## **Chapitre 3 : Etude calorimétrique des interactions entre l'oxygène et les matériaux utilisés pour la réalisation du capteur**

### ***Introduction***

Comme cela a été évoqué dans le premier chapitre précédent, nous allons tenter d'identifier et de localiser sous l'angle de leur énergie de liaison les différentes espèces oxygénées présentes à la surface du dispositif. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une méthode calorimétrique apte à fournir des informations sur la chaleur échangée au cours des interactions entre l'oxygène et les différents matériaux qui composent le capteur, à savoir, l'électrolyte solide, l'or et le platine.

Sur le plan expérimental, cette étude se justifie d'autant plus que les travaux publiés dans la littérature ne font jamais état de telles expériences sur l'alumine bêta. Les interactions de l'oxygène avec les métaux ont été beaucoup plus étudiées. Il existe en particulier de nombreux travaux concernant le platine supporté par des matériaux tels que la silice l'alumine alpha<sup>1,2</sup> ou la zircone<sup>3</sup>. On trouve plus rarement des publications sur les propriétés du platine seul dans cette gamme de température<sup>4</sup>. Cet aspect sera évoqué dans un prochain paragraphe au moment de la discussion des résultats.

Compte tenu des faibles quantités de chaleur généralement échangées pour ce type d'interaction, il était indispensable d'utiliser un calorimètre de très grande sensibilité. A cet effet, le laboratoire dispose d'un calorimètre à flux que nous allons décrire en détail.

## ***I - Description du calorimètre***

### 1. Principe de fonctionnement

De façon générale, une quantité de chaleur  $Q$  échangée dans un réacteur peut se décomposer en deux contributions  $Q_1$  et  $Q_2$ .  $Q_1$  représente la quantité de chaleur qui est responsable de l'élévation de température de l'enceinte dans laquelle s'est produit le phénomène.  $Q_2$  est quant à lui, le terme qui correspond à l'échange de chaleur avec l'extérieur, c'est à dire, aux fuites thermiques.

La quantité totale de chaleur échangée vérifie :  $Q = Q_1 + Q_2$

➤ Dans le cas d'un calorimètre adiabatique, l'isolation thermique est supposée parfaite, le terme  $Q_2$  est donc négligé. On considère que la totalité de la chaleur produite sert à uniquement modifier la température de l'enceinte interne.

➤ Pour le calorimètre isotherme, il ne doit pas y avoir d'accumulation de chaleur dans l'enceinte, la totalité des échanges thermiques doit être dissipée par les fuites thermiques. Dans ce cas,  $Q_1 = 0$ .

De par leur principe de fonctionnement, ces deux types de calorimètres sont en fait très difficilement réalisables, les écarts à l'idéalité engendrent des erreurs et des diminutions importantes de la sensibilité.

➤ Pour remédier à ces inconvénients, Tian et Calvet ont proposé une solution intermédiaire qui permet simultanément de mesurer l'élévation de la température de l'enceinte interne et de contrôler les fuites thermiques vers le milieu extérieur. Cela est possible en utilisant des thermocouples dont une soudure est reliée à l'enceinte interne et l'autre à l'enceinte externe<sup>5</sup>.

Les thermocouples permettent en effet de mesurer la différence de température entre les deux enceintes, et par suite, de suivre une élévation de température dans l'enceinte réactionnelle par rapport au bloc calorimétrique maintenu à température constante.

Nous aurons donc :  $Q_1 = \alpha \Delta\theta$

avec  $\alpha$  ( $J.K^{-1}$ ) qui représente la capacité calorifique de l'enceinte interne, quantité de chaleur à fournir dans l'enceinte pour observer une variation de température de  $1^\circ C$ , et  $\Delta\theta$  le faible écart de température entre les enceintes interne et externes.

D'autre part, ces fils métalliques sont suffisamment bons conducteurs thermiques pour canaliser et contrôler les fuites thermiques entre les deux enceintes. Le flux thermique entre les deux enceintes sera proportionnel au gradient de température.

Cela implique que :

$$\frac{dQ_2}{dt} = \beta \Delta\theta$$

dans ce cas,  $\beta$  correspond à la conductance thermique des fils de thermocouples ( $J.s^{-1}.K^{-1}$ ).

Si on considère la puissance  $W$  dissipée dans l'enceinte interne :

$$W = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_1}{dt} + \frac{dQ_2}{dt} = \alpha \frac{d\Delta\theta}{dt} + \beta \Delta\theta$$

Cette équation, dite, relation de Tian, permet d'obtenir une relation directe entre  $Q_1$  et  $Q_2$ <sup>6,7</sup>.

On sait par ailleurs que la force électromotrice  $\Delta E$  fournie par les thermocouples est proportionnelle à l'écart de température entre les soudures selon :  $\Delta E = \gamma \Delta\theta$

Ce qui permet d'écrire :  $W = \frac{dQ}{dt} = a \frac{d\Delta E}{dt} + b \Delta E$  et d'exprimer ainsi directement la puissance fournie à partir de la mesure de  $\Delta E$  et de son évolution avec le temps.

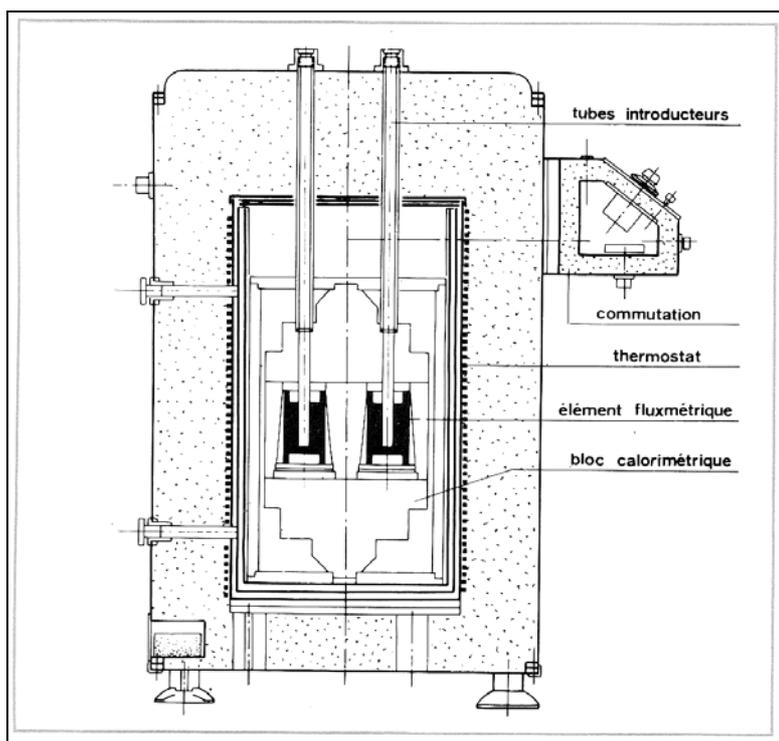
A partir de la courbe représentant  $\Delta E$  en fonction du temps, il est donc possible de remonter à la valeur de  $W$  si l'on connaît la valeur des constantes  $a$  et  $b$ . Par ailleurs, dans le cas où le phénomène est suffisamment lent,  $\frac{d\Delta E}{dt}$  est faible et l'on pourra assimiler  $W$  à  $b\Delta E$ . L'évaluation de ces paramètres sera évoquée dans le paragraphe concernant l'étalonnage.

La précision d'un tel système est liée à la quantité de thermocouples. En effet, en disposant d'un grand nombre de thermocouples on restreint les fuites thermiques parasites possibles et si on les place en série, on obtient une mesure très précise de la différence de température entre les enceintes.

## 2. Description du calorimètre Tian et Calvet

Le microcalorimètre utilisé a été fabriqué par la société "SETARAM". C'est un modèle *haute température* qui permet de travailler de la température ambiante à 800°C. La température de travail est contrôlée grâce à un régulateur de type microcor-4 qui nous permet de la stabiliser avec une précision inférieure à 0,3°C via à une sonde de température en platine (Pt 100) placée au cœur de l'appareil. Dans ces conditions, la précision maximale est estimée par le constructeur à environ  $5\mu\text{W}^8$ .

Le bloc thermostaté en acier inoxydable, renferme 240kg de briques réfractaires qui lui confèrent une très grande inertie thermique ainsi que deux éléments microcalorimétriques semblables.



**Figure 3.1 :** vue générale en coupe du calorimètre Tian & Calvet Setaram haute température

Ces éléments microcalorimétriques constituent la partie essentielle du calorimètre TIAN & CALVET. Ils sont composés d'une cellule cylindrique dans laquelle se produit le phénomène à étudier et d'une thermopile (voir Figure 3.2).

L'enceinte interne est composée d'une douille d'argent de 17mm de diamètre et de 80 mm de hauteur qui va recevoir une cellule de quartz contenant les échantillons. La pile thermoélectrique proprement dite relie l'enceinte interne à l'enceinte externe qui est stabilisée à la température de travail.

Elle est constituée par 396 thermocouples en platine - platine rhodié montés en série et isolés électriquement des parois par des plaquettes de mica de 0,01mm d'épaisseur. Ces thermocouples réalisent des fuites thermiques contrôlables et permettent simultanément de mesurer la différence de température entre l'enceinte interne et l'enceinte externe.

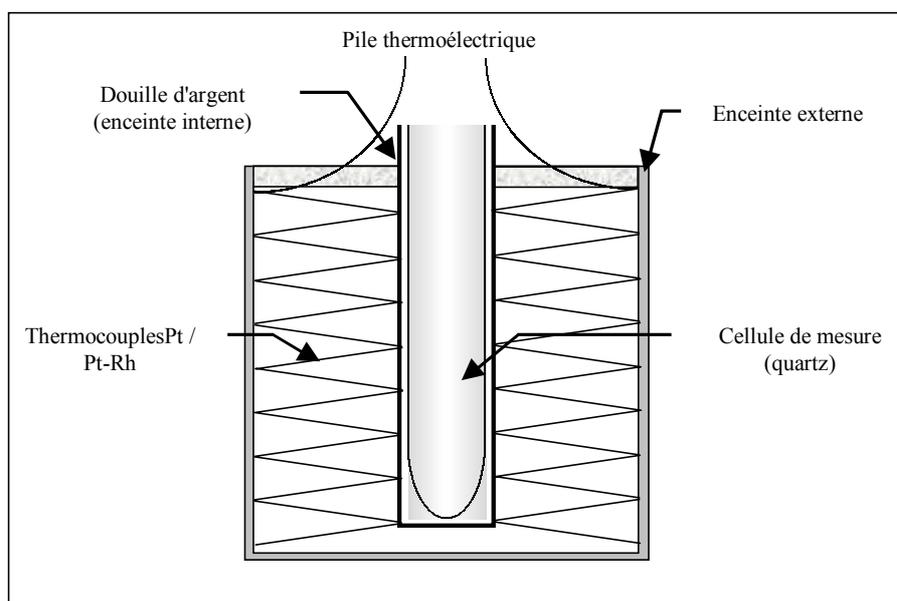


Figure 3.2 : description de l'élément microcalorimétrique

La présence de deux éléments identiques permet de travailler en différentiel, c'est à dire, de conserver en permanence une référence parfaitement stable à opposer à la mesure.

Au cours de notre étude, les échantillons seront toujours placés dans la même cellule, que nous appellerons *cellule de mesure* tandis que l'autre sera maintenue vide et servira de cellule de référence.

En raison du montage différentiel de l'appareil, notre mesure sera toujours une différence de quantité de chaleur échangée par rapport au système de référence qui est la cellule vide.

### 3. Etalonnage de l'appareil

Si l'on génère dans l'enceinte de mesure une puissance constante  $W=A$ . Après un certain temps, on peut considérer que le système se mettra forcément en régime stationnaire.

Ceci se traduira par  $\frac{d\Delta\theta}{dt} = 0$  et par suite, par :  $\frac{d\Delta E}{dt} = 0$

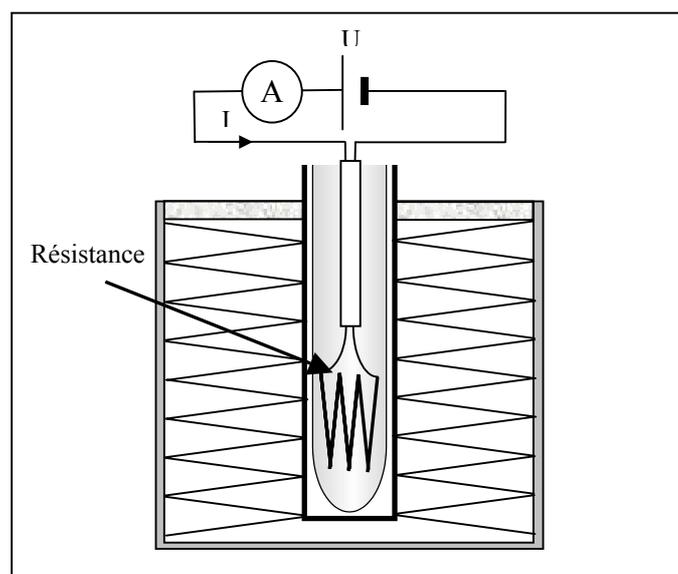
Dans ces conditions, d'après l'équation de Tian vue précédemment, on aura :  $W = A = a \Delta E$

Le signal produit par le calorimètre aura donc une amplitude constante proportionnelle à la puissance fournie.

Pour estimer le coefficient de proportionnalité entre la quantité de chaleur produite et le signal de sortie du calorimètre, on produit donc différents effets Joule parfaitement quantifiables et constants dans l'enceinte interne puis, on les compare avec les valeurs du signal de sortie de l'appareil.

#### a) Production de l'effet joule

Il s'agit de dissiper une quantité de chaleur connue dans l'enceinte interne du microcalorimètre. Pour cela nous utilisons une résistance de  $500\Omega$  placée au bout d'une tige en alumine.



**Figure 3.3** : dispositif de production d'effet joule pour l'étalonnage du calorimètre

La tension  $U$  créée aux bornes du circuit électrique est connue très précisément grâce à l'utilisation d'un générateur de tension. Cet appareil, de très grande précision est un calibre de type PRACTI-CAL fabriqué par la société RS et précis à 0,05% près. La mesure de l'intensité  $I$  qui traverse le circuit est obtenue par un multimètre de haute précision Keithley 2000 avec une résolution de 10nA.

Dans ces conditions, la puissance dissipée dans est donnée par le produit de la valeur de la tension générée avec celle de l'intensité mesurée :  $W = UI$ .

*b) Coefficient de proportionnalité signal de sortie - puissance délivrée*

Nous avons produit des effets joules croissants pour balayer tout le domaine des valeurs de puissance attendues expérimentalement. Les résultats sont reportés dans le Tableau 1. Quelle que soit la température de travail (entre 200 et 400°C), nous avons trouvé des valeurs identiques.

U (mV)	I (mA)	W (μW)	Signal calo.(mV)	Coeff. a (μW/mV)
250	0.4503	112.575	1.25	90.06
500	0.9005	450.25	4.9	91.89
750	1.351	1013.25	11.25	90.07
1000	1.8014	1801.4	20	90.07
Moyenne				90.52

**Tableau 1** : correspondance entre la puissance dissipée et le signal de sortie du calorimètre

Le coefficient de proportionnalité entre la valeur du signal mesuré et la puissance effective dissipée dans l'enceinte interne adopté pour les mesures a été 90μW/mV.

*c) Evaluation de la constante b de l'équation de Tian*

Dans certains cas, les phénomènes observés sont trop rapides pour ne plus négliger le terme  $\frac{d\Delta E}{dt}$  dans l'équation de Tian :  $W = a \frac{d\Delta E}{dt} + b \Delta E$

Pour déterminer  $W$ , il est alors nécessaire de connaître  $\frac{d\Delta E}{dt}$  et la constante  $b$ .

$\frac{d\Delta E}{dt}$  sera fourni par une analyse mathématique de la courbe du signal enregistré en fonction du temps. En ce qui concerne b, nous allons étudier la réponse du calorimètre en balistique.

Après avoir fourni un effet joule d'intensité constante comme pour l'étalonnage, à l'instant  $t_0$  on supprime brusquement cet effet et on enregistre le signal du calorimètre jusqu'à son retour à l'équilibre (Figure 3.4).

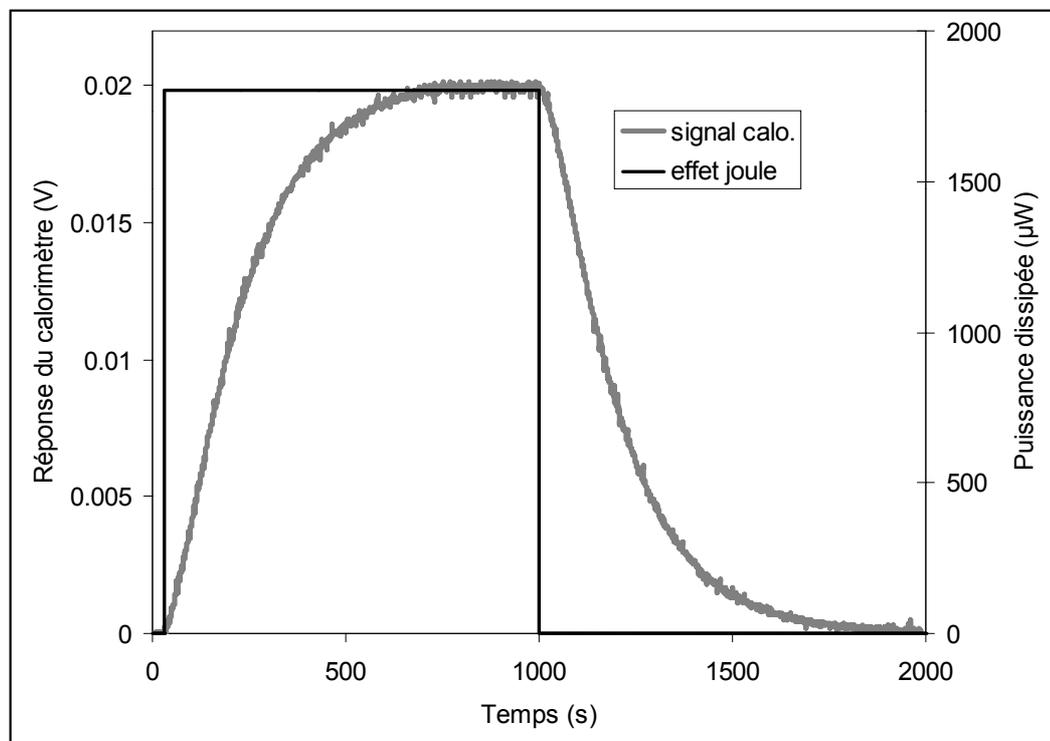
Pour  $t < t_0$ ,  $W = UI$ , pour  $t > t_0$ ,  $W = 0$ . Ceci implique que  $\frac{d\Delta E}{dt} + \frac{b}{a}\Delta E = 0$

La solution de cette équation correspond à  $\Delta E = A \exp\left(-\frac{b}{a}(t - t_0)\right)$  avec  $A = UI / a$ .

Le rapport des constantes  $\frac{a}{b}$  a la dimension d'un temps, nous l'appellerons  $\tau$  :

$$\Delta E = A \exp\left(-\frac{(t - t_0)}{\tau}\right)$$

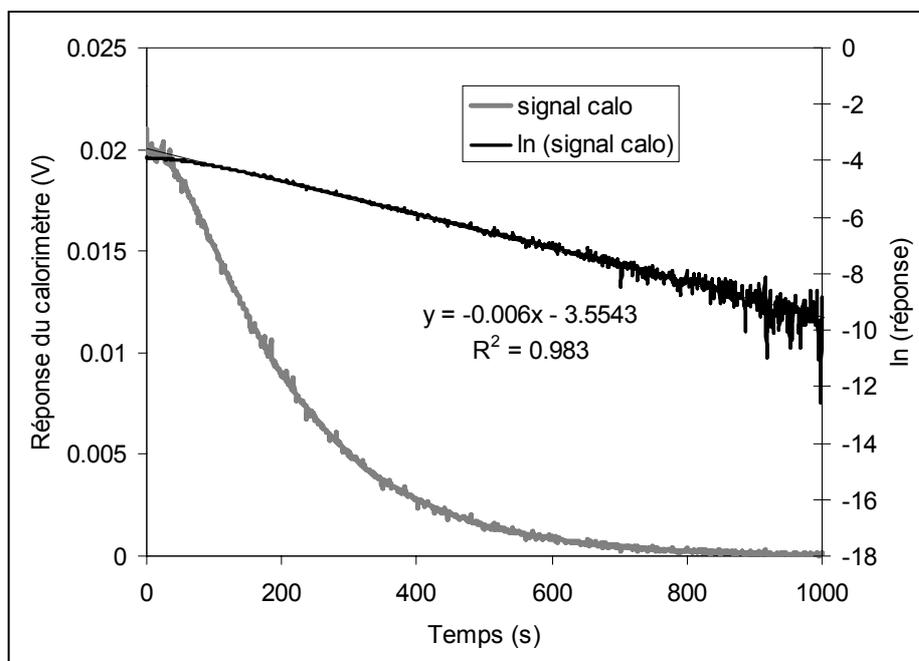
La constante  $\tau$  détermine la rapidité de du retour à l'équilibre du système, on l'appelle la constante de temps de l'appareil.



**Figure 3.4 :** évolution de la réponse du calorimètre au cours de la production et de l'interruption brutale d'effet Joule dans la cellule de mesure.

En portant le logarithme népérien de la réponse enregistrée en fonction du temps, on vérifie que l'on obtient bien une droite dont la pente nous permet de déterminer la valeur de  $\tau$ .

Les résultats sont illustrés par la Figure 3.5 au cours d'un retour à l'équilibre du système après avoir dissipé une puissance de  $1800 \mu\text{W}$  dans la cellule de mesure.



**Figure 3.5 :** détermination de la valeur de la constante de temps du calorimètre

Nous obtenons ainsi une valeur estimée de la constante de temps de l'appareil qui correspond à l'inverse de la valeur de la pente, soit environ 167 s.

La prise en compte de ce paramètre permet de corriger le signal et de s'affranchir de ce retard qui peut être gênant pour des études cinétiques<sup>9</sup>. Les résultats de notre étude seront présentés sans la correction liée à la constante de temps. Ce choix vient du fait qu'il n'était pas nécessaire de compliquer le système étant donné que l'aspect cinétique des interactions entre l'oxygène et les différents matériaux n'est pas été l'objet principal de ce travail.

## II - Conditions expérimentales

### 1. Description du montage expérimental

#### a) Cellules de mesure

Les cellules de mesure sont formées de deux tubes en quartz le plus semblable possible afin de conserver la symétrie du montage différentiel. Leur diamètre extérieur est de 17 mm et leur longueur de 80 cm est suffisante pour placer les échantillons dans l'enceinte interne.

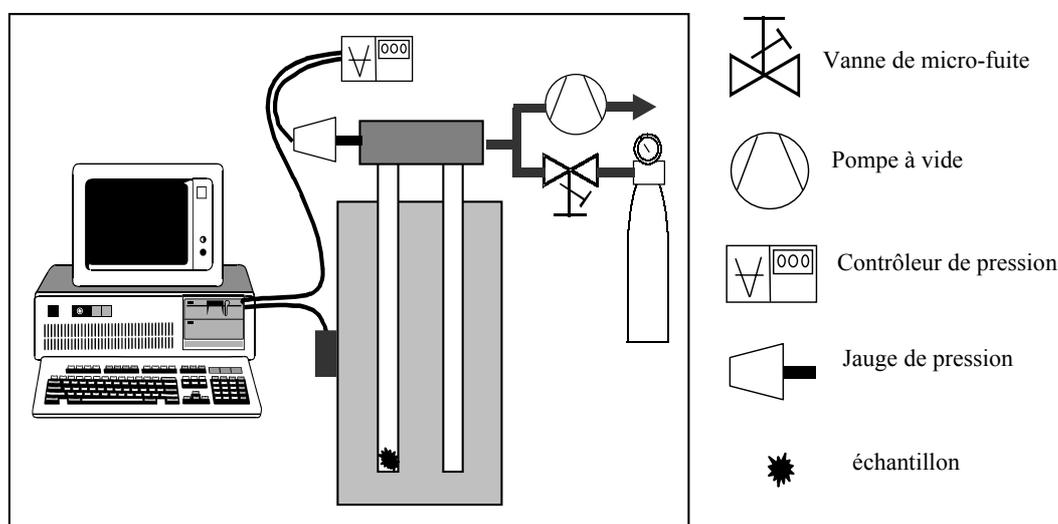


Figure 3.6 : dispositif expérimental

A la sortie du calorimètre, les deux tubes sont reliés à un même circuit gazeux qui comporte une pompe primaire, des jauges de pression et des vannes d'introduction pour les gaz. Les échantillons seront donc placés dans la cellule de mesure tandis que la cellule de référence sera maintenue vide.

#### b) Enregistrement du signal

La sortie du signal est comprise entre 2 et  $3\mu\text{V}$  par  $\text{mW}$  mesuré. Il est donc nécessaire d'amplifier fortement ce signal. Cette amplification est obtenue par l'utilisation d'un amplificateur de type "amplispot" produit par la société "SEFRAM" pour ce type de calorimètre et dont le gain est supérieur à  $5.10^4$ .

Le signal est alors enregistré sur papier ou par un ordinateur via une carte d'acquisition de type VF910 dotée d'un convertisseur analogique / numérique qui permet par la suite de traiter les données.

### *c) Injection des gaz*

Au cours des expériences réalisées sur le calorimètre, nous avons toujours travaillé dans des conditions gazeuses statiques, c'est à dire, en système fermé. Les expériences consisteront à enregistrer les flux de chaleur produits au cours des interactions entre l'oxygène et les matériaux qui constituent le dispositif.

Notre domaine d'étude se limitera à une gamme de pression comprise entre 0.1 mbar et 100 mbar d'oxygène. L'injection de l'oxygène est réalisée par l'intermédiaire d'une vanne de micro-fuite et la pression contrôlée par les jauges de pression.

## 2. Mode opératoire

### *a) Protocole d'expérimentation*

Compte tenu des réponses électriques observées sur le capteur, nous avons limité notre étude aux domaines de pression et de température qui présentent les plus grandes variations de potentiel électrique (voir figure 3, chapitre 1), c'est à dire entre 0,1 et 100 mbar pour la pression d'oxygène et dans un domaine de température compris entre 200 et 400°C.

De façon générale, le calorimètre est stabilisé à la température de travail avec une fluctuation maximale de 0,3°C. Cette température est contrôlée à l'intérieur du bloc calorimétrique par une sonde de platine Pt 100.

Les échantillons sont alors introduits dans la cellule de mesure et le système est ainsi maintenu durant 12 heures sous une pression résiduelle de 0,1mbar d'oxygène. A l'issue de cette stabilisation, l'expérience consiste à enregistrer la quantité de chaleur échangée par les réactions gaz - solide après l'introduction d'une certaine quantité d'oxygène ou après retour sous pression résiduelle d'oxygène à 0,1 mbar.

*b) Echantillons étudiés*

Nous avons vu que l'élément sensible du capteur apparaît comme une juxtaposition de plusieurs matériaux, à savoir l'alumine bêta en contact avec deux électrodes l'une en or, l'autre en platine. Pour se rapprocher d'une telle configuration et mieux cerner le rôle exact de chacun de ces matériaux, nous avons choisi d'étudier séparément l'alumine bêta, l'or et le platine. Dans un deuxième temps, nous étudierons l'alumine bêta associée à chacun de ces métaux.

- Alumine bêta :

Les échantillons d'alumine bêta se présentent sous la forme de pastilles frittée de 200mg réalisées à partir d'une poudre de très faible surface spécifique ( $<1\text{m}^2/\text{g}$ ). Nous avons testé des pastilles équivalentes à celles utilisées pour la fabrication des capteurs. Cela signifie que nous avons suivi le même protocole de préparation, notamment en ce qui concerne le traitement par le dioxyde de soufre.

La prise d'échantillon utilisée au cours de notre étude correspond à trois de ces pastilles.

- Métaux :

Pour l'or et le platine, nous avons utilisé des échantillons de surface apparente de l'ordre de  $10\text{cm}^2$  récupérés dans des feuilles de 0.1mm d'épaisseur. Ce sont les même feuilles qui ont servit à la réalisation des électrodes par pulvérisation cathodique. La surface de ces plaquettes peut être considérée comme très largement supérieure à celle des électrodes déposées sur un capteur ( $\sim 15\text{mm}^2$ ).

- Alumine bêta associée aux métaux :

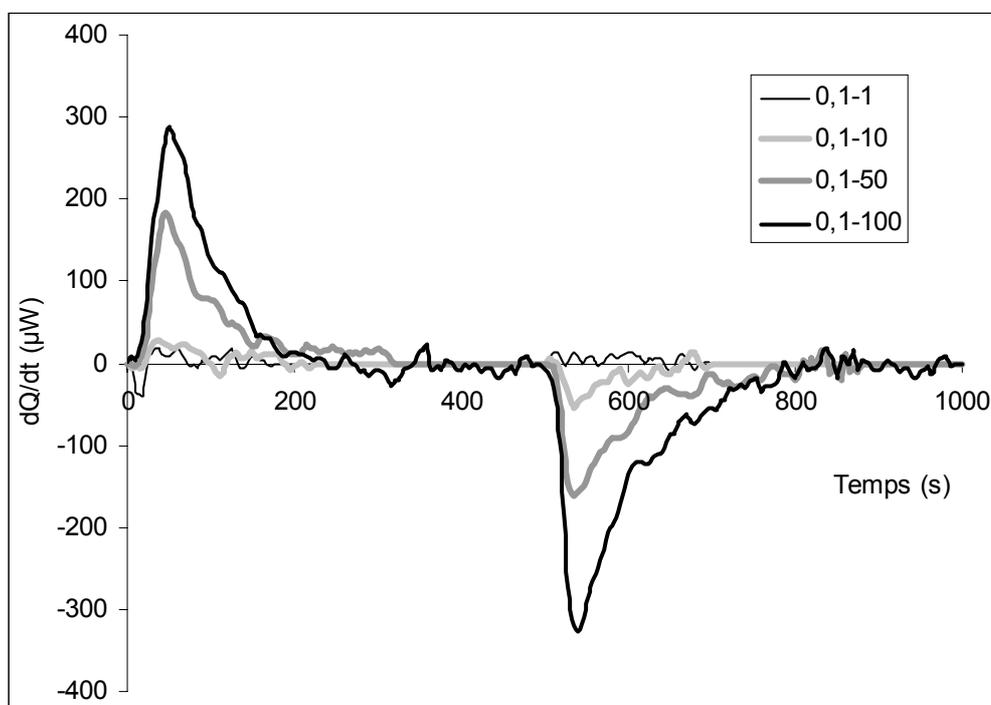
Dans ce cas, nous avons utilisé des pastilles d'alumine bêta partiellement recouvertes d'une couche de 500nm de métal obtenu par pulvérisation cathodique comme c'est le cas pour les capteurs.

### III - Résultats expérimentaux

#### 1. Signal de référence

Afin d'évaluer la symétrie du montage expérimental, nous avons réalisé différentes introductions d'oxygène en l'absence de tout échantillon. Et cela pour tout le domaine de pression et de température étudié, c'est à dire, entre 200 et 400°C.

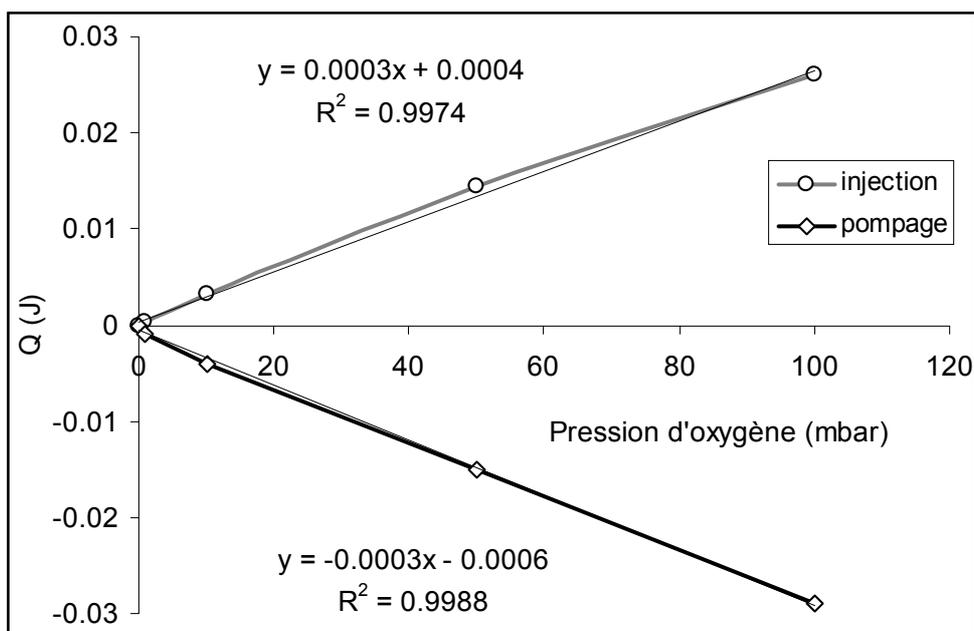
Sur la Figure 3.7 nous avons reporté ces différents résultats. On constate que l'introduction d'oxygène se traduit par un effet légèrement exothermique dans la cellule de mesure, c'est à dire celle dans laquelle nous avons réalisé les étalonnages par effet joule.



**Figure 3.7** : Signal de référence (cellule de mesure vide) mesuré suite à diverses variations de pression d'oxygène.

Ce signal, parfaitement réversible, est relativement faible pour les faibles variations de la pression d'oxygène, c'est à dire entre 0,1 et 1mbar. Pour les variations plus importantes entre 0,1 et 100 mbar, on note une augmentation qui atteint des flux de chaleur maximum de l'ordre de 300 $\mu W$ .

Après intégration du signal calorimétrique, nous avons observé que cette augmentation avec la pression d'oxygène suit une loi linéaire comme l'illustre la Figure 3.8.



**Figure 3.8** : quantité de chaleur échangée en fonction de la variation de pression d'oxygène

Nous avons vérifié que dans toute la gamme de température utilisée pour ce travail, c'est à dire, entre 200 et 400°C, ces résultats ne sont que très peu influencés par ce paramètre.

Dans tous les cas, ces thermogrammes seront exploités comme référence, notamment pour le calcul des chaleurs de réaction.

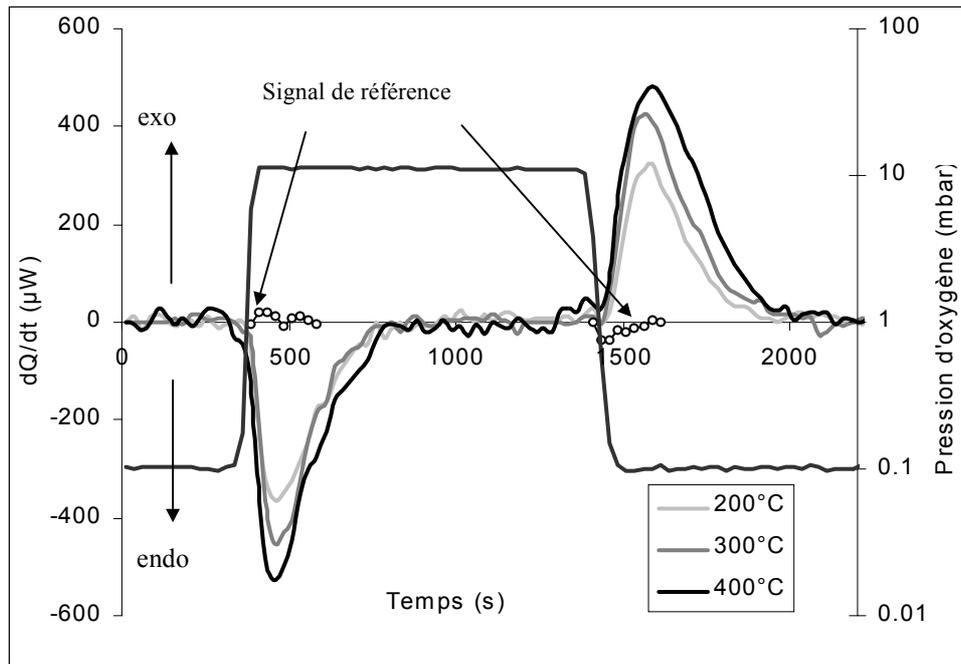
## 2. Résultats obtenus sur les différents échantillons

### a) Alumine bêta seule

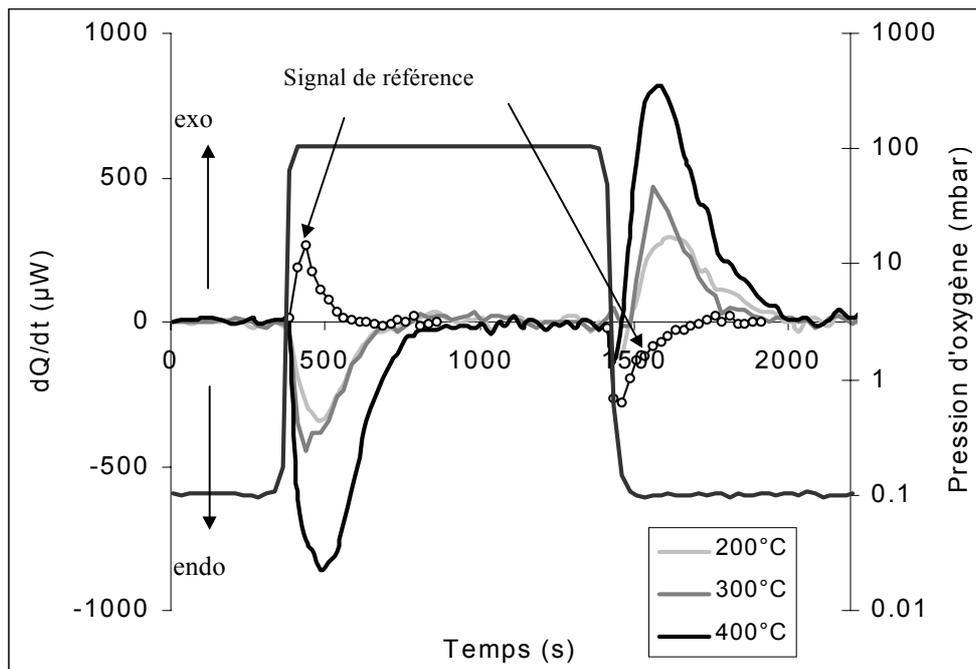
Les interactions entre l'alumine bêta et l'oxygène ont été étudiées pour quatre variations différentes de la pression d'oxygène, c'est à dire entre 0,1 mbar et 1, 10, 50 et 100 mbar. Ces expériences ont été réalisées dans des conditions isothermes à cinq températures différentes : 200, 250, 300, 350 et 400°C.

Sur la Figure 3.9 et la Figure 3.10, nous avons reporté les thermogrammes enregistrés lors de variations de 0,1 à 10 mbar et de 0,1 à 100 mbar d'oxygène respectivement et pour des températures de 200, 300 et 400°C.

Nous pouvons constater que le signal endothermique enregistré ne peut en aucun cas être attribuée à une perturbation liée à l'entrée des gaz dans le réacteur telle qu'une détente des gaz.



**Figure 3.9 :** thermogrammes obtenu avec un échantillon d'alumine bêta pour une variation de pression d'oxygène entre 0,1 et 10 mbar et pour différentes températures

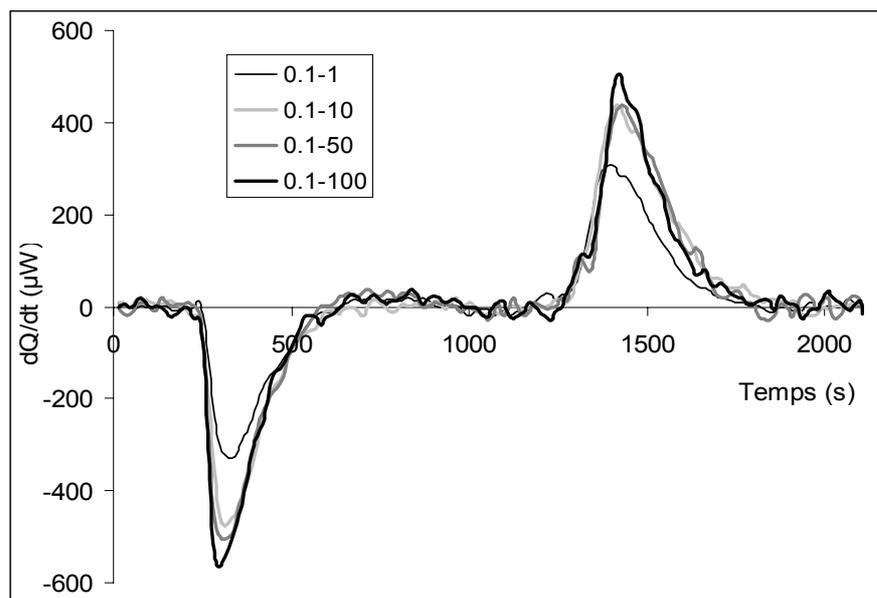


**Figure 3.10 :** thermogrammes obtenu avec un échantillon d'alumine bêta pour une variation de pression d'oxygène entre 0,1 et 10 mbar et pour différentes températures

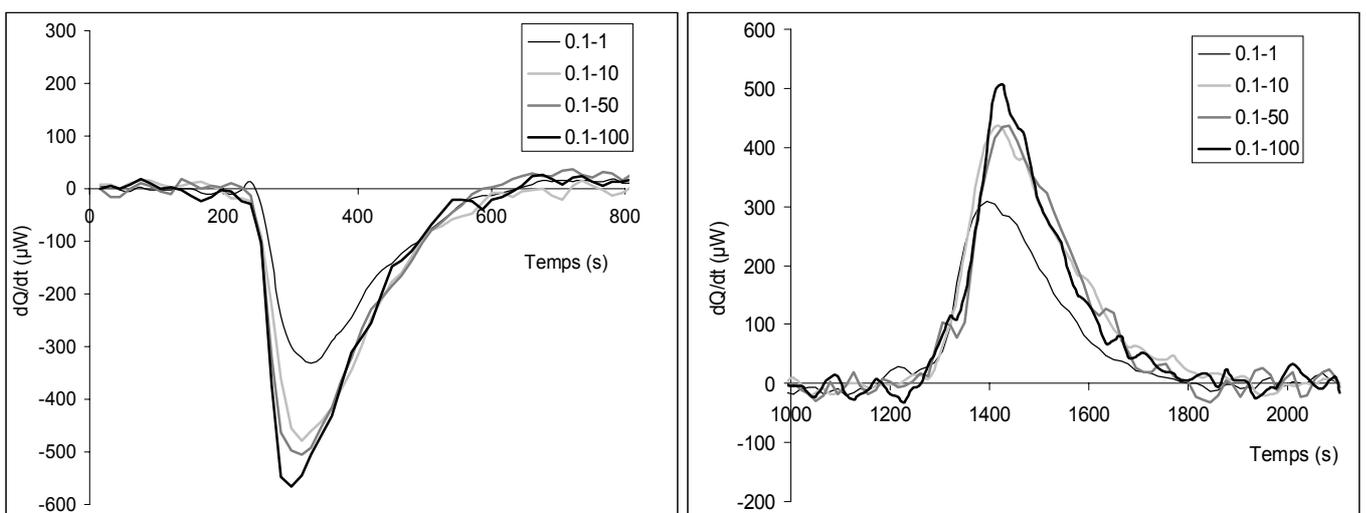
Pour être exploités de façon quantitative, ces thermogrammes ont été corrigés par rapport au signal de référence qui n'est plus totalement négligeable pour les fortes variations de pression d'oxygène, notamment pour les variations de 0,1 à 100 mbar.

Les thermogrammes corrigés sont représentatifs de l'ensemble des résultats obtenus avec l'alumine bêta, à savoir un signal endothermique après l'introduction de l'oxygène et un signal exothermique de même intensité au moment du pompage.

Nous pouvons aussi remarquer que l'amplitude du signal augmente avec la température de travail et la pression d'oxygène. Cela est particulièrement visible sur la Figure 3.11 et la Figure 3.12 où sont reportés les thermogrammes correspondant à une température de 300°C pour les différentes variations de pression d'oxygène.



**Figure 3.11** : thermogrammes corrigés obtenus avec l'alumine bêta pour diverses variations de pression d'oxygène et à 300°C



**Figure 3.12** : détails des réponses calorimétriques obtenues au cours de l'injection d'oxygène et du retour à 0,1 mbar.

Le maximum du signal évolue entre  $350\mu\text{W}$  pour une variation de pression de 1 mbar jusqu'à  $500\mu\text{W}$  pour des variations supérieures à 10 mbar. Notons aussi que le phénomène est relativement rapide et que sa durée, de l'ordre de 400 secondes, semble peu affectée par la quantité d'oxygène injectée.

*b) Métaux purs*

Contrairement aux résultats précédents, les expériences réalisées sur l'or et le platine seul (feuilles métalliques) ne nous ont pas permis d'observer le moindre échange de chaleur au cours des diverses injections de gaz, tout au moins dans les conditions expérimentales et les gammes de sensibilité identiques à celles exploitées pour nos échantillons d'alumine bêta.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux déjà obtenus par différents auteurs. Parmi ceux-ci on retiendra les travaux de Sen et Vannice<sup>1</sup> qui ont déterminé par calorimétrie des chaleurs d'adsorption de l'oxygène sur des poudres de platine dont la taille des cristallites est de l'ordre du micromètre.

Les résultats, obtenus en isotherme et à température ambiante, donnent des chaleurs d'adsorption à caractère exothermique de l'ordre de 250 kJ/mole. Il faut noter que l'auteur insiste sur le fait que les précédents travaux sur le sujet proposent des valeurs très dispersées allant de 117 kJ/mole à plus de 300 kJ/mole.

A partir de la taille des cristallites, nous pouvons estimer la surface spécifique de la poudre de platine étudiée à  $0,2\text{ m}^2/\text{g}$ . Dans notre cas, la surface offerte par nos échantillons de métal est, comme nous l'avons vu, de l'ordre de  $10\text{ cm}^2$ . C'est à dire que pour un gramme de produit, nous la surface de notre échantillon est deux cent fois plus faible.

En admettant que les résultats de Sen et Vannice puissent s'appliquer à nos échantillons, une telle surface réduite conduirait à des quantités de chaleur de l'ordre de  $145\mu\text{J}$ . A partir de là, même en admettant que le phénomène soit très rapide et se produise en une centaine de secondes (contre 400 s pour l'alumine bêta), le flux de chaleur est inférieur au seuil de détection de l'appareil.

Ce résultat pourrait à lui seul expliquer l'absence de signal dans notre cas. Il faut par ailleurs considérer que ces expériences ont été réalisées à température ambiante. Pour compléter cette comparaison, il est nécessaire de ramener ces résultats à nos conditions expérimentales, c'est à dire pour des températures comprises entre 200 et  $400^\circ\text{C}$ .

Pour cela, nous avons évalué, à partir des données de Sen et Vannice, le degré de recouvrement  $\theta$  du platine par l'oxygène à 300K.

Pour réaliser ce calcul, nous avons supposé que la surface  $\sigma$  d'un site correspond à une maille du réseau métallique, soit 3,9 Å. Si  $\Sigma$  représente la surface spécifique du platine étudié, on aura un nombre total  $n$  de site par gramme de produit égal à :

$$n = \frac{\Sigma}{\sigma} = \frac{0,198}{(3,9 \cdot 10^{-10})^2} = 1,3 \cdot 10^{18}$$

En sachant que les auteurs ont mesuré environ 1,5  $\mu$ mole d'oxygène par gramme de poudre, cela conduit à un taux de recouvrement :

$$\theta = \frac{1,5 \cdot 10^{-6} \times 6,02 \cdot 10^{23}}{1,3 \cdot 10^{18}} = 0,69$$

En admettant que le taux de recouvrement suive l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K^0 \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) \times P_{O_2}$$

et que  $\Delta H^0$  a été déterminée comme étant de l'ordre de 250 kJ/mole, on aura :

$$\theta = \frac{KP_{O_2}}{1+KP_{O_2}} \quad \text{avec} \quad K = K^0 \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right)$$

Pour deux températures  $T_1$  et  $T_2$ , les deux constantes  $K_1$  et  $K_2$  vérifient :

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{-\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{-\Delta H^0}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$$

Si l'on prend la température ambiante pour  $T_1$  comme c'est le cas pour les travaux de Sen et Vannice et 200°C pour  $T_2$ , on trouve que la constante  $K_2$  est très inférieure à  $K_1$  :

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = 36,6 \quad \frac{K_1}{K_2} = 8,3 \cdot 10^{15}$$

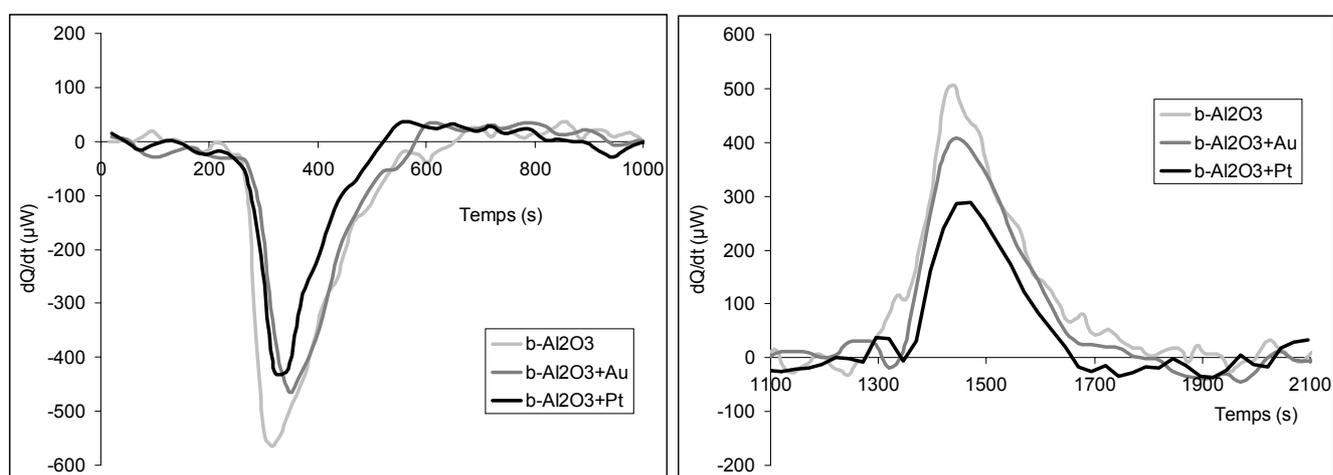
Dans ces conditions, le degré de recouvrement  $\theta$  du platine qui était de 0,69 à température ambiante, diminue avec l'augmentation de température<sup>10</sup> et devient négligeable à des températures supérieures à 200°C.

Il n'est donc pas surprenant de ne pas avoir noté de signal calorimétrique avec nos échantillons de platine seul au cours des différentes variations de pressions d'oxygène.

En ce qui concerne l'or, les travaux relatifs à l'étude des interactions de ce métal avec l'oxygène sont très rares. La raison vient simplement du fait que ce métal est considéré comme très peu réactif vis à vis de l'oxygène<sup>11,12,13,14</sup>. En effet, il est admis que l'oxygène gazeux n'est ni directement soluble, ni directement adsorbé à la surface de l'or.

*c) Alumine bêta partiellement recouverte de métal*

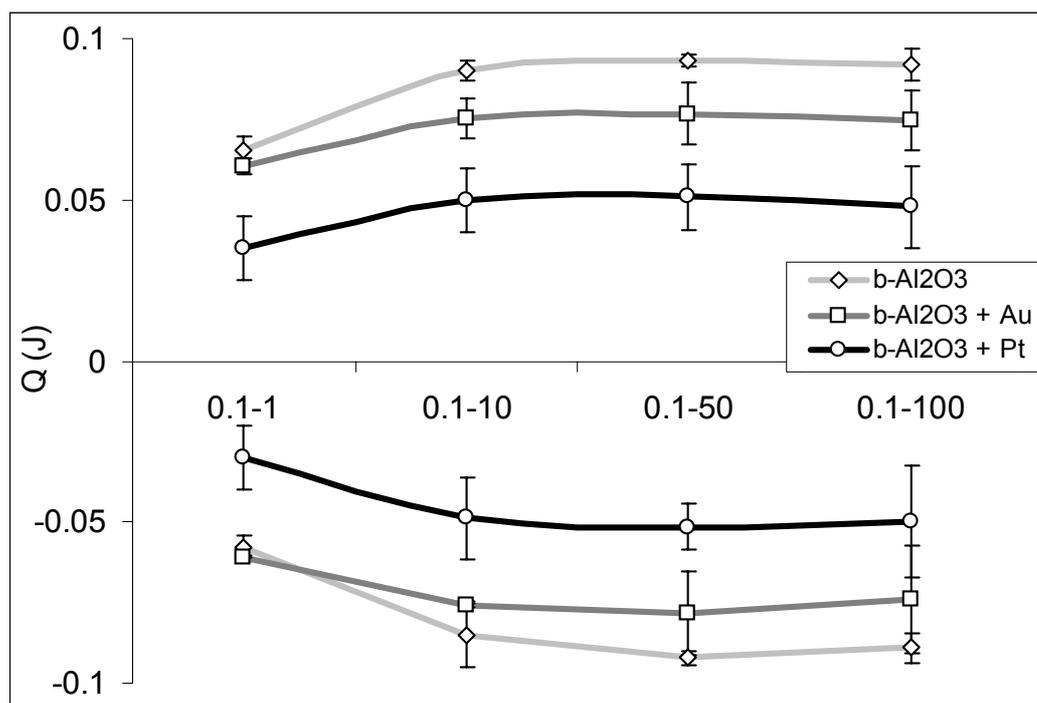
D'une façon générale, pour les mêmes conditions expérimentales, les thermogrammes obtenus en présence d'or ou de platine sur l'alumine bêta sont similaires à ceux précédemment obtenus avec l'alumine bêta seule. Seule l'amplitude du signal apparaît comme sensiblement inférieure.



**Figure 3.13** : comparaison des thermogrammes obtenus pour l'alumine bêta seule puis recouverte d'or ou de platine à 300°C et pour une variation de pression d'oxygène de 0,1 à 100 mbar

Pour mieux traduire cette évolution en fonction de la pression d'oxygène, nous avons reporté sur la Figure 3.14 la quantité de chaleur échangée en fonction de la pression d'oxygène et de la nature du métal concerné. Cette quantité de chaleur a été calculée par intégration géométrique du signal calorimétrique après correction à l'aide des thermogrammes de référence.

On constate tout d'abord que la présence du métal engendre une diminution sensible la quantité de chaleur échangée, les effets du platine étant plus importants que ceux de l'or. On vérifie par ailleurs que ces phénomènes parfaitement réversibles, semblent se stabiliser lorsque la pression d'oxygène devient supérieure à 10 mbar.



**Figure 3.14** : Energie échangée au cours des variations de pression de gaz pour les différents échantillons étudiés à 300°C.

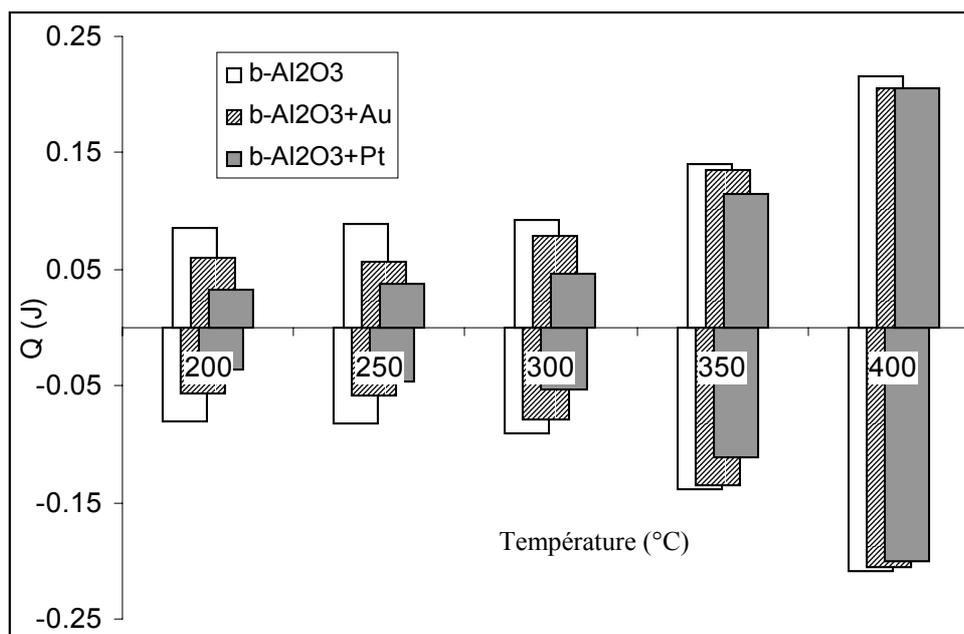
Le fait que le platine présente une différence avec l'or va dans le sens d'un effet dissymétrique aux électrodes. Cet effet qui a déjà évoqué précédemment est certainement à l'origine de l'apparition d'un potentiel électrochimique aux bornes du capteur.

### 3. Influence de la température de travail

Nous avons déjà pu remarquer sur les résultats concernant l'alumine bêta que les thermogrammes enregistrés pour différentes températures comprises entre 200 et 400°C indiquent une augmentation de la quantité d'énergie échangée avec la température.

Dans l'hypothèse d'un phénomène unique, cette augmentation est révélatrice d'un accroissement de la quantité "n" d'espèce réactantes car  $Q = n \Delta H^0$

D'autre part, si la quantité d'espèces réactantes augmente avec la température, cela signifie bien que le phénomène est endothermique :  $\Delta H^0 > 0$ .



**Figure 3.15** : quantité de chaleur échangée avec les différents types d'échantillons et pour différentes températures lors de variations de pression d'oxygène entre 0,1 et 100 mbar

Le même phénomène est observé pour les échantillons d'alumine bêta recouverts de métal. Cela est parfaitement illustré sur la Figure 3.15, pour des variations de pression entre 0.1 et 100 mbar.

D'autre part, nous pouvons remarquer que les effets de l'or et du platine, qui s'expriment par une diminution du signal calorimétrique, tendent à s'annuler lorsque la température augmente. Ainsi, à 400°C, la présence de métal n'influe que très peu sur la quantité d'énergie dissipée.

## **IV - Analyse des résultats**

### 1. Différence entre les réponses des différents échantillons

De toute évidence, ces résultats montrent que l'interaction entre l'oxygène et l'alumine bêta entre 200 et 400°C met en jeu la formation d'une espèce dont la formation est caractérisée par un phénomène endothermique. La présence d'or ou de platine sur l'alumine bêta, contribue quant à elle à faire diminuer l'intensité de ce phénomène.

Pour interpréter ces résultats, on peut imaginer deux hypothèses différentes :

➤ La première consiste à supposer que la présence d'or ou de platine à la surface de l'alumine bêta contribue à une diminution de sa surface en contact avec le gaz et ainsi, de la quantité des espèces présentes sur l'alumine bêta. Cela n'explique cependant pas la différence observée entre les pastilles recouvertes d'or et celles recouvertes de platine.

➤ La seconde solution consiste à imaginer que l'or et le platine supportés sont à même de favoriser la formation d'une nouvelle espèce oxygénée dont l'enthalpie de formation est négative. Si on appelle  $n_1$  la quantité d'espèces oxygénées formées et résultantes de l'interaction entre l'oxygène et l'alumine bêta, et si  $n_2$  représente la quantité de nouvelles espèces formées en présence de métal, on aura :  $Q = n_1 \Delta H^0_1 + n_2 \Delta H^0_2$  avec  $\Delta H^0_1 > 0$  et  $\Delta H^0_2 < 0$  qui sont les enthalpies de réaction de la première et de la seconde espèce.

La valeur algébrique maximale de  $Q$  est obtenue pour  $n_2 = 0$ , c'est à dire, lorsque le métal devient sans influence, comme c'est, semble-t-il le cas au-dessus de 400°C.

Cette solution nous apparaît plus réaliste que la précédente et nous aurons l'occasion de la confirmer dans le chapitre consacré à l'étude de ces espèces sous l'angle de leurs propriétés électriques par des mesures de potentiel de surface.

## 2. Analyse thermogravimétrique

Pour compléter ces résultats calorimétriques, il aurait naturellement été intéressant de pouvoir les associer à des quantités connues d'espèces réactantes. Ainsi, nous aurions pu déterminer des valeurs d'énergie ramenées à une mole d'espèces formées.

Dans cette optique, nous avons tenté de conduire en parallèle à l'étude calorimétrique et de façon simultanée des expériences de thermogravimétrie. Pour cela, nous avons utilisé une thermobalance Setaram MTB  $10^{-8}$  reliée au circuit gazeux du calorimètre. Ces expériences n'ont malheureusement donné aucun résultat significatif.

Cela peut s'interpréter par une trop faible quantité d'espèces adsorbées en regard de la sensibilité de la balance. Dans des conditions de variations de pression relativement importantes telles que celles que nous avons réalisées avec le calorimètre, la sensibilité maximale d'un tel appareil peut être raisonnablement fixée à des variations de masse au moins supérieures à la dizaine de microgrammes.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons décidé de calculer la variation maximale de masse que l'on pouvait espérer avec nos échantillons.

Les expériences ont été réalisées avec trois pastilles d'alumine bêta, soit 600mg de matière dont la surface spécifique est de l'ordre de  $1\text{m}^2/\text{g}$ . Nous disposons donc d'une surface potentielle d'adsorption de  $0,6\text{m}^2$ .

En prenant comme hypothèse qu'il y a au maximum un site d'adsorption par maille du réseau cristallin de l'alumine, soit environ  $3,9\text{Å}$ , nous avons une quantité maximale  $N$  de sites d'adsorption qui vaut :

$$N = \frac{0,6\text{m}^2}{15,2 \cdot 10^{-20} \text{m}^2} = 3,94 \cdot 10^{18}$$

Si chaque site reçoit une espèce oxygénée atomique d'une masse de  $16 \text{ g/mole}$ , nous aurons donc une variation maximale de masse possible d'une centaine de microgrammes :

$$\text{Masse maximale} = 3,94 \cdot 10^{18} \times 16 / 6,02 \cdot 10^{23} = 104,7 \mu\text{g}$$

Il apparaît que la variation de masse maximale est proche de la limite de sensibilité de la thermobalance. Si la variation du taux de recouvrement n'est pas totale ou si le nombre de sites d'adsorption est plus faible que celui estimé, il n'est pas étonnant que nous n'ayons pu

évaluer la quantité d'oxygène adsorbé à la surface des échantillons, et ainsi, estimer la valeur de l'enthalpie molaire des réactions mises en évidence par la calorimétrie.

### 3. Conclusion

En conclusion, ces résultats nous ont permis de mieux cerner le rôle de chaque matériau vis à vis de l'interaction avec l'oxygène. Nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une espèce oxygénée présente à la surface de l'alumine bêta qui possède un caractère endothermique.

En revanche, il ne nous a pas été possible de noter la moindre réaction entre l'oxygène et les métaux purs. Pourtant, lorsqu'ils sont supportés par l'alumine bêta, une réaction exothermique que nous avons attribuée à l'adsorption d'espèces oxygénées est parfaitement observable. Il semble donc que la formation de ces espèces adsorbées soit principalement liée à l'existence d'un contact métal – alumine bêta.

La nature exacte de la réaction endothermique reste encore un mystère. Les mécanismes d'adsorption sont généralement connus pour être exothermiques et ne peuvent convenir. Nous pouvons alors imaginer que cette réaction est plus proche d'un mécanisme provoquant une dissolution de l'oxygène à la surface du matériau ou une réorganisation locale de la structure cristalline.

Afin de mieux cerner la nature exacte de ces espèces et leur rôle dans le fonctionnement électrique du capteur, nous allons maintenant nous intéresser à leur état électrique, c'est à dire, leur degré d'ionité.

- <sup>1</sup> B. Sen, M.A. Vannice, *Enthalpy Changes During O<sub>2</sub> Adsorption and H<sub>2</sub> Titration of Adsorbed Oxygen on Platinum*, journal of Catalysis, 129 (1991), p. 31-37
- <sup>2</sup> *Direct Measurements of Heats of Adsorption on Platinum Catalysts – III. Potential Errors with Differential Scanning Calorimeters*, Journal of Catalysis, 101 (1986) p.517-521
- <sup>3</sup> J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki, *Electrode Reaction at Pt, O<sub>2</sub>(g) / Stabilized Zirconia Interfaces. Part II : Electrochemical Measurements and Analysis*, solid State Ionics 22 (1987), p. 323-330
- <sup>4</sup> E.J.J. Kirchner, E.J. Baerends, U. van Slooten, A.W. Kleyn, *Relativistic effect on, the interatomic platinum-oxygen potential and its consequences in high energy O<sub>2</sub>/Pt(111) scattering*, J. Chem. Phys. 97 (5) (1992), p. 3821-3830
- <sup>5</sup> *La calorimétrie, Calorimètres microcalorimètres Calvet –206°C à 1500°C*, notice commerciale SETARAM
- <sup>6</sup> A. Souchon, *Utilisation de la microcalorimétrie pour l'étude des réactions hétérogènes – Application à l'oxydation du niobium par les gaz*, thèse Université Scientifique et Médicale de Grenoble – Institut National Polytechnique de Grenoble (1977)
- <sup>7</sup> J. Meunier, *Mécanisme de l'interaction oxygène-oxyde de Nickel – Etude de la conduction électrique et des effets thermiques*, thèse Université Scientifique et Médicale de Grenoble – Institut National Polytechnique de Grenoble (1979)
- <sup>8</sup> *Microcalorimètre "Calvet", modèle Haute – Température*, notice d'emploi SETARAM
- <sup>9</sup> C. Brie, J.L. Petit, C. Gravelle, *Application à l'adsorption et à la catalyse hétérogène d'une méthode de recherche de la thermocinétique exacte, I-Méthode de déconvolution des thermogrammes et appareillage expérimental*, J. Chim. Phys., 1973, 70, n°7-8, p.1107-1114
- <sup>10</sup> M.J. Vrkerk, M.W. J. Hammink, A.J. Burggraaf, *Oxygen transfer on Substituted ZrO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CeO<sub>2</sub> Electrolytes with Platinum Electrodes*, J. Electrochem. Soc. Vol 130, n°1 (1983), p.70-84
- <sup>11</sup> Y. Barbaux, J.P. Bonnelle, J.P. Beaufiles, *Mesure du travail d'extraction électronique des catalyseurs, I-électrode de référence*, J. Chim. Phys., 1976, 73, n°1, p.25-31
- <sup>12</sup> C. Schwandt, W. Weppner, *Kinetics of Oxygen, Platinum/Stabilized Zirconia and Oxygen, Gold/Stabilized Zirconia Electrodes under Equilibrium Conditions*, J. Electrochem. Soc., vol 144, n°11 (1997), p.3728-3738
- <sup>13</sup> O.D. Gonzalez, G. Parravano, *Heats of adsorption of oxygen on Nickel, platinum and silver*, J. Phys. Chem., 57,665 (1953), p.4533-4537
- <sup>14</sup> B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Electrode polarization at the Au, O<sub>2</sub>(g) / yttria stabilized zirconia interface. Part II : electrochemical measurements and analysis*, Solid State Ionics 48 (1991), p. 155-171



## **Chapitre 4 : Influence des espèces adsorbées sur la charge de surface des matériaux, mesures de potentiel de surface**

### ***I - Introduction***

Les expériences de calorimétrie nous ont permis de supposer l'existence d'au moins deux espèces oxygénées différentes à la surface des matériaux étudiés. Cependant, ces résultats ne nous donnent aucune information au sujet de la charge de ces espèces. Or, dans le cadre de ce travail, il importe d'avoir ce type de renseignement si l'on souhaite corrélérer la présence des espèces oxygénées avec la valeur du potentiel développé aux électrodes.

Pour cela, nous avons choisi d'utiliser un appareil basé sur une méthode de condensateur vibrant, aussi appelé sonde Kelvin. Cette méthode permet d'avoir accès à la valeur du potentiel de surface d'un solide dans les conditions de travail utilisées pour notre dispositif, c'est à dire sous gaz et à des températures supérieures à 200°C.

Une telle technique, assez peu répandue, est souvent entièrement mise en œuvre et développée par les laboratoires utilisateurs. C'est le cas du laboratoire de catalyse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille qui a réalisé ce type d'appareil et l'exploite dans le cadre d'applications liées à l'étude de propriétés catalytiques. Nous remercions le personnel de ce laboratoire qui possède une longue expérience et une bonne maîtrise de cette technique pour avoir mis à notre disposition son appareillage et ses connaissances.

### ***II - Le potentiel de surface***

#### **1. Principe physique**

La surface d'un solide est caractérisée par la discontinuité de son réseau cristallin. L'environnement des atomes qui le constituent est différent entre le volume du solide et sa surface. Dans le cas d'un solide ionique, nous constatons notamment que la condition d'électroneutralité locale n'est plus nécessairement respectée par rapport aux constituants propres du solide.

La formation de nouveaux états chimiques de surface tels que les réarrangement d'atomes ou la présence d'espèces gazeuses chimisorbées sont alors indispensables au bon équilibre de la surface. Ces états de surface conduisent généralement à la création d'une barrière de potentiel  $V_b$  à la surface du matériau. Ce potentiel peut alors varier en fonction des conditions expérimentales, et en particulier, en fonction des pressions partielles des gaz présents dans l'environnement gazeux.

*a) Description de la méthode*

Une telle variation  $\Delta V_b$  du potentiel va modifier le travail d'extraction  $\phi$  des électrons du matériau, c'est à dire l'énergie nécessaire pour extraire un électron du matériau depuis son niveau de Fermi jusqu'à une distance infinie du solide.

La variation  $\Delta\phi$  du travail d'extraction sera en effet proportionnelle à la hauteur de la barrière de potentiel :

$$\Delta\phi = e \Delta V_b$$

avec "e" la charge élémentaire de l'électron :  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C.

Cependant, la plupart des techniques qui permettent d'accéder à  $\Delta\phi$  nécessitent de travailler sous un vide poussé. Ceci afin de garantir aux électrons un libre parcours moyen important en dehors du matériau et d'évaluer le travail d'extraction à partir de la mesure de leur énergie cinétique. De par leur principe même, ces techniques ne peuvent pas permettre de quantifier les effets de l'adsorption d'un gaz.

Une méthode originale permettant de travailler sous gaz a été proposée par Lord Kelvin en 1898. Si on appelle  $\phi_1$  et  $\phi_2$  les travaux d'extraction de deux matériaux différents et que  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  représentent leurs niveaux de Fermi, le schéma énergétique des deux matériaux peut être symbolisé par la Figure 4.1a.

Le fait de court-circuiter les deux électrodes permet d'égaliser leur niveau de Fermi. On observe alors un déplacement de charges qui produit un potentiel de contact  $V_c$ . Les deux surfaces possèdent alors la même quantité de charges mais sont de signe opposé (Figure 4.1b)

Si on applique une différence de potentiel variable entre les matériaux, la valeur pour laquelle on observe un courant nul est, au signe près, égale à la différence de travail d'extraction (Figure 4.1c).

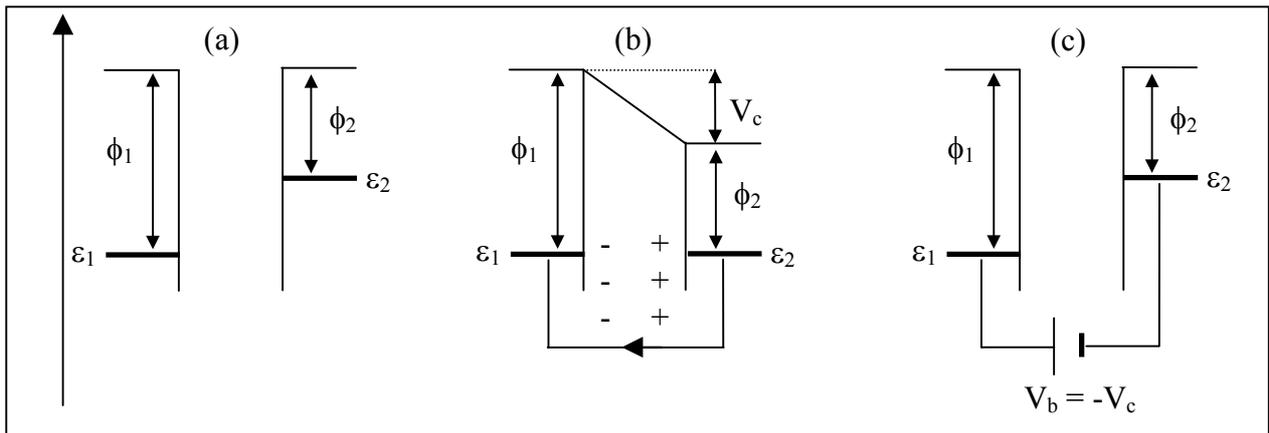


Figure 4.1 : Description du principe décrit par Lord Kelvin

Cette technique ne permet cependant qu'une seule mesure et nécessite une dissipation des charges avant de procéder à une autre mesure.

*b) Améliorations et mise en application*

Le principe a tout de même été retenu et la méthode a été améliorée par Zismann en 1932. Cette dernière consiste à appliquer une différence de potentiel ajustable  $V_a$  entre le matériau à étudier et une électrode de référence dont le travail d'extraction est constant dans les conditions opératoires utilisées.

Entre les deux électrodes, il apparaît un effet capacitif qui produit une accumulation de charges  $Q$  au niveau des surfaces :

$$Q = C [(V_{\text{Ref}} - V_c) + V_a]$$

avec  $V_{\text{Ref}}$  le potentiel de surface de l'électrode de référence et  $V_c$  celui de l'échantillon.

Dans le cas d'un condensateur plan de surface  $S$  et dont les armatures sont séparées d'une distance " $l$ ", la capacité " $C$ " est définie par :

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{l}$$

En faisant varier la distance entre les armatures, c'est à dire " $l$ ", nous allons modifier la capacité du condensateur.

En effet, si  $l = l_0 + \Delta l$  alors

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{l} \approx \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{l_0} \left(1 - \frac{\Delta l}{l_0}\right)$$

soit, 
$$\Delta C \# \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{l^2} \Delta l$$

La variation de charge  $\Delta Q$  des armatures suit la loi :  $\Delta Q = \Delta C [(V_{\text{Ref}} - V_C) + V_a]$

Or, la variation de la quantité de charges va induire un courant  $i$  dans le circuit électrique

avec : 
$$i = \frac{dQ}{dt} = [(V_{\text{Ref}} - V_C) + V_a] \frac{dC}{dt}$$

En faisant varier périodiquement la distance entre les armatures, nous obtenons donc la production d'un courant alternatif dont l'amplitude est nulle lorsque  $V_a = (V_C - V_{\text{Ref}})$

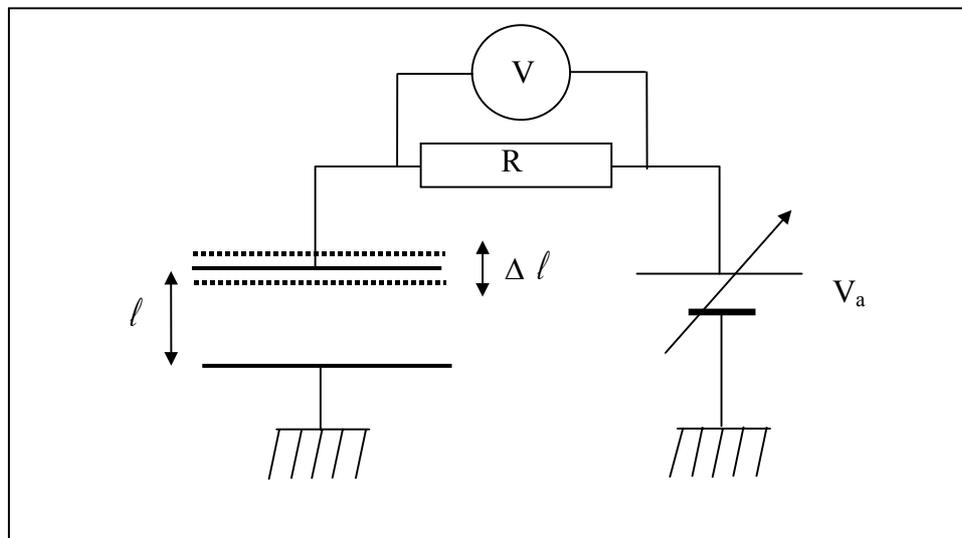


Figure 4.2 : principe de fonctionnement du condensateur vibrant

L'ajustement de  $V_a$  pour obtenir un courant nul permet ainsi de déterminer expérimentalement les différences de potentiel entre le matériau  $V_C$  et l'électrode de référence  $V_{\text{Ref}}$ . Les variations de  $V_a$  observées seront alors égales, au signe près, à celles du potentiel de surface de l'échantillon.

## 2. Application à l'étude des matériaux

De façon générale, le potentiel engendré à la surface d'un matériau suit une loi de type Poisson :

$$\frac{\partial^2 V_b}{\partial x^2} = \frac{-\rho(x)}{\varepsilon}$$

avec,  $\varepsilon$  la constante diélectrique dans le solide, et  $\rho(x)$  la densité locale de charge sur un axe perpendiculaire à l'interface.

La résolution de cette équation permet alors de relier le potentiel de surface à la quantité de charges présentes à la surface du matériau.

Une solution générale de cette équation n'est pas aisée à établir. Pour cela, il faudrait connaître parfaitement  $\rho(x)$  qui dépend de la totalité des porteurs de charges présents à l'interface gaz-solide et en particulier, de leur nature et leur concentration.

Seule une solution approchée qui prend en compte l'hypothèse simplificatrice de la prépondérance d'un type de porteur de charge par rapport aux autres permet de résoudre cette équation.

Ainsi, dans le cas où l'on suppose que les porteurs de charge sont majoritairement des électrons, hypothèse de Mott, la résolution de l'équation de Poisson décrit le potentiel comme proportionnel au nombre de charges  $Q$  présentes à la surface du matériau :

$$V_b = - \beta Q$$

Pour les électrolytes solides tels que l'alumine bêta ou la zircone stabilisée, la concentration des porteurs de charge ioniques est beaucoup plus importante que celle des porteurs électroniques<sup>1</sup>, nous nous retrouvons dans l'hypothèse dite de Schottky<sup>2</sup>. En admettant que ces porteurs soient répartis de façon homogène dans le matériau, la résolution de l'équation de Poisson donne cette fois une relation de proportionnalité entre le potentiel et le carré du nombre de charges  $Q$  présentes à la surface du matériau :

$$V_b = - \alpha Q^2$$

Dans le cadre de ces approximations et si l'on suppose que  $Q$  est proportionnel au nombre  $N$  d'espèces chimisorbées, on retrouve une relation simple entre le potentiel de surface et la quantité d'espèces chimisorbées :

$$V_b = - \alpha N \quad \text{dans l'hypothèse de Mott}$$

et  $V_b = - \alpha N^2$  dans l'hypothèse de Schottky

### **III - Résultats expérimentaux**

#### **1. Description de l'appareillage utilisé**

Les expériences de potentiel de surface ont été réalisées sous la direction d'Alain Rives qui nous a apporté toutes ses compétences et sa disponibilité. L'appareil utilisé a été entièrement développé par le laboratoire de catalyse de l'université des Science et Technologies de Lille.

Il est composé de deux électrodes, la première est constituée par le matériau à étudier, la seconde se présente sous la forme d'un disque de carbone graphite qui sert d'électrode de référence. Ce matériau a été choisi en raison de sa grande stabilité quant aux variations de pression partielle d'oxygène<sup>3</sup>.

L'électrode de référence est assujettie à la membrane d'un haut-parleur par l'intermédiaire d'une tige métallique. L'utilisation d'un tel dispositif permet de contrôler les mouvements de l'électrode de référence et de lui conférer une oscillation périodique de fréquence et d'amplitude fixées.

Un module électronique corrige automatiquement la tension appliquée  $V_a$  pour maintenir un courant nul dans le circuit électrique. Le potentiel de surface est alors directement suivi sur un enregistreur.

Les échantillons sont quant à eux disposés sur un support chauffant dont la température maximale de travail est 400°C. Ce support est enfermé dans une cellule étanche reliée à un circuit gazeux par lequel on contrôle la composition de l'atmosphère gazeuse à l'aide de débitmètres massiques.

Au cours de nos expériences, nous avons travaillé entre 200 et 400°C avec des mélanges gazeux d'oxygène dans l'argon pour des pressions partielles d'oxygènes comprises entre 10 et 400 mbar.

Cet appareil dispose d'un porte échantillon parfaitement parallèle à l'électrode de référence. Un évidement ne permet cependant de recevoir que des échantillons sous forme pulvérulente. Cette contrainte technologique ne nous a donc pas permis d'utiliser des pastilles frittées comme nous l'avons fait en calorimétrie.

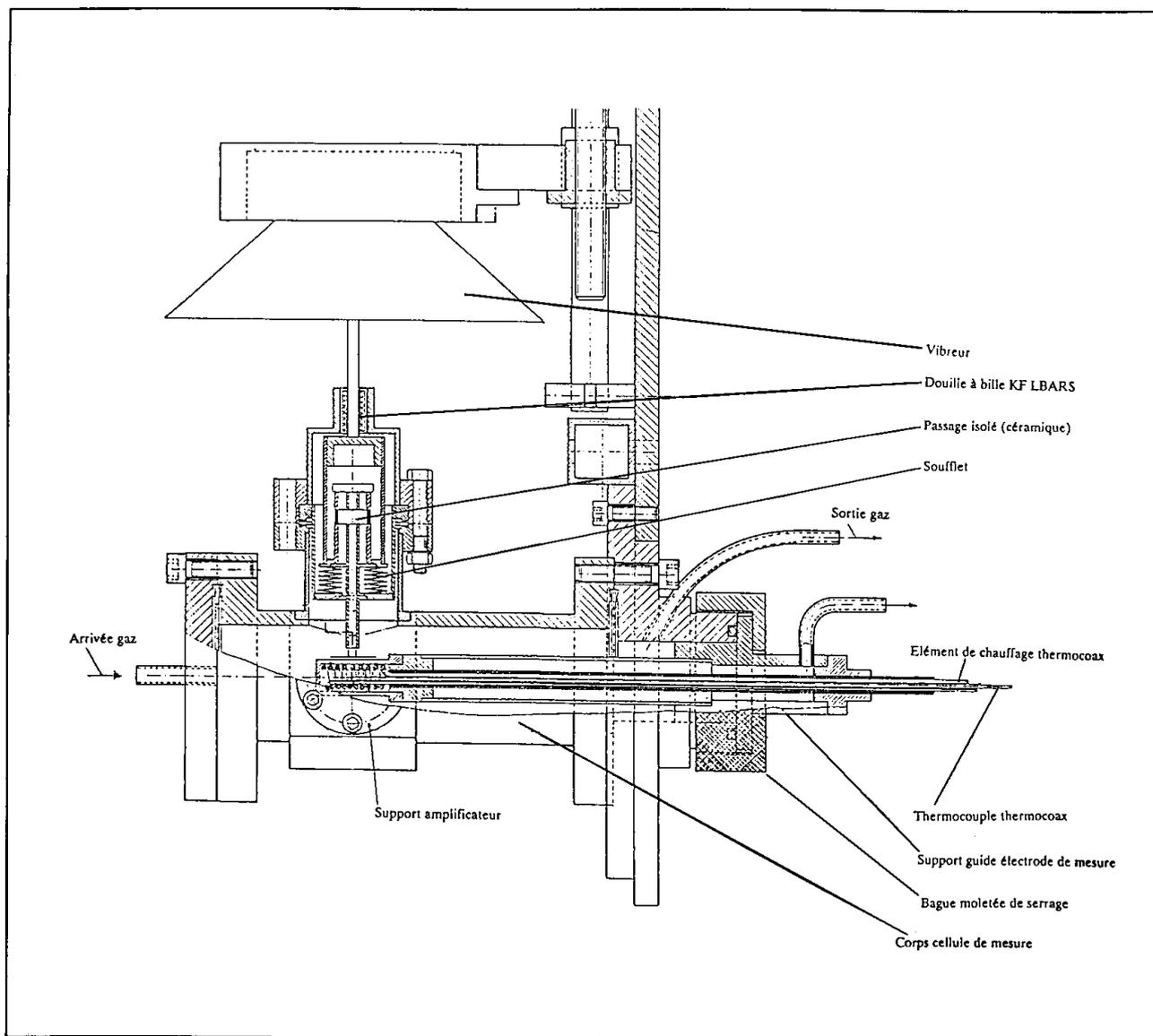


Figure 4.3 : description de l'appareil utilisé par le laboratoire de Catalyse de l'université de Lille<sup>4</sup>

## 2. Echantillons étudiés

Pour se rapprocher de ces conditions et garder le même matériau sous l'angle de son traitement chimique au dioxyde de soufre et de sa texture, nous avons broyé nos échantillons pour les rendre compatibles avec le support.

De la même façon que pour les expériences de calorimétrie, nous avons choisi d'étudier trois types d'échantillons. A savoir, l'alumine bêta seule, partiellement recouverte de platine ou d'or.

Pour ces deux derniers échantillons, et compte tenu du fait que l'on doit travailler sur des poudres, nous avons procédé à la métallisation de la poudre d'alumine bêta elle même. Pour cela, nous avons étalé la poudre et déposé par pulvérisation cathodique une épaisseur de métal équivalente à 200 Å. A l'issue de ce dépôt métallique, il apparaît que les grains qui constituent la poudre d'alumine bêta ne sont pas totalement enrobés de métal, mais seulement partiellement recouverts.

### *a) Protocole expérimental*

Après avoir disposé les échantillons dans l'enceinte de mesure, il est nécessaire d'attendre la stabilisation du signal sous flux gazeux, généralement, sous argon pur. La durée de cette stabilisation peut atteindre plusieurs heures.

Deux types d'expériences ont été réalisées :

- en isotherme, nous avons étudié l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la valeur du potentiel de surface des échantillons à partir de l'argon pur et pour 50, 100, 200 et 400 mbar d'oxygène dans l'argon.
- en isobare, influence de la température de travail, entre 50 et 400°C.

A noter que la précision concernant la mesure du signal est d'environ 2 mV. En outre, au cours de cette étude, nous n'avons pu évaluer la reproductibilité des mesures. Ces résultats doivent donc être observés avec précaution et seule une analyse comparative est recevable.

### 3. Résultats

#### a) Alumine bêta seule

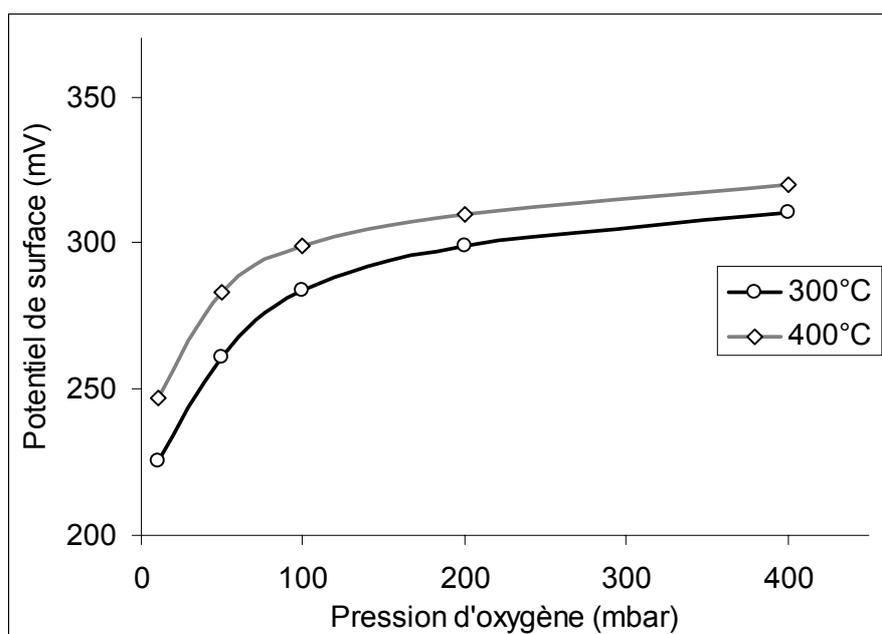
Au cours des différentes mesures effectuées, nous n'avons observé aucune variation de potentiel à la surface de l'alumine bêta seule, que ce soit en fonction de la pression partielle d'oxygène ou de la température. Cela signifie qu'il n'y a pas formation d'espèces oxygénées chargées à la surface de ce matériau dans les conditions expérimentales choisies ; tout au moins, pas en quantité suffisante pour pouvoir être observées avec cette technique.

D'autre part, il apparaît que la valeur du potentiel est très élevée, environs 700 mV, ce qui est représentatif d'un matériau possédant de mauvaises propriétés au niveau de la conduction électronique.

#### b) Alumine bêta recouverte d'or

Cette fois-ci, les échantillons nous ont permis d'observer une variation importante du potentiel de surface en fonction des conditions expérimentales.

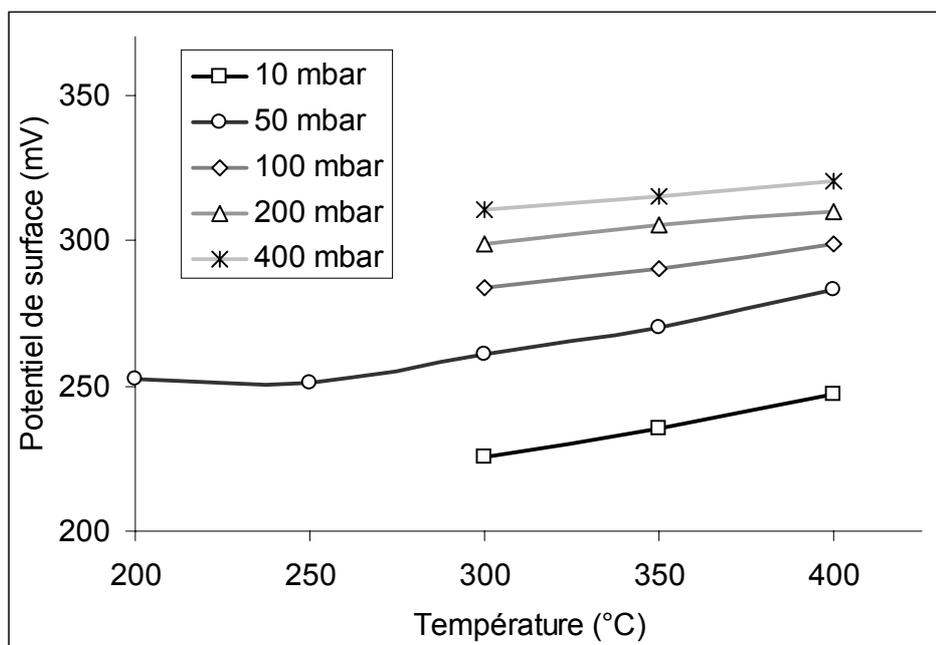
Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.4, l'augmentation de la pression d'oxygène conduit en effet à un accroissement de la valeur du potentiel de surface suivant une loi de type logarithmique.



**Figure 4.4** : évolution de la valeur du potentiel de surface pour l'alumine bêta recouverte d'or en fonction de la pression partielle d'oxygène

En admettant que la variation du potentiel de surface soit représentative de la quantité d'espèces chimisorbées formées, ces résultats indiquent une augmentation de la quantité de ces espèces avec la pression partielle d'oxygène.

Par ailleurs, dans des conditions isobares, la valeur du potentiel de surface augmente légèrement avec la température (Figure 4.5).



**Figure 4.5** : évolution de la valeur du potentiel de surface pour l'alumine bêta recouverte d'or en fonction de température

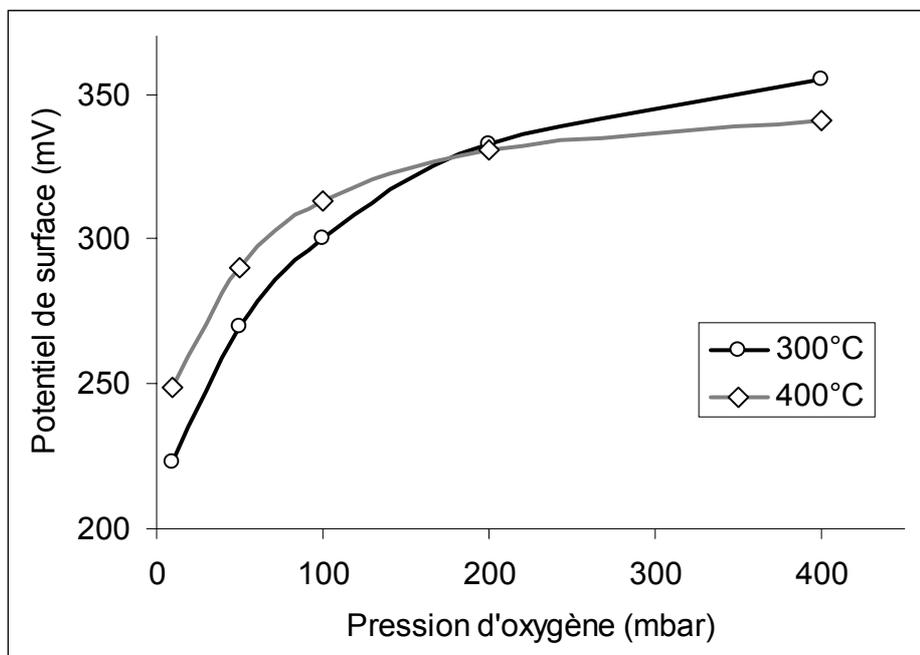
Sous réserve que ces résultats soient parfaitement reproductibles et fiables, une telle évolution du potentiel de surface avec la température va dans le sens d'un effet globalement endothermique puisque la quantité fixée augmente avec la température. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus en calorimétrie.

### c) Alumine bêta recouverte de platine

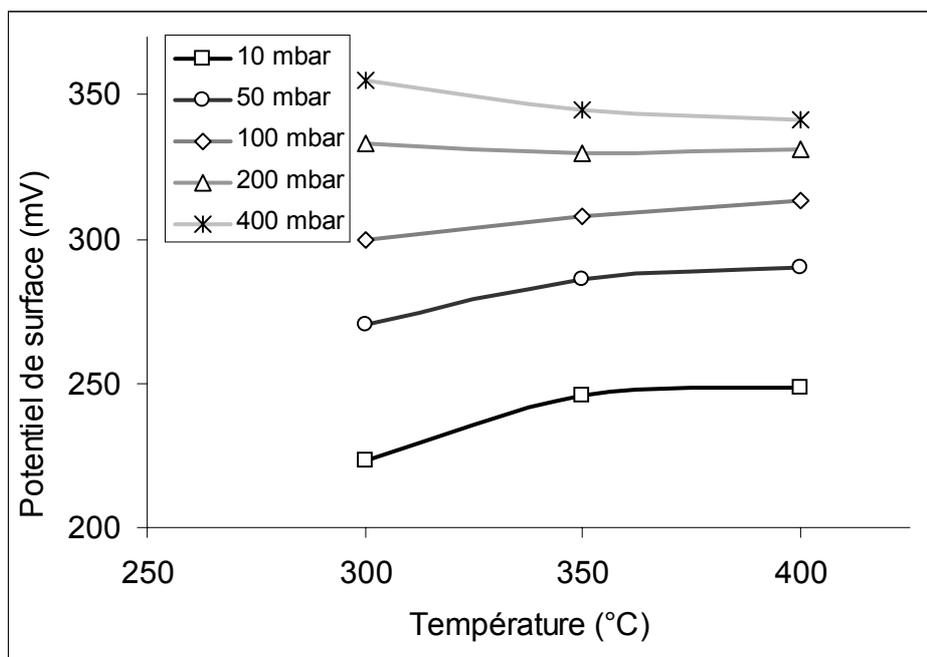
Les résultats sont relativement proches de ceux observés sur l'alumine bêta recouverte d'or, à savoir, une augmentation du potentiel de surface avec la pression d'oxygène (Figure 4.6). Cette augmentation du potentiel est cependant légèrement plus forte dans le cas de l'échantillon recouvert de platine que dans le cas de l'or. Cela semble être en accord avec une plus grande affinité du platine vis à vis de l'oxygène par rapport à celle de l'or.

Il en résulte des valeurs de potentiel de surface sensiblement plus élevées pour l'échantillon recouvert de platine dans les mêmes conditions de pression et de température.

La principale différence vient du fait que cette fois-ci, à haute pression d'oxygène, c'est à dire au-delà de 100mbar, on observe alors une légère décroissance du potentiel avec la température sur la Figure 4.7.



**Figure 4.6** : évolution de la valeur du potentiel de surface pour l'alumine bêta recouverte de platine en fonction de la pression partielle d'oxygène



**Figure 4.7** : évolution de la valeur du potentiel de surface pour l'alumine bêta recouverte de platine en fonction de température

*d) Résultats concernant les métaux purs*

Au cours de notre étude nous n'avons pas eu l'occasion d'étudier la variation du potentiel de surface sur des poudres métalliques d'or ou de platine. Cependant, nous avons quelques informations sur le comportement attendu.

En ce qui concerne l'or, nous avons déjà vu dans la partie calorimétrique que ce métal est considéré comme peu réactif vis à vis de l'oxygène<sup>5,6,7</sup>. Dans certains cas, il a d'ailleurs servi d'électrode de référence pour la mesure du potentiel de surface<sup>8</sup>. La pratique montre cependant que cette électrode n'est pas parfaitement stable lors du passage d'un gaz inerte à une atmosphère riche en oxygène<sup>3</sup> et une légère adsorption d'oxygène à la surface de ce métal n'est donc pas exclue.

Le platine est en revanche connu pour favoriser l'adsorption des gaz à sa surface, et en particulier la chimisorption de l'oxygène. Toutefois, les calculs développés dans la partie concernant l'étude calorimétrique, sur la base des travaux de Sen et Vannice<sup>9</sup>, révèlent que dans le domaine de température étudié, le taux de recouvrement du platine pur par les espèces oxygénées est très faible. D'autre part, des expériences réalisées avec du platine déposé sur une poudre d'alumine alpha indiquent que les variations de potentiel de surface sont généralement très faibles<sup>10</sup> au cours des variations de la pression d'oxygène.

Que ce soit pour l'or ou pour le platine, il semble donc que le potentiel de surface de ces métaux soit globalement peu influencé par la pression partielle d'oxygène.

## **IV - Analyse des résultats**

### **1. Rapprochement avec les résultats de calorimétrie**

Tous ces résultats sont extrêmement intéressants. Tout d'abord, nous avons constaté une absence d'espèces oxygénées chimisorbées à la surface de l'alumine bêta. Or, nous avons vu dans la partie précédente traitant des expériences calorimétriques, que l'interaction entre l'oxygène et ce matériau se traduit par la formation d'espèces oxygénées caractérisées par un phénomène endothermique parfaitement réversible.

Ces deux observations peuvent s'interpréter par la formation d'espèces non chargées à la surface de l'alumine bêta. Ce type d'adsorption pourrait alors être identifié à un simple phénomène de physisorption ; même si cela peut paraître singulier pour des températures comprises entre 200 et 500°C.

Cependant, une telle possibilité est évoquée dans la littérature pour les interactions des gaz à la surface des électrolytes solides<sup>11,12</sup>. L'interaction gaz-solide se produisant sans échange de charges électriques comme c'est cela est observé dans le cas d'une chimisorption. L'énergie d'activation de ce type de phénomène serait très faible, ce qui permet de garantir une bonne réversibilité de la réaction et une faible énergie de liaison des espèces.

En revanche, ce mécanisme ne peut rendre compte de l'endothermicité du phénomène, ce dernier restant, à priori, exothermique.

Le potentiel de surface des métaux supportés sur l'alumine bêta suit globalement une augmentation du potentiel de surface avec la pression partielle d'oxygène. Le fait de déposer un métal sur le matériau entraîne donc, cette fois ci, l'apparition d'espèces oxygénées chargées à la surface du solide.

Sur la base des ces résultats, il paraît toutefois difficile de déterminer la localisation exacte de ces espèces oxygénées. Cependant, nous avons vu que, d'une part, ces espèces chargées n'existent pas sur l'alumine bêta seule et que d'autre part, dans ces conditions expérimentales, les métaux purs seraient faiblement réactifs vis à vis de l'oxygène.

## 2. Proposition d'un mécanisme

Il semblerait donc que la formation des espèces oxygénées chargées soit directement liée à la présence du métal déposé à la surface de l'électrolyte solide. Un phénomène de synergie se produirait alors entre l'alumine bêta qui est recouverte d'espèces oxygénées neutres et le métal qui peut céder des électrons et provoquer la formation de telles espèces.

Tout laisse alors supposer que ces espèces se forment à l'interface entre l'électrolyte solide, le métal et l'atmosphère gazeuse, aussi appelé "*point triple*" et couramment exploité en électrochimie du solide<sup>13</sup>.

La présence d'une nouvelle espèce chimisorbée va dans le sens des conclusions que nous avons émises à la suite de nos résultats calorimétriques. On se souvient en effet que les signaux calorimétriques endothermiques étaient moins importants lorsqu'un métal était présent à la surface de l'alumine bêta ; Cette diminution de l'effet endothermique peut être interprétée par la formation d'espèces chimisorbées à caractère exothermique.

En conséquence, et si l'on considère les résultats de calorimétrie et ceux de potentiel de surface concernant l'alumine seule ou associée avec le métal, on peut imaginer le mécanisme suivant : il existerait une interaction entre l'oxygène et l'alumine bêta qui produirait la formation d'une espèce oxygénée faiblement liée à caractère endothermique.

Cette espèce, non chargée, pourrait alors, dans un deuxième temps, réagir sur un site actif lié à la présence du métal suivant une réaction exothermique plus ou moins importante en fonction de la nature du métal.

La localisation exacte de cette espèce chargée reste encore indéterminée. Etant donné qu'elle serait formée suite à la rencontre des espèces oxygénées présentes sur l'électrolyte solide avec un site actif de l'électrode métallique, sur la Figure 4.8, nous l'avons imaginée au niveau de l'interface électrolyte solide – gaz – électrode métallique. Cependant, ces espèces, faiblement liées peuvent très bien être suffisamment mobile pour se déplacer à la surface du métal et éventuellement subir d'autres réactions chimiques donnant lieu à la formation de plusieurs espèces oxygénées chimisorbées distinctes.

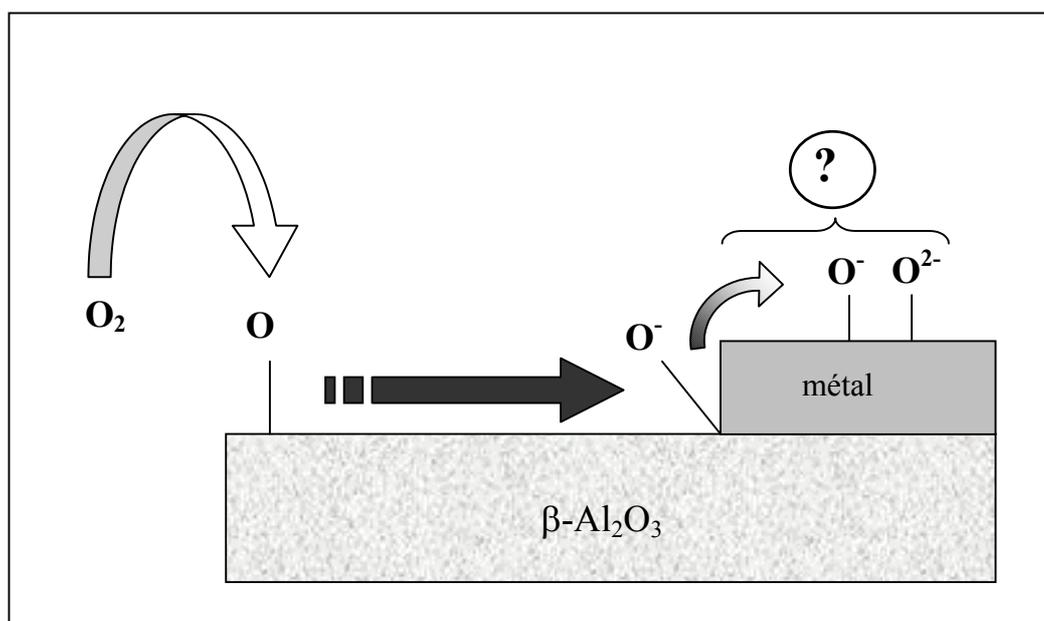


Figure 4.8 : illustration du mécanisme proposé

Il n'en reste pas moins que, de toute évidence, c'est la formation de cette ou ces espèces oxygénées chimisorbées, et donc chargées, qui va être à l'origine du signal électrique du capteur.

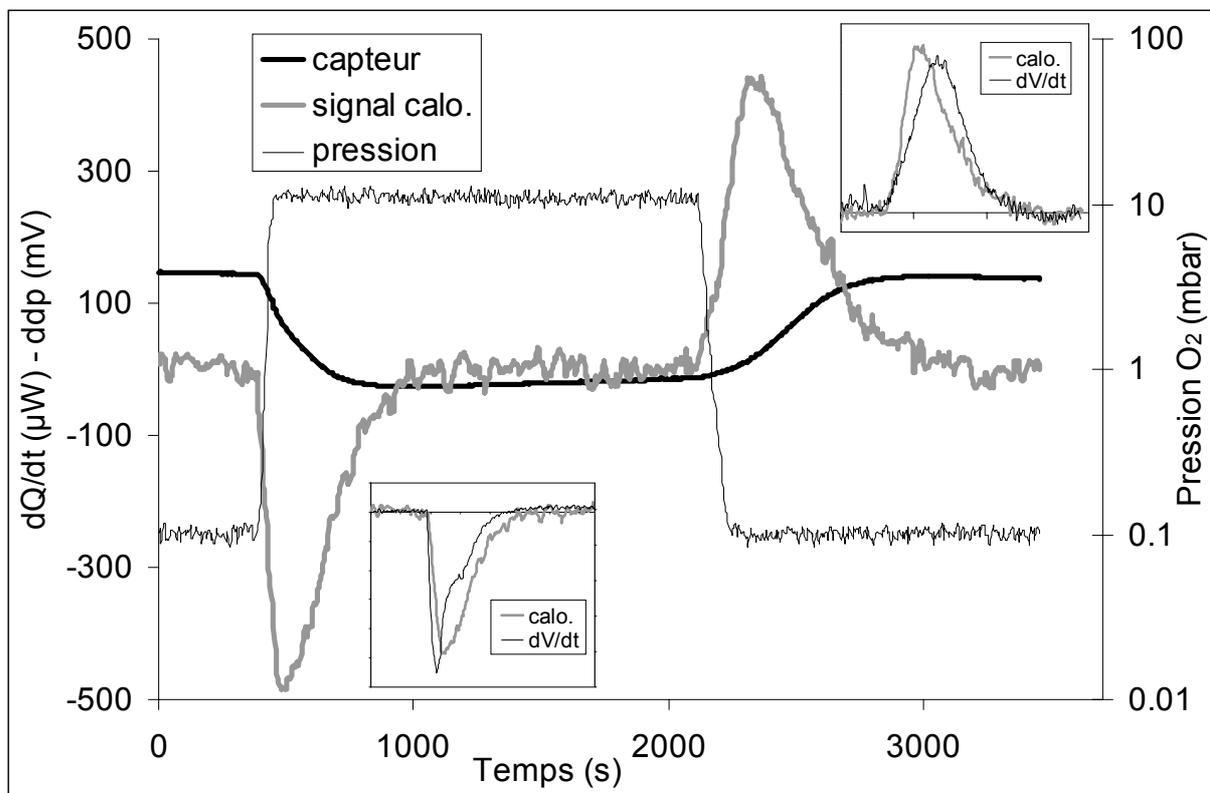
Cette conclusion est à rapprocher d'une expérience où nous avons suivi simultanément le signal calorimétrique observé sur l'alumine bêta et la réponse d'un capteur placé dans la même phase gazeuse et à la même température.

Les résultats sont reportés sur la Figure 4.9. Au cours de l'injection d'oxygène, nous observons simultanément une diminution de la réponse du capteur et l'apparition du signal endothermique. Réciproquement, une diminution de la pression d'oxygène entraîne un phénomène inverse.

Il est particulièrement intéressant de remarquer que la durée du phénomène qui conduit à la stabilisation est identique pour la réponse électrique du capteur et pour le signal calorimétrique. Pour s'en convaincre, nous avons comparé le signal calorimétrique avec la dérivée de la réponse électrique en fonction du temps. Les représentations graphiques sont proposées en médaillon sur la Figure 4.9.

Nous pouvons observer une très bonne correspondance entre la durée du signal calorimétrique et la réponse du capteur. Cette simple comparaison nous indique que la vitesse

de formation des espèces à caractère endothermiques est identique à celle de la variation de réponse électrique du capteur.



**Figure 4.9** : comparaison entre le signal calorimétrique et la réponse d'un capteur placé dans les mêmes conditions expérimentales. En médaillon, comparaison avec la dérivée de la réponse du capteur en fonction du temps

Pourtant, ces espèces non chargées ne peuvent être directement à l'origine d'un signal électrique. Ces résultats vont donc dans le sens du mécanisme à deux étapes proposé précédemment qui fait intervenir deux espèces oxygénées consécutives. La première étant neutre et à caractère endothermique tandis que la seconde est chargée et caractérisée par un phénomène exothermique de chimisorption.

Dans ce cas, nous devons admettre que la réaction de formation de la seconde espèce est très rapide devant celle des espèces non chargées<sup>14,15</sup>. Cela revient à dire que le phénomène limitant du processus d'adsorption correspondrait à la formation des espèces à caractère endothermique. La rapidité du phénomène peut être par ailleurs confirmée par le fait que sous l'angle cinétique, les thermogrammes obtenus sur l'alumine bêta seule ou en présence de métal sont sensiblement identiques.

- <sup>1</sup> M. Kleitz, P. Fabry, E. Schouler, *Fast ion transport in solids, solid state batterie and devices*, W. van Gool, 1972, p. 439-451
- <sup>2</sup> S. Roy Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum (1990,1977), 7.3.1, p. 30
- <sup>3</sup> Y. Barbaux, J-P. Bonnelle, J-P. Beafils, *Mesure du travail d'extraction électronique des catalyseurs - I - Electrode de référence*, J. Chim. Phys. 1976, **73**, n°1, p.25-31
- <sup>4</sup> A. Rives, *Oxydation de nuances de cuivres et de laitons -  $\alpha$  : étude par mesure du potentiel de surface et spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X*. thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (1993)
- <sup>5</sup> C. Schwandt, W. Weppner, *Kinetics of oxygen, platinum/stabilized zirconia and oxygen, gold/stabilized zirconia electrodes under equilibrium conditions*, J. Electrochem. Soc., vol 144, n°11 (1997), p. 3728-3738
- <sup>6</sup> D. M. Haaland, *Noncatalytic electrodes for solid-electrolyte oxygen sensors*, J. Electrochem. Soc., vol127, n°4 (1980), p.796-804
- <sup>7</sup> B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Electrode polarization at the Au, O<sub>2</sub>(g) / yttria stabilized zirconia interface. Part II : electrochemical measurments and analysis*, Solid State Ionics 48 (1991), p. 155-171
- <sup>8</sup> S. Bourasseau, J.R. Martin, F. Juillet, S.J. Teichner, *Variation du travail d'extraction thermoélectronique de semi-conducteurs pulvérulents soumis à l'action d'un rayonnement électromagnétique*, J. Chim. Phys. 1973, **70**, n°10, p.1467-1471
- <sup>9</sup> B. Sen, M.A. Vannice, *Enthalpy Changes During O<sub>2</sub> Adsorption and H<sub>2</sub> Titration of Adsorbed Oxygen on Platinum*, journal of Catalysis, 129 (1991), p. 31-37
- <sup>10</sup> Communication personnelle avec A. Rives, Lille, mars 2001
- <sup>11</sup> S. Roy Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum (1990,1977), 7.3.1, p. 282
- <sup>12</sup> S.P.S. Badwal, H.J0 de Bruin, *Electrode kinetics at the palladium/ceramic oxide electrolite interface*, J. Electrochel. Soc., vol 129, n°9 (1982), p.1921-1928
- <sup>13</sup> M.Kleitz, E. Siebert, *Electrode Reactions in Potentiometric Gas Sensors*, Chemical Sensors Technology, vol.2, Elsevier (1989), p.151-171
- <sup>14</sup> E.J.L. Schouler, *Relation between solid oxide electrolyte surface properties and electrode reaction kinetics*, Solid State Ionics, 9&10 (1983), p. 945-952

<sup>15</sup> A. Dubbe, H.D. Wiemhöfer, W. Göpel, *Combination of pressure modulation and impedance spectroscopy for study of electrode kinetics on solid electrolytes : porous gold/solid sodium carbonate interface*, J. Electrochem. Soc., vol 142, n°8 (1995), p.2757-2761

## **Chapitre 5 : Etude du comportement électrique de l'interface matériau - électrode**

Pour interpréter les effets électriques observés sur ce type de capteur, C. Pupier a proposé un modèle qui suppose l'existence d'électrodes "idéalement polarisables" pour lesquelles il n'y a aucun échange de charge ou de matière entre l'électrode et le matériau. Cette hypothèse méritait d'être vérifiée et nous avons donc mis en œuvre des expériences concernant l'étude des propriétés électriques des interfaces de type métal-électrolyte solide.

Dans un premier temps, nous décrirons les différentes méthodes utilisées pour accéder à ces informations, puis nous analyserons le comportement de différents matériaux associés à des électrodes en or ou en platine.

Pour cette étude, nous avons choisi deux grandes catégories de matériaux. Tout d'abord, ceux qui, par expérience, sont capables de donner des réponses électriques satisfaisantes dans le cadre de leur utilisation pour la réalisation des capteurs étudiés dans ce travail. C'est bien sûr le cas de l'alumine bêta, mais aussi des verres conducteurs ioniques au sodium et de la zircone pour des températures comprises entre 300 et 600°C. La seconde catégorie correspond à des matériaux tels que le dioxyde d'étain qui ne permet pas d'observer de signal électrique lorsqu'il est utilisé dans cette application.

### ***1 - Méthodes d'évaluation des propriétés électriques de l'interface métal - matériau sensible.***

Nous allons principalement étudier des matériaux communément appelés électrolytes solides qui présentent des propriétés électriques particulières par le fait que le déplacement des charges électriques en leur sein est assuré par la mobilité de certains ions de la structure. Leur conductivité est généralement thermiquement activée et ne devient mesurable qu'à des températures relativement élevées. Pour évaluer leurs propriétés électriques, deux méthodes peuvent être exploitées : la première consiste à effectuer des mesures à partir d'un courant continu, la seconde utilise un courant alternatif.

## 1. Mesures à courant continu

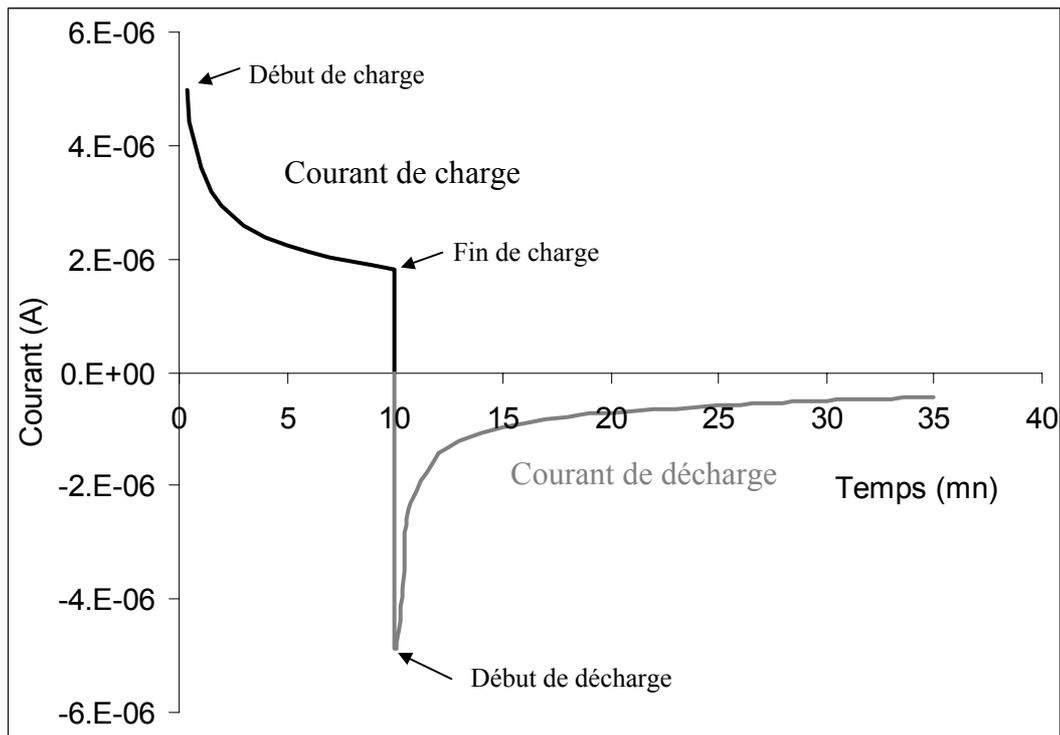
Cette méthode consiste donc à effectuer une mesure du courant électrique qui traverse le matériau lorsqu'on impose une différence de potentiel constante aux bornes de celui-ci.

Dans le cas des conducteurs électroniques, cette technique est très bien adaptée pour déterminer les valeurs de résistance ; le courant qui traverse le matériau étant constant. En revanche, pour un électrolyte solide, les résultats vont largement dépendre de la nature et de la qualité des électrodes utilisées. En effet, sous l'action d'un champ électrique, les ions mobiles vont se déplacer vers l'anode ou vers la cathode suivant la nature de leurs charges. Arrivés au contact de l'électrode, deux solutions sont envisageables.

1- Tout d'abord, nous pouvons considérer qu'aucun transfert de charge sous forme ionique ou électronique ne soit possible entre le matériau concerné et l'électrode ou le milieu environnant. Dans ce cas, on observe une accumulation de charges au voisinage de l'électrode et l'effet capacitif qu'elle induit tend à bloquer toute circulation de charge dans le circuit électrique. Sous l'effet d'un potentiel électrique constant, il apparaît un courant électrique qui décroît de façon exponentielle avec le temps. Réciproquement, lorsqu'on court-circuite les électrodes initialement chargées, on observe l'apparition d'un courant en sens inverse qui décroît jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

Dans le cas d'électrodes idéalement polarisables, les courants de charge et de décharge doivent correspondre à une même quantité de charges transportées. Il s'agit là d'un cas idéal qui, en pratique, est difficilement vérifiable. En effet, il implique que l'on puisse évaluer la quantité de charges transportées.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 5.1, cela est relativement facile au cours de la charge, il n'en est pas de même au cours de la décharge pour laquelle l'équilibre est généralement extrêmement long à atteindre. De plus, le processus ne peut pas toujours s'identifier à un phénomène purement capacitif. Au cours de la polarisation, les électrodes peuvent aussi être le siège de réactions électrochimiques irréversibles. Ce comportement va dépendre de la nature des matériaux utilisés et de la valeur du potentiel appliqué.



**Figure 5.1** : évolution du courant qui traverse le matériau au cours du temps lors de la polarisation d'un dispositif composé d'un électrolyte solide sur lequel sont déposées deux électrodes métalliques (300mV)

2- La deuxième solution tient compte du fait que les ions porteurs de charge de l'électrolyte solide peuvent aussi intégralement réagir avec l'électrode ou l'environnement du matériau. Il n'y a alors plus accumulation de charges et l'on se retrouve dans la situation où le courant mesuré est constant au cours du temps. Les électrodes sont alors définies comme non polarisables.

On conçoit que la méthode de mesure par courant continu est parfaitement valable pour des électrolytes solides associés à des électrodes non polarisables. En revanche, elle ne permet qu'une information qualitative lorsque l'électrode est idéalement ou partiellement polarisable. De plus, comme nous l'avons vu, elle peut induire des réactions parasites irréversibles qui ne sont pas acceptables. Pour s'affranchir de ces problèmes et mieux préciser le caractère polarisable ou non des électrodes, nous utiliserons au cours de ce travail une autre technique de caractérisation des propriétés électriques des matériaux, et cela, à partir de mesures en courant alternatif.

## 2. Mesures avec un courant alternatif

L'utilisation d'un courant alternatif permet d'éviter les désagréments observés avec le courant continu. En travaillant à suffisamment haute fréquence, c'est à dire quelques Hz, les désagréments observés pour les mesures en courant continu peuvent être éliminés.

Il est alors possible de mesurer des valeurs de résistance stables dans le temps et surtout, reproductibles. De plus, le fait de pouvoir travailler à différentes fréquences permet de caractériser les différents comportements résistifs et capacitifs susceptibles de se produire au niveau du dispositif étudié.

Cette technique, dite de *spectroscopie d'impédance*, largement utilisée en électrochimie des liquides, a été adaptée à l'étude des solides par J. E. Bauerle<sup>1</sup>. Elle n'a cessé d'être développée depuis et présente l'énorme avantage de permettre de séparer et d'identifier les différentes contributions attribuables à la structure interne des matériaux et aux interfaces matériau - électrode.

### a) Principe de la technique de spectroscopie d'impédance :

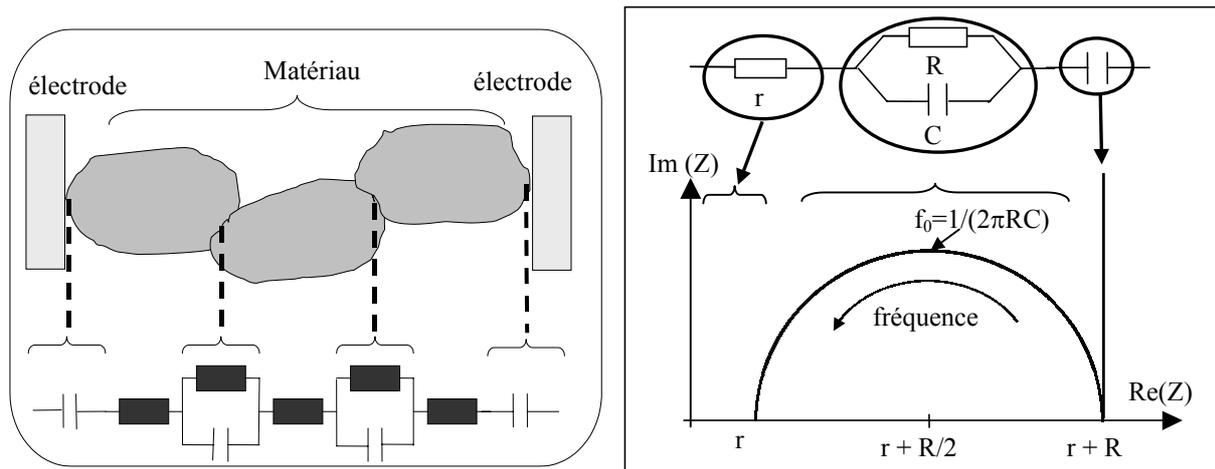
La technique consiste à travailler avec un courant alternatif, plus particulièrement une tension sinusoïdale  $U$  de fréquence  $f$  (la pulsation  $\omega$  vérifie :  $\omega = 2\pi f$ ) telle que  $U=U_0 \exp(i\omega t)$ . Cette tension produit un courant sinusoïdal dans le matériau qui subit cependant un déphasage  $\varphi$  variable :  $I=I_0 \exp i(\omega t+\varphi)$ .

L'impédance est alors définie comme le rapport  $I/U$  :  $Z(\omega)=Z_0 \exp(-i\varphi)$ . C'est donc un nombre complexe composé d'une partie réelle  $Re(Z)$  et d'une partie imaginaire  $Im(Z)$  :

$$Z(\omega)=Re(Z) - i Im(Z)$$

Au cours des applications suivantes, nous utiliserons principalement la représentation cartésienne de  $Z$  dans le plan complexe (partie réelle en abscisse, imaginaire en ordonnée) aussi appelée représentation de Nyquist.

Dans le cas de matériaux constitués à partir de poudre conductrices frittées, le déplacement des porteurs de charge à l'intérieur des grains est considéré comme un phénomène purement résistif. En revanche, le comportement électrique au niveau des défauts de structure tels que les joints de grains ou les discontinuités que représentent les interfaces avec les électrodes sont généralement électriquement interprétées par différents circuits R//C successifs<sup>1,2</sup> (Figure 5.2-a).



**Figure 5.2 :** (a) illustration des phénomènes d'interfaces modélisables par des circuits électriques. (b) représentation de Nyquist du comportement électrique d'un circuit électrique

Ainsi, suivant les études menées par plusieurs auteurs, les basses fréquences (quelques Hz) sont principalement représentatives des phénomènes qui se produisent aux électrodes. Les fréquences moyennes (de l'ordre du kHz) correspondent à ceux qui se produisent aux joints de grains et les hautes fréquences (supérieures au MHz), aux phénomènes intra granulaires<sup>2,3</sup>.

Construisons un circuit électrique équivalent au comportement électrique d'un matériau fritté et composé de deux résistances R et r et d'une capacitance C (Figure 5.2-b). Si l'on monte R et C en parallèle et que l'on dispose r en série par rapport à ce circuit, l'impédance du circuit se calcule de la manière suivante :

$$\frac{1}{Z_{//}} = \frac{1}{R} - \frac{\omega C}{i} \quad \text{et} \quad Z_{\text{tot}} = r + Z_{//}$$

$$\text{nous avons alors } Z(\omega) = \left( r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \right) - i \left( \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right) = \text{Re}(Z) - i \text{Im}(Z)$$

où  $\tau = RC$ , constante de temps du circuit parallèle RC.

En représentation cartésienne dans le plan complexe, cette expression est l'équation d'un demi-cercle de rayon  $R/2$  centré sur l'axe des réels à  $(r+R/2)$ .

Dans le cas où l'on a des électrodes idéalement polarisables, le fait de ne pas avoir d'échange de charges devrait s'interpréter par une contribution purement capacitive au niveau de l'interface matériau – électrode. Le déphasage de  $\pi/2$  induit par une capacité se traduirait alors par une droite verticale dans le diagramme de Nyquist.

En fait, si l'on souhaite obtenir des informations sur la polarisabilité des électrodes, il sera nécessaire de travailler à basse fréquence pour favoriser le phénomène d'accumulation des ions aux électrodes et se rapprocher ainsi des conditions déjà exprimées à propos de la méthode en courant continu.

Cependant, l'accumulation des charges à proximité des électrodes doit être associée à des phénomènes de diffusion des ions dans le matériau. Plus la fréquence de mesure est basse, plus la perturbation due au courant alternatif atteint une profondeur importante dans le matériau et amplifie le phénomène de polarisation des électrodes. La mobilisation de ces porteurs de charge, qui ne sont alors plus disponibles pour la conduction du courant provoque alors une augmentation de la résistance du matériau aux basses fréquences.

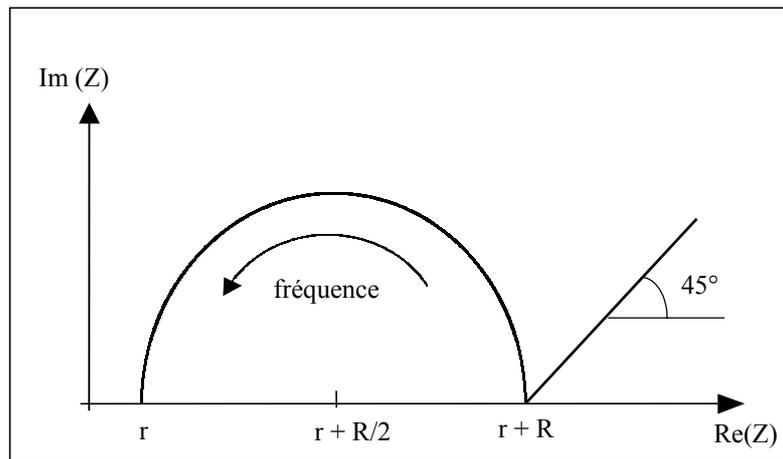
La formulation de l'impédance d'un tel système peut alors être exprimée par un comportement équivalent à une impédance de Warburg dans un milieu semi-infini, soit :

$$Z(\omega) = \frac{\sigma_w}{\sqrt{\omega}}(1-i)$$

avec  $\sigma_w$  le coefficient de Warburg, qui prend en compte la concentration des porteurs de charge et leur coefficient de diffusion dans le matériau.

La représentation d'une telle expression dans le plan de Nyquist est donné par une droite inclinée à  $45^\circ$  représentée sur la Figure 5.3 ; L'angle de  $45^\circ$  étant imposé par la puissance  $\frac{1}{2}$  affectée à la pulsation Cette droite sera considérée comme représentative du phénomène de polarisation des électrodes.

En pratique, la valeur de l'angle peut connaître une légère dispersion autour de  $45^\circ$  pour des raisons d'inhomogénéité du matériau et de la qualité des interfaces entre le matériau et les électrodes.



**Figure 5.3** : représentation de Nyquist d'un circuit R//C associé à un phénomène diffusionnel de type Warburg

Les propriétés électriques intrinsèques des matériaux peuvent être analysées suivant trois points particuliers.

Premièrement, les points d'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses. Ce demi-cercle coupe l'axe des abscisses à  $(r+R)$  lorsque  $\omega$  est nul, et le coupe de nouveau à l'abscisse  $r$  lorsque  $\omega$  tend vers l'infini. Ceci nous permet de déterminer la contribution de chaque élément résistif du dispositif, soit  $r$  et  $R$  dans la Figure 5.3.

Un autre point particulier est le sommet de l'arc de cercle, il est défini comme le maximum d'amplitude de  $\text{Im}(Z)$  (c'est à dire  $\text{Im}(Z)=R/2$ ) et atteint pour  $\omega_0 RC=1$ . Cette valeur remarquable de la pulsation permet de déterminer la fréquence de relaxation du circuit électrique  $f_0=1/(2\pi RC)$ .

Cette méthode permet donc de séparer et de déterminer les résistances et capacités équivalentes des diverses contributions du matériau. Il suffit que les fréquences de relaxation de chacun de ces circuits soient suffisamment différentes pour obtenir de multiples demi-cercles permettant de bien séparer les contributions respectives.

## ***II - Utilisation de la spectroscopie d'impédance – résultats expérimentaux***

Après une rapide exposition des principes de la spectroscopie d'impédance, nous allons maintenant vérifier s'ils peuvent être directement appliqués à notre travail. Pour cela, et dans un premier temps, nous étudierons les spectres d'impédance de chaque matériau choisi dans cette étude. Par la suite, nous procéderons à une analyse plus fine des différences observées et nous verrons l'influence de la température et de la pression d'oxygène sur les caractéristiques électriques des matériaux et des interfaces matériau – électrode.

### **1. Observation générale des spectres**

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'impédance de type HP4192A LF. Cet appareil permet d'effectuer un balayage en fréquence entre 5Hz et 13Mhz et de mesurer des valeurs d'impédance comprises entre 0,1m $\Omega$  et 1,3M $\Omega$ .

L'expérience consiste à enregistrer les valeurs des composantes réelles et imaginaires de l'impédance en fonction de la fréquence du courant alternatif. Les données sont alors représentées graphiquement (diagramme de Nyquist) pour être analysées.

Les mesures ont été réalisées avec un courant alternatif sinusoïdal dont l'amplitude maximale a été fixée à 100mV. Cette valeur, de l'ordre de grandeur des potentiels produits par les capteurs permet en outre d'engendrer un courant suffisamment important pour obtenir une mesure précise de l'impédance.

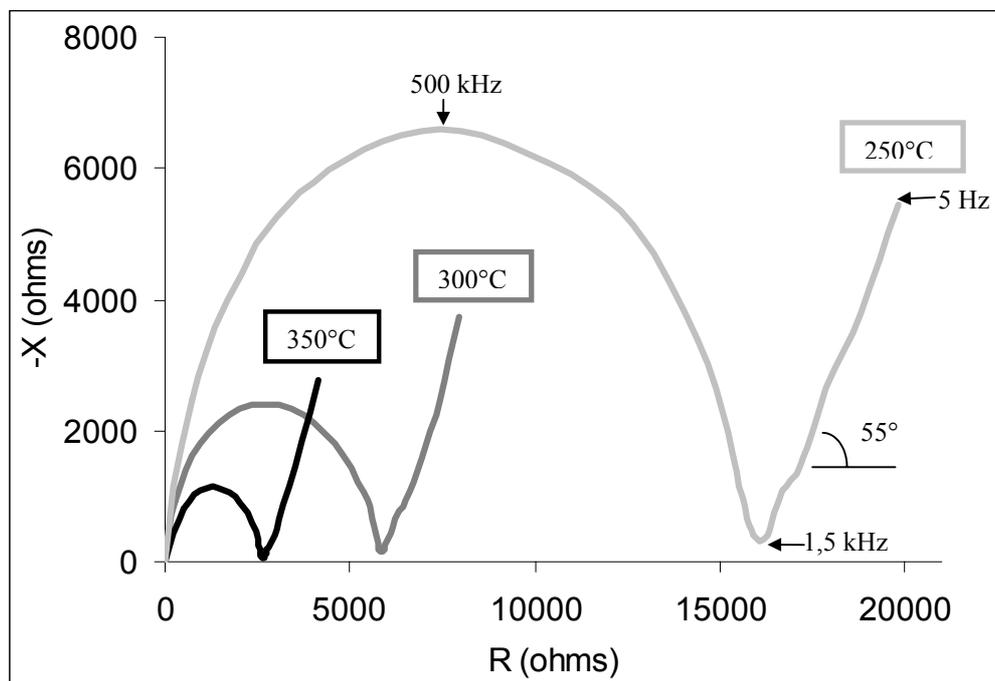
Nous allons, dans un premier temps, observer la forme générale des spectres enregistrés afin de déterminer les caractéristiques communes et celles qui diffèrent entre tous les matériaux étudiés.

a) Alumine bêta frittée :

Les pastilles d'alumine bêta frittée et ayant subi un traitement au dioxyde de soufre ont été largement utilisées pour la production des capteurs de gaz. La stabilité des réponses électriques a été éprouvée, notamment au cours des travaux de E. Fascetta et C. Pupier.

Les échantillons étudiés se présentent sous la forme de pastilles frittées de 10 mm de diamètre associées à deux électrodes d'or réalisées par pulvérisation cathodique de 400 nm d'épaisseur

L'analyse par spectroscopie d'impédance réalisée à différentes températures et sous air nous donne les résultats représentés sur la Figure 5.4.



**Figure 5.4** : représentation de Nyquist du spectre d'impédance obtenu avec l'alumine bêta sous forme frittée sur laquelle sont déposées deux électrodes d'or, à différentes températures et sous air.

Nous pouvons noter la présence d'un demi-cercle, caractéristique de la présence de défauts de structure dans le matériau et que l'on peut attribuer aux joints de grains. Lorsque la température augmente, le demi-cercle, qui est représentatif de la résistance du matériau fritté, voit son diamètre diminuer.

Ceci est parfaitement en accord avec le fait que la conductivité ionique dans les électrolytes solides est un phénomène thermiquement activé.

Nous constatons par ailleurs l'existence d'une partie linéaire qui apparaît aux basses fréquences et que l'on peut attribuer aux propriétés électriques de l'interface électrode métallique – matériau.

La valeur de l'angle d'inclinaison ne dépend pas de la température et elle est estimée pour ce matériau à  $55^\circ$ . Nous trouvons donc une valeur légèrement plus forte que la valeur attendue qui est de  $45^\circ$ .

*b) Verre conducteur ionique au sodium*

Ce verre a été développé par le Politecnico de Turin dans le cadre du projet Econox pour la préparation d'une encre permettant la production de capteurs par une méthode de sérigraphie.

Dans ce cas, les échantillons se présentent sous la forme de couches épaisses (environ  $50\mu\text{m}$ ) réalisées par sérigraphie sur un substrat d'alumine alpha. Comme sur l'alumine bêta, les mesures électriques sont réalisées aux bornes de deux électrodes d'or déposées par pulvérisation cathodique et d'une épaisseur de 400 nm.

Ce matériau, déjà présenté dans le deuxième chapitre, est aussi un conducteur ionique par l'ion sodium. Associé à une électrode d'or et une électrode de platine, il constitue un capteur qui donne des réponses satisfaisantes et proches de celles obtenues avec l'alumine bêta.

Les mesures d'impédance nous indiquent aussi un comportement semblable à celui de l'alumine bêta. Les résultats obtenus à différentes températures présentent en effet des demi-cercles dont le diamètre diminue avec la température. On note toujours la présence de la partie linéaire attribuable à l'interface électrode métallique – matériau. Cette dernière est cependant plus inclinée que dans le cas de l'alumine bêta frittée c'est à dire  $40^\circ$  contre  $55^\circ$  précédemment.

Ces expériences ont été réalisées sur différents verres qui se différencient par leur température de recuit, et par suite, par leur degré de cristallisation. Les résultats indiquent que ce paramètre ne semble pas affecter de façon notable leur comportement électrique.

*c) alumine bêta sérigraphiée : mélange verre/alumine bêta*

Nous avons vu que l'encre utilisée pour le dépôt par sérigraphie des capteurs en couche épaisse est composée d'un mélange de poudre d'alumine bêta et de verre selon un rapport 60/40. Nous avons donc conduit des mesures d'impédance complexe sur ce matériau en espérant pouvoir évaluer l'effet du mélange.

Les mesures électriques ont été réalisées aux bornes d'électrodes d'or déposées sur le matériau sérigraphié. De nouveau, le comportement obtenu est semblable à celui des matériaux purs. La seule différence concerne la partie linéaire. L'inclinaison de la droite est proche de  $40^\circ$ , soit, sensiblement égale à celle du verre.

*d) Zircone frittée*

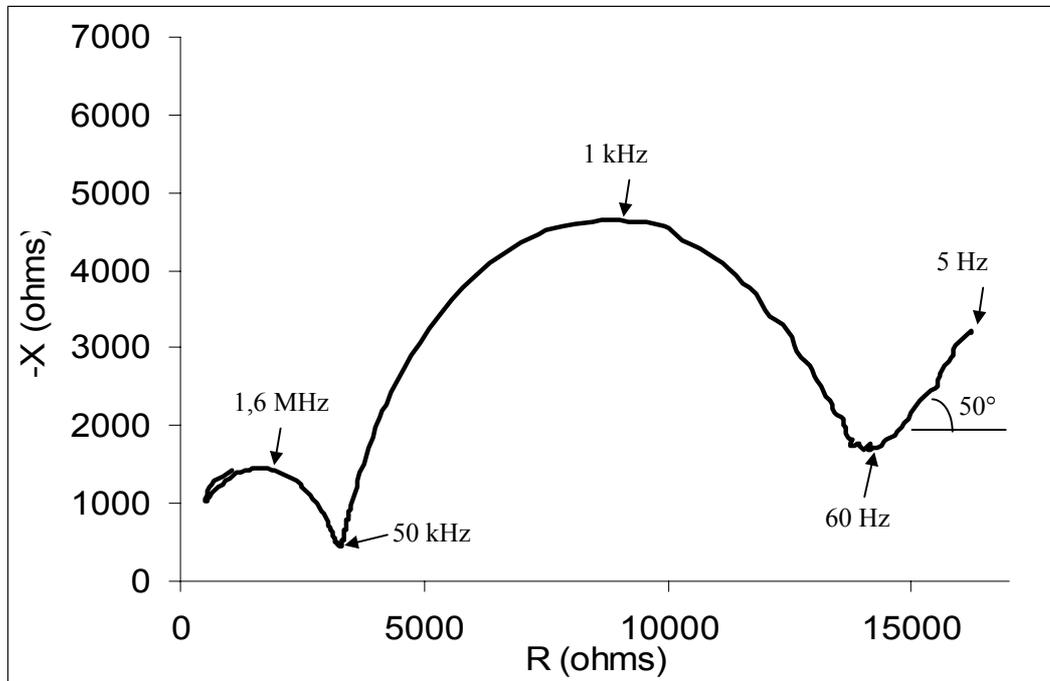
Nous avons décidé d'étudier un autre électrolyte solide dont les porteurs de charges sont différents de l'ion  $\text{Na}^+$ . Notre choix s'est porté sur un matériau largement utilisé pour ses propriétés d'électrolyte solide : la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ). Les très nombreuses études qui le concernent en font un matériau de référence.

Nous avons ici à faire à un matériau dont le transport des charges est assuré par les lacunes d'oxygène. Ce type de matériau est donc susceptible de pouvoir réagir avec l'atmosphère gazeuse environnante. Il ne présente donc plus forcément les critères avancés pour favoriser le phénomène d'accumulation des charges aux électrodes. Cela implique que les électrodes ne seront plus idéalement polarisables.

Les échantillons de zircone nous ont été fournis par le Politecnico de Turin et se présentent sous la forme de pastilles frittées de 10 mm de diamètre. Les contacts électriques étant réalisés à l'aide d'électrodes déposées par pulvérisation cathodique similaires à celles des précédents échantillons. Les résultats obtenus par impédance complexe montrent sur la Figure 5.5 que ce matériau présente lui aussi des particularités liées à la polarisation des électrodes ; tout au moins, dans le domaine de température étudié, c'est à dire entre 200 et 600°C et sous air.

On retrouve en effet sur le spectre d'impédance une partie linéaire qui apparaît à basses fréquences et dont la pente est d'environ  $50^\circ$ .

Dans le cas de la zircone, le spectre d'impédance est cependant plus complexe que celui des autres matériaux étudiés. Il apparaît un demi-cercle supplémentaire aux hautes fréquences de mesure que l'on peut attribuer au mécanisme de conduction au niveau intragranulaires.



**Figure 5.5 :** représentation de Nyquist du spectre d'impédance obtenu avec la zircone sur laquelle sont déposées deux électrodes d'or, à 400°C et sous air.

En outre, dans le cadre de son utilisation pour la fabrication d'un capteur de gaz, c'est à dire associé à une électrode en or et une autre en platine, il apparaît que ce matériau permet d'obtenir des réponses similaires, quoique légèrement plus faibles, à celles des dispositifs classiques à base d'alumine bêta.

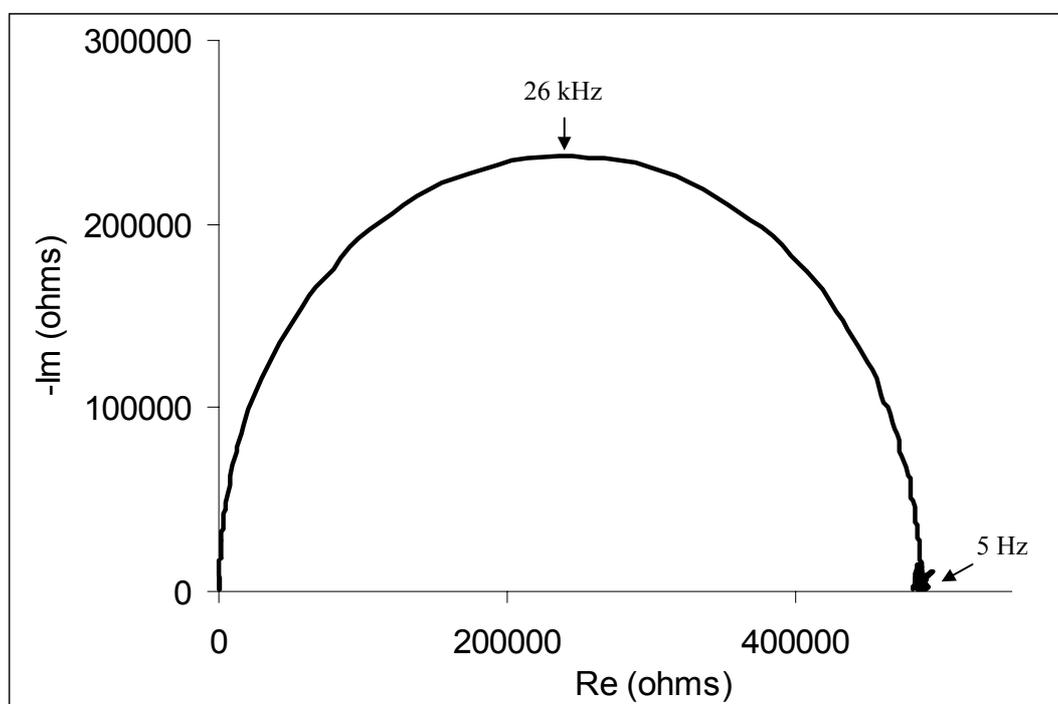
*e) Dioxyde d'étain : semi-conducteur de type n*

Nous venons de voir que les différents matériaux étudiés sont tous de bons candidats pour réaliser un capteur de type potentiométrique avec les deux électrodes situées dans la même phase gazeuse. Ils présentent tous par ailleurs une partie linéaire dans le diagramme de Nyquist d'impédance complexe. Cette partie linéaire est liée au caractère ionique de ce matériau.

Pour compléter cette étude, il nous a paru intéressant d'étudier un matériau conducteur électronique. Nous avons choisi le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) qui, bien que déficitaire en lacunes d'oxygène, a une réputation de conducteur électronique.

On sait par ailleurs que ce matériau, associé à une électrode d'or et une électrode de platine, ne donne pas de réponse potentiométrique à l'action des gaz.

Nous avons procédé à l'étude de ce matériau par impédance complexe en utilisant des pastilles frittées sur lesquelles sont déposées des électrodes d'or. Dans ce cas, les résultats obtenus ne donnent que le demi-cercle caractéristique des propriétés volumiques du matériau. La partie linéaire obtenue avec les électrolytes solides n'apparaît plus (Figure 5.6).



**Figure 5.6:** représentation de Nyquist du spectre d'impédance obtenu avec le dioxyde d'étain sur laquelle sont déposées deux électrodes d'or, à 300°C et sous air.

L'analyse de ces résultats laisse donc à penser que les électrolytes solides utilisables pour la fabrication de capteurs de gaz doivent favoriser les phénomènes d'accumulation aux électrodes et présenter ainsi une partie linéaire à basse fréquence dans le spectre d'impédance complexe. Ce qui revient à dire que les électrodes associées à ce matériau doivent être polarisables.

## 2. Analyse quantitative des spectres d'impédance

Nous avons déjà évoqué précédemment les phénomènes électriques qui sont à l'origine de la forme des spectres d'impédance observés. Ainsi, les demi-cercles sont caractéristiques des propriétés volumiques des matériaux et peuvent être assimilés à un circuit électrique équivalent composé d'une résistance et d'une capacitance en parallèle.

- La partie linéaire traduit le caractère polarisable des électrodes et l'inclinaison à 45° est liée au mécanisme de diffusion des ions porteurs de charge dans le matériau.

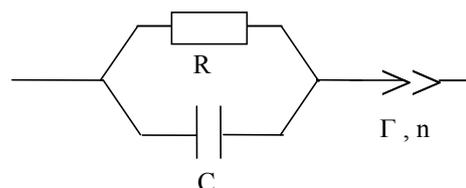
Pour quantifier ce phénomène capacitif qui tient compte de la diffusion des charges, nous utiliserons une expression plus générale que celle de Warburg. Nous ferons appel à un *élément à phase constante* qui permet de tenir compte du caractère inhomogène du matériau et dont l'expression de l'impédance est la suivante :

$$Z(\omega) = \frac{-i}{\Gamma \cdot \omega^n}$$

Deux paramètres permettent de définir ses propriétés. Le premier ( $\Gamma$ ) est assimilable à une capacitance, le second ( $n$ ) contrôle la pente de la droite et sa valeur permet de connaître l'écart à l'idéalité qui correspond à  $n = \frac{1}{2}$ .

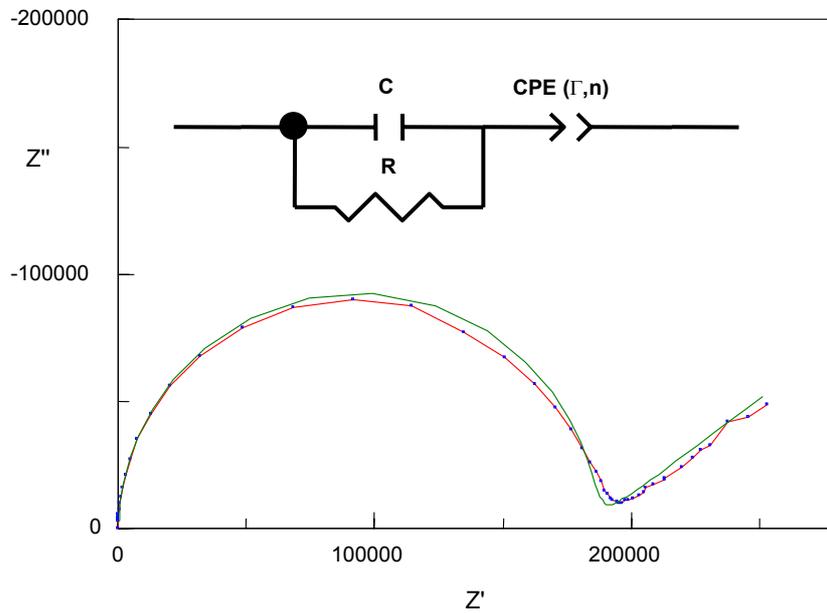
Conformément aux résultats expérimentaux vus précédemment, nous ajusterons la valeur de  $n$  autour de la valeur de 0,5 pour rendre compte des légères variations d'inclinaison de la partie linéaire.

- Les propriétés électriques globales des matériaux peuvent alors être modélisées en première approximation par l'utilisation de circuits électriques équivalents qui se présentent sous la forme suivante :



La simulation des résultats expérimentaux consiste à ajuster les valeurs de  $R$  et  $C$  pour les demi-cercles et celles de  $\Gamma$  et  $n$  pour la partie linéaire. Ceci a été effectué à l'aide d'un logiciel

commercial dénommé *Zview*, version 2.1b écrit par Dereck Johnson et développé chez Scribner Associates Inc. Un exemple de simulation est présenté sur la Figure 5.7.



**Figure 5.7 :** représentation de Nyquist et simulation par le logiciel

Cet outil va nous permettre de déterminer de manière quantitative les caractéristiques électriques propres à chaque matériau et de les comparer facilement en fonction des conditions expérimentales.

### III - Analyse des résultats expérimentaux

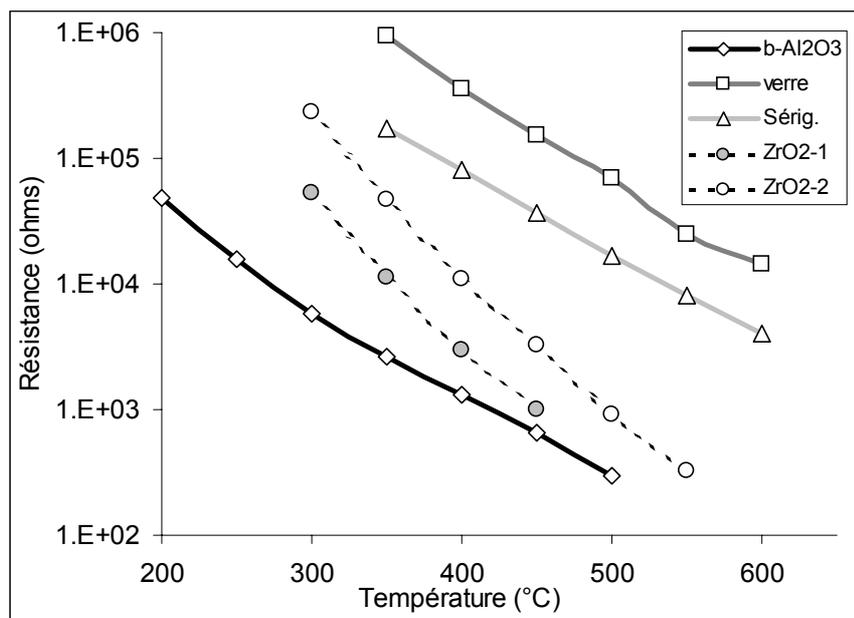
Nous avons vu que l'augmentation de la température de travail induit une diminution du diamètre du demi-cercle représentatif de la résistance interne du matériau. En revanche, à première vue, la température ne semble pas avoir d'effet ni sur l'existence de la partie linéaire, ni sur sa pente. La simulation des spectres par l'utilisation d'un schéma électrique équivalent nous permettra de quantifier ces variations et de les interpréter.

#### 1. Influence de la température sur les propriétés intrinsèques du matériau

Dans un premier temps nous allons nous intéresser uniquement aux demi-cercles. Dans ce cas, la résistance de chaque matériau sera estimée par le diamètre du demi-cercle correspondant.

##### a) Evolution de la résistance électrique

Sur la Figure 5.8, nous avons reporté les valeurs de résistance mesurées en fonction de la température. La zircone, faisait apparaître deux contributions qui correspondent aux propriétés électriques intragranulaires et intergranulaires. Nous les avons représentées sous la forme  $ZrO_2-1$  (basses fréquences) et  $ZrO_2-2$  (hautes fréquences).



**Figure 5.8** : évolution de la valeur de la résistance des différentes contributions des matériaux avec la température et sous air.

Ces résultats montrent l'importante influence de la température sur la valeur de la résistance. Pour ce type de matériaux, il est généralement admis que la conductivité varie avec la température suivant une loi qui correspond à un phénomène de conduction par sauts thermiquement activés<sup>3,4,5,6,7,8,9</sup> du type :

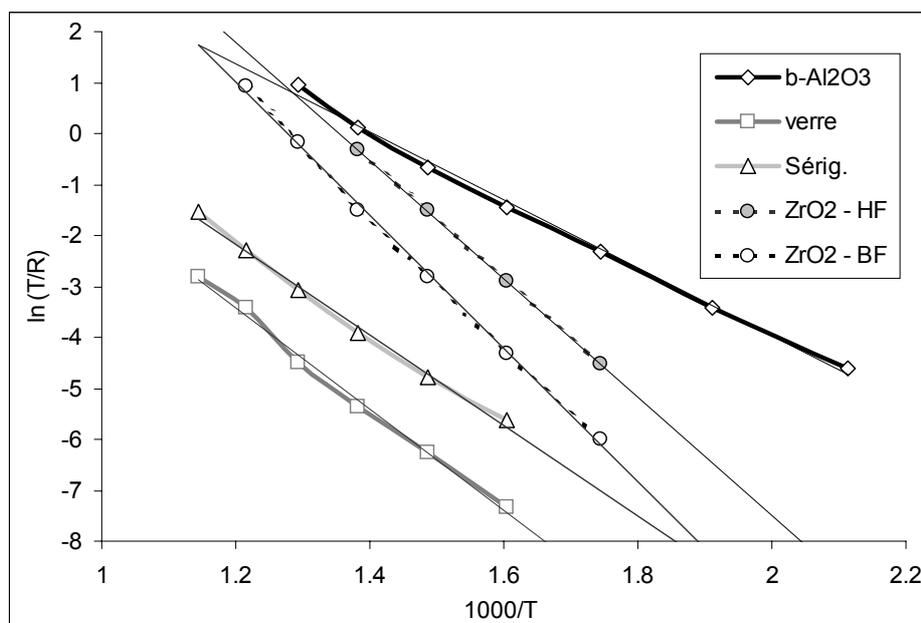
$$\sigma.T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-Ea}{k_b T}\right)$$

où  $\sigma$  est la conductivité du matériau,  $T$  est la température en Kelvin,  $k_b$  la constante de Boltzmann, et  $Ea$  l'énergie d'activation nécessaire au processus de conduction ionique.

Pour le vérifier, nous avons représenté le logarithme népérien du rapport de la température de mesure  $T$  avec la résistance déterminée  $R$  en fonction de l'inverse de la température (Figure 5.9) :

$$\ln\left(\frac{T}{R}\right) = \left(\frac{-Ea}{k_b}\right) \frac{1}{T} + \text{Cte}$$

Pour chaque matériau, nous devons obtenir une droite dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation du phénomène de conduction dans le matériau. La valeur de cette énergie d'activation, indépendante des paramètres géométriques des échantillons, est représentative des propriétés électriques du matériau lui-même.



**Figure 5.9** : diagramme d'Arrhenius de l'évolution de la valeur de la résistance des matériaux étudiés

Pour chaque matériau, les points expérimentaux sont convenablement alignés et ils permettent ainsi d'évaluer la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$ .

Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les valeurs obtenues à partir de la représentation graphique précédente.

	b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	encre sérig.	verre	ZrO <sub>2</sub> - HF	ZrO <sub>2</sub> - BF
penste	-6.745	-8.945	-9.996	-11.617	-13.062
$E_a$ (kJ/mole)	56.0	74.3	83.0	96.5	108.5
$E_a$ (eV)	0.58	0.77	0.86	1.00	1.13

**Tableau 2** : valeur des énergies d'activations déterminées graphiquement à partir du diagramme d'Arrhenius

➤ On remarquera que c'est pour l'alumine bêta que l'on a la plus faible valeur d'énergie d'activation.

La valeur de l'énergie d'activation déterminée pour ce matériau est supérieure à celles citées dans la littérature : 0.58eV contre 0.33eV<sup>10</sup>, 0.27 eV<sup>11</sup>, 0.26eV<sup>12</sup>, 0.28eV<sup>13</sup>.

Cette différence est assez importante et peut s'expliquer par la structure cristallographique des échantillons (monocristal ou poudre frittée comme dans notre cas) ou par la composition exacte du matériau<sup>7</sup> qui peut correspondre à de légères variations dans la stœchiométrie.

➤ Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, au sujet de l'influence de la température de recuit des verres, nous n'observons aucun effet direct de la cristallisation sur le comportement électrique en fonction de la température.

Nous n'avons cependant que très peu de données à propos de leur énergie d'activation. Il existe cependant quelques travaux qui proposent des résultats concernant les verres appartenant au système Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub><sup>9</sup>. En général, les valeurs d'énergie d'activation sont comprises entre 0,62 et 0,74 eV suivant leurs compositions contre 0,86 eV dans notre cas. Etant donné que le nôtre contient de l'alumine qui va gêner la mobilité des ions conducteurs, il n'est pas aberrant d'obtenir des énergies d'activations légèrement supérieures.

➤ Dans le cas du matériau produit par sérigraphie à partir d'une encre composée à 60% d'alumine bêta et de 40% de verre, on a une valeur intermédiaire entre celle de l'alumine bêta

seule et celle du verre seul. On remarque cependant qu'elle est plus proche de celle du verre malgré le pourcentage plus élevé d'alumine bêta.

➤ Les valeurs concernant la zircone sont en revanche très proches de celles indiquées dans la littérature : entre 1.0 et 1.1eV contre 1.1eV<sup>10,14,15</sup>, 1.15eV<sup>16</sup>, 1.12eV<sup>17</sup>, 0.98 eV<sup>18</sup>, 0.93eV<sup>19</sup>, 1.16<sup>20</sup>.

Nous pouvons aussi remarquer que l'énergie d'activation mesurée pour le demi-cercle des hautes fréquences est plus faible que celle observée sur le demi-cercle des basses fréquences. Cela signifie logiquement que le mécanisme de transport des ions est plus facile à l'intérieur des grains qu'au niveau des joints de grains.

#### *b) Evolution de la capacitance équivalente*

Nous savons que les diagrammes d'impédance complexe permettent aussi de déterminer les valeurs de capacitance des systèmes étudiés. Pour déterminer la capacitance du circuit électrique équivalent, il suffit de connaître la fréquence correspondante à la valeur maximale de  $-\text{Im}(Z)$ , sommet du demi-cercle.

Comme nous l'avons vu précédemment, pour ce point, la fréquence est appelée fréquence de relaxation et doit vérifier :  $f_0 = 1/(2\pi RC)$ . Connaissant  $f_0$  et R, nous pouvons en déduire la valeur de la capacitance équivalente.

Sur la Figure 5.10, nous avons reporté les valeurs de la capacitance C en fonction de la température. Les résultats donnent des valeurs de l'ordre de  $10^{-5}$   $\mu\text{F}$ . Quel que soit le matériau, les variations avec la température sont très faibles et ne semblent pas suivre de loi particulière.

Certains travaux effectués sur de la zircone yttrée<sup>4,12</sup> annoncent une légère décroissance avec l'augmentation de la température, tandis que d'autres<sup>21</sup> ont observé des valeurs constantes dans cette gamme de température. Pour l'alumine bêta, Armstrong et Archer<sup>22</sup> ont quant à eux établi une loi faiblement croissante avec la température.

Dans tous les cas, les variations observées dans cette gamme de température sont faibles et nous estimerons que la capacitance est globalement indépendante de la température de mesure.

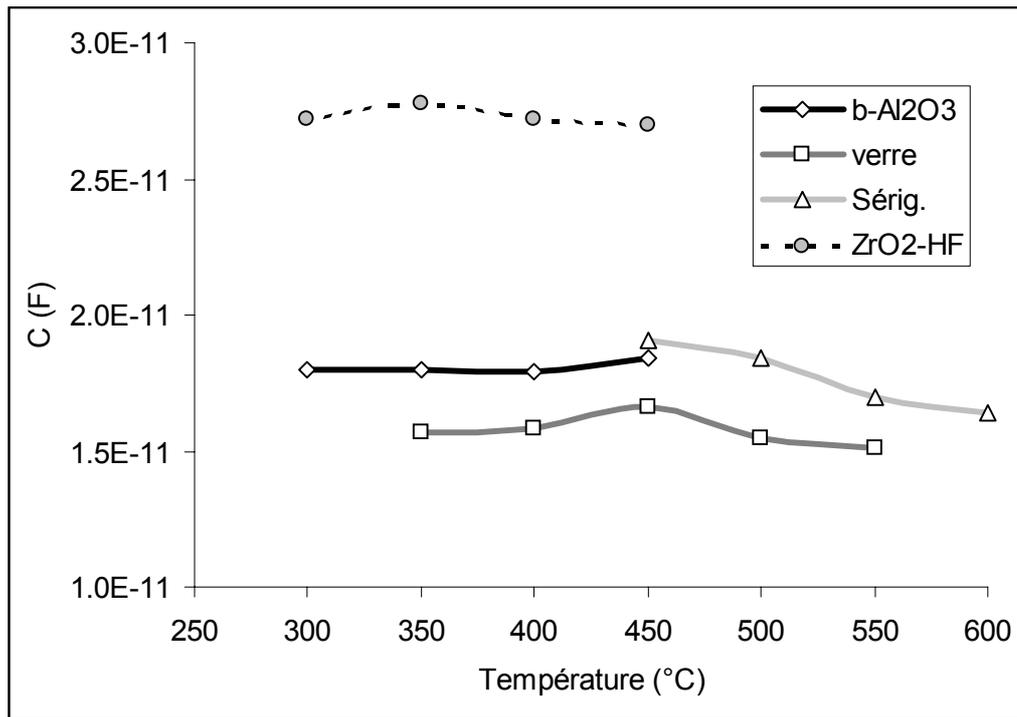


Figure 5.10 : évolution de la capacitance équivalente avec la température

Ceci est parfaitement envisageable si l'on considère que la capacitance mesurée correspond aux discontinuités intergranulaires. Pour des températures de l'ordre de 200 à 600°C, les joints de grains ne subissent pas de modification importante. En revanche, lorsque la température devient très élevée, un phénomène de frittage partiel peut intervenir, ce qui va modifier les effets capacitifs.

## 2. Influence de la température sur l'interface électrode – matériau

Les simulations obtenues à partir du schéma électrique équivalent faisant intervenir l'élément à phase constante, nous permettent de comparer les propriétés électriques au niveau de l'interface électrode – matériau. Ces propriétés peuvent être caractérisées par deux grandeurs,  $\Gamma$  et  $n$ . La première est assimilable à la capacitance produite par l'interface, la seconde est liée à la formation d'une couche de diffusion des porteurs de charge dans le matériau.

a) Evolution du paramètre  $\Gamma$

La grandeur du paramètre  $\Gamma$  est de l'ordre du microFarad et suit une augmentation exponentielle avec la température. La Figure 5.11 qui représente le logarithme népérien de  $\Gamma$  en fonction de la température, nous indique que la variation de ce paramètre dépend aussi de la nature du matériau.

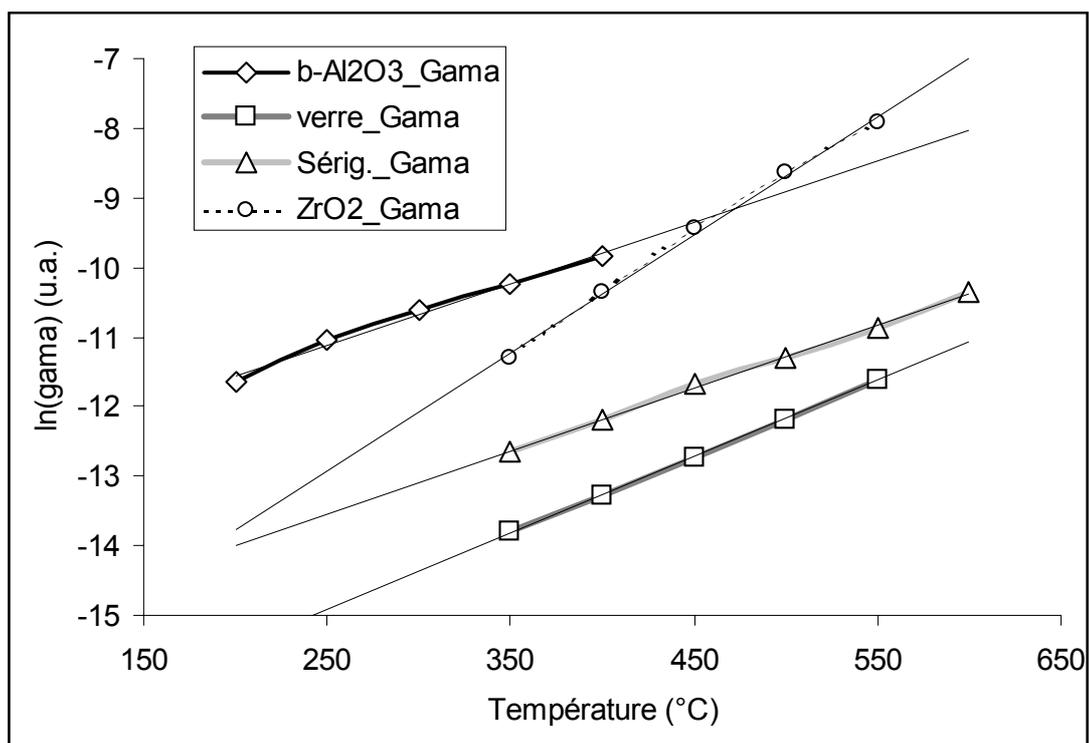


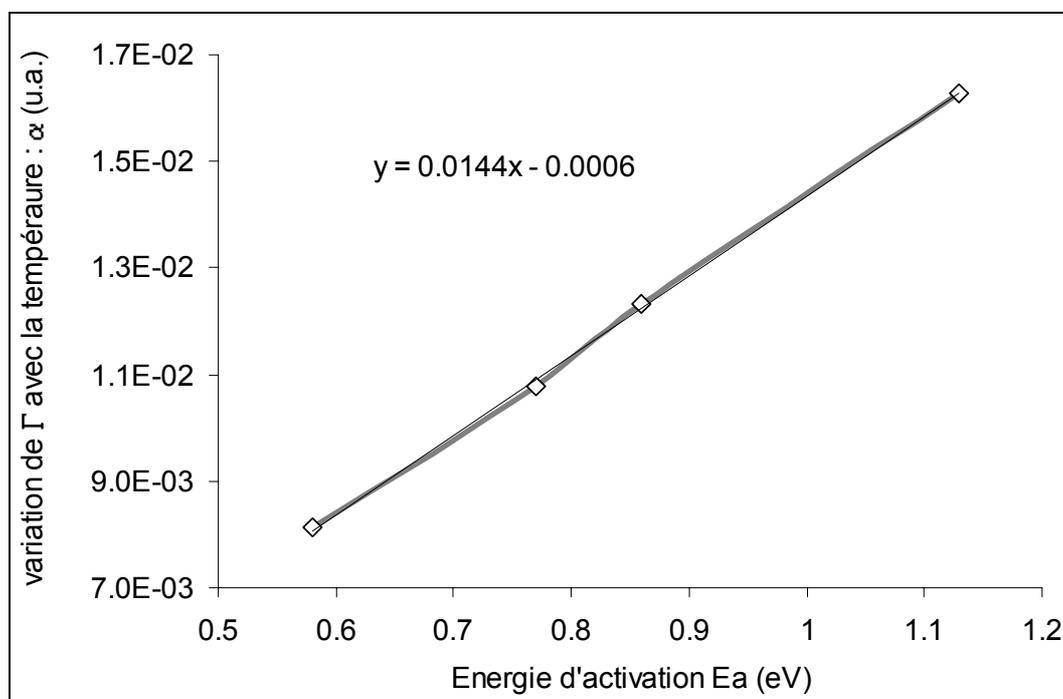
Figure 5.11 : évolution du paramètre  $\Gamma$  avec la température

La pente  $\alpha$  de ces droites est donnée dans le tableau suivant. Cette augmentation de la capacitance avec la température est à rapprocher de celle de la conductivité qui, nous l'avons vu, augmente aussi de manière exponentielle avec la température.

	b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	verre	Sérig.	ZrO <sub>2</sub>
$\alpha$ (u.a.)	0.0083	0.0115	0.0126	0.0162
Ea (eV)	0.58	0.77	0.86	1.13

Tableau 3 : comparaison entre la valeur de l'énergie d'activation du processus de conduction ionique et la pente  $\alpha$  d'évolution du paramètre  $\Gamma$  en fonction de la température.

Si l'on reporte la pente  $\alpha$  en fonction de l'énergie d'activation du processus de conduction ionique pour chaque matériau, on constate que le rapport  $\frac{\alpha}{E_a}$  est indépendant de la nature du matériau (Cf. Figure 5.12).



**Figure 5.12** : représentation de la variation du paramètre  $\alpha$  en fonction de l'énergie d'activation des matériaux

Ces résultats semblent indiquer que le phénomène capacitif qui apparaît à l'interface matériau – électrode est fortement lié à la mobilité des ions porteurs de charge du matériau.

#### b) Evolution du paramètre $n$

Le paramètre  $n$  qui donne l'écart à la réalité d'une capacité pure reste invariant en fonction de la température. Les valeurs sont proches de 0,5 (mécanisme de diffusion de Warburg), légèrement supérieures pour l'alumine bêta frittée et la zircone frittée (0.62 et 0.59), un peu inférieures pour le verre et le matériau sérigraphié (0.45).

Ces écarts sont difficiles à expliquer. La seule différence provient du fait que les deux premières sont cristallisées tandis que les deux dernières sont partiellement ou totalement

amorphes. Cependant, nous avons vu que ce paramètre n'avait pas d'effet important sur les propriétés électriques intrinsèques des matériaux.

*c) Conclusion*

Tous les matériaux étudiés se comportent de manière similaire en fonction de la température : leur résistance diminue exponentiellement suivant une loi d'Arrhenius, et la capacitance intrinsèque reste constante. De même, les effets électriques particuliers qui apparaissent aux électrodes sont assez semblables.

Ainsi, sur les différents matériaux étudiés et dans les conditions expérimentales définies précédemment, nous n'avons observé aucun effet notable en ce qui concerne le type d'ion porteur de charge utilisé. D'autre part, la structure des matériaux (cristallisée ou amorphe) semble n'avoir que des effets limités sur les propriétés électriques.

De telles expériences ont été renouvelées pour tous les matériaux en utilisant des électrodes de platine déposées par pulvérisation cathodique et d'une épaisseur de 400nm. Les résultats indiquent que dans les conditions expérimentales de cette étude, l'utilisation d'électrodes de platine ne modifie pas les propriétés électriques des matériaux et des interfaces matériau – électrode.

Les conditions d'électrodes polarisables seraient ainsi vérifiées pour tous les matériaux étudiés sauf bien sûr pour le dioxyde d'étain. En effet, même pour la zircone, Il semblerait que la totalité du potentiel appliqué soit transmise à la surface du conducteur ionique et que cela provoque l'accumulation de charges mobile dans une zone de charge d'espace sous-jacente à l'interface.

### 3. Influence de la pression d'oxygène

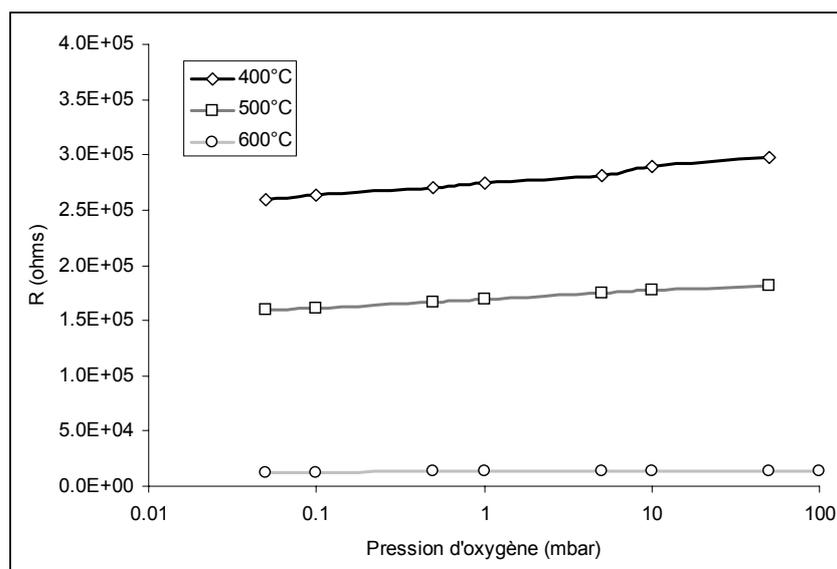
Dans le cadre de notre étude, nous avons aussi voulu étudier le comportement électrique des électrolytes solides en fonction de la pression partielle d'oxygène. Il paraissait en effet important de déterminer si ces propriétés électriques sont susceptibles d'être modifiées par l'environnement gazeux.

Notre avons travaillé sous différentes pressions d'oxygène comprises entre 0,1 mbar et 100 mbar, correspondant au domaine d'utilisation du capteur et pour des températures comprises entre 300 et 600°C.

#### a) Résultats expérimentaux

Quels que soient les matériaux étudiés (alumine bêta, verre, zircone) et la nature des électrodes (or ou platine) l'analyse des spectres d'impédance montre que la pression d'oxygène est sans influence sur les paramètres  $\Gamma$  et  $n$  représentatifs de l'interface électrode matériau. L'effet capacitif et la diffusion des porteurs de charge dans le matériau demeurent constants quelle que soit la pression d'oxygène. Il en est de même pour les effets capacitifs liés à la présence de défauts de structure dans les matériaux.

En fait, si l'oxygène doit avoir une influence sur l'effet capacitif, elle est certainement tout ou partie masquée par la charge que l'on impose aux électrodes à partir du système de mesure. Il n'est donc pas surprenant que l'oxygène soit sans action mesurable sur l'effet capacitif.

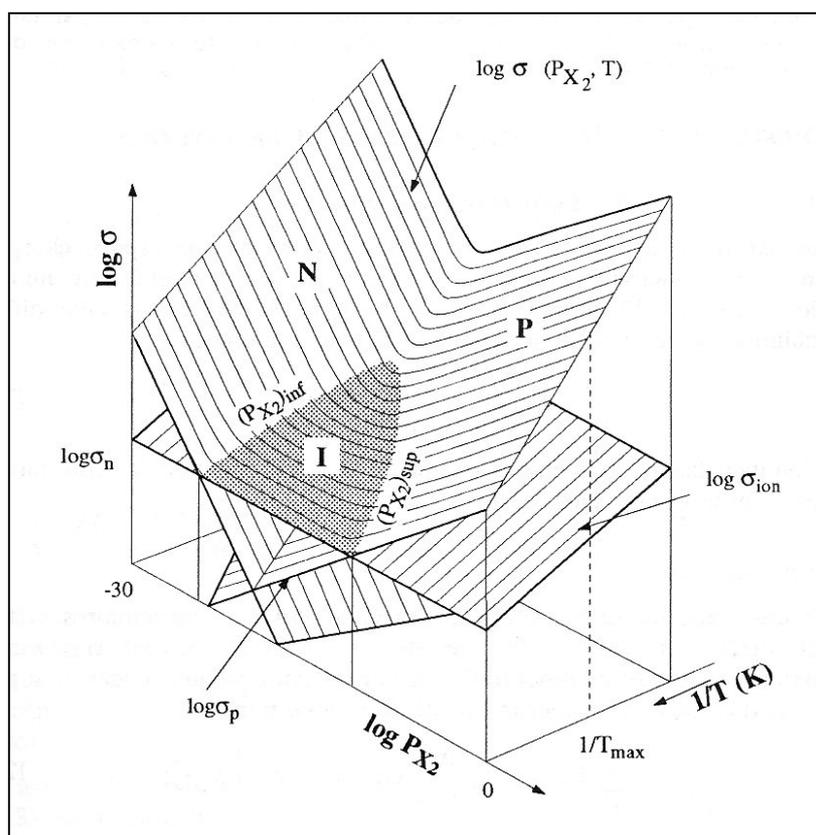


**Figure 5.13** : évolution de la valeur de la résistance R mesurée sur un matériau sérigraphié en fonction de la pression d'oxygène

Il semble que seule la résistance globale subisse une légère augmentation avec la pression d'oxygène. Nous avons reporté les résultats obtenus pour le matériau sérigraphié sur la Figure 5.13.

*b) Comportement général de la résistance électrique des électrolytes avec la pression d'oxygène*

Dans le cas des électrolytes solides, la conductivité est généralement décrite par le diagramme de Patterson représenté sur la Figure 5.14. Ce diagramme, qui est une application des diagrammes de Brouwer, permet de distinguer les domaines de conductivité ionique de ceux où la conduction électronique est prépondérante. Ce schéma en donne une représentation théorique, en fonction de la température et de la pression du gaz en équilibre avec le composé à étudier.



**Figure 5.14** : Diagramme de schématique de Patterson, d'après<sup>3</sup>, représentant les variations des conductivités dues aux porteurs électroniques et ioniques en fonction de la température T et de la pression partielle  $P_{X_2}$  pour un composé binaire  $M_aX_b$

La zone centrale appelée I représente le domaine de prépondérance de la conductivité ionique, laquelle correspond à la valeur minimale et est constante en fonction de la pression de gaz environnant.

Au-delà d'une certaine pression appelée  $(P_{X_2})_{sup}$ , le phénomène de conduction devient principalement électronique par des électrons libres, tandis qu'en dessous de  $(P_{X_2})_{inf}$  la conductivité électronique est due aux trous d'électrons.

Afin de vérifier si les conditions expérimentales correspondent bien au domaine d'ionicité des matériaux, nous avons exprimé  $\log(1/R)$  en fonction de la pression d'oxygène. Les résultats sont reportés sur la Figure 5.15.

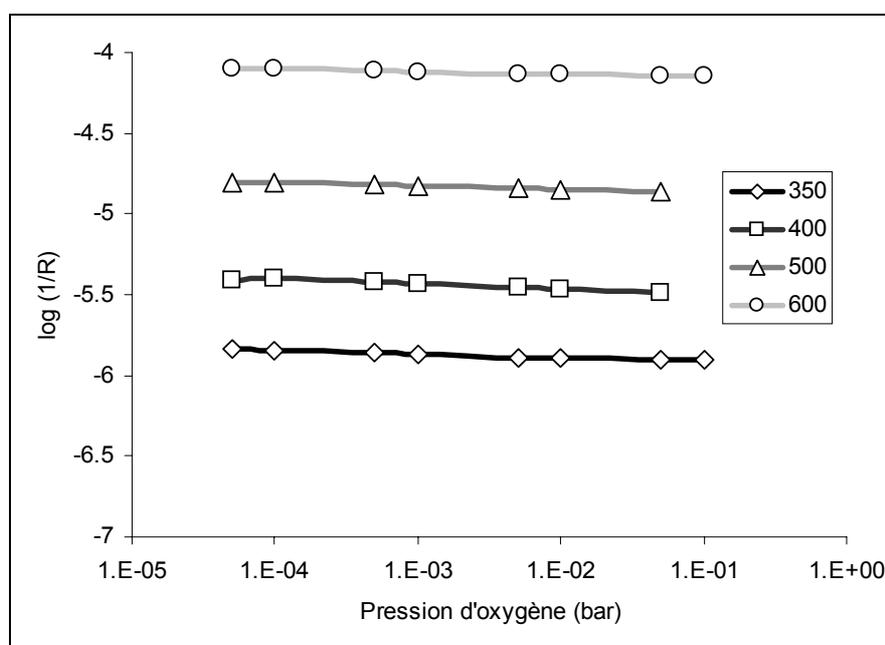


Figure 5.15 : représentation de l'évolution de la conductivité en fonction de la pression d'oxygène

On observe une très légère diminution de la conductivité lorsque la pression d'oxygène augmente et nous avons cherché à quantifier cette variation par une expression du type :

$$\sigma = (P_{O_2})^{-1/n}$$

Ce type d'expression est couramment admise pour rendre compte de la variation de la conductivité des matériaux en fonction de la pression d'oxygène. Dans les cas simples où la réaction d'adsorption du gaz est contrôlée par le transfert électronique en phase adsorbée, la

valeur de  $n$  dépend du caractère dissociatif de l'adsorption. Généralement, dans le cas de l'adsorption d'oxygène,  $n$  vaudra 2 si l'adsorption est non – dissociative et 4 lorsqu'elle est dissociative<sup>23</sup>.

Dans notre cas, quels que soient les matériaux, la nature des électrodes ou la température, les valeurs de  $n$  sont comprises entre 24 et 70.

On constate que cette valeur ne peut en aucun cas être significative d'une conduction par les électrons. Etant donnée la faible variation de la résistance avec la pression d'oxygène, il semble plutôt que nous soyons dans le domaine d'ionité pour lequel la conductivité électronique est négligeable.

Dans l'hypothèse où les défauts de structure sont en équilibre avec le gaz environnant, cette légère variation de la résistance pourrait être en relation avec les effets capacitifs observés, eux-mêmes étant liés à des phénomènes de diffusion dans le volume.

Ce phénomène, déjà évoqué dans le paragraphe concernant l'augmentation de la résistance du matériau aux basses fréquences de mesure d'impédance, pourrait lui aussi conduire à une faible augmentation de la résistance.

La présence d'espèces oxygénées chargées que nous avons déjà mises en évidence dans le chapitre concernant le potentiel de surface va induire une zone de charge d'espace dans le matériau et mobiliser une certaine quantité de porteurs de charge. La mobilité de ces porteurs de charges va s'en trouver réduite et nous aurons donc une diminution de la conductivité du matériau.

L'augmentation de la pression d'oxygène conduisant à un accroissement de la quantité d'espèces oxygénées chimisorbées, nous observons donc une diminution de la conductivité du matériau.

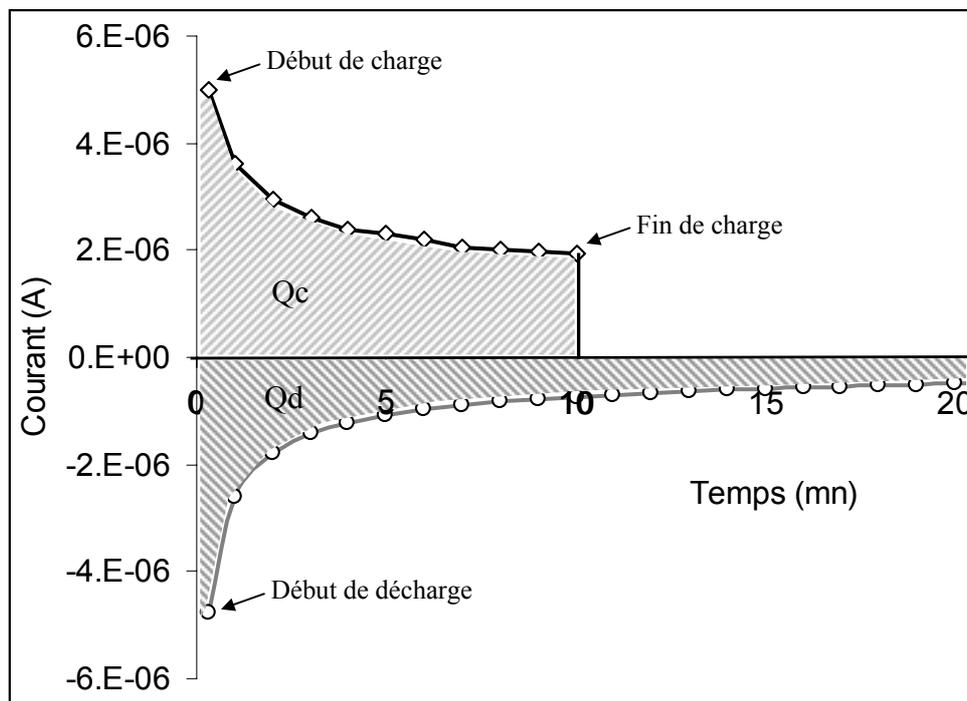
Cette expérience nous confirme donc l'aspect capacitif de l'interface électrode métallique – électrolyte solide dans le sens qu'il ne semble pas y avoir d'échange de matière entre le matériau, les électrodes et l'environnement gazeux.

#### IV - Mesures à courant continu – évaluation de la composante électronique de la conductivité

Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation d'un courant continu pour déterminer les propriétés électriques des électrolytes solides ne peut fournir que des informations partielles et entachées d'une erreur importante.

Certains auteurs<sup>24,25</sup> ont cependant utilisé une technique issue des observations du comportement électrique des matériaux soumis à un courant continu pour déterminer le type de porteur de charge (électron ou ion) et estimer leur nombre de transport.

Nous avons vu que lorsqu'ils sont polarisés à un potentiel fixe, le courant qui traverse les électrolytes solides décroît exponentiellement avec le temps. Si dans un deuxième temps, on court-circuite les deux électrodes, on observe un rééquilibrage des charges dans le matériau qui se traduit par un courant de sens opposé.



**Figure 5.16 :** évolution du courant traversant le matériau au cours du temps lors de la polarisation d'un dispositif composé d'un électrolyte solide sur lequel sont déposées deux électrodes métalliques (300mV)

Ce comportement est similaire à celui d'un condensateur qui subirait une charge puis une décharge et dont la constante de temps serait très longue, jusqu'à plusieurs minutes dans le cas de l'alumine bêta sérigraphiée.

Malgré les problèmes que nous avons déjà soulevés concernant ce type d'étude, c'est une des seules méthodes qui permet d'estimer l'importance de la conductivité électronique dans ce type de matériau. En effet, dans le cas d'un conducteur électronique, et en négligeant toute décharge résiduelle due à des barrières de Schottky, il ne doit pas y avoir d'accumulation de charge. Le courant de décharge doit donc être nul. Ainsi, si on appelle respectivement  $Q_c$  et  $Q_d$  les quantités de charges impliquées au cours de la charge et de la décharge, le rapport  $Q_d/Q_c$  doit être nul.

Si l'on considère maintenant un conducteur ionique, et en admettant que toutes les charges sont stockées de façon parfaitement réversible au cours de la charge, le rapport  $Q_d/Q_c$  doit être égal à la valeur idéale de 1. Pour les raisons évoquées précédemment, en pratique, ce n'est pas le cas. De plus, le temps de remise en équilibre est extrêmement long et la mesure du nombre de charges  $Q_d$  est nécessairement réalisée après un certain temps, même si la décharge n'est pas complète. En conséquence le rapport  $Q_d/Q_c$  sous-estime le véritable nombre de transport ionique. A titre d'exemple, dans le cas de l'alumine bêta sérigraphiée associées à deux électrodes d'or, le rapport donne une valeur de 60% après 15mn. Cette valeur relativement élevée laisse supposer que le mécanisme de transport des charges est fortement ionique et que la conduction électronique est négligeable dans ces conditions expérimentales.

## **V - Conclusion**

L'étude des propriétés électriques de ces matériaux nous a permis de mettre en évidence un effet capacitif marqué aux interfaces entre les électrolytes solides et les électrodes métalliques.

Les analyses par spectroscopie d'impédance ont démontré qu'il se produit une accumulation des porteurs de charges des matériaux à proximité des électrodes. De plus, les conditions expérimentales, à savoir la température et l'environnement gazeux, semblent n'avoir qu'une influence très limitée sur l'effet capacitif produit par cette accumulation de charges. Il n'y aurait donc pas d'échange de matière ni d'ion porteur de charge entre les électrodes et les électrolytes solides étudiés dans toute la gamme de pression et de température concernée.

De telles propriétés sont caractéristiques d'électrodes "bloquantes", qui restent cependant perméables aux électrons.

La dernière expérience en courant continu nous indique que dans ces conditions expérimentales, la conduction ionique dans ces matériaux est très largement prépondérante devant la conduction de type électronique. Dans ce cas, nous pouvons donc admettre que nous avons un comportement compatible avec celui d'électrodes "idéalement polarisables".

- <sup>1</sup> J. E. Bauerle, *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*, J. Phys. Chem. Solids, 30 1969, p 2657
- <sup>2</sup> E. Schouler, M. Kleitz, C. Desportes, *Application selon Bauerle du tracé des diagrammes d'admittance complexe en électrochimie des solides*, J. Chimie Physique, 70 n°6, 1973, p.923-935
- <sup>3</sup> Electrochimie des Solides, PUG, 1994, p.97
- <sup>4</sup> M. S. Whittingham, R. A. Huggins, *Measurement of sodium ion transport in beta alumina using reversible solid electrodes*, J. Chem. Phys., vol 54, n°1, 1971, p.414-416
- <sup>5</sup> R.M. Dell, P.T. Moseley, *Beta alumina electrolyte for use in sodium/sulphur batteries. Part 1 fundamental properties*, J. Power Sources, 6 (1981), p.143-160
- <sup>6</sup> A. Hooper, *A study of the electrical properties of single-crystal and polycrystalline b-alumina using complex plane analysis*, Contemp. Phys., 1978, vol 19 n°2, p. 147-168
- <sup>7</sup> R. A. Huggins, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, vol 10, p323-385
- <sup>8</sup> E. Schouler, A. Hammou, M. Kleitz, *Complex impedance of electrochemical cells based on yttria doped thoria*, Mat. Res. Bull. vol 11, p. 1137-1146, 1976
- <sup>9</sup> D. Ravaine, J. L. Souquet, *Application du tracé des diagrammes d'impédance complexe à l'étude des propriétés électriques et diélectriques des verres alcalins*, J. Chimie Phys., 71 n°5, 1974
- <sup>10</sup> H. Engstrom, J.B. Bates, W.E. Brundage, J.C. Wang, *Ionic conductivity of sodium beta"-alumina*, Solid state Ionics, 2 (1981), p. 265-276
- <sup>11</sup> J. Garbarczyk, W. Jakuboweki, M. Wasiucioneck, *Effects of selected mobile ions on moisture uptake by beta" alumina*, Solid State Ionics, 9&10 (1983), p. 249-254
- <sup>12</sup> A. Hooper, *A study of the electrical properties of single-crystal and polycrystalline b-alumina using complex plane analysis*, J. Phys. D : Appl. Phys. , vol.10, 1977, p.1487-1496
- <sup>13</sup> C. C. Hunter, M. D. Ingram, A. R. West, *Structure of b-alumina*, Solid State Ionics, 8 (1983), p. 55-59
- <sup>14</sup> E. Schouler, G. Giroud, M. Kleitz, *Application selon Bauerle du tracé des diagrammes d'admittance complexe en électrochimie des solides*, J. Chimie Phys., 70 n°9 (1973), p. 1309-1316
- <sup>15</sup> E. Schouler, *Relation between solid oxide electrolyte surface properties and electrode reaction kinetics*, Solid State Ionics, 9&10 (1983), p. 945-952

- <sup>16</sup> F. K. Moghadam, D. A. Stevenson, *Oxygen Diffusion and Solubility Studies in Ag and Pt using AC impedance spectroscopy*, J. Electrochem. Soc., vol. 133 (7) 1986, p.1329-1332
- <sup>17</sup> R. Stevens, *Zirconia electrolyte*, Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Elektron, p. 38-41
- <sup>18</sup> C. Schwandt, W. Weppner, *Kinetics of Oxygen, Platinum/stabilized Zirconia and Oxygen, Gold/Stabilized Zirconia Electrodes under Equilibrium Conditions*, J. Electrochem. Soc., vol. 144 (11) 1997, p. 3728-3738
- <sup>19</sup> T. M. Gur, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *Steady state DC Polarization Characteristics of the O<sub>2</sub>, Pt/Stabilized Zirconia Interface*, Solid State Ionics, 1 (1980), p. 251-271
- <sup>20</sup> B. A. Van Hassel, B. A. Boukamp, A. J. Burggraaf, *Electrode Polarization at the Au, O<sub>2</sub> (g)/Yttria Stabilized Zirconia interface. Part II : electrochemical measurements and analysis*, Solid state Ionics, 48 (1991), p.155-171
- <sup>21</sup> A. T. Filjaev, S. V. Karpachev, I. D. Remez, , *Elektrokimiya*, 1, 90, 1965
- <sup>22</sup> R. D. Armstrong, W. I. Archer, *The double layer capacity of the Au/Na-b-alumina interface - variation with temperature* , J. Electroanal. Chem., 87 (1978), p. 221-224
- <sup>23</sup> *Electrochimie des Solides*, PUG, 1994, p.286
- <sup>24</sup> H. H. Sumathilpala, M.A.K. Dissanayake, A.R. West, *Novel Li<sup>+</sup> ion conductors and mixed conductors, Li<sub>3+x</sub>Si<sub>6</sub>Cr<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> and a simple method for estimating Li<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> transport numbers*, J. Electrochem. Soc. , 142 (7) 1995 , p2138-2143
- <sup>25</sup> P.-H. Duvinéaud, J. Déthy, *Etude par conductivité électrique d'alumines de transition dopées*, Rev.Int. Htes Temp. Et Réfract. 1975, t. 12, p. 110-119

## **Chapitre 6 : Rôle des électrodes : influence de la nature et de la taille sur la réponse du capteur**

### ***I - Introduction***

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le fonctionnement du capteur serait principalement associé au rôle prépondérant des électrodes métalliques déposées à la surface de l'électrolyte solide

En fait, au cours de notre étude, nous nous sommes jusqu'à présent limité à l'utilisation d'électrodes de tailles identiques, l'une en platine et l'autre en or. Ces deux matériaux sont réputés pour avoir de grandes différences en ce qui concerne les affinités envers l'oxygène et leurs propriétés de catalyseur d'oxydation. Il nous a donc paru intéressant d'envisager d'autres systèmes qui mettent en jeu soit des électrodes métalliques de nature différente de celles de l'or et du platine, soit des électrodes de même nature, mais dont les tailles diffèrent.

Dans le but d'évaluer l'intérêt de ces différentes solutions, nous avons choisi de mesurer les performances électriques des dispositifs concernés en présence de différents gaz. Pour cela, nous avons développé un banc de mesure électrique capable de tester plusieurs échantillons simultanément, ce qui permet de s'assurer de la parfaite homogénéité des résultats en fonction des conditions expérimentales.

### ***II - Dispositif et protocole expérimental***

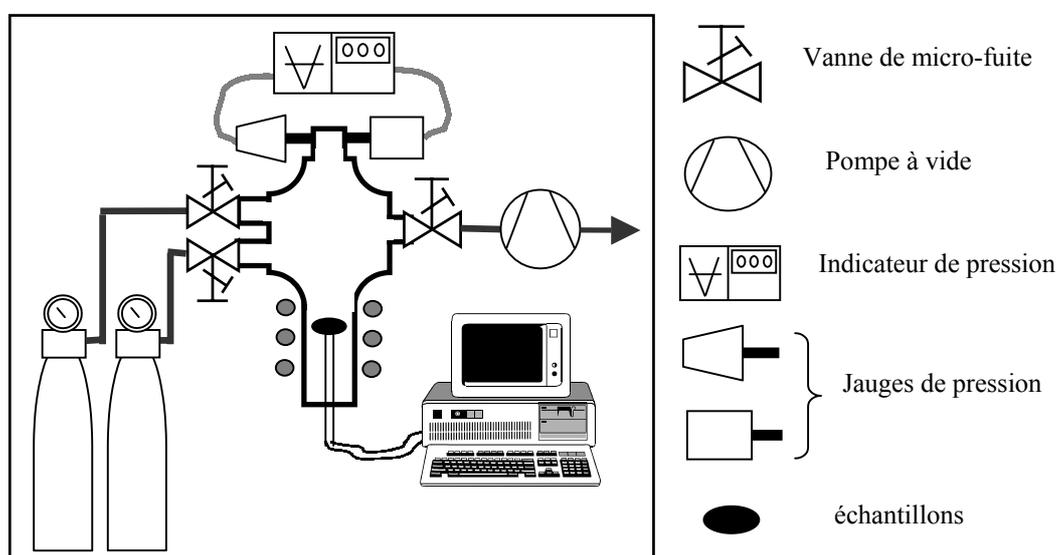
#### **1. Dispositif expérimental**

Au cours de notre étude, nous avons utilisé un banc de mesure qui permet d'enregistrer les réponses électriques de quatre capteurs simultanément.

Cela nous a permis, entre autre, de comparer directement les réponses des capteurs et d'étudier leur reproductibilité. Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon en inox et dans un tube de quartz, le tout étant chauffé par un four tubulaire vertical.

Les contacts électriques à la surface des électrodes sont réalisés à l'aide de plots d'or et la différence de potentiel entre les électrodes est enregistrée sur un ordinateur.

La gestion de l'atmosphère gazeuse est réalisée à l'aide de trois vannes de micro fuite. Les deux premières sont reliées aux circuits gazeux de bouteilles et permettent d'injecter deux gaz indépendamment. La troisième est reliée au groupe de pompage et régule l'éjection du mélange gazeux. Le dispositif est représenté sur la Figure 6.1.



**Figure 6.1** : description du montage expérimental

Les pressions de gaz sont contrôlées à l'aide de deux jauges de pression, une jauge capacitive de marque Varian (0-1000 torr) et une jauge à ionisation Leybold Heraus ( $10^{-3}$ -10 torr).

Au cours de nos expériences avec l'oxygène, nous avons toujours travaillé dans des conditions statiques. Les réponses électriques des dispositifs ont été étudiées dans une gamme de pression allant de 0,1 mbar à 100 mbar et des températures allant de 250 à 600°C.

## 2. Protocole de mesure

Compte tenu du fait que nous avons travaillé dans des conditions statiques, et donc d'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et les capteurs, il était nécessaire d'attendre une stabilisation de la réponse électrique avant de valider une mesure.

Le temps de stabilisation moyen des réponses électriques varie entre 10 minutes pour des températures de l'ordre de 500-600°C, jusqu'à plus de 40 minutes aux basses températures telles que 250 à 300°C.

Les échantillons ont systématiquement été placés sous 0,1 mbar d'oxygène pendant 2 heures avant de débiter les mesures. Celles ci ont consisté à produire des injections progressives d'oxygène suivies de la période de stabilisation définie précédemment pour chaque gamme de température.

Après avoir atteint la pression de 100 mbar d'oxygène, nous avons procédé à un retour progressif à faible pression d'oxygène afin de vérifier la bonne réversibilité de la réponse électrique des capteurs.

### ***III - Influence de la nature des électrodes***

La réponse électrique de ce type de capteur paraît largement liée à la dissymétrie pouvant exister au niveau des électrodes. La manière la plus simple d'obtenir une telle dissymétrie est d'utiliser deux compartiments séparés, l'une des électrodes étant disposée dans une atmosphère de référence, l'autre étant placée dans l'environnement gazeux à analyser.

L'étanchéité entre les deux compartiments nécessaire pour le fonctionnement de ce type de dispositif devient cependant problématique, et donc coûteuse, pour des températures de travail élevées.

Pour s'affranchir de ces problèmes, il suffit de disposer deux électrodes de natures différentes placées dans la même phase gazeuse pour obtenir une réponse électrique exploitable dans ce type d'application. La dissymétrie induite par les différences de propriété catalytique des matériaux utilisés pourrait alors être à l'origine de la différence de potentiel.

Une étude bibliographique nous a permis de recenser un certain nombre de matériaux réputés pour leurs propriétés catalytiques vis à vis des phénomènes d'oxydation et qui pourraient apparaître comme de bons candidats pour notre application.

Parmi ces métaux, nous avons choisi le rhodium, qui possède, tout comme le platine, de bonnes propriétés comme catalyseur d'oxydation<sup>1</sup>, le palladium, connu comme étant un bon catalyseur d'hydrogénation, très efficace envers les hydrocarbures<sup>2</sup> et le cuivre qui est quant à lui un bon catalyseur pour la réduction des oxydes d'azote<sup>3</sup>.

Ainsi, la possibilité de faire varier la nature des électrodes pourrait permettre de modifier les performances du dispositif en fonction de la composition de l'environnement gazeux. Suivant la nature du gaz à détecter, il serait alors possible de choisir le couple d'électrodes le plus approprié.

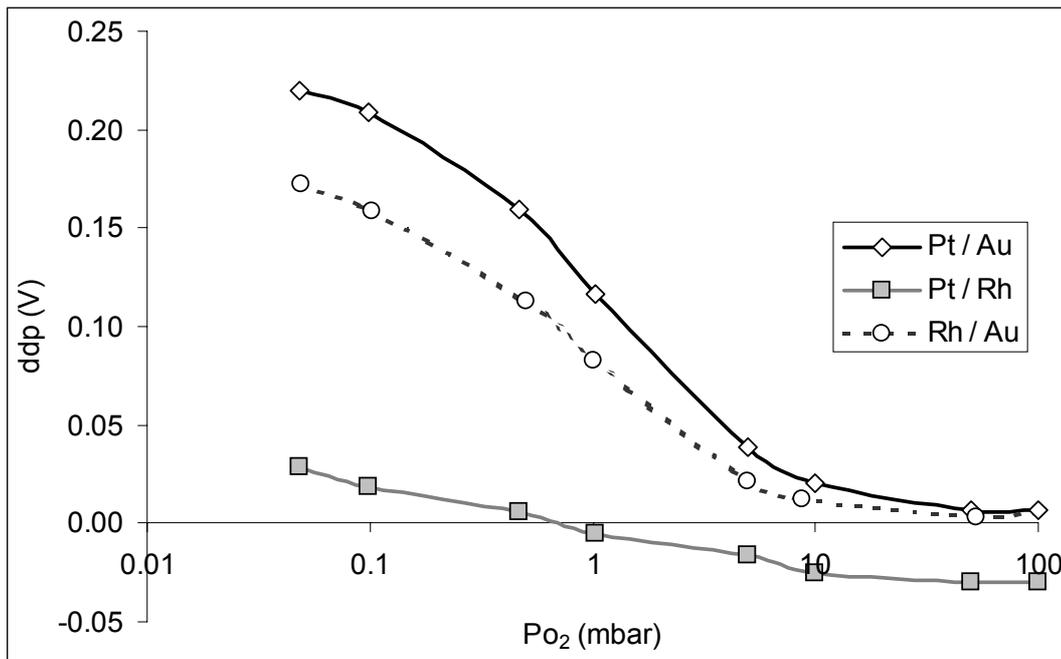
Nous avons donc comparé les réponses électriques des dispositifs dont les couples d'électrodes sont composés d'une électrode de platine et d'une électrode de chacun des autres métaux : or, rhodium, cuivre et palladium ainsi, que ceux qui sont composés d'une électrode d'or, l'autre étant produite à partir de rhodium, cuivre ou palladium.

### 1. Etude de différents couples d'électrodes métalliques

Les expériences préliminaires ont très vite montré l'instabilité des électrodes de cuivre et de palladium. Seules les électrodes d'or, de platine et de rhodium nous ont permis d'observer des résultats reproductibles, ce qui est en accord avec certains travaux présentés dans la littérature<sup>4</sup>.

Dans ces conditions, nous avons principalement comparé des dispositifs présentant les couples d'électrodes suivants : Au / Pt, qui sert de référence, Au / Rh et Pt / Rh.

Les réponses électriques proposées sur la Figure 6.2 en fonction de la pression d'oxygène et pour une température de 400°C sont représentatifs de ceux enregistrés dans toute la gamme de température.



**Figure 6.2 :** réponses électriques de capteurs présentant différents couples d'électrodes en fonction de la pression d'oxygène à 400°C

Nous pouvons observer que le couple rhodium/or affiche un comportement similaire à celui du couple de référence (platine/or). Seule l'amplitude de la réponse est légèrement plus faible dans le cas du rhodium.

En revanche, dans le cas du couple platine/rhodium, la réponse est extrêmement faible. Cela peut s'expliquer par le fait que, au même titre que le platine, le rhodium possède de bonnes propriétés comme catalyseur d'oxydation.

La similitude des propriétés catalytiques de ces deux métaux par rapport à celles de l'or semble être l'origine des phénomènes observés au cours de cette expérience :

- lorsque les métaux possèdent des propriétés catalytiques très différentes, comme le platine et l'or ou le rhodium et l'or, les différences de potentiel entre les deux électrodes sont importantes.
- Inversement, lorsque les deux métaux sont considérés comme ayant des propriétés catalytiques semblables, la différence de potentiel qui apparaît entre les électrode reste très faible.

D'après ce que nous venons de voir, le rhodium pourrait tout à fait être utilisé pour réaliser les électrodes de ce type de capteur. Le principal problème quant à l'utilisation du rhodium reste toutefois sa faible stabilité à haute température. En effet, chauffé en présence d'oxygène, ce métal s'oxyde d'autant plus rapidement que la température est élevée et conduit à la formation de l'oxyde de rhodium  $Rh_2O_3$ . La cinétique d'oxydation du rhodium<sup>5</sup> présentée sur la Figure 6.3 illustre très bien ce phénomène.

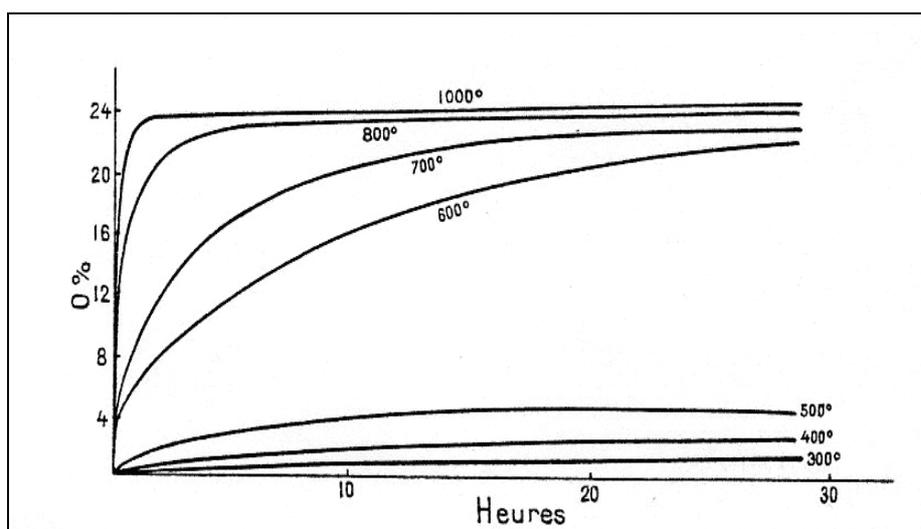


Figure 6.3 : cinétique d'oxydation du rhodium sous air en fonction de la température<sup>5</sup>

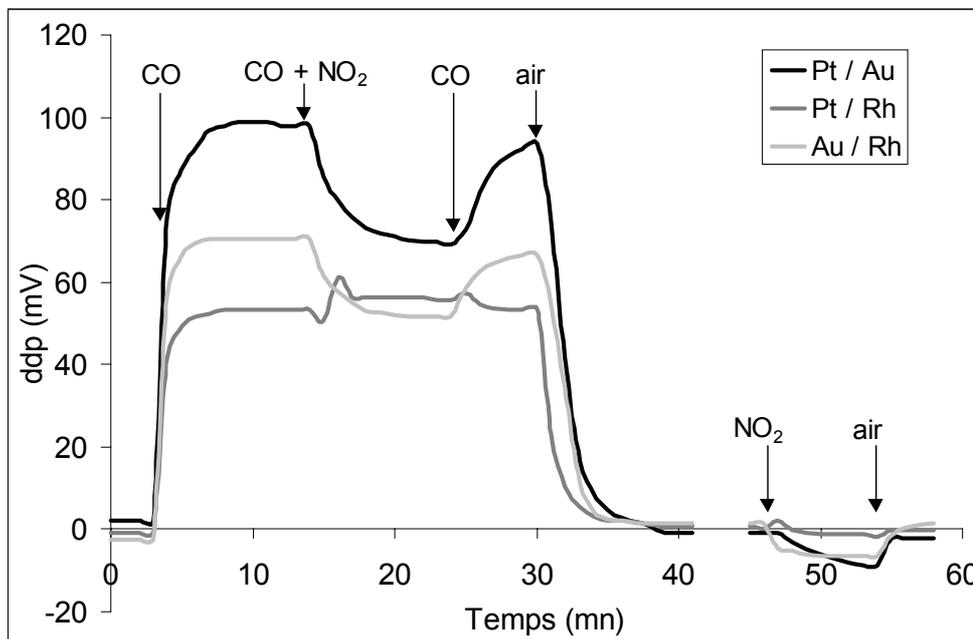
Ces résultats permettent tout de même de conclure qu'il suffit d'utiliser deux électrodes de métaux possédant des propriétés catalytiques différentes pour réaliser ce type de capteur. Le problème étant la stabilité des électrodes au cours du temps et dans les conditions expérimentales de température et de pression d'oxygène.

## 2. Réponse électrique aux gaz polluants

En plus de ses bonnes propriétés de catalyseur d'oxydation du monoxyde de carbone, le rhodium est considéré comme un très bon catalyseur pour la réduction des oxydes d'azote en présence d'oxygène et de monoxyde de carbone<sup>6</sup>.

Il paraissait donc intéressant de comparer les réponses de capteurs composés de couples d'électrodes de type platine/or, platine/rhodium et rhodium/or aux gaz tels que le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote et le mélange des deux.

La Figure 6.4 représente la réponse de ces trois types de capteur sous air à 500°C, lors de l'injection de différents gaz et mélanges de gaz.



**Figure 6.4 :** réponses électriques de capteurs présentant différents couples d'électrodes en présence d'air synthétique, de monoxyde de carbone (300 ppm/air) et de dioxyde d'azote (100 ppm /air) à 500°C

L'injection de 300ppm de monoxyde de carbone dans l'air entraîne une réponse positive pour tous les capteurs. La réponse la plus importante étant donnée par le capteur Pt / Au dont les électrodes présentent la plus grande différence de propriétés catalytique à propos de l'oxydation du monoxyde de carbone. La plus faible est quant à elles obtenue pour le couple d'électrodes Pt / Rh.

Nous avons ensuite procédé à l'introduction de dioxyde d'azote (100 ppm dans l'air). Les réponses des capteurs Pt/Au et Rh/Au subissent alors une diminution de la réponse électrique qui est usuellement observé en présence de gaz oxydant. En revanche, la réponse du capteur Pt / Rh reste quasiment constante. Il n'est pas, ou peu sensible au dioxyde d'azote.

Un tel comportement laisse penser que l'activité catalytique de l'électrode de rhodium vis à vis du mélange CO/NO<sub>2</sub> est sensiblement égale à celle du platine alors que l'activité catalytique du platine envers le monoxyde de carbone reste supérieure à celle du rhodium.

Après retour sous air, nous avons renouvelé l'injection de 100 ppm de dioxyde d'azote dans l'air, et nous pouvons remarquer que de nouveau, la réponse du capteur Pt /Rh est très faible.

Les activités catalytiques des métaux utilisés vis à vis des gaz présents peuvent être grossièrement évaluées comme présenté dans le tableau 1 : le platine possède de très bonnes propriétés catalytiques quant à l'oxydation du CO (+++) et reste un bon catalyseur pour la réduction du NO<sub>2</sub> (++) . Les propriétés catalytiques du rhodium sont sensiblement identiques à celles du platine, bien que un peu plus faible en ce qui concerne l'oxydation du CO. Enfin, l'or peut être considéré comme globalement inactif vis à vis de ces deux gaz (0).

	Oxydation du CO	Réduction du NO <sub>2</sub>
Platine	+++	++
Rhodium	++	++
Or	0	0

**Tableau 1 :** évaluation des propriétés catalytiques des différents métaux utilisés

En effectuant la différence entre les activités catalytiques des électrodes utilisées pour les différents dispositifs étudiés, on obtient une estimation théorique de l'amplitude de la réponse des capteurs. Ces évaluations sont reportées dans le tableau 2, et sont globalement en accord avec les résultats expérimentaux, à savoir, une réponse importante au CO pour le capteur Pt/Au, un peu plus faible pour Rh/Au et encore plus faible pour Pt/Rh. On retrouve un tel accord en ce qui concerne l'action au NO<sub>2</sub>, les réponses des capteurs Pt/Au et Rh/Au sont à peu près identiques tandis que celle du capteur Pt/Rh est nulle.

	Réponse au CO	Réponse au NO <sub>2</sub>
Platine - Or	+++	++
Platine - Rhodium	+	0
Rhodium - Or	++	++

**Tableau 2 :** estimation de la réponse du capteur à l'aide des valeurs du tableau 1

Cet exemple montre cependant qu'il est tout à fait possible d'utiliser différents couples d'électrodes pour contrôler la sélectivité du dispositif. Nous disposons dans le cas Pt/Rh d'un capteur sélectif au dioxyde d'azote vis à vis d'autres gaz tels que le monoxyde de carbone. La seule restriction reste toutefois la stabilité de l'électrode de rhodium qui ne permet pas une reproductibilité des réponses à long terme pour des températures élevées. Si le choix des électrode métalliques est assez restreint, il envisageable d'utiliser d'autres matériaux conducteurs électroniques plus stables dans ces conditions opératoires tels que certains oxydes métalliques.

Ce travail établit que c'est la différence d'activité catalytique des électrodes qui va être à l'origine de la réponse électrique du capteur. Si leurs activités catalytiques sont très différentes, comme l'or et le platine, l'amplitude de la réponse sera très importante. Inversement, si les activités catalytiques sont proches, comme le rhodium et le platine, les réponses seront plus faibles.

Si l'on utilise deux électrodes de nature identique, nous devrions alors obtenir une réponse très faible, voire nulle, quelles que soient les conditions expérimentales. Nous allons étudier cette éventualité dans la seconde partie de cette étude concernant le rôle des électrodes.

## **IV - Utilisations d'électrodes de même nature mais de taille différente**

Dans le cadre de ce travail, il nous est aussi apparu intéressant d'étudier la possibilité de produire un capteur de gaz avec des électrodes de nature identiques, mais dont les tailles diffèrent.

Déjà, dans les revendications de son brevet<sup>7</sup>, Williams avait émis l'idée suivant laquelle l'utilisation d'électrodes de tailles différentes pouvait être à l'origine d'un signal électrique sur ce type de capteur.

Nous allons donc voir dans quelle mesure ce type de dispositif peut être à l'origine de réponses électriques et comment celles-ci varient en fonction des conditions expérimentales.

### **1. Description des dispositifs étudiés**

Les échantillons étudiés sont donc composés de deux électrodes de même nature : or ou platine d'une épaisseur de 450 nm déposées par pulvérisation cathodique à la surfaces d'échantillons d'alumine bêta sérigraphiée.

Nous avons choisi trois surfaces d'électrodes différentes : 20 mm<sup>2</sup> pour la plus grande, 10mm<sup>2</sup> pour l'intermédiaire et 2 mm<sup>2</sup> pour la plus petite. L'électrode de référence sera toujours celle qui présente la plus grande surface  $S_{ref} = 20 \text{ mm}^2$ .

D'autre part, l'écart entre les deux électrodes a autant que possible, été maintenu constant de l'ordre de 2 mm.

Les échantillons seront caractérisés par le rapport  $\beta$  de la surface de la seconde électrode

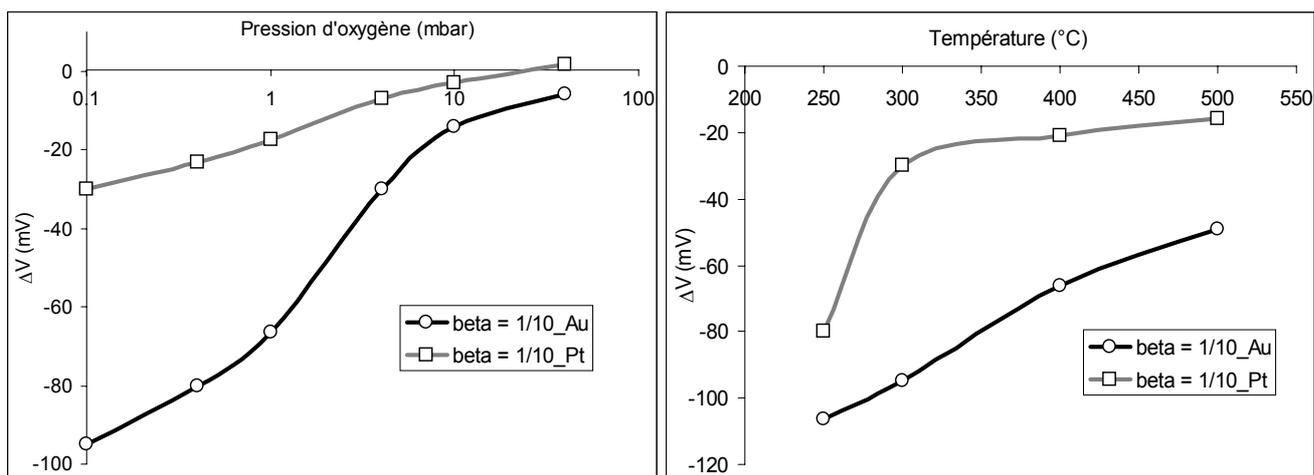
avec celle de référence :

$$\beta = \frac{S_1}{S_{Ref}}$$

Ainsi, nous disposons de trois échantillons différents pour chaque métal : le premier est composé de deux électrodes identiques de grande taille, le rapport est égal à 1. Le second possède une électrode de taille intermédiaire,  $\beta = \frac{1}{2}$  et le troisième, avec une électrode de petite taille nous donne un rapport  $\beta$  égal à 0,1.

## 2. Etude de la réponse électrique en fonction des conditions expérimentales

Nous avons étudié la réponse électrique de tels dispositifs en fonction de la pression d'oxygène et de la température. Les résultats représentés sur la Figure 6.5 montrent que la réponse électrique des capteurs dont le rapport entre la taille des électrodes est 0,1 est assez importante, notamment dans le cas de l'utilisation d'électrodes d'or.



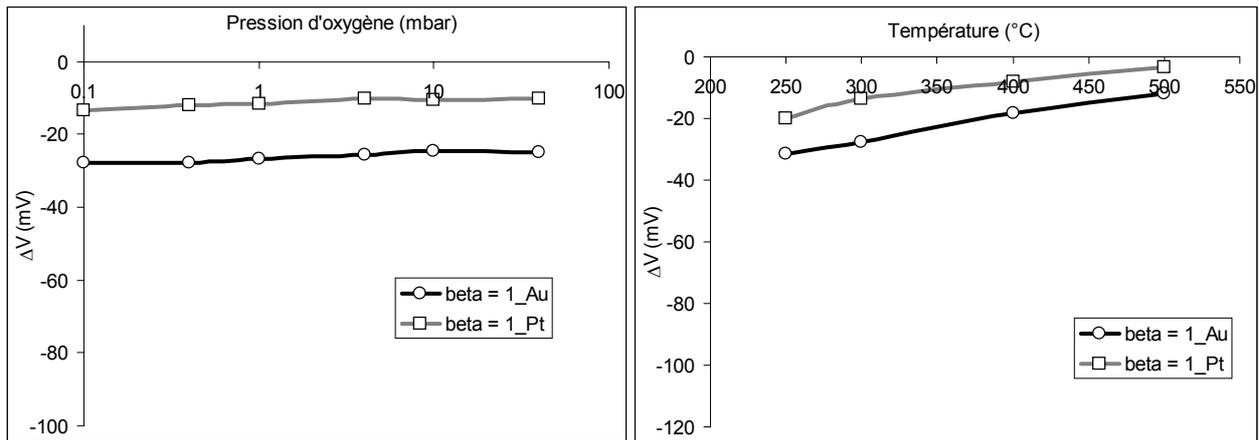
**Figure 6.5 :** réponses électriques de capteurs composés de deux électrodes de nature identique (or ou platine) avec un rapport  $\beta = 1/10$ , en fonction de la pression d'oxygène et à 300°C (a) et en fonction de la température pour une pression d'oxygène de 0,1 mbar (b)

Nous pouvons tout d'abord noter que la réponse des capteurs est négative. Cela signifie que le potentiel de l'électrode de référence, de grande taille, est inférieur à celui de la petite électrode. On remarque aussi que la différence de potentiel entre les électrodes d'or est bien supérieure à celle des électrodes de platine. Cette différence de potentiel est importante à faible pression d'oxygène et faible température et diminue lorsqu'on augmente la pression d'oxygène ou la température.

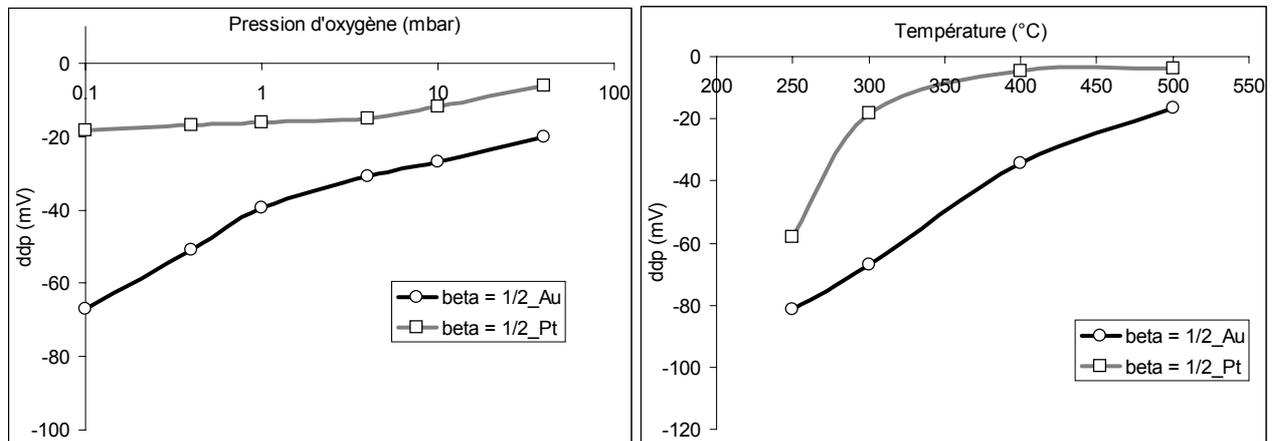
Dans les mêmes conditions, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 6.6 la réponse électrique des dispositifs qui présentent des électrodes identiques ( $\beta = 1$ ) reste très faible.

Elle semble indépendante de la pression d'oxygène et n'augmente que très peu avec la température.

La réponse des capteurs dont le rapport des électrodes vaut  $\frac{1}{2}$  (Figure 6.7) est intermédiaire aux deux précédents : plus faible, mais avec les mêmes caractéristiques que pour les capteurs dont le rapport de surface des électrodes vaut 0,1.



**Figure 6.6 :** réponses électriques de capteurs composés de deux électrodes identiques (or ou platine) avec un rapport 1/1, en fonction de la pression d'oxygène et à 300°C (a) et en fonction de la température pour une pression d'oxygène de 0,1 mbar (b)



**Figure 6.7:** réponses électriques de capteurs composés de deux électrodes identiques (or ou platine) avec un rapport 1/2, en fonction de la pression d'oxygène et à 300°C (a) et en fonction de la température pour une pression d'oxygène de 0,1 mbar (b)

Un autre point remarquable concerne la variation de la réponse des capteurs en fonction de la température. Il apparaît une différence flagrante de comportement entre les capteurs dont les électrodes sont en or et ceux dont les électrodes sont en platine.

Dans le cas de l'or, le signal électrique augmente quasi - linéairement avec la température alors qu'avec le platine, il augmente brusquement entre 250 et 300°C puis se stabilise au-dessus. Cela est vrai pour les valeurs 0,5 et 0,1 du rapport de la surface des électrodes. En revanche, pour  $\beta = 1$ , nous notons de nouveau des réponses électriques très faibles et quasiment constantes en fonction de la température de travail.

Ces résultats indiquent qu'un dispositif composé de deux électrodes de nature identique peut engendrer un signal électrique potentiométrique sur ce type de capteur. Cependant, pour cela, il est nécessaire que les surfaces des deux électrodes soient différentes. Le signal électrique produit est alors d'autant plus important que la différence de taille entre les électrodes est élevée.

## **V - Conclusions**

Ces expériences sur différents types d'électrodes nous ont permis d'étudier plus précisément le rôle des électrodes. La nature des métaux utilisés pour la fabrication des électrodes est ainsi un facteur essentiel dans la réponse des capteurs aux gaz présents dans l'atmosphère gazeuse environnante.

En jouant sur leurs propriétés catalytiques, il est alors possible de sélectionner les meilleurs couples de métaux pour favoriser la sélectivité des capteurs vis à vis de certains gaz.

De manière générale, ces premiers résultats nous laissaient supposer que la réponse électrique des capteurs est directement liée à la différence d'activité catalytique qui existe entre les deux électrodes.

Cependant, la deuxième partie de cette étude montre que des dispositifs composés de deux électrodes de nature identique sont susceptibles de produire des différences de potentiel importantes si les électrodes sont de tailles différentes. Les résultats de cette dernière expérience, assez inattendus, remettent en cause le principe suivant lequel le signal électrique apparaît en raison d'une différence entre les activités catalytiques des métaux qui constituent les électrodes.

Il semblerait plutôt qu'il faille se tourner vers un mécanisme général qui fait intervenir la dissymétrie globale du dispositif, que ce soit au niveau de la nature des électrodes, de leur environnement gazeux ou de leur taille.

Il reste cependant à comprendre comment les différents paramètres liés aux électrodes vont intervenir au niveau de la réponse électrique des capteurs. C'est ce que nous allons étudier dans le prochain chapitre consacré à la proposition d'un mécanisme prenant en compte la totalité des phénomènes pouvant être à l'origine du signal électrique.

<sup>1</sup> P. Poulenc, G. Ciepka, *Propriétés catalytiques du rhodium*, Nouveau traité de chimie minérale, P. Pascal, tome XIX, p. 299-351

<sup>2</sup> C.A. Papadopoulos, D.S Vlachos, J.N. Avaritsiotis, Comparative study of various metal-oxide-based gas-sensor architectures, *Sensors and Actuators B*, 32 (1996), p.61-69

<sup>3</sup> P. Bourges, S. Lunati, G.Mabilon, N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> formation during NO reduction on precious metal catalysts, *Catalysis and automotive pollution control IV, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 116, p.213-222

<sup>4</sup> A. Vogel, G. Baier, V. Schüle, *Non-Nernstian potentiometric zirconia sensors : screening of potential working electrode materials*, *Sensors and Actuators B*, 15-16 (1993), p.147-150

<sup>5</sup> P. Poulenc, G. Ciepka, *Combinaisons oxygénées du rhodium*, Nouveau traité de chimie minérale, P. Pascal, tome XIX, p. 351

<sup>6</sup> D. Duprez, *Catalyse polyfonctionnelle pour le traitement des effluents automobiles*, *J. Chim. Phys.*, (1995) 92, p.1952-1983

<sup>7</sup> D.E. Williams, UK patent Application GB 2 119 933 A (1982)

## Chapitre 7 : exploitation des résultats expérimentaux, proposition d'un modèle électrochimique de fonctionnement du capteur

### *I - Etude des mécanismes liés à l'action de l'oxygène*

Les études précédentes nous ont permis de préciser d'une part, l'action de l'oxygène à la surface des matériaux qui entrent dans la fabrication des capteurs et d'autre part, de confirmer le rôle essentiel des électrodes. Sur la base de tous ces résultats, nous sommes maintenant en mesure de proposer un modèle complet permettant d'interpréter la réponse des capteurs en fonction de la pression d'oxygène et de la température.

#### 1. Description du modèle proposé

##### *a) Bilan des espèces oxygénées présentes dans le système*

Le rapprochement des informations provenant des expériences de calorimétrie et de potentiel de surface nous a permis de mieux concevoir les phénomènes concernant la réactivité de l'oxygène avec les matériaux qui composent notre dispositif :

Tout d'abord, il existe une réaction entre l'oxygène gazeux et l'électrolyte solide qui conduit à la formation d'une espèce oxygénée neutre que nous appellerons  $[O]_{\beta}$ . Celle-ci est faiblement liée à la surface de l'alumine bêta et elle est caractérisée par une enthalpie de formation positive. Compte tenu de ce caractère endothermique, cette espèce doit être particulièrement mobile à la surface de l'électrolyte solide.

Dans un deuxième temps, cette espèce mobile  $[O]_{\beta}$  est capable de réagir au niveau d'un site actif lié à la présence des électrodes métalliques. Le mécanisme réactionnel est semblable à celui d'une chimisorption qui entraîne la production d'une espèce oxygénée chargée que nous appellerons  $[O]_{T}$ .

La formation de ce type d'espèces oxygénées chimisorbées n'est pas observée sur les métaux seuls ou sur l'alumine bêta seule, mais uniquement lorsque ces deux matériaux sont en contact. Pour satisfaire une telle condition, nous avons donc imaginé que l'espèce  $[O]_{T}$  se

forme principalement dans une zone commune à l'électrolyte solide et au métal, c'est à dire, au niveau de l'interface qui sépare ces matériaux.

Cette hypothèse va dans le sens de ce qui est avancé en catalyse<sup>1</sup> où la zone d'interface métal-oxyde des catalyseurs supportés est considérée comme particulièrement réactive. Cette zone est également couramment évoquée par les électrochimistes qui la considère comme le lieu privilégié des réactions d'oxydoréduction qui sont à l'origine de l'équilibre entre l'oxygène et les lacunes d'oxygène présentes dans les électrolytes solides<sup>2</sup>. On parle alors de *point triple*<sup>3,4</sup> qui correspond à l'interphase gaz – métal – électrolyte solide.

Le phénomène proposé peut être résumé sur la Figure 7.1. Ce schéma fait apparaître un processus opposé au phénomène classique de "*spillover*" suivant lequel le gaz est dissocié à la surface des électrodes métalliques, les espèces réactives diffusant alors du métal vers le matériau<sup>5</sup>. Nous serions alors plus proche du phénomène de "*reverse spillover*" proposé par Boudart et confirmé par de récents travaux qui ont mis en évidence la diffusion d'espèces chimiques entre le matériau-support, apparemment inactif, et les phases métalliques très réactives<sup>6,7</sup>.

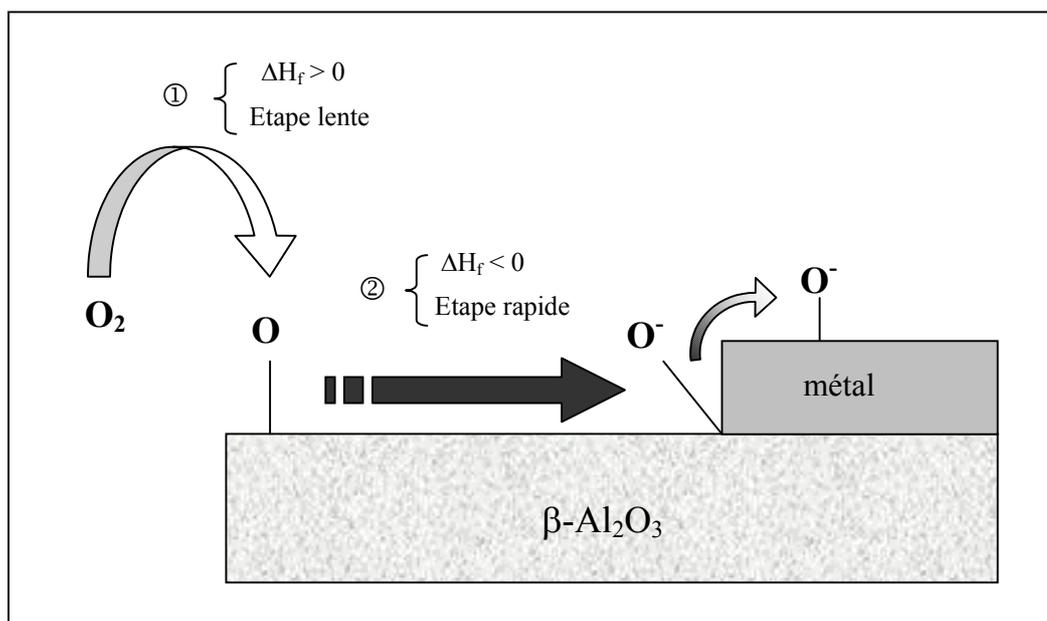


Figure 7.1 : mécanisme proposé concernant l'action de l'oxygène

Du point de vue cinétique, la comparaison entre le signal calorimétrique relatif à l'adsorption des espèces oxygénées et la réponse du capteur indique que l'étape de chimisorption serait très rapide devant celle de la formation de l'espèce associée à la réaction endothermique. Un tel résultat est en accord avec certains travaux déjà évoqués précédemment<sup>8,9</sup> et signifie que l'étape limitante d'un tel processus est représentée par la formation de l'espèce à caractère endothermique.

Au-delà des espèces oxygénées chimisorbées formées au niveau du point triple, il n'est pas exclu de penser que d'autres espèces oxygénées chargées soient présentes sur le métal. Plusieurs travaux indiquent l'existence de nombreuses espèces oxygénées plus ou moins fortement liées à la surface des métaux lorsqu'ils sont supportés par certains oxydes métalliques<sup>10,11</sup>, et cela, même sur l'or<sup>12</sup>.

Nous pouvons donc imaginer que les espèces  $[O^-]_T$  créées au niveau du point triple peuvent éventuellement être à l'origine de la formation d'autres espèces chargées localisées sur le métal et que nous noterons notées  $[O^-]_M$ . Ces dernières, seraient alors plus fortement liées au métal et présenteraient de ce fait des propriétés catalytiques beaucoup plus faibles<sup>13</sup> que l'espèce intermédiaire.

Les espèces oxygénées responsables de la variation de potentiel aux bornes des électrodes sont nécessairement des espèces chargées. Il convient donc de discuter le rôle de chacune d'elles espèce chargée, à savoir celles qui sont formées au niveau de l'interface métal – électrolyte solide et celles présentes sur le métal.

Pour cela, nous allons étudier leur influence sur le potentiel induit par leur présence au niveau des électrodes.

*b) Création d'un potentiel électrique*

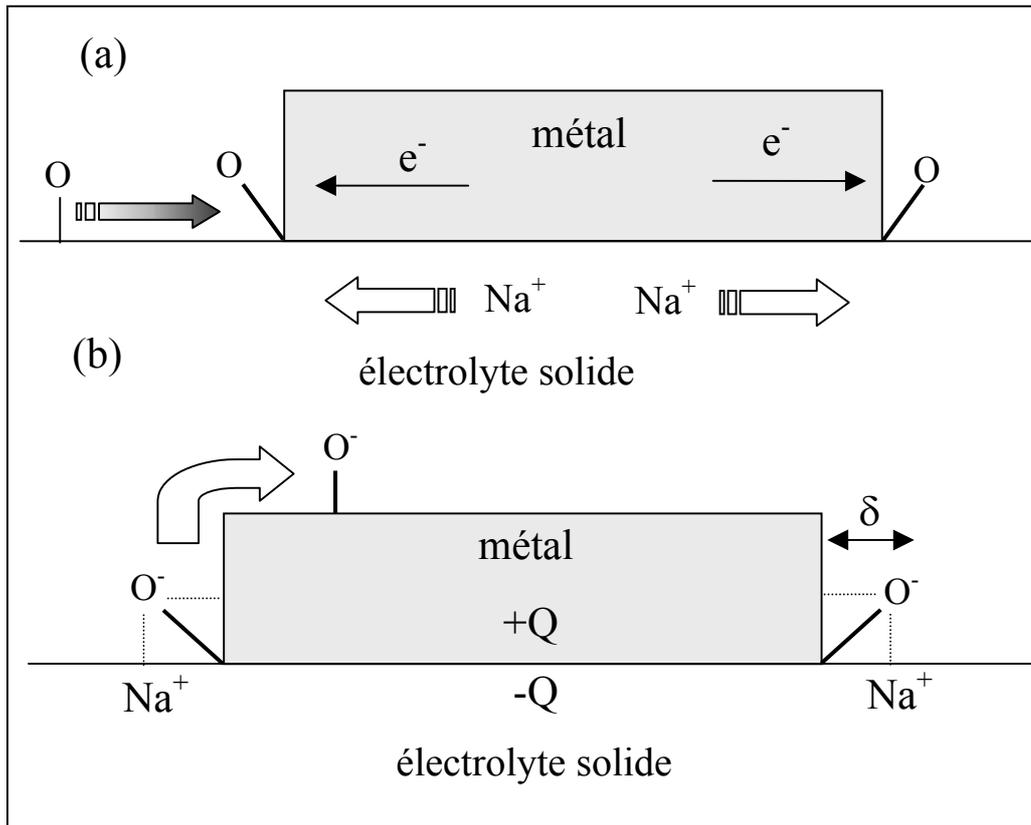
L'études des propriétés électriques du dispositif a mis en évidence un effet capacitif important à l'interface électrolyte solide – électrode métallique. La présence de charges électriques  $Q$  au niveau de l'électrode pourrait alors induire l'apparition d'un potentiel qui dépend de la valeur  $C$  de la capacitance :  $V = \frac{Q}{C}$

Cependant, la formation des espèces chimisorbées à la surface des électrodes ne s'accompagne en fait d'aucune modification de la charge globale du système. Les électrons impliqués dans les réactions de chimisorption sont extraits du métal et le système reste neutre. Nous ne sommes donc pas dans le cas d'un système électrostatique classique qui tient compte d'un apport de charges au niveau des électrodes. Dans notre cas seule une modification de la répartition des charges peut être envisagée. C'est cette nouvelle répartition que nous allons décrire et analyser.

Si seules les espèces oxygénées chargées  $[O^-]_M$  placées à la surface les électrodes métalliques sont prises en compte, nous constatons qu'il n'y a aucune relation directe entre ces espèces chargées et l'électrolyte solide. En raison de la très grande quantité de porteurs de charges dans le métal, la charge surfacique induite par la présence des espèces oxygénées chimisorbées est seulement compensée par une zone de déplétion dans le métal dont l'épaisseur est extrêmement faible (de l'ordre de quelques  $\text{Å}^{14}$ ). Ces espèces présentes à la surface du métal ne peuvent donc pas provoquer l'accumulation de charges au niveau de l'interface qui pourrait être à l'origine du potentiel observé.

Seules les espèces chargées  $[O^-]_T$  qui sont situées au niveau de l'interface électrolyte solide – métal sont susceptible de pouvoir produire des interactions de type électrostatique avec les porteurs de charges de l'électrolyte solide. En admettant que les électrodes sont idéalement polarisables, c'est à dire qu'il n'y a aucun échange de charge ou de matière entre l'électrode et l'électrolyte solide, la présence d'espèces chargées au niveau du point triple peut aisément engendrer une réorganisation locale des charges présentes dans le matériau.

Dans ces conditions, comme l'illustre la Figure 7.2, nous allons observer simultanément un déficit en électrons dans le métal et un déplacement des porteurs de charge, à savoir les ions  $Na^+$ , depuis l'électrolyte solide vers la zone périphérique des électrodes.



**Figure 7.2** : schéma explicatif des phénomènes électrostatiques à l'origine du rééquilibrage des charges dans le système

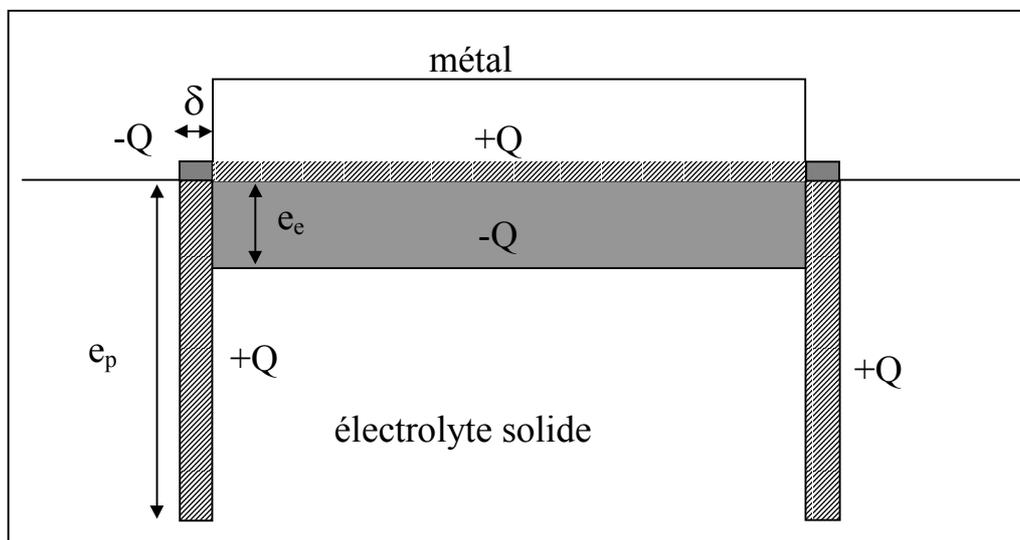
La charge  $-Q$  totalisée par les espèces  $[O^-]_T$  situées au point triple, va donc induire l'apparition d'une charge  $+Q$  dans le métal et une accumulation d'ions  $Na^+$  dans la zone située sous la périphérie de l'électrode. Il en résulte un appauvrissement en ions  $Na^+$  sous l'électrode qui se traduit par l'apparition d'une charge  $-Q$ .

Le système peut alors être schématisé comme sur la Figure 7.2 et la Figure 7.3 par quatre zones chargées distinctes. Comme nous l'avons déjà vu, la zone de charge d'espace est très faible dans le métal, en revanche, dans l'électrolyte solide, le nombre de porteurs de charges étant beaucoup plus faible, la zone de charge d'espace est beaucoup plus étendue. L'effet capacitif sera cette fois-ci suffisamment important pour produire l'apparition d'un potentiel significatif.

## 2. Expression mathématique du modèle

### a) Le potentiel des électrodes

La nouvelle distribution des charges induite par les espèces  $[O^-]_T$  situées au niveau du point triple favorise alors l'apparition de deux effets capacitifs prépondérants en parallèle. Le premier,  $C_e$ , concerne la zone présente sous l'électrode métallique. La seconde,  $C_p$ , est produite dans la zone périphérique autour de l'électrode. La largeur de cette zone périphérique, symbolisée par  $\delta$  sur la Figure 7.3, est représentative de la zone d'influence électrostatique de l'espèce oxygénée chargée sur l'électrolyte solide.



**Figure 7.3** : Schéma illustrant les différentes zones de charges d'espaces présentes dans le système

En assimilant l'électrode à un disque métallique de rayon  $R$  déposé à la surface de l'électrolyte solide, on peut comparer cette zone périphérique à une couronne définie par un rayon interne  $R$  égal à celui de l'électrode et un rayon externe  $R+\delta$ , avec  $\delta$  très petit devant  $R$ .

En admettant que ces effets capacitifs peuvent être schématisés par deux condensateurs plans en parallèle. Chaque capacitance est alors caractérisée par sa surface "S" et par la profondeur "e" de sa zone de charge d'espace dans le matériau :

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{e}$$

La valeur absolue de la charge  $Q$  portée par les quatre domaines concernés est identique. Cette charge dans le matériau produit alors une zone de charge d'espace qui peut être exprimée de la manière suivante :

$$Q = q [Na^+] S_e$$

avec  $q$  la charge élémentaire de l'électron, et  $[Na^+]$  la concentration en ions sodium porteurs de charge dans l'électrolyte solide.

Si l'on appelle  $S_p$  la surface de la zone périphérique des électrodes,  $S_e$  la surface de l'électrode ainsi que  $e_p$  et  $e_e$  les profondeurs des zones de charge d'espace respectives, nous devons vérifier :

$$|Q| = q [Na^+] S_e e_e = q [Na^+] S_p e_p \quad [1]$$

Compte tenu de la faible surface  $S_p$  de la zone périphérique des électrodes, la profondeur  $e_p$  de sa zone de charge d'espace sera beaucoup plus importante que celle obtenue par la capacité  $C_e$  caractérisée par la surface  $S_e$  de l'électrode.

Nous aurons donc :  $S_e \gg S_p$  et  $e_e \ll e_p$

Et par suite,  $C_e = \frac{\epsilon\epsilon_0 S_e}{e_e} \gg C_p = \frac{\epsilon\epsilon_0 S_p}{e_p}$

Dans ces conditions et en considérant les deux capacitances en parallèle, la capacitance totale du dispositif peut s'exprimer par :  $C = C_e + C_p \approx C_e$

Le potentiel produit au niveau de l'électrode sera alors défini par :

$$V = \frac{Q}{C} \approx \frac{Q}{C_e} = \frac{Q e_e}{\epsilon\epsilon_0 S_e}$$

Nous pouvons alors éliminer  $e_e$  en utilisant l'expression [1] définissant la zone de charge d'espace :

$$V = \frac{Q^2}{q[Na^+] \epsilon\epsilon_0 S_e^2}$$

La charge  $Q$  impliquée est nécessairement proportionnelle à la quantité d'espèces chimisorbées au niveau de l'interface électrolyte solide – métal. Si  $N_0$  représente le nombre de sites disponibles par unité de surface dans la zone périphérique des électrodes, et si  $\theta$  est le degré de recouvrement du matériau par les espèces chimisorbées, on a  $Q = q \theta N_0 S_p$

$$\text{aussi, } V = \frac{Q^2}{q[\text{Na}^+]\epsilon\epsilon_0 S_e^2} = \frac{q^2 \theta^2 N_0^2 S_p^2}{q[\text{Na}^+]\epsilon\epsilon_0 S_e^2} = \frac{qN_0^2 \theta^2}{[\text{Na}^+]\epsilon\epsilon_0} \frac{S_p^2}{S_e^2}$$

$$\text{avec } S_p = \pi [(R+\delta)^2 - R^2] = 2\pi R\delta + \pi \delta^2 \quad \# \quad 2\pi R\delta$$

$$\text{et } S_e = \pi R^2$$

$$V = \frac{qN_0^2 \theta^2}{[\text{Na}^+]\epsilon\epsilon_0} \frac{(2\pi R\delta)^2}{(\pi R)^2} = \frac{4qN_0^2 \theta^2}{[\text{Na}^+]\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{\delta}{R}\right)^2 = \alpha \cdot \theta^2 \left(\frac{\delta}{R}\right)^2$$

Ce résultat indique que le potentiel de l'électrode est proportionnel au carré du taux de recouvrement de l'électrode par les espèces oxygénées placées au point triple. On peut par ailleurs remarquer que le potentiel produit dépend aussi du rayon de l'électrode, et donc, de sa surface.

Il s'ensuit que la différence de potentiel relevée aux bornes de deux électrodes 1 et 2 va dépendre d'une part de leurs degrés de recouvrement respectifs  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , et d'autre part de leurs rayons  $R_1$  et  $R_2$  :

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \alpha \delta^2 \left[ \left(\frac{\theta_1}{R_1}\right)^2 - \left(\frac{\theta_2}{R_2}\right)^2 \right] \quad [2]$$

Les deux cas de figure envisagés au cours de ce travail sont les suivants :

- les deux électrodes sont de taille identique mais de natures différentes, ce qui implique que  $R_1$  et  $R_2$  sont égaux tandis que  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont différents. L'expression de  $\Delta V$  devient :

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \frac{\alpha \delta^2}{R} [\theta_1^2 - \theta_2^2] \quad [3]$$

- les deux électrodes sont de nature identique mais de tailles différentes. Etant donné que les taux de recouvrement sont indépendants de la surface, nous aurons  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ , soit:

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \alpha \delta^2 \theta^2 \left[ \frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right] \quad [4]$$

D'après l'expression de  $\Delta V$ , seul le degré de recouvrement dépend des conditions expérimentales de température et de pression d'oxygène. Il importe de pouvoir l'exprimer pour chaque métal.

*b) Expression du taux de recouvrement*

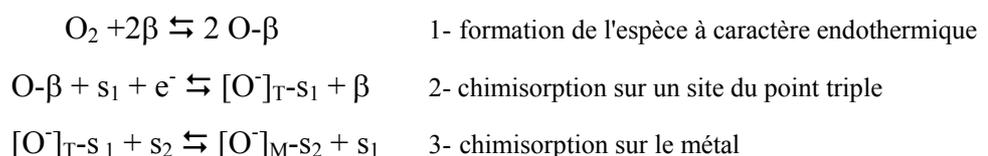
Le mécanisme proposé précédemment nous permet d'obtenir une expression relativement simple de la différence de potentiel lue aux bornes de deux électrodes. Le seul point délicat réside dans l'expression du taux de recouvrement.

Nous admettrons que les espèces oxygénées adsorbées à la surface des matériaux vérifient la théorie de Langmuir<sup>15</sup> :

- l'adsorption se produit sur des centres déterminés
- sur chaque centre, une seule molécule est adsorbée
- le nombre de sites est constant, caractéristique de la surface, il est indépendant de la température et de son taux de recouvrement.
- les espèces chimiques adsorbées n'interagissent pas entre elles.
- pendant le temps d'existence d'une espèce chimique en état adsorbé, le caractère et la solidité de la liaison chimique ne sont pas modifiés.

Pour exprimer le taux de recouvrement  $\theta$  des électrodes, il est nécessaire de faire un bilan des espèces oxygénées présentes dans le système et d'exprimer précisément leurs sites de réactions. La difficulté réside dans l'écriture du point triple, plusieurs solutions peuvent être envisagées et nous en avons retenu deux :

1- le point triple constitue une zone spécifique qui possède ses propres sites d'adsorption distincts de ceux de l'électrolyte solide et de ceux du métal. Si nous appelons  $\beta$  les sites d'adsorption à la surface de l'alumine bêta,  $s_1$  ceux qui sont présents au niveau du point triple et  $s_2$  ceux métal, les étapes de la formation des différentes espèces oxygénées présentes dans le système peuvent être présentées de la manière suivante :



En appelant  $\theta_\beta$  le degré de recouvrement de l'espèce  $O-\beta$  à la surface de l'alumine bêta,  $\theta_1$  celui de l'espèce  $[O^-]_T$  et  $\theta_2$  celui de l'espèce  $[O^-]_M$  sur l'électrode métallique, les constantes

thermodynamiques  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  des réactions respectives de formation de ces espèces vont être

les suivantes :

$$\sqrt{K_1} = \frac{\theta_\beta}{(1-\theta_\beta)\sqrt{P_{O_2}}}$$

$$K_2 = \frac{\theta_1(1-\theta_\beta)}{\theta_\beta(1-\theta_1)}$$

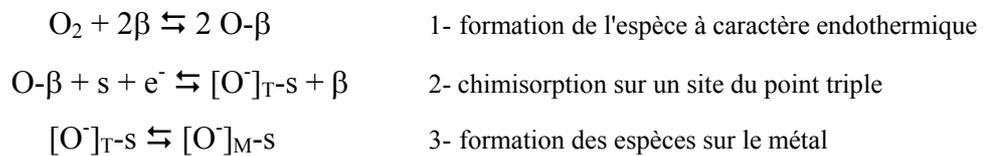
$$K_3 = \frac{\theta_2(1-\theta_1)}{\theta_1(1-\theta_2)}$$

L'expression du taux de recouvrement  $\theta_1$  de l'espèce considérée comme étant à l'origine du signal électrique sera alors:

$$\theta_1 = \frac{K_2\sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_2\sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}}}$$

Une expression de ce type pour  $\theta_1$  a déjà été proposée puis rejetée par C. Pupier<sup>16</sup> au cours de ses travaux. Il apparaît cependant qu'elle ne peut rendre compte de la complexité de la réponse électrique du capteur. Il est donc nécessaire d'imaginer un autre mécanisme.

2- La seconde solution consiste à envisager deux espèces différentes fixées sur le métal. La première,  $[O^-]_T$  est fixée à l'interface métal – électrolyte solide et stabilisée par des interaction de type électrostatiques avec les porteurs de charges de l'électrolyte solide. La seconde,  $[O^-]_M$ , est supposée plus fortement liée au métal et n'avoir aucune interaction avec l'électrolyte solide. Dans ce cas, nous ne considérerons que deux sites d'adsorption distincts : les sites  $\beta$  à la surface de l'électrolyte solide et les sites "s" du métal:



En appelant  $\theta_\beta$  le degré de recouvrement de l'espèce  $O-\beta$  à la surface de l'alumine bêta,  $\theta_1$  celui de l'espèce  $[O^-]_T$  et  $\theta_2$  celui de l'espèce  $[O^-]_M$  sur l'électrode métallique, les constantes thermodynamiques des réactions de formation de ces espèces vont vérifier :

$$\sqrt{K_1} = \frac{\theta_\beta}{(1-\theta_\beta)\sqrt{P_{O_2}}}$$

$$K_2 = \frac{\theta_1(1-\theta_\beta)}{\theta_\beta(1-\theta_1-\theta_2)}$$

$$K_3 = \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

L'expression du taux de recouvrement  $\theta_1$  sera alors :

$$\theta_1 = \frac{K_2 \sqrt{K_1} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_2 \sqrt{K_1} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_3)} \quad [5]$$

Cette expression fait intervenir une constante d'équilibre supplémentaire ( $K_3$ ) et nous allons voir si elle est capable de rendre compte des variations de la réponse électrique observées expérimentalement.

Dans les deux cas, nous obtenons l'expression du taux de recouvrement en fonction de la pression d'oxygène. Pour ce qui est de la température, il faut prendre en compte le fait que les constantes thermodynamiques dépendent d'une valeur constante  $K^0$ , de l'enthalpie de formation de l'espèce considérée  $\Delta H_f$ , et de la température  $T$  :

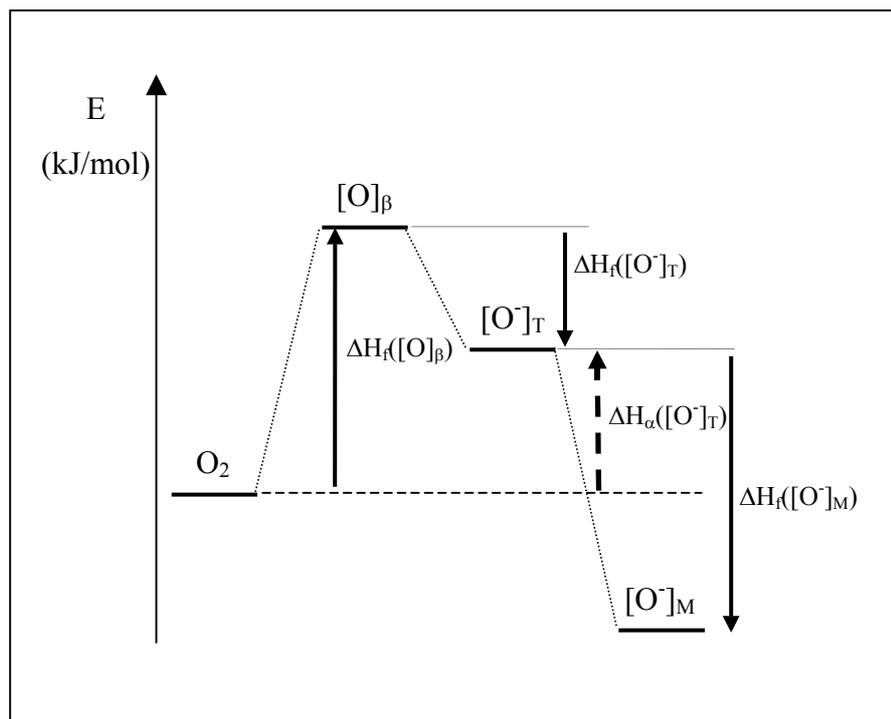
$$K = K^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{RT}\right)$$

Nous constatons alors que l'enthalpie de formation des différentes espèces considérées va être un facteur essentiel dans l'expression du taux de recouvrement de l'espèce tenue pour responsable de la réponse électrique. Il paraît important de discuter cet aspect avant de débiter une comparaison entre les réponses électriques expérimentales et les expressions théoriques proposées.

### 3. Aspect énergétique lié au modèle

Si, comme nous l'ont confirmés les résultats de calorimétrie, la première espèce possède une enthalpie de formation positive, les deux espèces chimisorbées sont nécessairement caractérisées par une enthalpie de réaction négative.

Le diagramme d'énergie des différentes espèces considérées doit se présenter comme sur la Figure 7.4. Nous pouvons observer que l'enthalpie globale de formation  $\Delta H_f([O^-]_T)$  de l'espèce  $[O^-]_T$  n'est cependant pas nécessairement négative. En effet, si l'enthalpie de formation de l'espèce formée par la réaction endothermique  $[O]_\beta$ , notée  $\Delta H_f([O]_\beta)$ , est supérieure à la valeur absolue de celle de l'espèce  $[O^-]_T$ , il est possible que l'enthalpie globale de formation de l'espèce qui est à l'origine du signal électrique soit positive. Les résultats de calorimétrie ne permettent cependant pas de trancher puisque nous ne connaissons pas la quantité d'espèces présentes sur l'alumine bêta et sur les métaux. Nous devons donc envisager les deux cas.



**Figure 7.4** : diagramme énergétique des différentes espèces oxygénées prises en considération

Si nous disposons deux métaux différents sur le même support d'alumine bêta, la valeur de l'enthalpie de formation de l'espèce  $[O]_\beta$  sera nécessairement la même quel que soit le métal considéré. En revanche, il est fort probable que les enthalpies de formation des espèces chimisorbées seront différentes suivant la nature du métal.

Cela est confirmé par les résultats de calorimétrie qui indiquent un effet exothermique beaucoup plus marqué en présence de platine qu'en présence d'or.

Les deux expressions du taux de recouvrement  $\theta_1$  peuvent être simplifiée en considérant que le produit  $K_1^{1/2}K_2$  est égal à la constante  $K_\alpha$ . Dans ce cas, nous aurons :

$$K_\alpha = \sqrt{K_1}K_2 = \sqrt{K_1^0}K_2^0 \exp\left[\frac{-\Delta H_f([O]_\beta) - \Delta H_f([O^-]_T)}{RT}\right] = K_\alpha^0 \exp\left[\frac{-\Delta H_\alpha([O^-]_T)}{RT}\right]$$

et donc,

$$\theta_1 = \frac{K_\alpha \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_\alpha \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_3)} \quad [6]$$

La différence de potentiel entre deux électrodes de taille identiques mais dont la nature du métal est différente, peut alors être obtenu à partir des expressions [3] et [4]. Dans le cas du couple platine / or, elle peut s'exprimer de la manière suivante :

ou

$$\Delta V = \gamma \left[ \theta_{Pt}^2 - \theta_{Au}^2 \right] = \gamma \left[ \left( \frac{K_\alpha^{Pt} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_\alpha^{Pt} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_3^{Pt})} \right)^2 - \left( \frac{K_\alpha^{Au} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_\alpha^{Au} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_3^{Au})} \right)^2 \right] \quad [7]$$

$\gamma$  étant un coefficient de proportionnalité faisant intervenir les propriétés électriques de l'électrolyte solide et les facteurs géométriques des électrodes.

Ainsi, il doit être possible de simuler l'ensemble des réponses électrique des capteurs en fonction de la température et de la pression d'oxygène en ajustant les deux constantes pré-exponentielles ( $K_\alpha^0$  et  $K_3^0$ ) et les deux enthalpies de formations  $\Delta H_\alpha([O^-]_T)$  et  $\Delta H_f([O^-]_M)$  pour chaque métal.

## II - Confrontation aux résultats expérimentaux

Afin de déterminer les valeurs des constantes précitées, nous avons comparé l'évolution de l'expression [7] en fonction de la température et de la pression d'oxygène avec les résultats expérimentaux.

### 1. Analyse des résultats expérimentaux

Avant tout, il est nécessaire d'étudier la réponse électrique du capteur en fonction des conditions expérimentales pour sélectionner les points particuliers qui sont représentatifs du comportement électrique du capteur.

Les réponses du capteur sont rapportées sur les figures suivantes. Nous avons représenté les variations observées à différentes températures en fonction de la pression d'oxygène sur la Figure 7.5 ainsi que celles observées pour différentes pressions d'oxygène en fonction de la température sur la Figure 7.6. Tous ces résultats ont été obtenus à l'équilibre thermodynamique dans les mêmes conditions que celles qui nous ont permis d'étudier le rôle des électrode (chapitre 6).

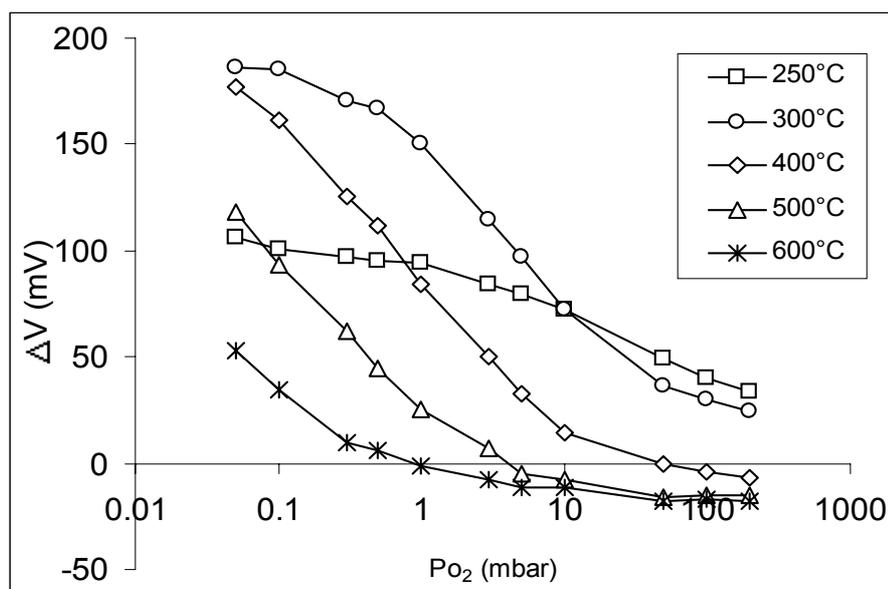
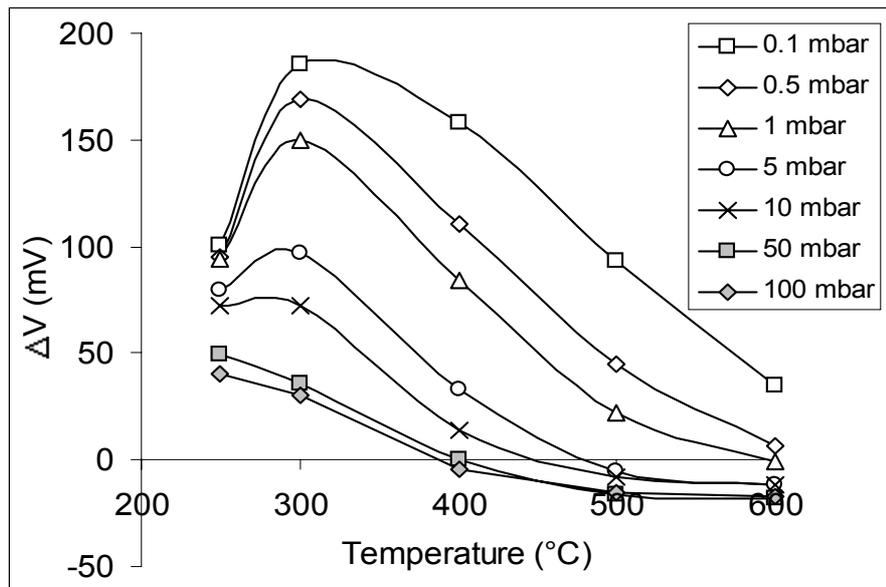


Figure 7.5 : évolution de la réponse du capteur sériographié en fonction de la pression d'oxygène pour différentes températures



**Figure 7.6** : évolution de la réponse du capteur sérigraphié en fonction de la température pour différentes pressions d'oxygène

Nous pouvons remarquer sur la Figure 7.5 que le signal augmente lorsque la pression d'oxygène diminue, et cela quelle que soit la température. On note que plus la température est faible, plus l'amplitude du signal est élevée.

Aux basses températures (300-400°C), il semble apparaître un début de stabilisation du signal aux très basses pressions d'oxygène. En dessous de 300°C, l'amplitude de la réponse électrique diminue brusquement et ne subit qu'une légère augmentation avec la diminution de la pression d'oxygène.

➤ Dans ce cas, les points particuliers concerneront l'étagement des différentes isothermes en fonction de la pression et notamment celle correspondante à 250°C.

Dans la représentation en fonction de la température (Figure 7.6), on observe le passage par un maximum dont la position évolue en fonction de la pression d'oxygène suivi d'une brusque diminution du signal pour des températures inférieures à 250-300°C. Ainsi, l'amplitude maximale est obtenue à environ 320°C pour une pression de 0,1mbar, 300°C pour 1mbar, 280°C pour 10mbar et inférieure à 250°C pour 50mbar. De plus, on remarque que le signal est d'autant plus fort que la pression d'oxygène est faible.

➤ Les points particuliers seront alors le passage par le maximum et le déplacement de ce maximum en fonction de la pression d'oxygène.

## 2. Simulation des résultats expérimentaux

### a) Description de la méthode utilisée

La simulation a été effectuée à partir du tableur *Microsoft Excel 97* avec le développement d'un petit programme permettant d'obtenir la meilleure simulation possible des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés.

La simulation a été réalisée à partir des réponses électriques de capteurs sérigraphiés. Les points expérimentaux retenus comme base de la simulation correspondent aux valeurs de pression d'oxygène de 0,1 mbar – 0,5 mbar – 1 mbar – 5 mbar et 10 mbar pour chaque température sélectionnée tous les 50°C entre 250 et 600°C.

La différence de potentiel produite entre deux électrodes est donnée par l'expression [7] et fait intervenir quatre constantes pour chaque métal. En l'absence de données expérimentales concernant les valeurs des différentes constantes, nous avons décidé de débiter la simulation par des valeurs estimées à partir des résultats de calorimétrie et des données de la littérature. Nous avons en particulier utilisé les résultats de C. Pupier sur les capteurs produits avec les pastilles d'alumine bêta frittées<sup>16,17</sup>.

Le programme effectue une légère modification de chacune de ces valeurs à chaque itération et recherche la meilleure simulation des points expérimentaux, que ce soit en fonction de la température ou en fonction de la pression d'oxygène. Au cours du traitement des données, le programme élimine d'office les valeurs aberrantes qui sortent des limites qui lui sont fixées :

$$\begin{aligned}\Delta H_{\alpha}^{\text{Au}}([\text{O}^-]_{\text{T}}) &> \Delta H_{\alpha}^{\text{Pt}}([\text{O}^-]_{\text{T}}) \\ \Delta H_{\text{f}}^{\text{Au}}([\text{O}^-]_{\text{M}}) &> \Delta H_{\text{f}}^{\text{Pt}}([\text{O}^-]_{\text{M}}) \\ K_{\alpha}^0 &> 0 \quad \text{et} \quad K_3 > 0\end{aligned}$$

b) Résultat de la simulation

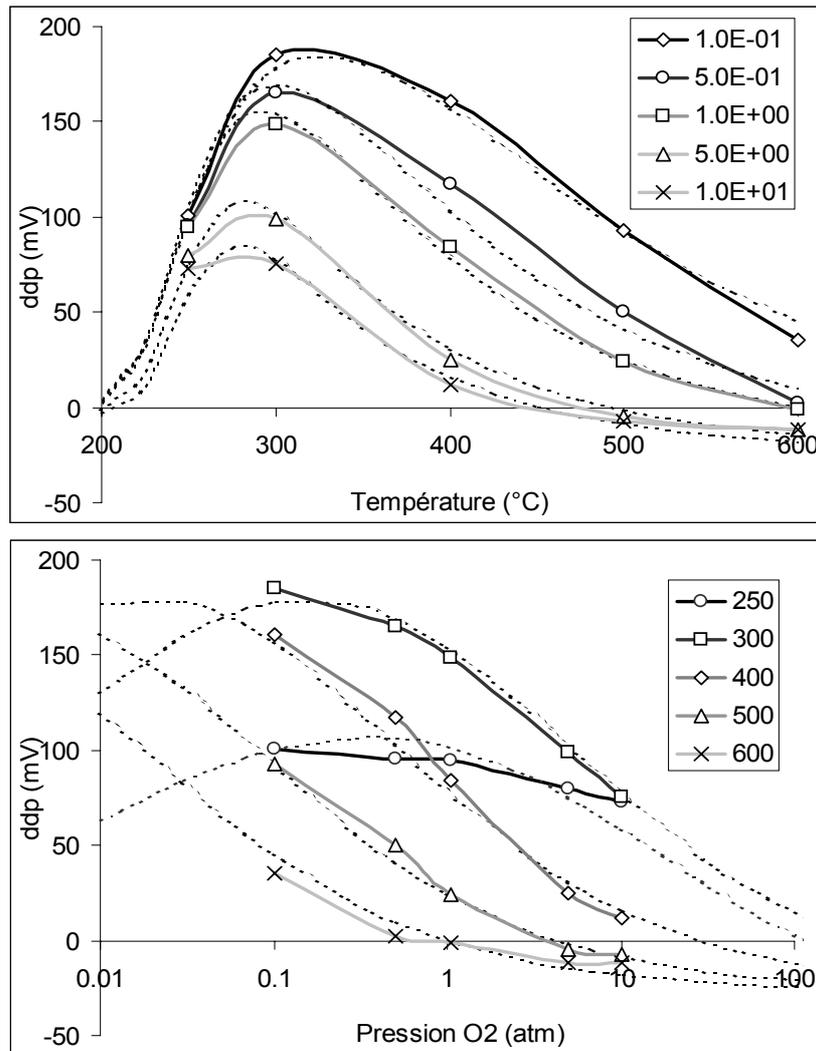
Nous avons rapidement constaté que pour obtenir des variations compatibles avec celles observées sur les résultats expérimentaux, il est nécessaire de prendre en compte des conditions supplémentaires. En effet, le passage par un maximum en fonction de la température n'est possible que si l'enthalpie globale de formation de l'espèce intermédiaire  $\Delta H_{\alpha}([O^-]_T)$  est positive et celle de l'espèce finale,  $\Delta H_f([O^-]_M)$ , négative :

$$\Delta H_{\alpha}^{Au}([O^-]_T) > \Delta H_{\alpha}^{Pt}([O^-]_T) > 0$$

et

$$0 > \Delta H_f^{Au}([O^-]_M) > \Delta H_f^{Pt}([O^-]_M)$$

Dans ces conditions, comme nous pouvons le voir sur la Figure 7.7, les simulations aboutissent à des résultats tout à fait satisfaisants vis à vis des points expérimentaux.



**Figure 7.7** : résultats de la simulation, permettant la comparaison entre les points expérimentaux et la simulation en pointillés en fonction de la température et de la pression d'oxygène.

Cependant, il apparaît que de nombreuses solutions sont possibles. Les meilleures simulations ont alors été mémorisées et discutées en fonction de la pertinence des valeurs retenues.

### 3. Discussion du modèle et de la validité des résultats

#### a) Validité de la valeur des constantes

Comme nous l'avons signalé précédemment, la simulation nous a permis d'obtenir de bons résultats. Malheureusement, la complexité de l'équation [7] à partir de laquelle nous avons procédé à la modélisation de la réponse du capteur induit l'existence de nombreuses possibilités.

Pour effectuer un choix parmi ces solutions, en plus des limites fixées dans le programme, nous avons comparé les valeurs sélectionnées pour les différentes constantes avec celles proposées dans la littérature.

Ainsi, dans le cas de l'adsorption de l'oxygène à la surface du platine déposé sur de la zircone stabilisée, les valeurs varient entre -150kJ/mole et -280kJ/mole<sup>18</sup>, avec de nombreuses valeurs de l'ordre de -160 à -170 kJ/mole<sup>10,19</sup>. En ce qui concerne l'adsorption de l'oxygène à la surface de l'or supporté par de la zircone, nous n'avons trouvé qu'une valeur l'ordre de -110kJ/mole<sup>12</sup>.

La meilleure simulation possédant les valeurs les plus proches de celles-ci nous donne des enthalpies de formation globale de l'espèce  $[O^-]_M$  égales à -172 kJ/mole pour le platine et -130 kJ/mole pour l'or. Les enthalpies de formation de l'espèce réactive  $[O^-]_T$  sont alors égales à 58 kJ/mole au niveau de l'électrode de platine et 80kJ/mole au niveau de l'électrode d'or.

	Platine	Or
$k_{\alpha}^0$	$4,6 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^5$
$\Delta H_{\alpha}$	58 kJ/mole	80 kJ/mole
$k_3^0$	$9,7 \cdot 10^{-13}$	$7,4 \cdot 10^{-12}$
$\Delta H_3$	-172 kJ/mole	-130 kJ/mole

De toute évidence, nous ne pouvons nous servir de ce modèle pour déterminer les valeurs exactes des différentes constantes. En revanche, cette simulation nous a permis de mettre en évidence plusieurs points importants :

Pour rendre compte de la complexité de l'évolution de la réponse du capteur en fonction des conditions expérimentales, signalée par les points particuliers précités, il apparaît nécessaire de faire intervenir l'existence d'au moins deux espèces oxygénées. La première doit obligatoirement posséder une enthalpie de formation positive tandis que la formation de la seconde doit être obtenue suite à une réaction exothermique<sup>16</sup>.

Pour confirmer la validité du modèle et de la simulation retenue, nous allons comparer les résultats de la simulation avec ceux obtenus au cours des différentes études expérimentales de notre travail.

#### *b) Comparaison aux réponses électriques des capteurs*

La simulation précédente nous a permis de permettre de déterminer les variations du degré de recouvrement  $\theta$  des électrodes en fonction des conditions expérimentales et de la nature du métal. Cette simulation a été obtenue à partir des résultats observés sur les capteurs dont les électrodes sont de même taille mais de nature différente. Or, comme nous l'avons vu précédemment, selon notre modèle, l'utilisation de deux électrodes de nature identique mais de tailles différentes pourrait aussi être à l'origine d'une différence de potentiel entre ces électrodes.

Afin de vérifier la validité du modèle proposé, nous nous proposons de comparer les résultats théoriques avec les réponses électriques enregistrées aux bornes des capteurs conçus avec des électrodes de même nature. L'expression théorique de la différence de potentiel lue entre les électrodes est alors la suivante :

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \alpha \delta^2 \theta^2 \left[ \frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right]$$

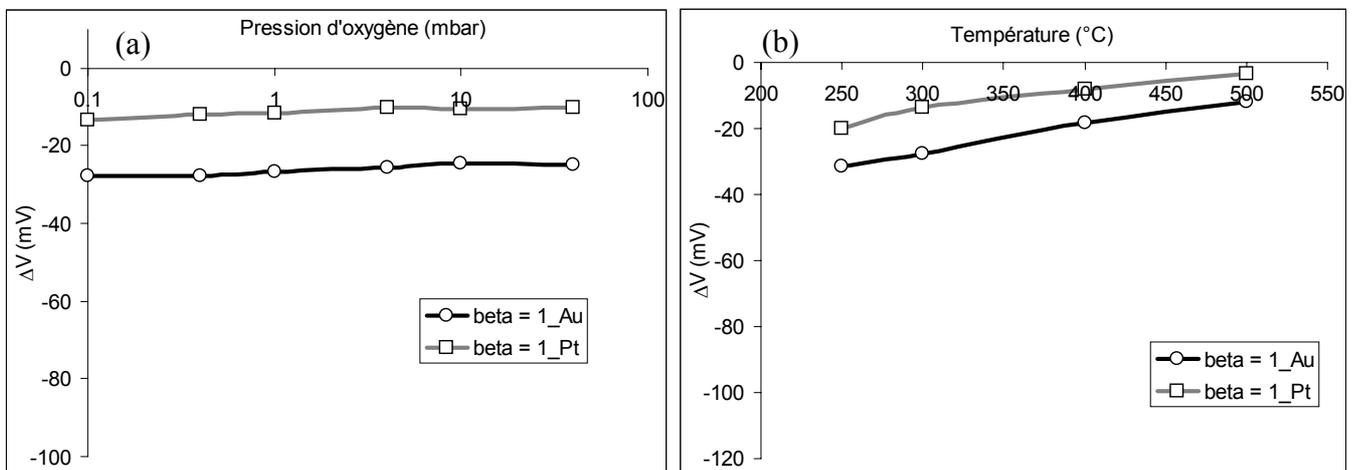
Lorsque les électrodes sont de la même taille, la différence de potentiel observée à leurs bornes doit donc être nulle quel que soit le taux de recouvrement par l'espèce oxygénée. Cela

signifie que quelles que soient les conditions expérimentales de température et de pression d'oxygène, la réponse électrique doit être nulle.

Etant donné que le potentiel de chaque électrode est inversement proportionnel à sa taille, lorsque les électrodes sont de tailles différentes, celle qui a la plus grande taille possède le potentiel le plus faible. Si, comme nous l'avons fait expérimentalement, l'on connecte l'électrode de plus grande surface au pôle positif, la réponse électrique doit alors être négative. De plus, la différence de potentiel  $\Delta V$  entre les électrodes sera d'autant plus grande que la différence de taille est importante.

Toutes ces considérations sont vérifiées sur les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent. Nous allons cependant procéder à une comparaison plus approfondie afin de confirmer ce bon accord.

➤ La Figure 7.8 récapitule les résultats expérimentaux obtenus pour des dispositifs dont les électrodes sont de même nature et de même dimension ( $\beta=1$ ). On peut remarquer que la réponse électrique n'est pas nulle. Cela est dû au fait les deux électrodes ne sont pas parfaitement identiques. Nous obtenons alors un signal faible mais non nul qui est cependant quasiment indépendant des conditions expérimentales.

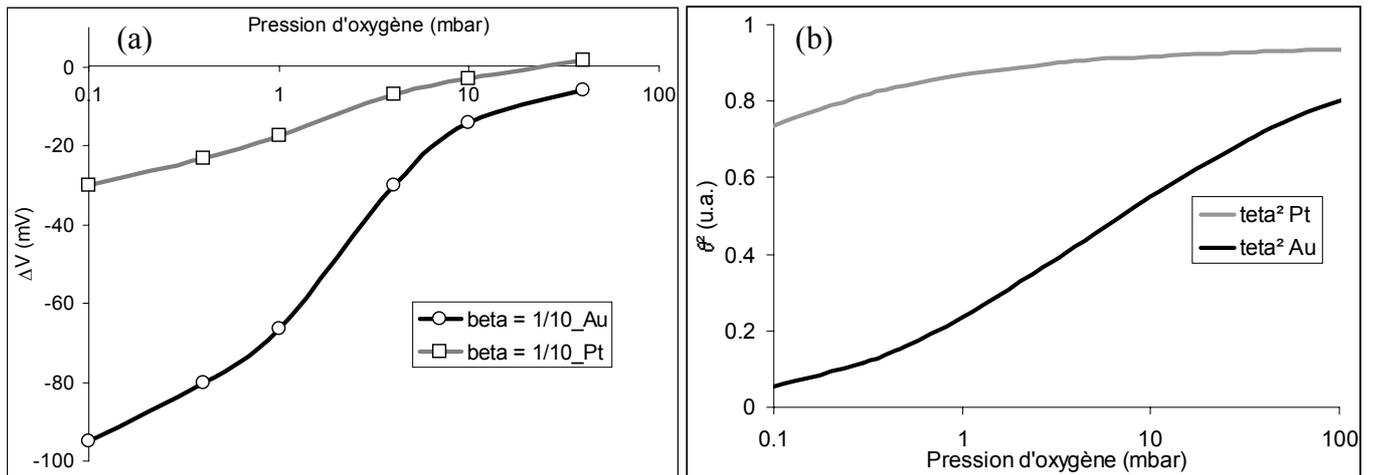


**Figure 7.8** : réponses électriques de capteurs composés de deux électrodes identiques (or ou platine) avec un rapport 1/1, en fonction de la pression d'oxygène et à 300°C (a) et en fonction de la température pour une pression d'oxygène de 0,1 mbar (b)

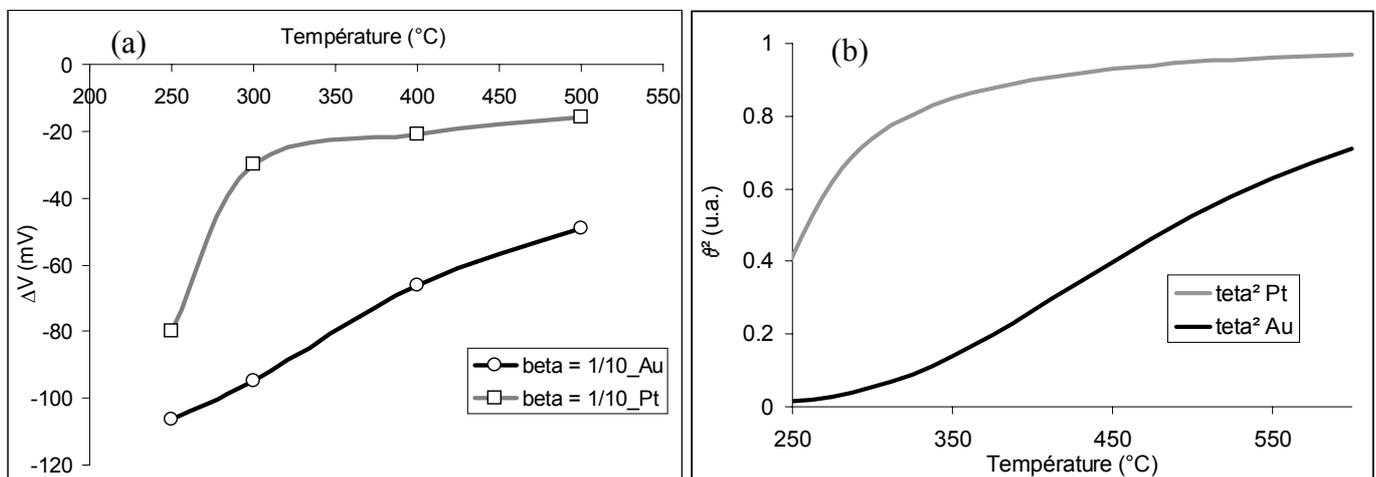
➤ Nous avons vu que pour  $\beta < 1$ , la différence de potentiel  $\Delta V$  doit être proportionnelle au carré du taux de recouvrement de la périphérie de l'électrode par les espèces oxygénées. Nous pouvons donc estimer son évolution au cours des variations des conditions expérimentales. Il est alors intéressant de comparer les variations de la réponse des capteurs composés de deux

électrodes de platine ou deux électrodes d'or avec les variations du carré du taux de recouvrement de ces métaux prévus par le modèle.

La Figure 7.9 et la Figure 7.10 représentent une comparaison entre les résultats expérimentaux et les variations du carré du taux de recouvrement des électrodes obtenu par la simulation.



**Figure 7.9** : réponses électriques de capteurs composés de deux électrodes identiques (or ou platine) avec un rapport 1/10, en fonction de la pression d'oxygène et à 300°C (a) et évolution de la valeur de  $\theta^2$  obtenu par la simulation sur l'or et le platine en fonction de la pression d'oxygène et à 300°C (b)



**Figure 7.10** : réponses électriques de capteurs composés de deux électrodes identiques (or ou platine) avec un rapport 1/10 en fonction de la température pour une pression d'oxygène de 0,1 mbar (a) et évolution de la valeur de  $\theta^2$  obtenu par la simulation sur l'or et le platine en fonction de la température pour une pression d'oxygène de 0,1 mbar (b)

Si l'on considère la réponse des capteurs en fonction de la pression d'oxygène, représentée sur la Figure 7.9 (a) nous pouvons remarquer que les réponses observées sur le capteur composé de deux électrodes de platine sont relativement faibles. En revanche, sur le capteur

composé de deux électrodes d'or, l'augmentation est plus importante et semble se stabiliser au-delà de 100mbar. Ces variations sont en parfaite adéquation avec celles de  $\theta^2$  que nous avons déterminé à partir du modèle et qui sont représentées sur la Figure 7.9 (b).

Les mêmes remarques peuvent être formulées au sujet des variations en fonction de la température (Figure 7.10). Pour le platine, la réponse du capteur comme la valeur de  $\theta^2$  subit une augmentation brutale à basse température pour se stabiliser au-delà. En revanche, pour l'or, dans les deux cas, on note une augmentation quasi constante. En outre, dans tous les cas, les valeurs obtenues avec des électrodes de platine sont supérieures à celles obtenues avec des électrodes d'or.

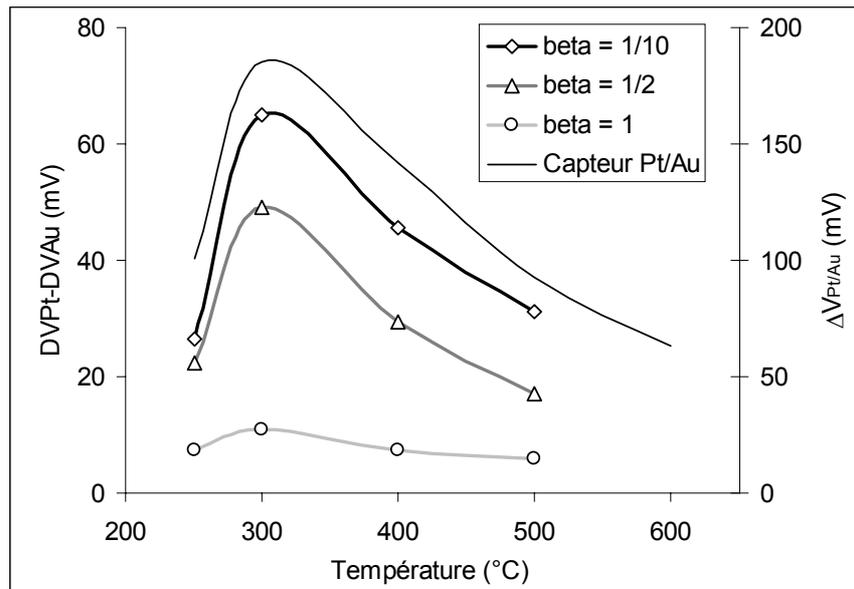
➤ Prenons maintenant les réponses électriques  $\Delta V_{Pt}$  et  $\Delta V_{Au}$  de deux dispositifs respectivement composés de deux électrodes de platine et de deux électrodes d'or et dont le rapport des surfaces est le même ( $\beta = 0,1$  par exemple). La différence entre les réponses électriques mesurées sur les dispositifs composés d'électrodes de platine et ceux composés d'électrodes d'or est proportionnelle à la différence des carrés des taux de recouvrement de ces deux métaux :

$$\Delta V_{Pt} - \Delta V_{Au} = v (\theta_{Pt}^2 - \theta_{Au}^2)$$

ce qui est sensiblement la même expression que celle obtenue pour deux électrodes de même taille mais de nature différente (expression [7]).

Donc, si pour les mêmes rapports de surface des électrodes, nous traçons la différence ( $\Delta V_{Pt} - \Delta V_{Au}$ ) entre les réponses des capteurs composés de deux électrodes de platine et de ceux composés de deux électrodes d'or, nous devrions obtenir un comportement électrique similaire à celui d'un capteur Pt/Au dont les électrodes sont de taille identique.

Nous avons représenté  $\Delta V_{Pt} - \Delta V_{Au}$  en fonction de la température sur la Figure 7.11. Comme nous pouvons le voir, nous retrouvons une courbe présentant un passage par un maximum comparable à celles obtenues dans le cadre de l'étude des réponses des capteurs. Seule la différence entre les réponses des capteurs dont les électrodes possèdent des surfaces identiques ( $\beta = 1$ ) ne permet pas d'observer ce phénomène de façon significative.



**Figure 7.11** : évolution de la différence entre les réponses électriques obtenues sur un capteur composé d'électrodes de platine et un capteur composé d'électrodes d'or pour une pression d'oxygène de 0,1mbar

Tous ces résultats semblent donc bien confirmer la validité du modèle proposé et des valeurs qui ont été retenues pour les différents paramètres. Afin de confirmer pleinement ces choix, nous pouvons aussi confronter le modèle aux résultats de l'étude de potentiel de surface.

*c) Comparaison avec les résultats obtenus par potentiel de surface*

Nous avons vu qu'à la surface des électrodes métalliques, il pouvait exister deux espèces oxygénées différentes. La première,  $[O^-]_T$  est considérée comme l'espèce active et responsable de la formation d'un effet capacitif qui produit l'apparition d'un potentiel sur l'électrode. La seconde,  $[O^-]_M$  serait plus fortement liée au métal et ne pourrait engendrer de semblables conséquences.

En revanche, en ce qui concerne les mesures de potentiel de surface, il se trouve que toutes les espèces chargées vont devoir être prises en compte. En effet, le travail d'extraction des électrons sera sensible à la formation des dipôles induits par la présence de toutes les espèces chimisorbées à la surface des électrodes.

Si on appelle  $\theta_1$  le taux de recouvrement de la première espèces  $[O^-]_T$  et  $\theta_2$  le taux de recouvrement de la seconde espèces  $[O^-]_M$ , la charge totale  $Q_{total}$  observée à la surface de l'échantillon sera :

$$Q_{total} = q(\theta_1 + 2\theta_2)$$

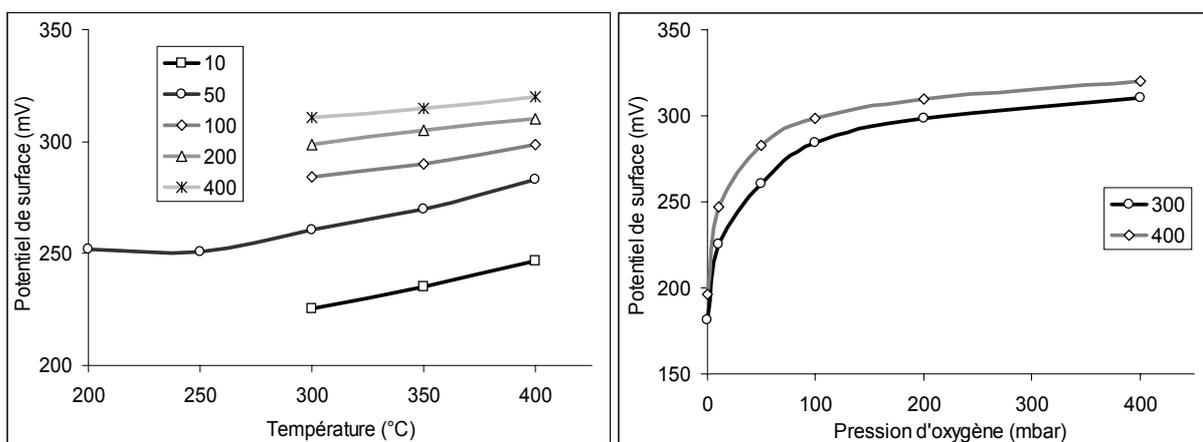
$q$  étant la charge élémentaire de l'électron.

Le potentiel de surface étant proportionnel à  $Q$ , nous allons comparer les résultats expérimentaux avec les valeurs données par la simulation. Dans ce cas, l'expression de  $\theta_2$  est donnée page 125 :  $\theta_2 = K_3\theta_1$

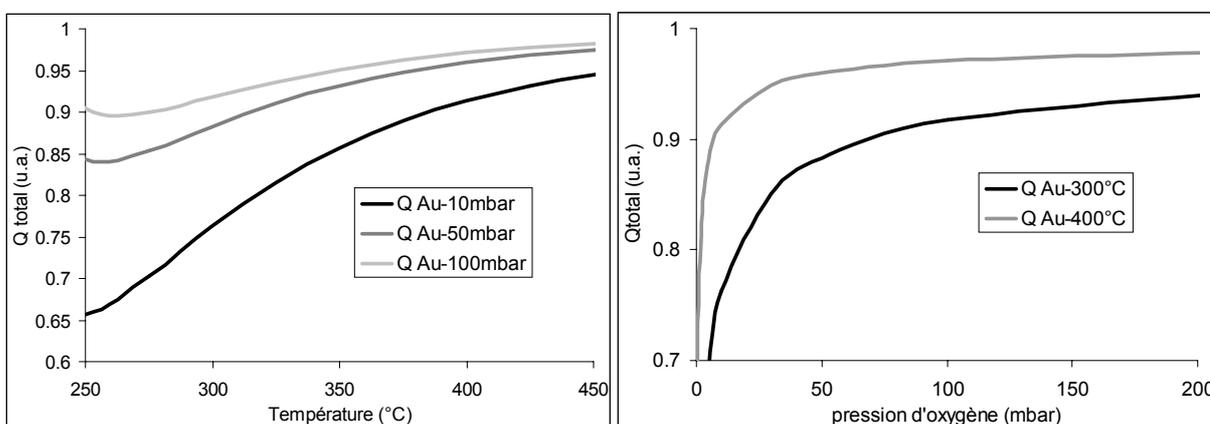
avec  $K_3$  la constante thermodynamique de la réaction de formation des espèces chimisorbées sur le métal  $[O^-]_M$  à partir de celles présentes au point triple :  $[O^-]_T$ .

Si l'on compare les variations de potentiel à la surface de l'alumine bêta recouverte d'or présentées sur la Figure 7.12 avec celles de la charge théorique de l'électrode d'or proposées dans la Figure 7.13, on retrouve un comportement semblable que ce soit en fonction de la pression d'oxygène ou de la température.

Nous pouvons noter l'augmentation logarithmique du potentiel de surface avec la pression d'oxygène, aussi bien sur la simulation que sur les résultats expérimentaux. Pour ce qui est des variations avec la température, on remarque une légère augmentation du potentiel de surface qui faiblit lorsque la pression d'oxygène augmente. Là encore, la simulation donne des résultats équivalents.



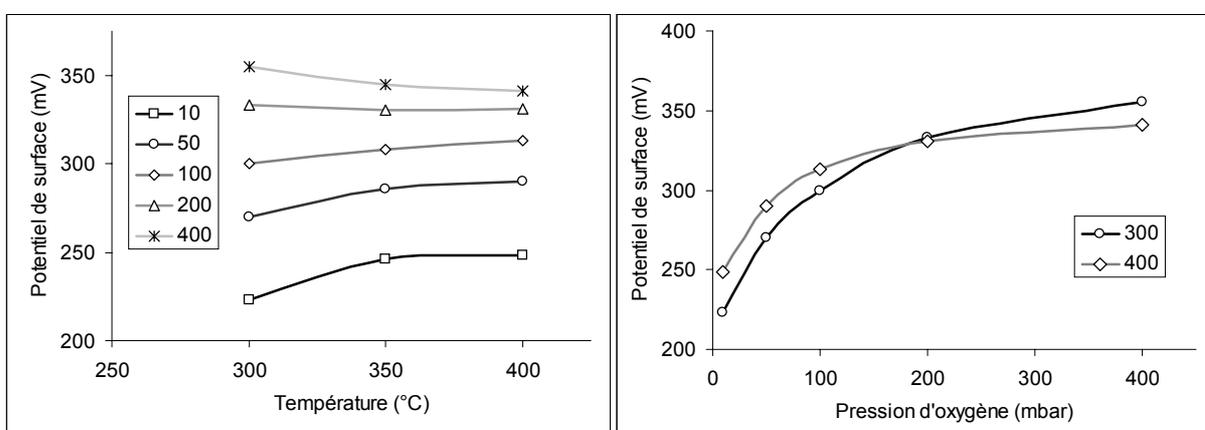
**Figure 7.12 :** variations de potentiel de surface observées sur la poudre d'alumine bêta recouverte d'or en fonction des conditions expérimentales (pression d'oxygène / température)



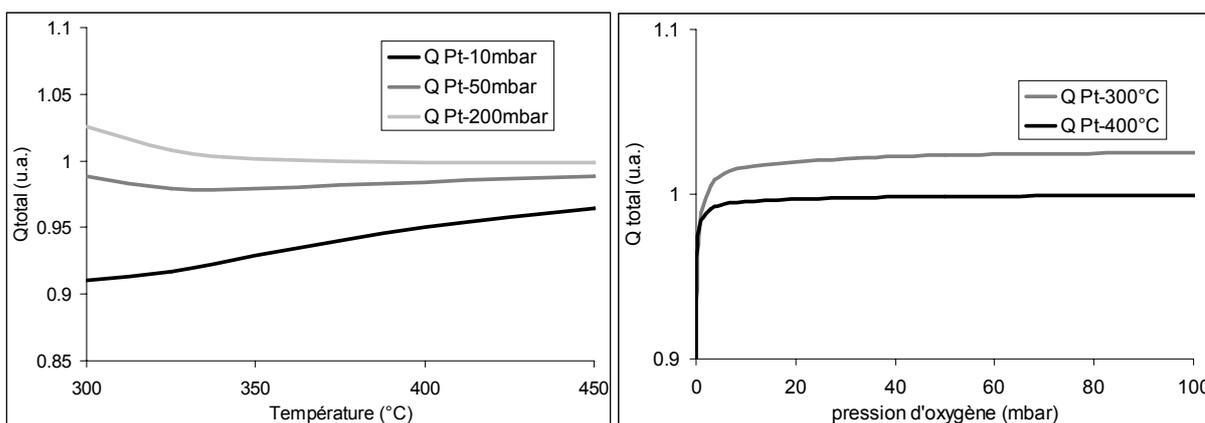
**Figure 7.13** : évolution de la charge théorique de l'électrode d'or en fonction des conditions expérimentales (pression d'oxygène / température).

En ce qui concerne le platine, la simulation présentée sur la Figure 7.15 permet de rendre compte de l'évolution singulière du potentiel de surface en fonction de la température présentée sur la Figure 7.14 ; A savoir, une augmentation du potentiel de surface avec la température aux basses pressions d'oxygène et une diminution avec la température aux fortes pressions d'oxygène.

Un tel accord semble de nouveau confirmer la validité du modèle et le choix de la valeur des constantes.



**Figure 7.14** : variations de potentiel de surface observées sur la poudre d'alumine bêta recouverte de platine en fonction des conditions expérimentales (pression d'oxygène / température).



**Figure 7.15** : évolution de la charge de l'électrode d'or en fonction des conditions expérimentales (pression d'oxygène / température).

Cependant, l'accord est bien moins évident lorsque l'on considère les évolutions en fonction de la pression d'oxygène. Celles-ci ne sont pas conformes à celles observées expérimentalement. Elles nous indiquent une augmentation du potentiel en fonction de la

pression d'oxygène sensiblement identique à celle observée avec les échantillons recouverts d'or.

La simulation nous annonce en revanche que le platine est saturé dès les très faibles pressions d'oxygène. Si bien que la charge est donnée comme quasiment constante dans la gamme de pression élevée (10-200 mbar).

## **Conclusion**

A l'issue de ces comparaisons entre les résultats expérimentaux provenant de différentes méthodes de mesures et ceux attendus par la simulation, nous restons partagés.

D'un côté, nous avons un très bon rendu des variations complexes de la réponse des capteurs en fonction des conditions expérimentales suivant la nature et la taille des électrodes. Nous pouvons aussi noter un bon accord avec les variations de potentiel de surface sur les échantillons d'alumine bêta recouverts d'or.

De l'autre, les variations de potentiel de surface observées sur le platine sont très différentes de celles attendues par le modèle.

Malgré de nombreuses tentatives qui nous ont amenés à faire varier les valeurs des différentes constantes, nous n'avons pas réussi à corriger ce dernier point. Cette faiblesse du modèle peut s'expliquer par le fait que d'autres espèces oxygénées chargées pourraient être présentes à la surface des électrodes métalliques. Nous pouvons notamment citer les travaux de C. Pupier et J-C Marchand<sup>17,20</sup> qui pu mettre en évidence certains effets électriques liés à la présence d'espèces oxygénées à la surface des métaux tels que l'or et le platine. Ces dernières pourraient alors avoir une légère influence sur les variations du potentiel de surface, sans pour autant intervenir dans la formation de l'effet capacitif qui est à l'origine de la différence de potentiel entre les électrodes.

En conclusion, même si certains points restent à éclaircir, ce modèle nous apparaît actuellement comme le seul capable d'interpréter correctement nos résultats expérimentaux en fonction de la pression d'oxygène et de la température. Il serait maintenant intéressant de voir dans quelle mesure il est possible d'étendre ce modèle à l'étude de la réponse électrique des capteurs à l'action de gaz polluants. C'est ce que nous allons voir dans le prochain chapitre.

- <sup>1</sup> Gabor A. Somorjai, *Introduction to the Surface Chemistry and Catalysis*, interscience (1994)
- <sup>2</sup> N.L. Robertson, J.N. Michaels, *Oxygen Exchange on Platinum Electrodes in Zirconia Cells : Location of Electrochemical Reaction Sites*, J. Electrochem. Soc., vol 137, n°1 (1990), p. 129-135
- <sup>3</sup> M.Kleitz, E. Siebert, *Electrode Reactions in Potentiometric Gas Sensors*, Chemical Sensors Technology, vol.2, Elsevier (1989), p.151-171
- <sup>4</sup> W. J. Fleming, *Physical Principles Governing Nonideal Behavior of the Zirconia Oxygen Sensor*, J. Electrochem. Soc., vol 124, n°1 (1977), p. 21-28
- <sup>5</sup> S. Roy Morrison, *Selectivity in semiconductor gas sensors, Sensors and actuators*, 12 (1987), p.425-440
- <sup>6</sup> M. Bowker, L.J. Bowker, R.A. Bennett, P. Stone, A. Ramirez-Cuesta, *In consideration of precursor states, spillover and Boudart's "collection zone" and of their role in catalytic processes*, J. of Molecular Catalysis A : Chemical, 163 (2000), p. 221-232
- <sup>7</sup> A. Nilgün Akin, Gözdem Kilaz, A. Inci Isli, Z. Ilsen Onsan, *Development and characterization of Pt-SnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, Chemical Engineering Science, 56 (2001), p. 881-888
- <sup>8</sup> E.J.L. Schouler, *Relation between solid oxide electrolyte surface properties and electrode reaction kinetics*, Solid State Ionics, 9&10 (1983), p. 945-952
- <sup>9</sup> A. Dubbe, H.D. Wiemhöfer, W. Göpel, *Combination of pressure modulation and impedance spectroscopy for study of electrode kinetics on solid electrolytes : porous gold/solid sodium carbonate interface*, J. Electrochem. Soc., vol 142, n°8 (1995), p.2757-2761
- <sup>10</sup> B.L. Kuzin, M.A. Komarov, *Adsorption of O<sub>2</sub> at Pt and kinetics of the oxygen reaction at the porous Pt electrode in contact with a solid electrolyte*, Solid State Ionics, 39 (1990), p.163-172
- <sup>11</sup> T.M. Gur, I.D. Raistick, R.A. Huggins, *AC admittance measurements on stabilized zirconia with porous platinum electrodes*, Solid State Ionics, 1 (1980), p.251-271
- <sup>12</sup> B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Electrode polarization at the Au, O<sub>2</sub>(g) / yttria stabilized zirconia interface. Part II : electrochemical measurements and analysis*, Solid State Ionics 48 (1991), p. 155-171
- <sup>13</sup> P.R. Norton, K. Griffiths, P.E. Bindner, *Interaction of oxygen with Pt(1000) – II Kinetics and Energetics*, Surface Science, 138 (1984), p. 125-147
- <sup>14</sup> G. Barbottin et al. *Ideal and Actual MOS Structures*, Instabilities in Silicon Devices vol 1, p. 227
- <sup>15</sup> T. Wolkenstein, *Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs*, éditions Mir – Moscou (1977), p.56

<sup>16</sup> C. Pupier, *Etude d'un capteur de gaz sensible au monoxyde de carbone et aux oxyde d'azote élaboré à base d'alumine bêta*, thèse, INPG – ENSME (1999)

<sup>17</sup> C. Pupier, C. Pijolat, J.C. Marchand, R.Lalauze, *Oxygen Role in the Electrochemical Response of a gas Sensor Using Ideally Polarizable Electrodes*, J. Electrochem. Soc., 146 (6), p.2360-2364 (1999)

<sup>18</sup> M.J. Verkerk, M.W.J. Hammink, A.J. Burggraaf, *Oxygen Transfer on Substituted  $ZrO_2$ ,  $Bi_2O_3$ , and  $CeO_2$  Electrolytes with Platinum Electrodes*, J.Electrochem. Soc., vol 130 n°1 (1983), p. 70-84

<sup>19</sup> J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki, *Electrode reaction at the Pt,  $O_2(g)$  / stabilized zirconia interfaces. Part II : electrochemical measurments and analysis*, Solid State Ionics 22 (1987), p. 323-330

<sup>20</sup> J-C Marchand, *Conception et réalisation d'un banc de tests pour microcapteurs de gaz en vue du contrôle de la pollution automobile*, Diplôme Universitaire de Recherche, Université J. Monet – St Etienne (1997)

## **Chapitre 8 : Modélisation de la réponse à un gaz réducteur, le monoxyde de carbone**

### ***1 - Réponses du capteur à l'action du monoxyde de carbone***

Au cours de cette étude, nous avons principalement analysé la réponse électrique du capteur en fonction de la température et de la pression d'oxygène. Ces conditions de travail qui ne font apparaître qu'un seul gaz nous ont permis de mieux comprendre le rôle de l'oxygène et son influence sur la réponse électrique du dispositif. Cependant, nous avons vu que ce capteur est principalement destiné à être utilisé dans des applications automobiles, notamment pour la détection du monoxyde de carbone et des oxydes d'azote.

Il paraissait donc important d'étudier la réponse électrique du capteur en présence de gaz polluant et éventuellement proposer un modèle plus complet permettant de rendre compte de son action sur la réponse électrique du dispositif. Afin de conserver un système relativement simple, nous avons choisi de n'étudier que l'action du monoxyde de carbone. Les oxydes d'azotes engendrent en effet des phénomènes beaucoup plus complexes liés à la coexistence des deux espèces NO/NO<sub>2</sub>.

Nous allons donc tout d'abord décrire et analyser le comportement électrique du capteur en présence de monoxyde de carbone suivant la pression partielle d'oxygène et la température. Nous verrons ensuite dans quelle mesure il est possible d'étendre le modèle thermodynamique précédent à l'action de ce gaz.

#### **1. Résultats expérimentaux**

##### *a) Dispositif de mesure*

Les mesures électriques ont été réalisées avec le banc de mesure qui a servi à l'étude des réponses en fonction de la température et de la pression d'oxygène. Quelques modifications ont cependant été effectuées afin de pouvoir travailler en circulation de gaz.

Le dispositif est présenté sur la figure 1 du chapitre 6. La gestion de l'atmosphère gazeuse est réalisée grâce à trois vannes de micro fuite. Les deux premières sont reliées aux circuits

gazeux des bouteilles et permettent d'injecter indépendamment chaque gaz, la troisième est reliée au groupe de pompage et régule la sortie du mélange gazeux. Nous pouvons ainsi contrôler la pression partielle de chaque gaz à l'aide de jauges de pression. Deux jauges de pression disposées à proximité de l'emplacement des échantillons ont été utilisées, une jauge capacitive de marque Varian (0-1000 torr) et une jauge à ionisation Leybold Heraeus ( $10^{-3}$ -10 torr).

Les mesures ont systématiquement débutées par le réglage de la pression partielle d'oxygène en agissant sur la vanne de micro fuite reliée à la bouteille d'oxygène pur. La gamme de pression étudiée est la même que pour les études précédentes, c'est à dire entre 0,1 mbar à 200 mbar.

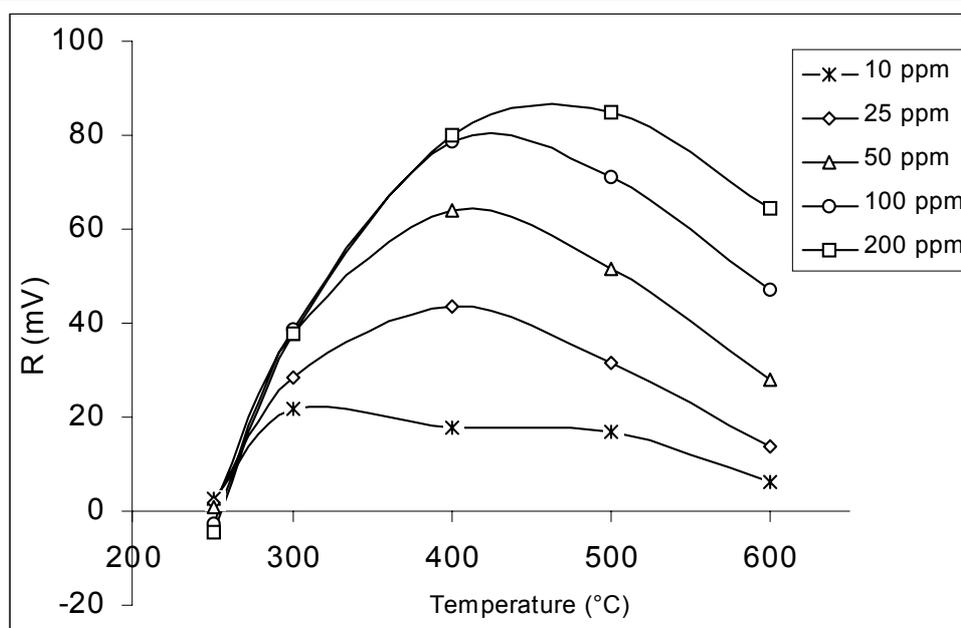
Une fois la réponse du capteur stabilisée à la pression d'oxygène choisie, nous procédions au réglage de la pression partielle de monoxyde de carbone désirée. Le domaine d'étude a été volontairement limité à de faibles concentrations de monoxyde de carbone ; c'est à dire, inférieures à 200 ppm. Nous avons alors pu vérifier une bonne stabilité et la réversibilité de la réponse électrique du dispositif quelles que soient les conditions expérimentales.

### *b) Résultats expérimentaux*

Pour une meilleure lisibilité des résultats nous avons représenté la réponse R du capteur en fonction de la concentration de monoxyde de carbone. R est définie comme la différence entre la tension mesurée en présence de monoxyde de carbone et celle mesurée sous oxygène uniquement :

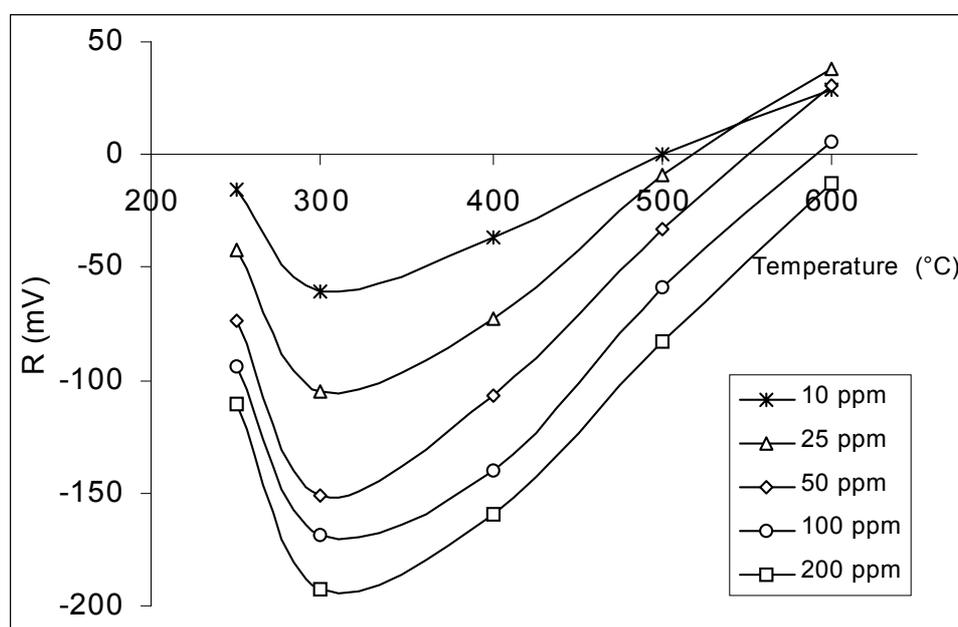
$$R = V_{P_{CO}} - V_{P_{CO}=0}$$

Les réponses électriques observées sont particulièrement complexes. Ainsi, comme nous pouvons le voir sur la Figure 8.1 lorsque la pression partielle d'oxygène est supérieure à 10 mbar, la réponse passe par un maximum qui se déplace légèrement avec la concentration de CO. Pour les faibles concentration, de l'ordre de 10 à 25 ppm, l'amplitude maximale de la réponse est obtenue à environ 400°C. En ce qui concerne les plus fortes concentration de monoxyde de carbone, 100 à 200 ppm, le maximum est observé près de 500°C.



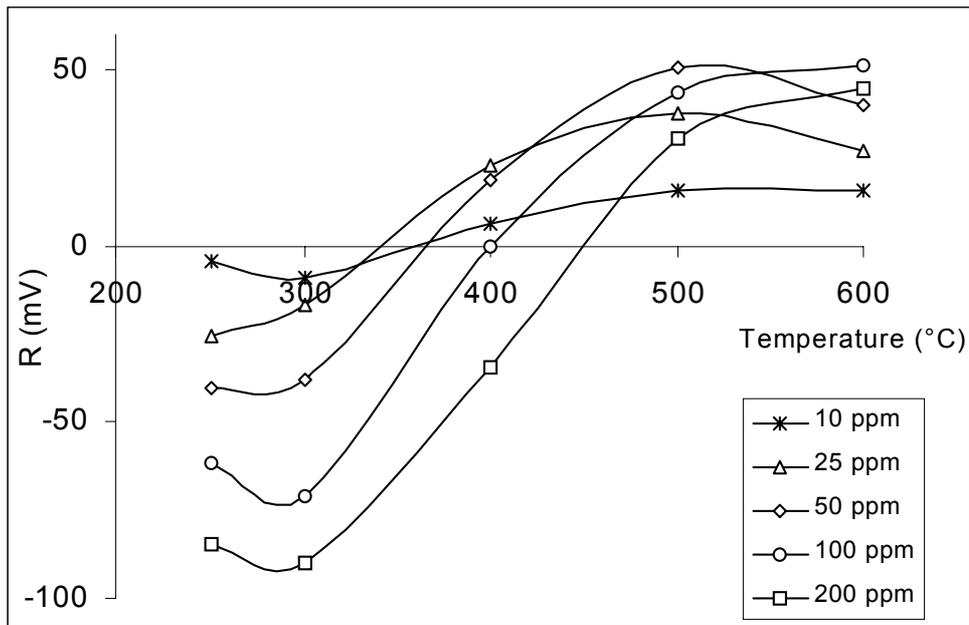
**Figure 8.1** : réponse en fonction de la température suivant différentes concentrations de CO et pour  $P_{O_2} = 10$  mbar

En revanche, pour des pressions proches de 0,1 mbar (Figure 8.2), le signal est devenu négatif avec un minimum globalement situé aux environs de 300°C.



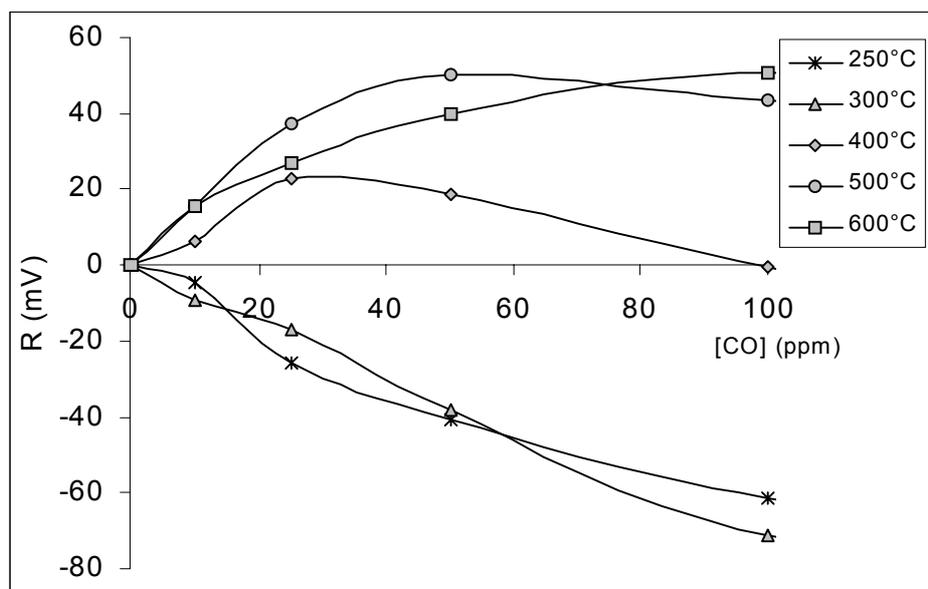
**Figure 8.2** : réponse en fonction de la température pour différentes concentrations de CO et  $P_{O_2} = 0,1$  mbar

En ce qui concerne les pressions partielles d'oxygène intermédiaires telles que 1 mbar (Figure 8.3), la réponse présente à la fois un minimum proche de 300°C et un maximum vers 500°C.



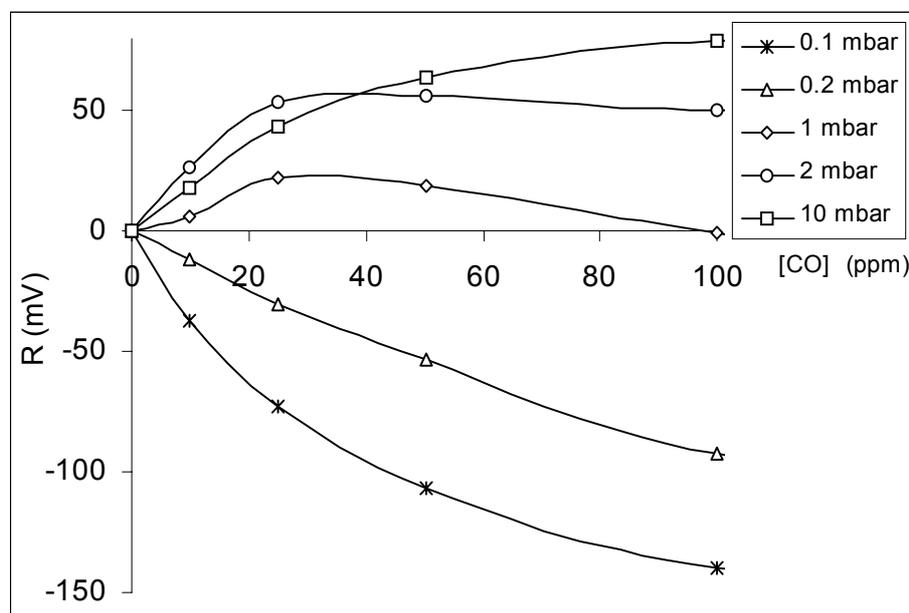
**Figure 8.3 :** réponse en fonction de la température pour différentes concentrations de CO et  $P_{O_2} = 1\text{mbar}$

Nous retrouvons la complexité de ces résultats expérimentaux dans les représentations graphiques en fonction de la concentration de monoxyde de carbone. Nous pouvons nous en rendre compte dans la Figure 8.4 qui représente la réponse en fonction de la concentration de CO pour différentes températures ainsi que dans la Figure 8.5, qui tient compte de la pression d'oxygène.



**Figure 8.4:** réponse en fonction de la concentration de CO pour différentes pressions partielles d'oxygène et à 400°C

A haute température et haute pression d'oxygène, la réponse du capteur est positive. Si l'on diminue la pression d'oxygène ou la température, la réponse s'annule pour devenir négative aux très faibles pressions partielles d'oxygène et faibles températures.



**Figure 8.5:** réponse en fonction de la concentration de CO suivant différentes températures et pour  $P_{O_2}=1\text{mbar}$

Un tel comportement est assez original et montre bien le rôle essentiel de l'oxygène dans la réponse du capteur, même en présence de monoxyde de carbone. Ces résultats sont très importants en ce qui concerne l'utilisation du capteur pour des applications automobiles. La teneur en oxygène dans les gaz d'échappement peut en effet varier de façon notable entre 0,2% et 2%. Nous voyons que si nous n'y prenons pas garde, pour une même concentration de monoxyde de carbone, la réponse R du capteur peut très bien être positive aux hautes pressions d'oxygène et devenir négative si la quantité d'oxygène diminue.

Il est donc très important de pouvoir proposer une modélisation de ces réponses qui pourrait nous donner directement la concentration en polluant si l'on connaît la pression partielle d'oxygène. Cette pression partielle d'oxygène est quant à elle aisément mesurable à l'aide des sondes à oxygène placées dans ce circuit gazeux et qui gèrent les systèmes d'injection de carburant.

## ***II - Proposition de modèles cinétiques***

### **1. Description des mécanismes envisagés**

Après analyse des résultats expérimentaux, il apparaît que l'oxygène tient un rôle essentiel dans la réponse du capteur. Nous avons donc retenu comme hypothèse de base l'idée suivant laquelle le monoxyde de carbone va réagir avec des espèces oxygénées présentes sur le dispositif pour former du dioxyde de carbone. Cette réaction va alors consommer une partie de ces espèces oxygénées, et ainsi, modifier la réponse électrique du dispositif. La différence de potentiel alors produite sera d'autant plus marquée que la différence d'activité catalytique entre les électrodes est importante (comme c'est le cas pour le couple Pt/Au<sup>1,2</sup>).

Ce mécanisme est donc basé sur le même principe que le modèle thermodynamique proposé précédemment pour la réponse des capteurs en fonction de la pression d'oxygène et de la température. C'est à dire que c'est la présence des espèces oxygénées qui est à l'origine du signal électrique. Le rôle du monoxyde de carbone se limite simplement à une consommation des espèces oxygénées adsorbées.

Avant de proposer un nouveau modèle, nous allons essayer de déterminer quelles sont les espèces oxygénées concernées par cette réaction et nous étudierons les différents mécanismes d'oxydation envisageables.

Nous avons vu qu'il existerait au moins trois espèces oxygénées adsorbées à la surface des matériaux de notre dispositif. La première, notée  $[O]_{\beta}$  est présente à la surface de l'alumine bêta et possède une enthalpie de formation positive. La seconde,  $[O^{-}]_T$ , est chimisorbée au niveau du point triple qui correspond à l'interface métal – électrolyte solide. Même si le phénomène de chimisorption est exothermique, compte tenu du fort caractère endothermique de l'espèce précédente, l'espèce  $[O^{-}]_T$  serait caractérisée par une enthalpie globale de formation positive. Enfin, la dernière,  $[O^{-}]_M$  est considérée comme plus stable et positionnée à la surface du métal.

Dans notre cas, les espèces les plus faiblement liées, et donc, les plus réactives, sont assurément celles qui sont présentes à la surface de l'alumine bêta, à savoir, les espèces  $[O]_{\beta}$  et celles placés au niveau du point triple  $[O^{-}]_T$ . L'alumine bêta seule ne possédant pas de très

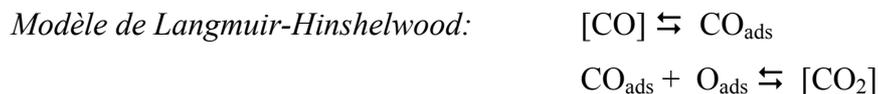
bonnes propriétés catalytiques, il est probable que l'espèce qui intervient principalement dans l'oxydation du monoxyde de carbone est  $[O^-]_T$  ; c'est à dire, celle qui est présente au niveau du point triple<sup>3,4</sup>. Une telle conclusion se rapproche de la notion de zone périphérique de l'interface métal – oxyde qui est tenue comme particulièrement réactive en catalyse<sup>5,6</sup>.

## 2. Mécanismes d'oxydation du monoxyde de carbone

Deux mécanismes d'oxydation du monoxyde de carbone à la surface des solides sont couramment admis dans la littérature. Le premier est usuellement appelé modèle de Eley-Rideal. Il admet que le monoxyde de carbone gazeux va réagir directement avec les espèces oxygénées adsorbées pour former du dioxyde de carbone.



L'autre mécanisme est connu sous le nom de Langmuir-Hinshelwood. Dans ce cas, la réaction d'oxydation se produit entre espèces adsorbées à la surface du métal :

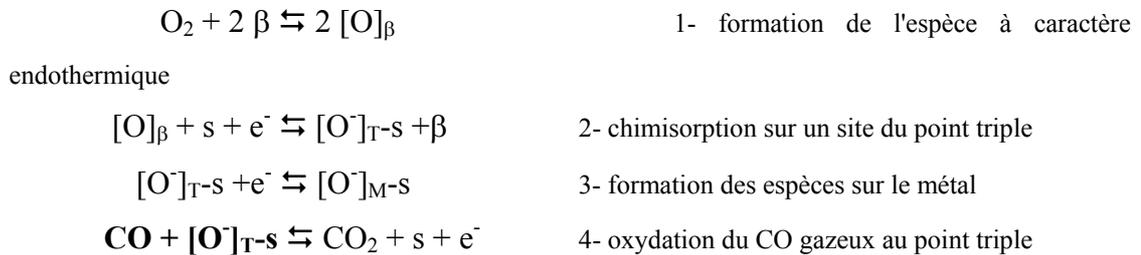


Un mécanisme d'oxydation du monoxyde de carbone suivant le modèle de Eley-Rideal est réaliste si l'on considère l'existence d'une espèce oxygénée faiblement liée et par suite extrêmement réactive<sup>1</sup>. Toutefois, il semblerait que ce modèle ne soit valable lorsque les pressions partielles de monoxyde de carbone sont faibles par rapport à celle de l'oxygène<sup>7,8</sup>. En revanche, le second modèle est actuellement admis comme étant le plus représentatif des réactions qui se produisent à la surface des métaux tels que le platine<sup>9,10</sup>.

Les deux mécanismes étant potentiellement valables dans notre système, nous allons donc les analyser séparément et nous discuterons de la validité de chacun à l'issue de cette étude.

a) *Modèle de Eley-Rideal*

Les deux modèles présentés vont être étudiés. Nous allons tout d'abord commencer par le modèle Eley-Rideal. Les réactions chimiques prises en compte sont alors les suivantes :



Dans un premier temps, nous avons considéré l'hypothèse suivant laquelle il existe une réaction beaucoup plus lente que les autres (étape limitante). Dans ce cas, on admet que toutes les autres sont à l'équilibre, c'est l'hypothèse du « cas pur ».

Chacun des cas a été étudié et il apparaît qu'aucun ne donne de résultats satisfaisant. L'expression du taux de recouvrement de l'espèce qui est à l'origine du signal électrique est soit indépendante de la pression d'oxygène (cas des réactions 1 et 2 limitantes) soit indépendante de la pression partielle de monoxyde de carbone (réaction 4 limitante), voire même des deux (réaction 3 limitante). Or, les résultats expérimentaux montrent clairement le contraire. Cela signifie que nous ne pouvons pas admettre qu'il existe une étape limitante définie. Dans ce cas, nous devons considérer un cas plus général.

Si on place le capteur dans une atmosphère gazeuse dont la composition est constante, on s'aperçoit qu'au bout d'un certain temps, la réponse électrique se stabilise et devient constante avec le temps. Ce comportement correspond à l'installation d'un état stationnaire qui établit que la quantité des espèces intermédiaires présentes dans le système doit être constant au cours du temps. Pour étudier cette possibilité, nous devons exprimer les vitesses de formation de chaque espèce. Chaque réaction est caractérisée par sa constante d'équilibre  $K_i$  et par ces deux constantes cinétiques  $\bar{k}_i$  et  $\bar{k}_i^-$ .

$$\text{Avec } K_i = K_i^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) = \frac{\bar{k}_i}{\bar{k}_i^-} \quad \text{et} \quad \bar{k}_i = \bar{k}_i^0 \exp\left(\frac{-\bar{E}_i}{RT}\right)$$

$$\text{Les conditions d'équilibre impliquent par ailleurs que : } \frac{\bar{k}_i^0}{\bar{k}_i^-0} = K_i^0 \quad \text{et} \quad \bar{E}_i - \bar{E}_i^- = \Delta H_i$$

Si nous appelons  $\theta_\beta$  le taux de recouvrement de l'espèce  $[O]_\beta$ , et respectivement  $\theta_1$  et  $\theta_2$  les taux de recouvrement des espèces  $[O^-]_T$  et  $[O^-]_M$ , en supposant que les étapes sont élémentaires, les vitesses des différentes réactions peuvent s'exprimer de la manière suivante :

$$V_1 = \bar{v}_1 - \bar{v}_1 = \sqrt{\bar{k}_1} \sqrt{P_{O_2}} (1 - \theta_\beta) - \sqrt{\bar{k}_1} \theta_\beta$$

$$V_2 = \bar{v}_2 - \bar{v}_2 = \bar{k}_2 \theta_\beta (1 - \theta_1 - \theta_2) - \bar{k}_2 \theta_1 (1 - \theta_\beta)$$

$$V_3 = \bar{v}_3 - \bar{v}_3 = \bar{k}_3 \theta_1 - \bar{k}_3 \theta_2$$

$$V_4 = \bar{v}_4 - \bar{v}_4 = \bar{k}_4 \theta_1 P_{CO} - \bar{k}_4 P_{CO_2} (1 - \theta_1 - \theta_2)$$

En outre, on peut considérer que la réaction [4] est très nettement déplacée vers la gauche, on aura donc :  $V_4 = \bar{v}_4 = \bar{k}_4 \theta_1 P_{CO}$ .

Les conditions de stationnarité impliquent que la quantité des espèces intermédiaires est constante :

$$\frac{d\theta_\beta}{dt} = \bar{v}_1 - \bar{v}_1 - \bar{v}_2 + \bar{v}_2 = 0 \quad [1]$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \bar{v}_2 - \bar{v}_2 - \bar{v}_3 + \bar{v}_3 - \bar{v}_4 = 0 \quad [2]$$

d'autre part, nous avons :

$$\frac{d\theta_2}{dt} = \bar{v}_3 - \bar{v}_3 = \bar{k}_3 \theta_1 - \bar{k}_3 \theta_2 \quad [3]$$

Si les taux de recouvrement  $\theta_\beta$  et  $\theta_1$  sont constants en fonction du temps, selon les expressions [1] et [2] qui font intervenir  $V_2$ , il est nécessaire que  $\theta_2$  soit indépendant du temps

donc : 
$$\frac{d\theta_2}{dt} = \bar{v}_3 - \bar{v}_3 = \bar{k}_3 \theta_1 - \bar{k}_3 \theta_2 = 0$$

On remarque alors que dans ce cas, la réaction [3] est à l'équilibre :  $K_3 = \frac{\theta_2}{\theta_1}$

Le système devient : 
$$\bar{v}_1 - \bar{v}_1 - \bar{v}_2 + \bar{v}_2 = 0$$

$$\bar{v}_2 - \bar{v}_2 - \bar{v}_4 = 0$$

soit 
$$\sqrt{\bar{k}_1} \sqrt{P_{O_2}} (1 - \theta_\beta) - \sqrt{\bar{k}_1} \theta_\beta - \bar{k}_4 \theta_1 P_{CO} = 0$$

$$\bar{k}_2 \theta_\beta (1 - \theta_1 (1 + K_3)) - \bar{k}_2 \theta_1 (1 - \theta_\beta) - \bar{k}_4 \theta_1 P_{CO} = 0$$

$$\theta_\beta = \frac{\sqrt{\bar{k}_1}\sqrt{P_{O_2}} - \bar{k}_4\theta_1 P_{CO}}{\sqrt{\bar{k}_1} + \sqrt{\bar{k}_1}\sqrt{P_{O_2}}} = \frac{\sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}}} - \frac{\bar{k}_4\theta_1 P_{CO}}{\sqrt{\bar{k}_1} + \sqrt{\bar{k}_1}\sqrt{P_{O_2}}}$$

$$\theta_1(\bar{k}_2\theta_\beta(1 + K_3) + \bar{k}_2(1 - \theta_\beta) + \bar{k}_4 P_{CO}) = \bar{k}_2\theta_\beta$$

Un tel système donne une solution de  $\theta_1$  très compliquée qui fait intervenir des termes quadratiques. Une simplification de l'expression peut être obtenue si l'on néglige le deuxième terme dans l'expression de  $\theta_\beta$ , c'est à dire que  $\sqrt{\bar{k}_1} + \sqrt{\bar{k}_1}\sqrt{P_{O_2}} \gg \bar{k}_4\theta_1 P_{CO}$ . On se retrouve dans une condition où les espèces  $[O]_\beta$  sont en équilibre avec l'atmosphère gazeuse :

$$\theta_\beta = \frac{\sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}}}$$

le système devient :

$$\theta_1(\bar{k}_2\sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}}(1 + K_3) + \bar{k}_2 + \bar{k}_4 P_{CO}(1 + \sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}})) = \bar{k}_2\sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}}$$

et donc,

$$\theta_1 = \frac{K_2\sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_2\sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}}(1 + K_3) + \frac{\bar{k}_4}{\bar{k}_2} P_{CO}(1 + \sqrt{K_1}\sqrt{P_{O_2}})} \quad [4]$$

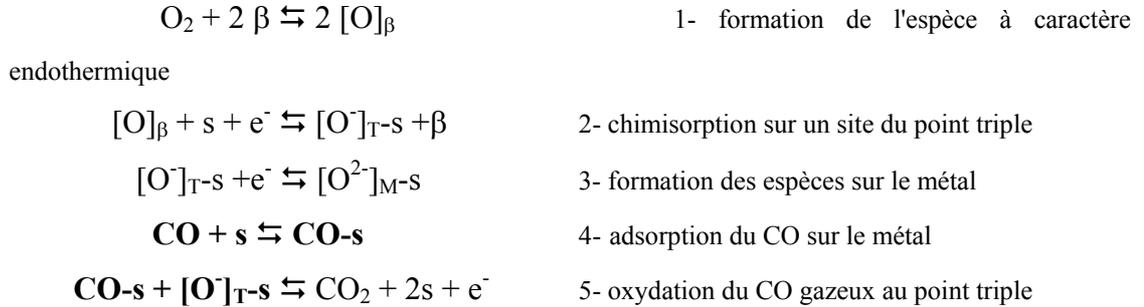
Nous obtenons alors une expression proche de celle utilisée pour la modélisation des résultats en présence d'oxygène uniquement et nous pouvons vérifier que nous la retrouvons pour  $P_{CO}=0$ . La contribution de la pression partielle de monoxyde de carbone présente dans l'atmosphère gazeuse intervient au dénominateur et tient compte le rapport de deux constantes cinétiques ainsi que la constante thermodynamique de la réaction de formation des espèces  $[O]_\beta$ .

Cette expression ne peut cependant être obtenue qu'avec la condition simplificatrice qui admet que la réaction 1 est à l'équilibre et il paraît difficile d'évaluer la validité de cette hypothèse. Tout ce que nous pouvons affirmer, c'est que, étant donné que  $\theta_1$  est nécessairement compris entre 0 et 1, l'expression [4] n'est valable que si :

$$\sqrt{\bar{k}_1} + \sqrt{\bar{k}_1}\sqrt{P_{O_2}} \gg \bar{k}_4 P_{CO}.$$

b) *Modèle de Langmuir-Hinshelwood*

Dans le cas du modèle de type Langmuir-Hinshelwood, les réactions chimiques prises en compte sont alors les suivantes :



Nous admettons que l'étape la plus lente du processus est l'oxydation du monoxyde de carbone (étape limitante). Une telle hypothèse est communément admise si l'on prend en compte le fait que les molécules de monoxyde de carbone adsorbées à la surface du métal doivent diffuser vers la zone de réaction située à la périphérie des électrodes<sup>9</sup>. Dans ce cas, les autres réactions sont considérées comme beaucoup plus rapides et nous obtenons un cas pur où toutes ces étapes sont à l'équilibre. Dans ces conditions, les taux de recouvrement  $\theta_\beta$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_{\text{CO}}$  des espèces  $[\text{O}]_\beta$ ,  $[\text{O}^-]_{\text{T}}$ ,  $[\text{O}^{2-}]_{\text{M}}$ , et  $\text{CO-s}$  peuvent être exprimés de la manière suivante :

$$\theta_\beta = \frac{\sqrt{K_1} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{1 + \sqrt{K_1} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

$$\theta_2 = K_3 \theta_1$$

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_4 P_{\text{CO}} (1 - \theta_1 (1 + K_3))}{1 + K_4 P_{\text{CO}}}$$

et 
$$\theta_\beta K_2 (1 - \theta_1 (1 + K_3) - \theta_{\text{CO}}) = \theta_1 (1 - \theta_\beta)$$

Ce système de quatre équations comportant quatre inconnues nous donne :

$$K_2 \left( \frac{\sqrt{K_1} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{1 + \sqrt{K_1} \sqrt{P_{\text{O}_2}}} \right) (1 - \theta_1 (1 + K_3) - \theta_{\text{CO}}) - \theta_1 \left( \frac{1}{1 + \sqrt{K_1} \sqrt{P_{\text{O}_2}}} \right) = 0$$

$$K_2 \left( \sqrt{K_1} \sqrt{P_{\text{O}_2}} \right) \left( 1 - \theta_1 (1 + K_3) - \frac{K_4 P_{\text{CO}} (1 - \theta_1 (1 + K_3))}{1 + K_4 P_{\text{CO}}} \right) - \theta_1 = 0$$

$$K_2 \sqrt{K_1} \sqrt{P_{\text{O}_2}} (1 - \theta_1 (1 + K_3)) - \theta_1 (1 + K_4 P_{\text{CO}}) = 0$$

soit, 
$$\theta_1 \left( 1 + K_2 \sqrt{K_1} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_3) + K_4 P_{CO} \right) = K_2 \sqrt{K_1} \sqrt{P_{O_2}}$$

Le taux de recouvrement de l'espèce  $\theta_1$  vérifie alors:

$$\theta_1 = \frac{K_2 \sqrt{K_1} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_2 \sqrt{K_1} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_3) + K_4 P_{CO}}$$

Cette nouvelle expression du taux de recouvrement de l'espèce réactive est très proche de celle qui a été obtenue avec le modèle Eley-Rideal. Elle est même encore plus simple puisque cette fois, le seul paramètre qui intervient pour le monoxyde de carbone est la constante d'équilibre de la réaction  $K_4$  d'adsorption du CO sur le métal.

### c) Choix du modèle

Les deux mécanismes donnent des expressions du taux de recouvrement de l'espèce considérée comme étant à l'origine du signal électriques qui sont comparables. Nous constatons simplement que dans le cas du modèle Eley-Rideal, l'expression est légèrement plus complexe et que sa validité n'est pas nécessairement avérée dans tous les cas.

Etant donné que le modèle de type Langmuir-Hinshelwood est celui qui est le plus couramment admis et qu'il nous donne l'expression la plus simple, nous allons vérifier si l'expression qui en résulte peut rendre compte des réponses très complexes du capteur en fonction de la température, de la pression partielle d'oxygène et bien sur, de la pression partielle de monoxyde de carbone.

Pour cela, il est nécessaire de calculer la nouvelle différence de potentiel qui apparaît entre deux électrodes différentes. Si l'on pose  $K_\alpha = \sqrt{K_1} K_2$ , la différence de potentiel lue entre deux électrodes de même taille dont l'une est en platine et l'autre en or, s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta V = \gamma \left[ \frac{K_\alpha^{Pt} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_\alpha^{Pt} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_3) + K_4^{Pt} P_{CO}} \right]^2 - \left[ \frac{K_\alpha^{Au} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_\alpha^{Au} \sqrt{P_{O_2}} (1 + K_3) + K_4^{Au} P_{CO}} \right]^2 \quad [5]$$

Il ne nous reste que deux constantes à considérer pour chaque métal :  $K_4^0$  et  $\Delta H_4$ . L'expression qui résulte est donc relativement simple, nous allons maintenant essayer de faire correspondre notre simulation avec les résultats expérimentaux.

### III - Résultats de la simulation

La méthode utilisée pour déterminer la valeur de ces constantes est identique à celle qui nous a servi pour la simulation des résultats expérimentaux obtenus avec l'oxygène. Nous avons procédé à un ajustement des constantes qui permettent de déterminer ( $K_{4(Pt)}$ ) et ( $K_{4(Au)}$ ) dans l'expression [5] afin d'obtenir la meilleure corrélation avec les réponses des capteurs.

Les comparaisons entre les résultats expérimentaux et la simulation sont donnés dans les figures suivantes (6 à 11). Elles permettent de vérifier le bon accord obtenu quel que soit le paramètre d'évolution choisi.

Les figures (6-8) représentent l'influence de la pression de monoxyde de carbone sur la différence de potentiel lue entre les électrodes pour différentes températures. Nous pouvons noter que quelle que soit la pression d'oxygène, la simulation qui est représentée en pointillés permet de bien rendre compte des variations complexes observées et notamment du "basculement" de la réponse observé aux basses pressions d'oxygène et basses températures.

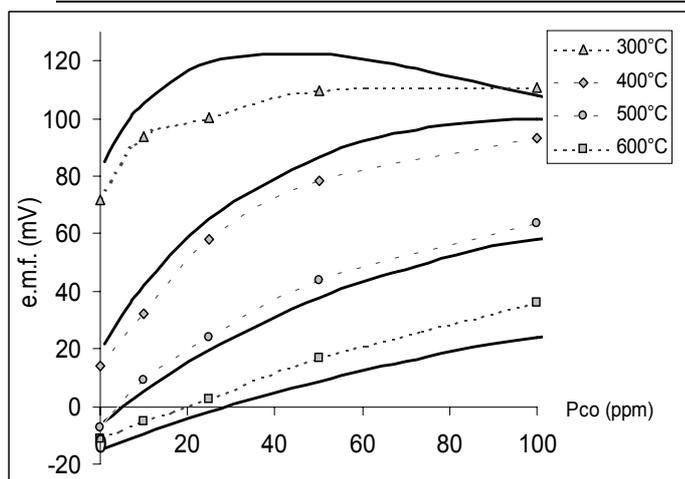
Les figures (9-11) concernent l'influence de la pression de monoxyde de carbone sur la réponse électrique pour différentes pressions d'oxygène. De nouveau, quelle que soit la température de travail, la simulation est en accord avec les résultats expérimentaux. On vérifie la présence du passage par un maximum à 0,1 mbar et le basculement des réponses à basse température.

Les valeurs qui nous donnent les solutions les plus satisfaisantes sont reportées dans le Tableau 4.

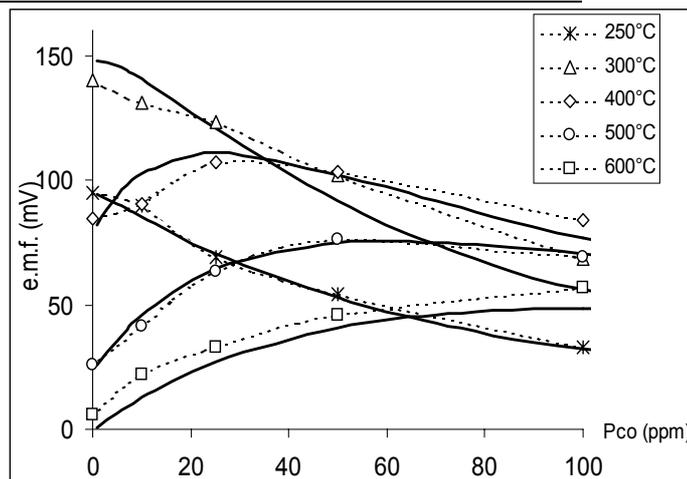
	platine	or
$K_4^0$ (u.a.)	13,6	1,61
$\Delta H_4$ (kJ/mole)	-14,3	-35,8

**Tableau 4** : valeurs des paramètres adoptées pour la simulation

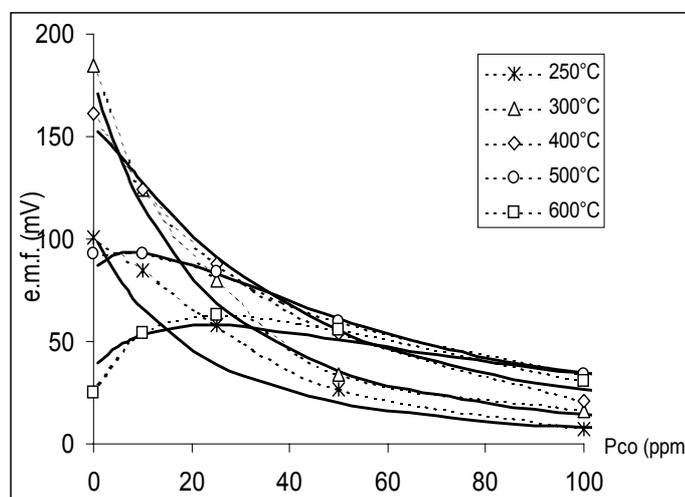
La valeur déterminée pour le platine (-14,3 kJ/mole) peut être comparée à certaines valeurs de la littérature. Ainsi, Li, Tan et Zeng<sup>11</sup> ont déterminé des enthalpies d'adsorption du CO de -13,8kJ/mole sur du platine supporté par de la zircone.



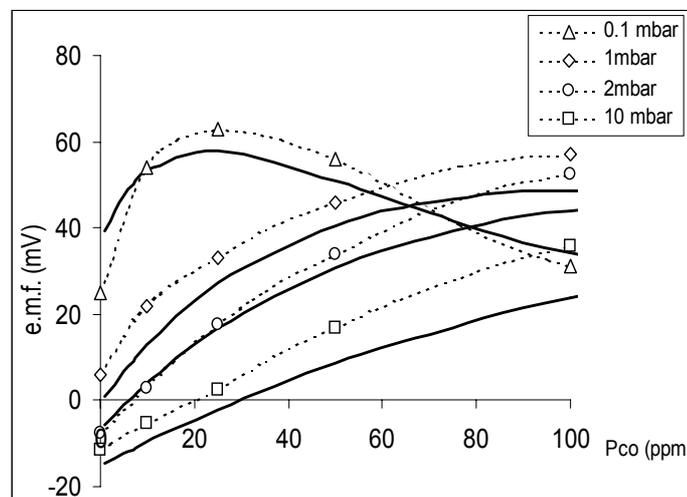
**Figure 8.6 :** Comparaison entre les points expérimentaux et la simulation (traits pleins) en fonction de la concentration de CO pour différentes températures,  $P_{O_2}=10\text{mbar}$



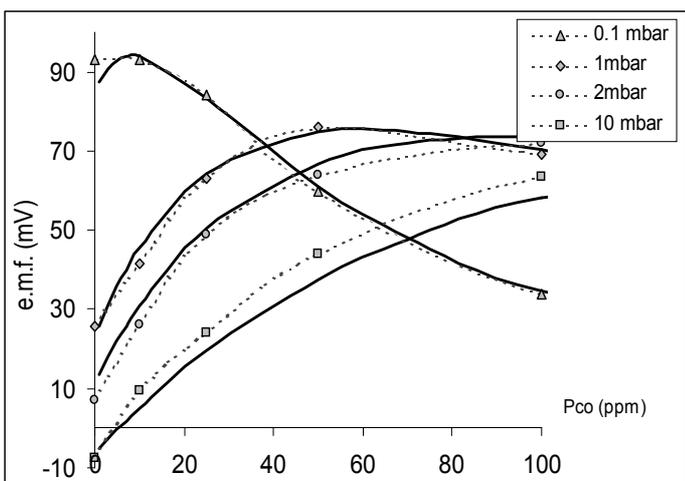
**Figure 8.7 :** Comparaison entre les points expérimentaux et la simulation en fonction de la concentration de CO pour différentes températures,  $P_{O_2}=1\text{mbar}$



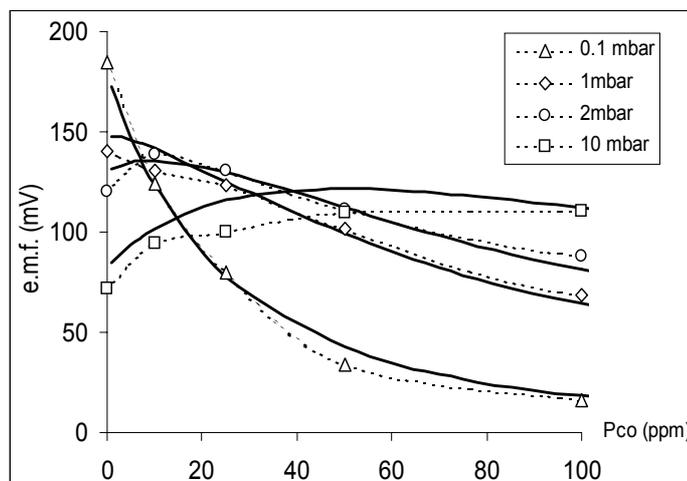
**Figure 8.8 :** Comparaison entre les points expérimentaux et la simulation en fonction de la concentration de CO pour différentes températures,  $P_{O_2}=0,1\text{mbar}$



**Figure 8.9 :** Comparaison entre les points expérimentaux et la simulation en fonction de la concentration de CO pour différentes pressions partielles d'oxygène et à  $500^\circ\text{C}$



**Figure 8.10 :** Comparaison entre les points expérimentaux et la simulation en fonction de la concentration de CO pour différentes pressions partielles d'oxygène et à  $400^\circ\text{C}$



**Figure 8.11 :** Comparaison entre les points expérimentaux et la simulation en fonction de la concentration de CO pour différentes pressions partielles d'oxygène et à  $250^\circ\text{C}$

D'autres valeurs varient entre -4 et -18 kJ/mole en fonction de la nature du platine et suivant que le métal est seul ou supporté par un oxyde métallique<sup>10</sup>. Mais globalement l'ordre de grandeur est respecté.

En revanche, nous n'avons pas pu trouver de données concernant l'adsorption du CO sur l'or même s'il est admis que ce métal est susceptible de (faiblement) catalyser la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone<sup>1</sup>. Une valeur plus faible que celle du platine (-35,8 kJ/mole) va dans le sens d'une meilleure stabilité du CO adsorbé sur l'or. Il est alors possible que ces espèces soient alors trop fortement liées pour migrer facilement vers la zone de réaction, ce qui irait dans le sens d'une faible activité catalytique de ce métal.

## **Conclusion**

Etant donné l'extrême complexité des résultats expérimentaux obtenus, un tel accord apparaît comme un excellent argument en faveur de notre modèle.

Ces résultats permettent à la fois de renforcer le modèle thermodynamique qui fait intervenir des espèces oxygénées faiblement liées, et aussi de valider le modèle cinétique ; tout au moins en ce qui concerne la consommation de ces espèces par un gaz réducteur tel que le monoxyde de carbone.

En revanche, nous ne sommes pas en mesure de trancher entre les deux mécanismes d'oxydation du monoxyde de carbone (Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood). Il apparaît en effet que du point de vue mathématique, les deux mécanismes permettent d'obtenir de très bons résultats pour la simulation des résultats expérimentaux. Cependant, nous avons vu que le modèle Langmuir-Hinshelwood donne une expression plus simple du potentiel qui peut être lu entre les deux électrodes métalliques. De plus, après ajustement des différents paramètres de la simulation, nous avons pu déterminer une enthalpie de formation de l'espèce CO adsorbée sur le platine qui est en accord avec celles trouvées dans la littérature. Ces résultats laissent donc penser que le modèle Langmuir-Hinshelwood est le mieux adapté à notre système.



- <sup>1</sup> D. M. Haaland, *Noncatalytic Electrodes for Solid-Electrolyte Oxygen Sensors*, J. Electrochem. Soc. Vol. 127, n°4 (1980), p. 796-804
- <sup>2</sup> B.A. van Haasel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Electrode polarization at the Au, O<sub>2</sub>(g) / yttria stabilized zirconia interface. Part II : electrochemical measurements and analysis*, Solid State Ionics, 48 (1991), p. 155-171
- <sup>3</sup> J.E. Anderson, Y.B. Graves, *Steady-State Characteristics of Oxygen Concentration Cell Sensors Subjected to Nonequilibrium Gas Mixtures*, J. Electrochem. Soc., vol. 128, n°2 (1981), p. 294-300
- <sup>4</sup> M.J. Verkerk, M.W. J. Hammink, A.J. Burggraaf, *Oxygen Transfer on substituted ZrO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> Electrolytes with Platinum Electrodes*, J. Electrochem. Soc., vol 130, n°1 (1983), p.70-84
- <sup>5</sup> Gabor A. Somorjai, *Introduction to the Surface Chemistry and Catalysis*, interscience (1994)
- <sup>6</sup> F. Rumpf, H. Pppa, M.Boudart, *Oxydation of Carbon Monoxide on Palladium : Role of the Alumina support*, Langmuir (1988),4, p. 722-728
- <sup>7</sup> H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo, *Carbon monoxide gas sensor made of stabilized zirconia*, Solid State Ionics,1 (1980), p.319-326
- <sup>8</sup> E.C. Su, W.G. Rothschild, H.C. Yao, *CO oxidation over pt/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under high pressure*, journal of Catalysis, 118 (1989),p. 111-124
- <sup>9</sup> S. Fuchs, T. Hahn, H.G. Lintz, *The oxidation of carbon monoxide by oxygen over platinum, palladium and rhodium catalysts from 10-10 to 1 bar*, Chemical Engineering and Processing,33 (1994), p. 363-369
- <sup>10</sup> R.H. Venderbosch, W. Prins, W.P.M. Van Swaaij, *Platinum catalysed oxidation of carbon monoxide as a model reaction in mass transfer measurements*, Chemical Engineering Science, vol 53, n°19 (1998), p.3355-3366
- <sup>11</sup> N. Li, T.C. Tan, H.C. Zeng, *High Temperature Carbon Monoxide Potentiometric Sensor*, J. Electrochem. Soc., vol 140, n°4 (1993), p.1068-1072



## Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude d'un capteur de gaz de type potentiométrique dont la structure est assez originale. Il est composé d'un électrolyte solide sur lequel sont déposées deux électrodes métalliques différentes placées dans la même atmosphère gazeuse. Les avantages d'un tel dispositif sont indéniables, sa simplicité nous a permis de le produire en grande quantité par une méthode industrielle largement utilisée dans la fabrication de circuits hybrides pour l'électronique.

En revanche, les travaux de Eliette Fascetta et de Christophe Pupier ont montré que le principe de fonctionnement de ce dispositif n'est pas conforme aux modèles proposés pour d'autres types de capteurs de gaz potentiométriques. Il s'avère notamment que l'oxygène joue un rôle prépondérant dans la réponse électrique du capteur, ce qui peut entraîner un comportement extrêmement complexe à l'action des autres gaz à détecter.

Notre démarche a donc principalement consistée à comprendre les différents mécanismes qui sont à l'origine de la différence de potentiel observée entre les deux électrodes du dispositif. L'oxygène étant un élément clef de son fonctionnement, nous avons choisi d'étudier et, autant que possible, de caractériser les espèces oxygénées présentes à la surface des matériaux qui constituent le dispositif afin de mieux comprendre leur influence sur la réponse électrique. Pour cela, outre l'étude des réponses électriques en fonction de la pression d'oxygène et de la température, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales.

Ainsi, des études calorimétriques nous ont permis de déceler l'existence de plusieurs espèces oxygénées différentes à la surface du dispositif, l'une d'entre elles, située à la surface de l'alumine bêta, est du reste caractérisée par une enthalpie de formation positive. Ce résultat confirmait donc une des hypothèses majeures avancées par C. Pupier pour la modélisation de la réponse électrique du capteur.

Les mesures de potentiel de surface effectuées au Laboratoire de Catalyse de l'Université de Lille, ont quant à elles révélé que des espèces oxygénées chargées sont présentes sur notre dispositif, mais uniquement à la surface des métaux supportés par l'alumine bêta.

D'autre part, nous avons étudié les propriétés électriques de l'interface électrode – électrolyte solide ainsi que l'influence de la nature des électrodes. Ces deux points ont démontré la validité de certaines hypothèses concernant le rôle des électrodes et témoigné de l'importance de leur choix pour le bon fonctionnement du capteur. En revanche, les résultats concernant l'influence de la taille des électrodes nous ont obligé à prendre en compte cet autre paramètre qui semblait, à priori, ne pas intervenir au niveau de la réponse électrique d'un capteur potentiométrique.

Prise individuellement, chacune de ces informations concerne un point précis qui ne nous apporte qu'un point de vu partiel du mécanisme réel. Cependant, si on les analyse en globalité, nous disposons d'un ensemble de résultats qui permettent d'échafauder un modèle physico-chimique complet. Le modèle ainsi proposé a été capable de rendre compte de la réponse du capteur en fonction de la température et de la pression d'oxygène de manière tout à fait satisfaisante.

Ce modèle, très réducteur puisqu'il ne fait intervenir que deux paramètres expérimentaux (température et pression d'oxygène), doit être considéré comme un outil qui permet de comprendre les différents mécanismes mis en jeu. C'est dans cette optique que nous l'avons étendu à la modélisation de la réponse du capteur à l'action combinée de l'oxygène, de la température et du monoxyde de carbone.

Là encore, quel que soit le mécanisme d'oxydation du monoxyde de carbone (Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood), nous avons pu observer une très bonne compatibilité entre les résultats expérimentaux qui s'avéraient très complexes et la modélisation. Un tel résultat permet, si ce n'est de valider ce modèle, tout au moins de vérifier que le mécanisme envisagé n'est pas totalement dénué de sens. Maintenant que nous avons vérifié que le modèle est valable pour le monoxyde de carbone, nous pourrions envisager de l'étendre à l'action d'autres gaz tels que certains hydrocarbures ou les oxydes d'azotes.

La validation complète de ce mécanisme nécessiterait tout de même de confirmer certaines hypothèses. Ainsi, les analyses de potentiel de surface demanderaient à être approfondie, notamment en ce qui concerne les métaux seuls. Il serait également intéressant d'effectuer des mesures de potentiel de surface avec un appareil qui permet de réaliser un balayage de la surface du capteur. Nous pourrions ainsi déterminer la localisation exacte des charges à la surface des électrodes et vérifier si celles qui interviennent au niveau de la réponse du capteur sont effectivement situées au niveau de l'interface gaz – électrolyte solide – métal.

Le modèle proposé nous apparaît cependant comme le seul susceptible de pouvoir rendre compte des réponses électriques observées expérimentalement. Comme tout modèle, il n'est pas infallible et présente inévitablement de nombreuses imperfections mais il peut permettre de donner de nouvelles bases pour expliquer certains mécanismes électrochimiques similaires.



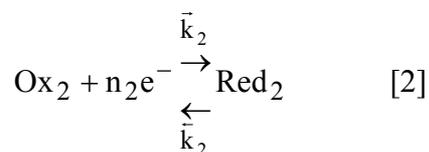
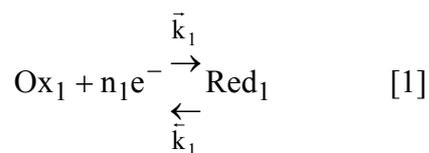
## Annexe 1 : le potentiel mixte

Le modèle du potentiel mixte a été proposé par WILLIAMS pour interpréter les résultats obtenus sur certains dispositifs et qui ne peuvent plus être expliqués la loi de Nernst ; Ceux-ci ont alors été communément appelés dispositifs non-Nernstiens.

Ce modèle fait intervenir au moins deux réactions chimiques simultanées sur chaque électrode et la différence de potentiel dépend alors de la vitesse des réactions.

Le potentiel mixte apparaît sur les électrodes si au moins deux réactions chimiques d'oxydoréduction s'y produisent simultanément. En circuit ouvert, aucun courant électrique ne peut être dissipé. Aussi, sur chaque électrode, la somme des courants anodiques et cathodiques produits par les réactions d'oxydoréduction doit être nulle ; c'est à dire que les deux courants doivent être égaux (mais de signe opposé). De ce fait, chaque électrode se trouve soumise à un potentiel fixe qui dépend de ses propriétés catalytiques sur la réaction chimique considérée.

Prenons l'exemple d'un tel dispositif électrochimique (deux électrodes métalliques de nature différente déposées sur un électrolyte solide) plongé dans une atmosphère gazeuse composée d'un gaz oxydant  $Ox_1$  (oxygène) et d'un autre réducteur  $Red_2$  (monoxyde de carbone).



Comme nous l'avons vu, les courants  $i_1$  de la réaction (1) et  $i_2$  de la réaction (2) doivent être opposés :

$$i_1 = -i_2$$

Les courants  $i_1$  et  $i_2$  s'expriment à partir d'une loi de type BUTLER VOLMER :

$$i_1 = i_{1(Ox)} + i_{1(Red)}$$

$$i_1 = n_1 F (\bar{k}_1 [Red] - k_1 [Ox])$$

$$\bar{k}=\bar{k}_0 \exp\left(\frac{\alpha n F E_M}{RT}\right) \quad \text{et} \quad \bar{k}=\bar{k}_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F E_M}{RT}\right)$$

Soit

$$i_1 = n_1 F \left[ \bar{k}_1^0 [\text{Red}] \exp\left(\frac{\alpha n_1 F E_M}{RT}\right) - \bar{k}_1^0 [\text{Ox}] \exp\left(-\frac{n_1(1-\alpha) F E_M}{RT}\right) \right]$$

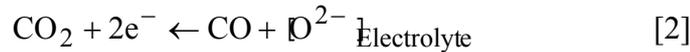
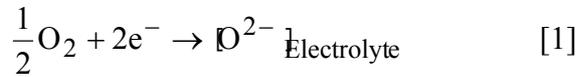
et

$$i_2 = n_2 F \left[ \bar{k}_2^0 [\text{Red}] \exp\left(\frac{\alpha n_2 F E_M}{RT}\right) - \bar{k}_2^0 [\text{Ox}] \exp\left(-\frac{n_2(1-\alpha) F E_M}{RT}\right) \right]$$

F représente la constante de Faraday, R, la constante de BOLTZMANN, T, la température en Kelvin,  $\alpha$  et  $(1-\alpha)$ , les facteurs de transition dans le sens de l'oxydation et de la réduction.  $E_M$  est le potentiel mixte, potentiel auquel est soumise l'électrode lorsque le courant est nul.

avec :  $k = RT \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$ , et  $\Delta G^*$  représente l'énergie d'activation de la réaction.

Comme c'est le cas avec le système CO / O<sub>2</sub> en milieu ouvert et en présence d'un catalyseur métallique, on peut supposer que les réactions sont fortement déplacées (approximation de TAFEL).



Pour la réaction (1), le courant d'oxydation est négligeable par rapport au courant de réduction. Inversement pour la réaction (2). Ainsi, nous aurons :  $i_1 (\text{Red}) = i_2 (\text{Ox})$

$$\exp\left(\frac{2\alpha F E_M}{RT}\right) \left[ \bar{k}_2^0 [\text{O}_{\text{Elect}}^{2-}] P_{\text{CO}} - (\bar{k}_1^0 \sqrt{P_{\text{O}_2}}) \exp\left(\frac{-2F E_M}{RT}\right) \right] = 0$$

dans ces conditions,

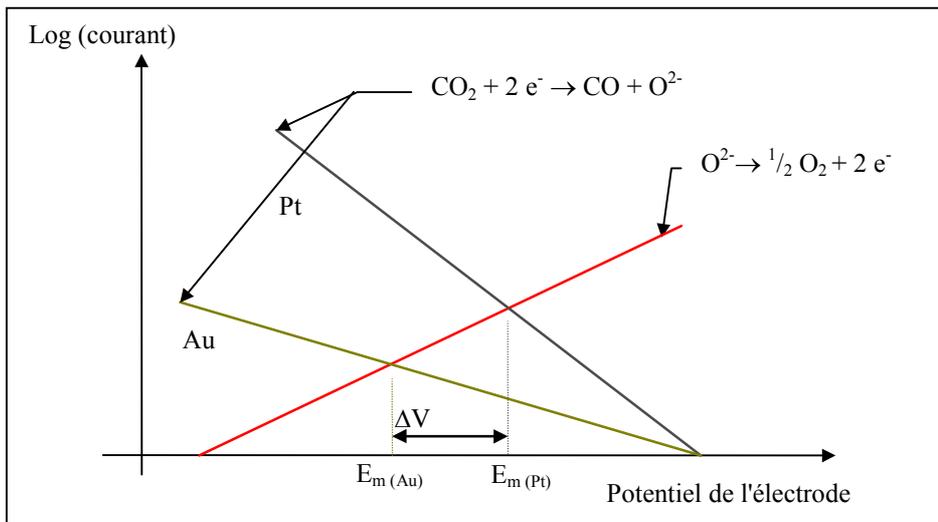
$$\begin{aligned} (\bar{k}_1^0 \sqrt{P_{\text{O}_2}}) \exp\left(\frac{-2F E_M}{RT}\right) &= \bar{k}_2^0 [\text{O}_{\text{Elect}}^{2-}] P_{\text{CO}} \\ \frac{-2F E_M}{RT} &= \ln(\bar{k}_2^0 P_{\text{CO}} [\text{O}_{\text{Elect}}^{2-}]) - \ln(\bar{k}_1^0 \sqrt{P_{\text{O}_2}}) \end{aligned}$$

et

$$E_M = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{\bar{k}_1^0}{\bar{k}_2^0}\right) + \ln\left(\frac{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{CO}} [\text{O}_{\text{Elect}}^{2-}]}\right)$$

Ce potentiel dépend du métal (rapport des constantes cinétiques) ainsi que des pressions partielles d'oxygène et de monoxyde de carbone.

Si nous disposons de deux électrodes différentes (or et platine par exemple), nous aurons pour chaque métal des constantes cinétiques différentes en ce qui concerne l'oxydation du CO. La réduction de l'oxygène étant supposée se dérouler sur l'électrolyte, la constante cinétique  $k_{1(Red)}$  restera inchangée. Comme nous pouvons le voir sur l'illustration suivante, il va apparaître une différence de potentiel entre ces électrodes.



Etant donné que les deux électrodes sont placées dans la même atmosphère gazeuse, l'expression de la différence de potentiel entre ces deux électrodes peut s'écrire :

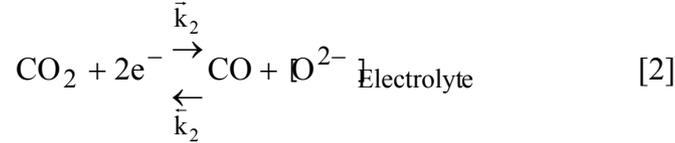
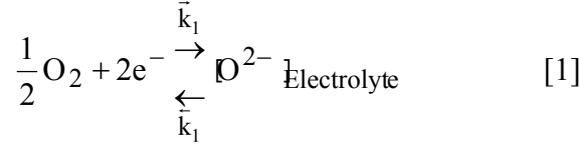
$$\Delta V = E_m(Pt) - E_m(Au) = \frac{RT}{2F} \left[ \ln\left(\frac{k_{2(Red)}^{Pt}}{k_{1(Ox)}^{Pt}}\right) + \ln\left(\frac{\sqrt{P_{O_2}}}{[O_{Elect}^{2-}] P_{CO}}\right) - \ln\left(\frac{k_{2(Red)}^{Au}}{k_{1(Ox)}^{Au}}\right) - \ln\left(\frac{\sqrt{P_{O_2}}}{[O_{Elect}^{2-}] P_{CO}}\right) \right]$$

soit,

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{k_{2(Red)}^{Pt} k_{1(Ox)}^{Au}}{k_{1(Ox)}^{Pt} k_{2(Red)}^{Au}}\right) \quad \text{Eq 1}$$

On peut constater que cette expression est indépendante de la pression partielle en oxygène et en monoxyde de carbone. Ceci est tout à fait contradictoire avec le fonctionnement d'un capteur de gaz.

Dans le cas général, si on considère que l'approximation de TAFEL n'est pas vérifiée, le potentiel mixte observé sur chaque électrode va pouvoir s'exprimer de la manière suivante :



Comme précédemment, nous avons  $i_1 = -i_2$ ,

$$\exp\left(\frac{2\alpha F}{RT} E_M\right) \left[ \bar{k}_1^0 [O_{Elect}^{2-}] + \bar{k}_2^0 [CO_{Elect}^{2-}] P_{CO} - (\bar{k}_1^0 \sqrt{P_{O_2}} + \bar{k}_2^0 P_{CO_2}) \exp\left(\frac{-2F}{RT} E_M\right) \right] = 0$$

dans ces conditions,

$$\begin{aligned} (\bar{k}_1^0 \sqrt{P_{O_2}} + \bar{k}_2^0 P_{CO_2}) \exp\left(\frac{-2F}{RT} E_M\right) &= \bar{k}_1^0 [O_{Elect}^{2-}] + \bar{k}_2^0 [CO_{Elect}^{2-}] P_{CO} \\ \frac{-2F}{RT} E_M &= \ln(\bar{k}_1^0 [O_{Elect}^{2-}] + \bar{k}_2^0 P_{CO} [CO_{Elect}^{2-}]) - \ln(\bar{k}_1^0 \sqrt{P_{O_2}} + \bar{k}_2^0 P_{CO_2}) \end{aligned}$$

et

$$E_M = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\bar{k}_1^0 \sqrt{P_{O_2}} + \bar{k}_2^0 P_{CO_2}}{\bar{k}_1^0 [O_{Elect}^{2-}] + \bar{k}_2^0 P_{CO} [CO_{Elect}^{2-}]} \right)$$

Si deux électrodes de nature différentes (différence d'activité catalytique) sont placées dans une même atmosphère gazeuse, les différences vont apparaître au niveau des constantes cinétiques. Nous aurons donc une expression de la forme :

$$\begin{aligned} \Delta V = E_M^{Pt} - E_M^{Au} &= \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\bar{k}_{1(Pt)}^0 \sqrt{P_{O_2}} + \bar{k}_{2(Pt)}^0 P_{CO_2}}{\bar{k}_{1(Pt)}^0 [O_{Elect}^{2-}] + \bar{k}_{2(Pt)}^0 P_{CO} [CO_{Elect}^{2-}]} \times \frac{\bar{k}_{1(Au)}^0 [O_{Elect}^{2-}] + \bar{k}_{2(Au)}^0 P_{CO} [CO_{Elect}^{2-}]}{\bar{k}_{1(Au)}^0 \sqrt{P_{O_2}} + \bar{k}_{2(Au)}^0 P_{CO_2}} \right) \\ \Delta V &= \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\bar{k}_{1(Pt)}^0 \sqrt{P_{O_2}} + \bar{k}_{2(Pt)}^0 P_{CO_2}}{\bar{k}_{1(Au)}^0 \sqrt{P_{O_2}} + \bar{k}_{2(Au)}^0 P_{CO_2}} \times \frac{\bar{k}_{1(Au)}^0 + \bar{k}_{2(Au)}^0 P_{CO}}{\bar{k}_{1(Pt)}^0 + \bar{k}_{2(Pt)}^0 P_{CO}} \right) \quad \text{Eq 2} \end{aligned}$$

Il est possible de retrouver l'expression obtenue avec l'approximation de TAFEL (Eq1) en choisissant  $\bar{k}_{-1} = 0$  et  $\bar{k}_2 = 0$ .

On trouve donc une relation qui dépend des pressions partielles d'oxygène, de CO et de CO<sub>2</sub> suivant une loi homographe.

Nous pouvons observer que le capteur étudié est sensible aux seules variations de la pression d'oxygène. De plus, sa réponse est relativement complexe, que ce soit en fonction de la pression d'oxygène ou de la température.

↳ Ces résultats ne sont pas compatibles avec une loi de type NERNST :  $E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right)$ .

Même si l'activité de l'oxygène est différente sur l'or et sur le platine, nous devrions obtenir une loi relativement simple. Or, la complexité des résultats avec le passage par un maximum qui se déplace suivant la pression partielle d'oxygène, est beaucoup trop importante pour être expliquée par une simple loi de Nernst.

↳ Le potentiel mixte n'est quant à lui pas du tout adapté pour rendre compte de tels résultats. En effet, nous avons vu que pour définir un potentiel mixte, il est nécessaire de considérer au moins deux réactions chimiques se déroulant simultanément sur chaque électrode. Lorsque nous regardons l'influence de l'oxygène seul sur la réponse électrique du dispositif, nous n'avons qu'un seul gaz, donc, il n'est pas possible de déterminer ce potentiel mixte. Une complexité accrue se retrouve sur les réponses du capteur lorsqu'on introduit du monoxyde de carbone.

↳ Une loi de type homographe telle que celle obtenue pour le potentiel mixte généralisé ne permet pas d'expliquer le basculement du signal électrique lorsque la pression partielle d'oxygène diminue.

Une telle loi pourrait tout à fait être valable pour les fortes pressions partielles d'oxygène pour lesquelles nous observons une croissance monotone du signal électrique en fonction de la concentration en monoxyde de carbone. En revanche, elle ne correspond plus aux variations suivies à basse pression partielle d'oxygène et ne peut expliquer le comportement complexe que nous avons constaté.

Il faut noter que ces calculs font intervenir de nombreuses hypothèses simplificatrices qui ne reflètent pas nécessairement la réalité des phénomènes électrochimiques mises en jeu. Cependant, ce sont ces mêmes hypothèses simplificatrices qui sont couramment utilisées pour

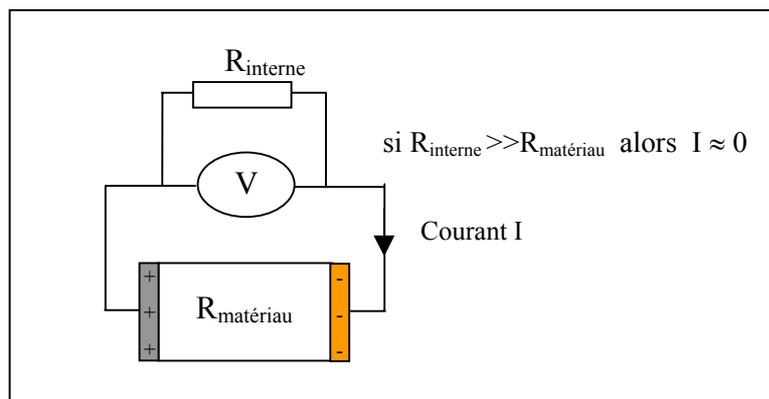
démontrer que les réponses de certains dispositifs sont compatibles avec un mécanisme du type "potentiel mixte".

Nous n'avons en effet considéré que des cas idéaux, il faut donc nuancer les interprétations directes des résultats obtenus et une étude beaucoup plus approfondie serait nécessaire pour véritablement évaluer la validité de ce modèle.

## Annexe 2 : Mesure de potentiel

La réponse des capteurs que nous avons présentés est une différence de potentiel entre deux électrodes. La mesure de cette différence de potentiel réalisée par un voltmètre est théoriquement effectuée à courant nul. En effet, le voltmètre étant assimilable à une résistance infinie, aucun courant ne peut traverser le circuit électrique pour passer d'une électrode à l'autre.

En pratique, les voltmètres disposent d'une résistance interne très élevée, mais dont la valeur est finie. Elle est couramment de l'ordre de 10 M $\Omega$ . Pourtant, cette valeur n'est pas toujours suffisante. Comme nous l'avons vu, la résistance des matériaux que nous avons utilisés diminue exponentiellement avec la température. A faible température, leur résistance électrique est donc très élevée et peut avoisiner celle de la résistance interne de l'appareil de mesure.



Dans ce cas, l'équilibre des charges présentes ne se réalise plus dans le matériau, mais à travers l'appareil de mesure. Les mesures alors effectuées ne sont faussées et ne sont plus représentatives du phénomène électrique.

Si on appelle  $R_{\text{mat}}$  et  $V_r$  la résistance du matériau et la valeur réelle du potentiel produit. Le potentiel lu  $V_l$  par l'appareil dont la résistance interne est  $R_i$  sera donnée par :

$$V_l = V_r \left( \frac{R_i}{R_{\text{mat}} + R_i} \right)$$

Dans le cas des matériaux que nous avons étudiés, à 250°C, le matériau possède une résistance de l'ordre de 1MΩ. Si l'on utilise un voltmètre dont la résistance interne vaut 10 MΩ, l'erreur entre la valeur réelle du potentiel et la valeur lue sera d'environ 10%.

Pour palier à ce problème, il est alors nécessaire d'utiliser des appareils dont la résistance interne est plus élevée. Elle est de l'ordre de 60 MΩ pour les enregistreurs que nous avons utilisés, et peut même atteindre 10<sup>14</sup> Ω dans le cas d'appareils tels que les électromètres. L'utilisation d'appareils dont la résistance interne vaut 60 MΩ permet déjà de faire chuter l'erreur à moins de 2%.

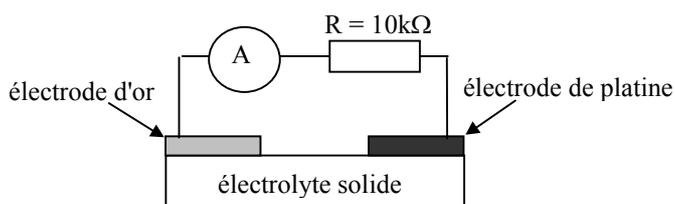
Par ailleurs, pour limiter ce problème, nous avons limité notre étude à des températures supérieures à 250°C, pour lesquelles la résistance des matériaux est inférieure à 1MΩ.

Pour plus de renseignements à ce sujet, il est possible d'obtenir de nombreuses informations dans le guide : *Low Level Measurements, Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements*, J. F. Keithley, Keithley instruments.

### Annexe 3 : Pile à combustible

Les piles à combustible sont des dispositifs qui permettent de produire de l'électricité à partir de combustion électrochimique de certains gaz. Ce phénomène est généralement décrit comme l'inverse de l'électrolyse et son intérêt provient du rendement important qui en résulte.

De récents développements dans ce domaine ont permis de produire des dispositifs très simples composés d'un électrolyte solide sur lequel deux électrodes de nature différentes sont déposées et placées dans la même phase gazeuse<sup>1</sup>. Un tel dispositif est extrêmement proche du capteur de gaz que nous avons étudié. Le principe de fonctionnement est pourtant totalement différent. Si dans notre cas, nous avons considéré qu'il n'y a aucun échange de matière ou de charge entre l'électrode et l'électrolyte solide, un échange de charges est au moins nécessaire pour la production d'un courant à travers une pile à combustible.



Il nous est apparu intéressant d'observer le comportement de notre capteur dans une application de pile à combustible. Cela nous permettra alors de vérifier la validité des hypothèses concernant la polarisabilité des électrodes.

Deux dispositifs composés d'une électrode de platine et d'une électrode d'or ont été étudiés. Pour le premier, nous avons utilisé l'alumine bêta comme électrolyte solide, dans le second, nous avons utilisé de la zircone.

Nous avons alors branché un montage électrique composé d'une résistance électrique de 10 kΩ, et d'un ampèremètre aux bornes des électrodes de ces dispositifs. Une température de travail de 600°C a été choisie afin de faciliter la conduction du courant dans les électrolytes solides.

Dans ces conditions et sous air, on note de très faibles courants dans le circuit électrique, de l'ordre de 0,012μA pour l'alumine bêta et 0,015μA pour la zircone.

Si l'on ajoute du monoxyde de carbone, son oxydation au niveau des électrodes va engendrer des phénomènes électrochimiques qui peuvent être à l'origine de l'apparition d'un courant électrique plus élevée.

Effectivement, dans le cas de l'alumine nous notons une légère augmentation du courant qui passe à  $0,018\mu\text{A}$ . Mais dans le cas de la zircone, cette augmentation est bien plus importante puisque nous mesurons  $0,695\mu\text{A}$ .

	Air	$P_{\text{air}}$	CO (300ppm/air)	$P_{\text{CO}}$	$P_{\text{CO}}/P_{\text{air}}$
Alumine bêta	$0,012\mu\text{A}$	$1,44 \cdot 10^{-12} \text{ W}$	$0,018\mu\text{A}$	$3,24 \cdot 10^{-12} \text{ W}$	2,25
zircone	$0,015\mu\text{A}$	$2,25 \cdot 10^{-12} \text{ W}$	$0,695\mu\text{A}$	$4,83 \cdot 10^{-9} \text{ W}$	2147

Il apparaît clairement que dans le cas de l'alumine bêta, le courant produit en présence de monoxyde de carbone est très faible, voire même négligeable ; ce qui n'est pas le cas sur la zircone.

Nous pouvons en déduire qu'il existe des échanges de charges entre les électrodes métalliques et la zircone. Dans ces conditions de température et de composition gazeuse, l'hypothèse d'électrodes idéalement polarisables n'est donc pas respectée.

En revanche, sur l'alumine bêta, le courant reste toujours extrêmement faible alors que l'on peut mesurer une différence de potentiel de l'ordre de 50mV lorsque le circuit est ouvert. Cela signifie qu'il existe de toute évidence des échanges de charges entre l'alumine bêta et les électrodes métalliques, mais que ceux-ci sont extrêmement faibles.

En ce qui concerne la production d'énergie, même avec la zircone, les puissances produites sont très faibles. Mais il faut considérer que les électrodes ont été optimisées pour l'application capteur et ne sont pas nécessairement les plus adaptées pour l'utilisation en tant que pile à combustible.

Cette expérience, au-delà du simple aspect de curiosité, nous a permis de confirmer que les électrodes métalliques déposées à la surface de l'alumine bêta sont fortement polarisables. En revanche, dans ces conditions de température, ce n'est pas le cas pour la zircone.

<sup>1</sup> T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano, One-Chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode, Solid State Ionics, 127 (2000), p. 89-98

**Nom :** Nicolas GUILLET

**Titre :** Etude d'un capteur de gaz potentiométrique; Influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique.

**Spécialité :** Génie des procédés

<b>Mots clés :</b>	Capteur de gaz	Oxygène
	Alumine bêta	Monooxyde de carbone
	Adsorption	Impédance complexe
	Calorimétrie	Electrochimie

**Résumé :**

Ce travail s'inscrit dans la continuité de deux thèses présentées par E. Fascetta en 1993 et C. Pupier en 1999 qui ont été consacrées à l'étude d'un capteur de gaz potentiométrique original. Contrairement aux capteurs potentiométriques classiques, celui-ci a la particularité de disposer de deux électrodes différentes disposées dans la même atmosphère gazeuse. Ces travaux ont donné lieu à d'importants développements technologiques et ont permis de jeter les bases d'un modèle électrochimique à même de mieux interpréter l'influence de certains gaz tels que l'oxygène sur la réponse du capteur.

Notre démarche a donc consisté à approfondir la compréhension des phénomènes qui sont à l'origine de la réponse électrique de ce capteur afin d'en optimiser le fonctionnement pour les différentes applications visées. La première partie de ce travail concerne la caractérisation physico-chimique des espèces qui interviennent dans la création du signal électrique et en particulier l'étude du rôle exact de l'oxygène. Pour cela, nous avons fait appel à des techniques usuellement utilisées pour l'étude des interactions gaz-solide telles que la calorimétrie et les mesures de potentiel de surface. Ensuite, nous avons étudié l'importance du choix des matériaux utilisés ainsi que l'influence de paramètres caractéristiques tels que la nature et la taille des électrodes sur la réponse électrique du capteur.

Tous ces résultats ont alors été exploités pour proposer un mécanisme complet permettant d'explicitier les phénomènes qui interviennent dans l'apparition du signal électrique. Ce modèle a été confronté aux résultats expérimentaux concernant l'influence de la pression d'oxygène et de la température, puis il a été étendu à l'action combinée de la température, la pression d'oxygène et d'un gaz réducteur, le monooxyde de carbone.