



Elaboration, caractérisation et modélisation de cathode sérigraphiée, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, pour pile à combustible SOFC

Noémie Caillol

► To cite this version:

Noémie Caillol. Elaboration, caractérisation et modélisation de cathode sérigraphiée, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, pour pile à combustible SOFC. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. Français. NNT : . tel-00165173

HAL Id: tel-00165173

<https://theses.hal.science/tel-00165173>

Submitted on 25 Jul 2007

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.



N° d'ordre : 404GP

THESE

présentée par

Noémie CAILLOL

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

*Elaboration, caractérisation et modélisation de cathode sérigraphiée,
 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, pour pile à combustible SOFC*

Soutenue à Saint-Etienne le 31 mars 2006

Membres du jury

Président :	GRENIER Jean-Claude	Directeur de recherche, ICMCB
Rapporteurs :	JULBE Anne CASSIR Michel	Directeur de recherche, IEM Professeur, ENSCP
Examineur :	LEFEBVRE-JOUD Florence	Chef de service, CEA/DRT/LITEN
Directeurs de thèse :	PIJOLAT Michèle SIEBERT Elisabeth	Professeur, EMSE Directeur de Recherche, LEPMI
Invités :	FABRY Pierre VIRICELLE Jean Paul	Professeur honoraire, Université J. Fourier Chargé de recherche - HDR, EMSE

● Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
MECANIQUE ET INGENIERIE
GENIE DES PROCEDES
SCIENCES DE LA TERRE
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
MATHEMATIQUES APPLIQUEES
INFORMATIQUE
IMAGE, VISION, SIGNAL
GENIE INDUSTRIEL
MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
B. GUY Maître de recherche
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
E. TOUBOUL Ingénieur
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
P. BURLAT Professeur – Centre G2I
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

● Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	MR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 2	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Informatique	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
JOYE	Marc	Ing. (Gemplus)	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	MA1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
SOUSTELLE	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
TRAN MINH	Cahn	MR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	CR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1	Professeur 1 ^{ère} catégorie
PR 2	Professeur 2 ^{ème} catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR 1	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
ICM	Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

« La contradiction existe au sein du plus petit grain d'énergie. »

[Stéphane Lupasco]

à mon père,

Remerciements

Je remercie en premier lieu Michèle Pijolat, pour m'avoir brillamment encadrée et dirigée pendant cette thèse et aussi Élisabeth Siebert pour m'avoir si bien inculquée les rudiments de l'électrochimie dans les bons comme dans les moins bons moments et Pierre Fabry pour s'être fait le chevalier servant improvisé de cette cause.

Je remercie Madame Anne Julbe et Monsieur Michel Cassir pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences à l'appréciation de ce mémoire. Je remercie Monsieur Jean-Claude Grenier pour avoir assuré la présidence du jury et Madame Florence Lefebvre-Joud et Monsieur Jean-Paul Viricelle pour avoir examiné ce travail.

Merci à Nicolas Guillet pour son aide précieuse,
à Michel Soustelle, Michel Cournil, Gérard Thomas pour leurs enseignements,
à Guy Tournier, Pierre Passet, Paul Jouffrey, Olivier Valfort, Gilles Blanc, Raymonde Gibert pour leurs techniques,
à Richard Drogo, Jean-Claude Marchand, Marc Rouvière, Jérôme Mancuso, Pierre Rulière, Fatima, Alain, Marie-Claude, Henry, Christine, Nathalie, Joëlle, Solange, Stéphanie, Eugène...pour leurs savoir-faire,
à Françoise & François Valdivieso, Christophe Pijolat, René Lalauze, Eric Touboul, Laurent Dessemond, pour les discussions et les échanges.

Un grand merci à tous mes collègues qui ont participé à rendre la recherche un vrai plaisir:

- mon collègue de bureau : Loïc Favergeon,
- ceux de l'équipe ProCESS et MICC: Fabien Rioult, Caroline Pichon, Haykel Galai, David Rotureau, Béatrice Rivière, Geoffrey Labonne, Anne, Émilie, Patrick, Guillaume, Willy, Marilyne, Sorina
- les autres : Alex, Vincent, Élodie, Frédéric, Jérémie, Jonathan, Cécile,... les fidèles de la pose café et les anciens du labo : Pierre, Marc, Stéphane,
- et tous ceux que j'oublie....

Je n'oublie pas le soutien continu de Julien, Zélie, Lubin, mes parents, mes grands-parents...et toute la famille !

Sommaire

Nomenclature	1
INTRODUCTION	3
I TENDANCES ACTUELLES DANS LA RECHERCHE SUR LES SOFC.....	3
II OBJECTIFS DE LA THESE	5
Chapitre 1 : Bibliographie - état de l'art	7
I LA CATHODE DANS LA PILE A COMBUSTIBLE	7
I.A Les propriétés requises.....	8
I.B Le matériau.....	8
II LE COMPOSE LSM	10
II.A Les modes de synthèses	10
II.B Ses propriétés	10
III MECANISMES A LA CATHODE.....	14
III.A Les modèles cinétiques	14
III.B Les mécanismes proposés dans la littérature	30
IV LES PARAMETRES INFLUANTS	40
IV.A Propriétés de la couche	41
IV.B Les conditions d'expériences	42
V SYNTHESE	44
Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation	45
I LES POUDRES LSM	45
I.A La poudre "Superconductive"	45
I.B Autres poudres LSM	51
II ELABORATION DES COUCHES	53
II.A La technique de sérigraphie	53
II.B Les recettes	54
II.C La technologie	55
III CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DES COUCHES	56
III.A Influence du support et de l'élaboration	57
III.B Influence de la composition de l'encre	57
III.C Influence de la nature de la poudre.....	59
III.D Influence du mélange de poudres	63
III.E Influence du recuit	64
III.F Détermination de la porosité	66
III.G Détermination de la longueur de contact triple.....	68
III.H Conclusion	71
IV TRAVAUX DE CARACTERISATION DES ESPECES OXYGENEES EN JEU (SUR POUDRE)	72
IV.A Spectrométrie infra-rouge	72
IV.B Thermodésorption programmée	76
IV.C Thermogravimétrie	85
IV.D Calorimétrie	88
IV.E XPS	94
IV.F Conclusions	96
V CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES COUCHES SERIGRAPHIEES	97
V.A Elaboration des cellules de tests	97
V.B Mesures électriques et électrochimiques	99
V.C Conclusions	127
VI CONCLUSION DU CHAPITRE 2	128
Chapitre 3 : Modélisation	129
I ETUDE QUALITATIVE DES PHENOMENES	129
I.A Influence de la pression d'oxygène et de la température	129
I.B Influence de la polarisation	135

I.C	Choix du modèle	140
II	MODELISATION CINETIQUE	142
II.A	Au voisinage de l'équilibre	142
II.B	Sous polarisation	161
	Chapitre 4 : Influence de la vapeur d'eau	168
I	INTRODUCTION	168
II	INTERACTION ENTRE LSM ET VAPEUR D'EAU	169
II.A	Co-adsorption.....	169
II.B	Pré-adsorption d'oxygène puis adsorption de H ₂ O (par TAG)	174
II.C	Vieillissement.....	178
II.D	Conclusions	179
III	COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE EN PRESENCE DE VAPEUR D'EAU.....	180
III.A	Résultats expérimentaux.....	181
III.B	Discussion	187
IV	CONCLUSION DU CHAPITRE 4	189
	Conclusion générale	190
	Références Bibliographiques	194
	Annexe.....	204
I	ANNEXE BIBLIOGRAPHIE - ETAT DE L'ART	204
I.A	Le composé LSM	204
I.B	Les paramètres	216
II	ANNEXE DU CHAPITRE 2:	243
II.A	Analyses XPS sur YSZ	243
II.B	Sur-stœchiométrie en oxygène.....	245
II.C	La spectroscopie d'impédance	247
III	LA DECOMPOSITION DES SPECTRES D'IMPEDANCE DU MODELE DES CHEMINS PARALLELES : G//W	
	254	

Nomenclature

SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
LSM	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$
YSZ	Zircone Yttrée Stabilisée
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conductor
C	concentration en lacune d'oxygène dans LSM [mol.m^{-3}]
D	coefficient de diffusion de surface de l'oxygène [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
E	tension d'électrode [V]
E°	potentiel standard [V]
E_{th}	potentiel théorique ou force électromotrice théorique [V]
E_a	énergie d'activation [J.mol^{-1}]
F	constante de Faraday ($96\,490 \text{ C.mol}^{-1}$)
f°	fréquence de relaxation [Hz]
I	courant [A]
I°	courant d'échange à l'équilibre [A]
i	densité de courant [A.m^{-2}]
K	constante d'équilibre de réaction
l	longueur de la zone de point triple [m]
n	nombre d'électrons échangés
O-s	espèce oxygène adsorbée
PO_2	pression de O_2 [atm]
PH_2O	pression de H_2O [atm]
R	constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)
R_p	résistance (de polarisation) [Ω]
R_w	résistance de la contribution de l'élément de Warburg [Ω]
R_G	résistance de la contribution de l'élément de Gerischer [Ω]
$R_{1,2,3}$	résistance de l'électrolyte, de la contribution haute et moyenne fréquence [Ω]
S	surface d'adsorption [m^2]
s	site d'adsorption d'oxygène sur LSM
T	Température [K]
t	temps [s]
$V_{\text{ö}}$	lacune d'oxygène
x	écart à la stœchiométrie en strontium dans LSM
Z'	partie réelle de l'impédance (= résistance) [Ω]
Z''	partie imaginaire de l'impédance (= réactance) [Ω]
ΔH°	variation d'enthalpie [J.mol^{-1}]
ΔS°	variation d'entropie [J.mol^{-1}]
$\Delta()$	variation linéaire en fonction du temps
δ	longueur de diffusion [m] ou écart à la stœchiométrie en oxygène dans LSM
Γ	nombre maximal de sites d'adsorption
η	surtension d'électrode [V]
θ	taux de recouvrement en oxygène
ρ	masse volumique de la LSM
σ	conductivité d'électrode [$\Omega^{-1} \text{m}^{-2}$]
ω	pulsation [Hz]

INTRODUCTION

Une pile à combustible convertit l'énergie chimique en énergie électrique. Aussi appelée pile à hydrogène, le combustible de prédilection, elle se base sur le principe inverse de l'électrolyse de l'eau.

Il existe différents types de piles qui se distinguent essentiellement par la nature de l'électrolyte utilisé. La pile à combustible SOFC utilise comme électrolyte un oxyde solide, d'où son nom SOFC pour « Solid Oxide Fuel Cell » en anglais. Ce type de pile se caractérise entre autres par une température de fonctionnement élevée, traditionnellement de l'ordre de 1000°C, nécessaire pour une bonne conduction ionique de l'électrolyte.

I Tendances actuelles dans la recherche sur les SOFC

De nombreux travaux sont en cours pour essayer d'abaisser la température de fonctionnement de la pile autour de 700°-800°C, tout en maintenant les performances à un niveau satisfaisant (0,2 W/cm² pour être compétitif avec les piles à carbonate fondu).

Le tableau 1 est une sorte de cahier des charges qui récapitule tous les niveaux de performances auxquels doivent satisfaire les piles SOFC pour devenir industriellement intéressantes.

application	stationnaire	transport
Densité de puissance	> 0,25 W / cm ²	>1 W / cm ²
Température de fonctionnement	700 à 1000°C	500 à 700°C
Durée de vie	> 40 000 h	>2 000 h
Vitesse de dégradation	< 1 µV/h	<10 µV / h
Consommation en combustible	> 80 %	>80 %
Cycles thermiques	> 100	>5000
Montée en température	> 1 K / min	>100 K / min
Combustible	gaz naturel, huile	gazoil, diesel
Oxydant	air	air
Coût du système	< \$ 500 / kW	< \$ 100 / kW

Tableau 1 : Les objectifs de performances des piles SOFC

Pour les piles construites sur un modèle planaire, on trouve de plus en plus de prototypes bâtis sur un substrat anodique poreux. En effet cela permet de réaliser des électrolytes de très faible épaisseur et ainsi de réduire la contribution résistive de celui-ci.

Chan et al. ont développé un modèle complet de la polarisation d'une SOFC et étudié sa sensibilité à l'épaisseur des différents composants [Chan01]. Ils concluent que l'anode support est préférable à la cathode support car on obtient ainsi les meilleures performances (à pression atmosphérique).

Au niveau de la cathode, depuis que l'intérêt d'un matériau à la fois conducteur ionique et électronique a été mis en évidence, on trouve de plus en plus de travaux sur l'électrode à gradient de composition, qui permet de résoudre des problèmes de tenue mécanique. Réaliser des cathodes à base de LSM et YSZ¹ permet également d'accroître considérablement la zone de point triple. Par contre cela pose d'autres problèmes liés aux phénomènes de percolation et complexifie encore d'avantage l'étude de l'optimisation de la microstructure de l'électrode [Cos98, Cos02, Ken04].

Des matériaux intrinsèquement conducteurs mixtes ont également fait leur apparition. Par exemple au sein du GDR ITSOFC 700 :

- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ a fait l'objet d'une thèse au LRRS de Dijon [Pet03],
- les nickelates sont à l'étude à l'ICMC de Bordeaux [Mau03].

Avec ces nouveaux matériaux de nouvelles microstructures sont envisageables (une cathode densifiée par exemple).

Les piles de type SOFC, fonctionnant à haute température, sont particulièrement intéressantes car il est possible d'envisager d'utiliser des combustibles différents (méthane, hydrocarbures...) plutôt que l'hydrogène. Ceux-ci sont décomposables en hydrogène directement sur l'anode de la pile (comme par exemple le vaporéformage du méthane). Ceci fait l'objet de nombreuses recherches dont les principaux acteurs sont les producteurs de gaz (GDF, Tokyo Gas, ...).

Par ailleurs, l'évacuation de la chaleur produite par la pile permet un couplage à une turbine à gaz ou en mode co-génération (eau chauffée). Cela laisse supposer des rendements plus élevés, de l'ordre de 80%. C'est pourquoi, ces piles, envisagées surtout pour des applications stationnaires, présentent un grand intérêt.

¹ LSM : $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ YSZ : ZrO_2 dopé avec 8 % molaire de Y_2O_3

Récemment, pour un dispositif optimisé, la densité de puissance maximale obtenue avec un système Ni+YSZ/YSZ/LSM+YSZ/LSM a été de $\sim 1.8 \text{ W.cm}^{-2}$ à 800°C et $\sim 0,4 \text{ W.cm}^{-2}$ à 600°C [Zha05].

II Objectifs de la thèse

Afin de diminuer la température de fonctionnement, de nombreux travaux de recherche portent sur l'étude de la cathode. C'est pour l'heure à cette électrode que l'on trouve la plus importante résistance qui affecte la performance de la pile. La connaissance du mécanisme réactionnel y est incomplète. Aussi, afin d'optimiser l'électrode, il convient d'approfondir les recherches pour obtenir un mécanisme satisfaisant qui permettra par la suite d'agir, en connaissance de cause, sur la composition et la microstructure du matériau de cathode, l'objectif étant de pouvoir abaisser la température de fonctionnement, sans perte de performance.

En parallèle à cette recherche de mécanisme réactionnel, la maîtrise de l'élaboration de cathodes par couche épaisse sérigraphiée est aussi étudiée dans le cadre de ce travail de thèse. En effet cette technique est particulièrement intéressante pour la réalisation de couches poreuses. Tout à fait transposable à l'échelle industrielle, elle garantit une bonne reproductibilité des échantillons.

Nous avons fait le choix de travailler avec des matériaux "standards". En effet la recherche sur les piles SOFC, à l'EMSE-centre SPIN, a débuté seulement récemment avec la thèse de David Rotureau (2005) sur l'élaboration d'un dispositif complet (à partir de matériaux standards) [Rot05]. La mise en œuvre de la technologie couche sérigraphiée pour l'élaboration de la cathode à base de matériaux standards devrait permettre, par la suite, de mieux maîtriser les conditions d'élaboration avec d'autres types de matériaux, comme ceux étudiés par d'autres laboratoires au sein du GDR et à l'étranger.

Pour la cathode, des matériaux à structure pérovskite sont préférés, les plus connus sont les manganites de lanthane dopés avec du strontium en substitution sur les sites lanthane. On utilise le composé $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, et par la suite, 'LSM' fait référence à cette stœchiométrie précise.

Pour l'électrolyte, le matériau le plus utilisé est la zircone, de structure fluorine, stabilisée sous la forme cubique par un dopage à l'yttrium sur les sites zirconium. Sa composition exacte est ici : ZrO_2 dopé avec 8 % molaire de Y_2O_3 . On la désigne par 'YSZ'

(Yttria Stabilized Zirconia). Elle présente de par sa structure cubique une conductivité purement ionique par ions O^{2-} (lacunaire).

Ces matériaux, bien qu'insatisfaisants dans certains domaines, présentent un des meilleurs compromis trouvés jusqu'alors. De plus, leur choix permet de profiter de l'importante bibliographie des travaux déjà réalisés sur eux.

Le premier chapitre de la thèse présentera un état de l'art des recherches menées sur la cathode. En terme de cinétique, la littérature fournit de multiples interprétations, aussi pour ne pas simplement rajouter une étude sur le sujet, un important travail bibliographique et théorique a été nécessaire afin de situer nos résultats dans leur important contexte. Par ailleurs, les mécanismes réactionnels possibles sont présentés avec leurs conséquences sur les variations de la résistance de l'électrode en fonction des conditions opératoires.

L'ensemble des techniques d'élaboration et de caractérisation physico-chimique et électrochimique utilisées seront exposées au cours du deuxième chapitre, qui rassemblera les résultats obtenus sur la poudre de LSM et ceux obtenus sur les couches épaisses. En particulier, les tests de validation du montage électrochimique et l'influence des conditions expérimentales sur les propriétés des couches sérigraphiées seront développés.

L'un des objectifs de cette thèse étant de comprendre la cinétique de réaction à la cathode, le chapitre 3 sera entièrement consacré au travail de modélisation. Les différentes hypothèses envisagées, développées de manière théorique au chapitre 1, serviront ainsi à l'exploitation des résultats expérimentaux, obtenus par spectroscopie d'impédance.

Le dernier chapitre abordera un aspect plus original, celui de l'influence de la vapeur d'eau sur la réaction cathodique.

Puis en annexe seront rassemblés des compléments d'informations sur la bibliographie à la cathode, ainsi que des développements issus du travail de modélisation.

Chapitre 1 : Bibliographie - état de l'art

I La cathode dans la pile à combustible

De façon générale, une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode/électrolyte/cathode reliés par l'intermédiaire d'interconnecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi un module (ou "stack"). Les piles SOFC, piles de haute température fonctionnent avec des combustibles et comburants à l'état gazeux. Le schéma de principe d'une telle pile est représenté sur la Figure 1.

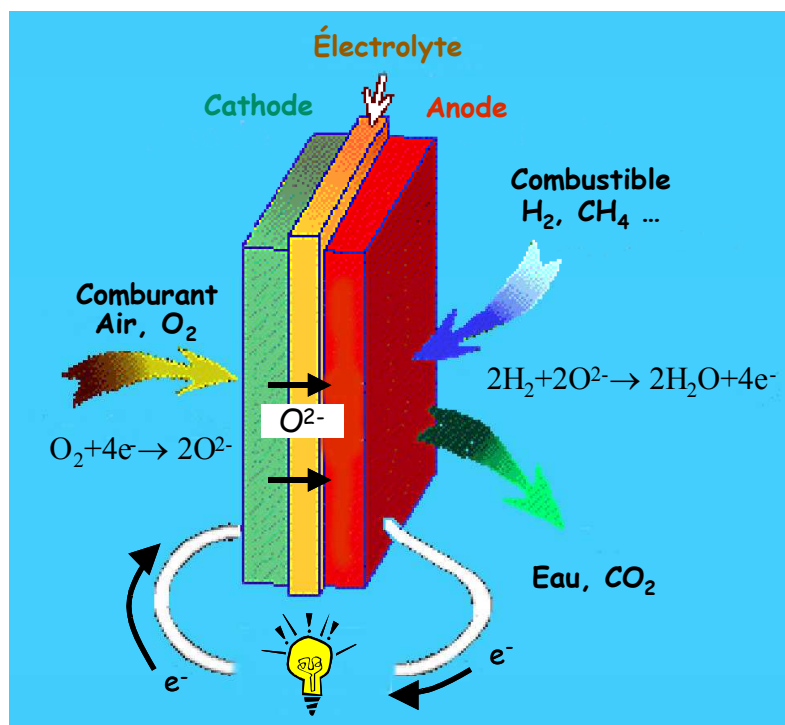
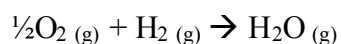


Figure 1 : Schéma type d'une cellule SOFC [Rot03]

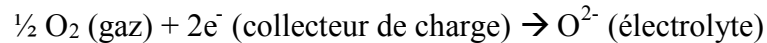
L'électrolyte est, lors de son élaboration, densifié pour assurer une séparation entre les deux compartiments gazeux et doit être aussi étanche que possible.

La réaction globale s'écrit :

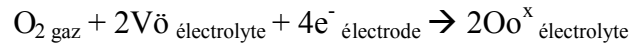


Les réactions aux électrodes dans les systèmes électrochimiques à l'état solide mettent en jeux des interactions complexes entre des espèces mobiles électroniques, ioniques et moléculaires.

La cathode est, simultanément, un collecteur de charge et le siège de la réduction de l'oxygène qui migre ensuite, à l'état d'ion O^{2-} , à travers l'électrolyte selon la réaction globale :



ou en notation de Kröger-Vink :



Cette double fonction, conducteur électronique et catalyseur de la réduction de l'oxygène, est assurée par LSM.

I.A Les propriétés requises

Pour une cathode performante, le matériau doit présenter certaines propriétés :

- une stabilité chimique à haute température en milieu oxydant et vis-à-vis des matériaux en contact (électrolyte et collecteur de courant),
- une conductivité électronique suffisante pure ou mixte (électronique/ionique),
- un coefficient de diffusion thermique voisin de ceux des autres matériaux de la pile,
- des propriétés catalytiques qui permettent la réduction électrochimique de l'oxygène.

De plus, la technique de mise en forme de la cathode est importante car la couche doit :

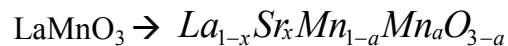
- avoir une porosité élevée pour faciliter le transport de gaz à travers l'électrode,
- avoir une bonne tenue mécanique, être robuste et durable,
- permettre un développement technique simple et de faibles coûts.

I.B Le matériau

A 1000°C, les cathodes utilisées, sur la zircone yttrée, ont tout d'abord été des métaux nobles ou semi-nobles comme le platine, l'argent (perméable à l'oxygène) et le palladium. Les oxydes dopés se sont ensuite avérés posséder des propriétés similaires à des coûts moins importants. Cependant pour des questions de tenue mécanique (coefficient de dilatation essentiellement) seuls les manganites de lanthane de structure pérovskite (ABO_3) ont connu un développement. Chimiquement ces matériaux présentent un large domaine de stabilité en composition en fonction de la température, même sous des atmosphères relativement pauvres en oxygène (PO_2 de l'ordre de 10^{-8} atm.).

LaMnO_3 peut présenter un excès ou un déficit d'oxygène. Dans le cas d'une sur-stœchiométrie, l'apparition de lacunes de cations induit une conductivité électronique de type p. La difficulté de former la phase stœchiométrique en cation peut conduire à un excès d'oxyde de lanthane La_2O_3 qui s'hydrate pour former $\text{La}(\text{OH})_3$ néfaste au fonctionnement de la cathode. C'est ainsi que sont apparus les premiers matériaux avec un déficit de cation sur le site A de la terre rare, afin d'éviter la formation d'oxyde La_2O_3 .

Par la suite, afin d'augmenter la conductivité électronique, la pérovskite fut dopée par un cation divalent en substitution de la terre rare trivalente, créant par là-même une oxydation plus importante du manganèse et une sous-stœchiométrie en oxygène. Plusieurs cations aux valences plus basses ont été utilisés pour le dopage : strontium, calcium, baryum, nickel ou magnésium, avant de finalement ne s'intéresser qu'au strontium qui offre la meilleure conductivité électronique :



Outre la grande famille des matériaux à base de LaMnO_3 et ses dopages, il existe plusieurs familles de matériaux de cathode. Par exemple, les cobaltites de lanthane dopées sont aussi des oxydes de structure pérovskite. Ces matériaux présentent l'avantage d'avoir une meilleure conductivité ionique en température. Leurs défauts principaux sont qu'ils se réduisent trop facilement en dessous de 10^{-7} atm de pression partielle en oxygène, que leur coefficient d'expansion thermique est supérieur à celui de LaMnO_3 et qu'ils réagissent davantage avec YSZ.

Il existe bien d'autres matériaux. De nombreux laboratoires travaillent, ou ont travaillé, sur l'élaboration de substituts plus performants encore. Des publications recensent les différentes familles de matériaux ainsi que leurs méthodes de synthèse et les techniques d'élaboration des constituants de la cellule [Min93, Ski01]. La famille des pérovskites est testée sous toutes ses formes pour évaluer l'influence du dopage en site A ou B sur le coefficient d'expansion et sur les propriétés de transport d'ion oxygène [Ull00].

II Le composé LSM

II.A Les modes de synthèses

Il existe plusieurs méthodes de synthèse du LSM que l'on retrouvera détaillées en annexe I.A.1, page 204. On en recense plusieurs : la méthode de Pechini [Pec67], la méthode par citrates [Cho00], la réaction à l'état solide, la pyrolyse de spray, la co-précipitation ainsi que des techniques de déposition couplée (pulsed laser deposition)...

Concernant les électrodes composites, les mélanges de poudres peuvent se faire par voie sèche ou humide.

Afin de modifier la stœchiométrie du LSM, il est possible de mélanger la poudre de LSM avec du carbonate de manganèse MnCO_3 puis de calciner le mélange à 900°C pendant 1h [Tsa97]. On peut ainsi obtenir des compositions de $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3$ avec $y < 1$.

II.B Ses propriétés

La famille des pérovskites, notés ABO_3 , présente idéalement une structure cubique (Figure 2).

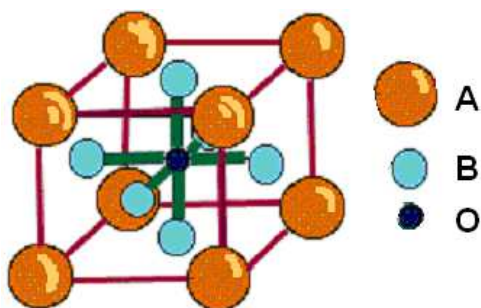


Figure 2 : Structure pérovskite

Des variations du rapport A/B, le dopage ou la non-stœchiométrie en oxygène induisent des modifications de structure selon une déformation quadratique, orthorhombique, hexagonale-rhomboédrique ou monoclinique. Par exemple, pour un dopage en strontium tel que $0 < x < 0.35$, la structure est rhomboédrique. Pour des taux plus forts en strontium, la structure peut être tétragonale ou cubique [Li93].

Les manganites de lanthane, dopés ou non au strontium, peuvent être stœchiométriques, sur- ou sous-stœchiométriques en oxygène selon les conditions expérimentales. Cette large gamme de non-stœchiométrie de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (comparé à d'autres pérovskites de type LaBO_3) est le résultat de l'importante réduction du rayon ionique entre

Mn^{3+} et Mn^{4+} par rapport aux autres cations [Tof74]. Sur la Figure 3 sont représentés des résultats d'analyses thermogravimétriques réalisées sur du LSM [Kuo89].

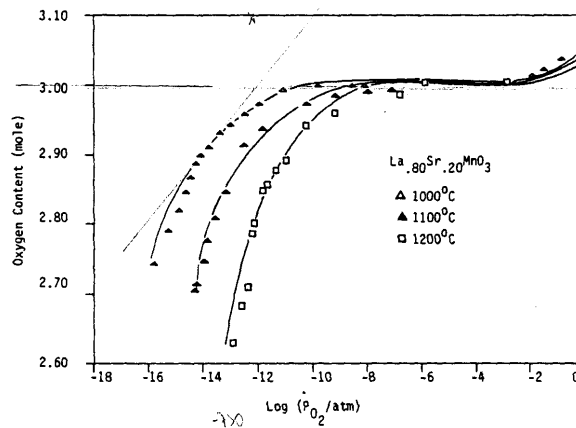


Figure 3 : Quantité d'oxygène par mole de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ en fonction de $\log P_{\text{O}_2}$ à différentes températures [Kuo89]. Pour chaque isotherme, le dernier point correspond à la plus faible pression d'oxygène avant décomposition de l'oxyde

La structure de LSM est composée d'anions (O^{2-}) et de cations (La^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} ou Mn^{2+}). En notation de Kröger ce sont :

- o des espèces neutres : $\text{O}_\text{O}^\times$, $\text{Mn}_{\text{Mn}}^\times$, $\text{La}_{\text{La}}^\times$
- o des espèces chargées : Sr'_{La} , $\text{Mn}_{\text{Mn}}^\cdot$, (Mn'_{Mn})
- o des lacunes : $V_\text{O}^{\cdot\cdot}$, $V_{\text{Mn}}^{\cdot\cdot\cdot}$, $V_{\text{La}}^{\cdot\cdot\cdot}$

La température de frittage est une donnée importante pour contrôler la microstructure finale de l'électrode. Cette température est spécifique à chaque poudre, car elle varie selon la granulométrie ou la chimie de la poudre préparée. Plusieurs études portent sur l'influence du rapport A/B sur le frittage des pérovskites. Ainsi un déficit en site A améliore grandement le frittage alors qu'un déficit en site B le dégrade [Mei02, Jia05].

La réactivité chimique de LSM avec la zircone yttrée a fait l'objet de plusieurs travaux, synthétisés dans [Bra00]. Lors d'un dopage par le strontium, LSM peut être en équilibre avec $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (phase pyrochlore) et SrZrO_3 , selon les compositions. L'interaction entre LSM et YSZ provient de la diffusion unidirectionnelle des cations de LSM vers YSZ. Les mécanismes proposés suggèrent essentiellement la diffusion du manganèse [Yam92] et parfois du lanthane [Bru95]. L'ajout de dopant réduit cette migration du manganèse vers YSZ

et freine la réactivité. Mais en trop grande quantité, le dopant entraîne la formation de nouvelles phases, comme SrZrO_3 . Aussi pour réduire la réactivité entre LSM et YSZ, Mitterdorfer et al. suggèrent de limiter la température de frittage à 1373 K et de doper LSM avec un excès de manganèse [Mit98]. Ils font aussi remarquer que, sous polarisation, le potentiel chimique de l'oxygène de YSZ est modifié et qu'il est possible de faire disparaître au moins partiellement la phase pyrochlore dans ces conditions.

La réactivité de LSM avec les métaux des collecteurs de courant a fait l'objet de nombreuses études, sur divers matériaux. Pour ce qui est du platine aucune réaction ni couche d'oxydation n'a été observée [Li01]. Si toutefois de la laque de platine est utilisée, celle-ci peut présenter un fondant à base de bismuth qui favorise la formation de la phase pyrochlore entre LSM et YSZ [Che05].

Avec la phase gazeuse, la réactivité qui nous intéresse plus particulièrement concerne l'oxygène. En effet pour ne pas être limité par la réaction d'adsorption, il est important de favoriser cette réactivité [Kle96]. Le transport de l'oxygène dans LSM dense a été étudié par SIMS. On obtient ainsi un coefficient d'échange, k^* et un coefficient de diffusion des traceurs D^* (Tableau 2) [DeS99]. Des études de thermodesorption (réalisées dans le cadre de la catalyse de combustion du méthane) permettent de mieux connaître les espèces oxygène mises en jeux [Gun96, Mar98].

Le coefficient de dilatation des manganites de lanthane, avec une valeur variant de $11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour LaMnO_3 à $12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour un taux de strontium de 30%, est proche de celui de YSZ ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [Min93].

La conductivité électrique intrinsèque de LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) est d'une centaine de $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ autour de 1000°C : entre $175 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Min93] et $293 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Li93]. Elle provient de la valence mixte du manganèse, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, et s'effectue en suivant le mécanisme de conduction par petit polaron (par saut) caractérisé par :

$$\sigma = \left(\frac{A}{T} \right) \exp \left(- \frac{Ea}{kT} \right)$$

C'est une conductivité de type p, liée à la présence des lacunes cationiques. Son énergie d'activation est décroissante de 15,4 à 4,5 kJ/mol à taux de strontium croissant [Min93]. Dans les conditions de fonctionnement, elle ne dépend pas de la pression en oxygène.

La conductivité ionique de LSM a été évaluée dans plusieurs travaux. Ce sont les ions O^{2-} qui diffusent grâce à la présence de lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$. On ne trouve pas d'oxygène en position interstitielle [Tof74]. Le coefficient de diffusion est donc fonction de la non-stœchiométrie en oxygène du matériau. Le Tableau 2 regroupe les coefficients de diffusion mesurés qui sont selon la technique utilisée : D^* , le coefficient de diffusion des traceurs, D_{chim} qui correspond à la diffusion sous un gradient de concentration, D_a au coefficient d'auto-diffusion et D_V au coefficient de diffusion des lacunes.

Température	Coefficient de diffusion (cm^2/s)	technique	Energie d'activation	réf
700°C 900°C	$D^* = 3,1 \cdot 10^{-16}$ $D^* = 1,6 \cdot 10^{-13}$	SIMS	270 kJ/mol	[DeS00]
700-800°C 800°C	$D_{chim} \sim 10^{-8} - 10^{-6}$ $D_{chim} = 1,5 \cdot 10^{-8}$	- Simulation/calcul	- 68 kJ/mol	[Min93] [Isl96]
700°C 900°C	$D_a = 3 \cdot 10^{-16}$ $D_a = 9 \cdot 10^{-14}$			[Ste00]
1000°C	$D_V = 3 \cdot 10^{-5}$			[DeS98]

Tableau 2 : Valeurs des coefficients de diffusion de LSM

Comparées aux coefficients de diffusion dans YSZ, ces valeurs sont très faibles. LSM n'est pas un bon conducteur ionique. Alors que sa conductivité ionique est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$, sa conductivité électronique est autour des $300 \Omega^{-1} cm^{-1}$ [Yas96]. Pour comparaison la conductivité ionique de YSZ est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$.

III Mécanismes à la cathode

Dans un premier temps, nous présenterons les modèles cinétiques “simples” pouvant intervenir à la cathode et nous décrirons les expressions de la résistance de polarisation en considérant des régimes cinétiques purs ou mixtes. Dans une seconde partie, nous exposerons les mécanismes de la littérature.

III.A Les modèles cinétiques

III.A.1 Intérêt des modèles

Le but des modèles cinétiques en électrochimie est de fournir les équations qui relient les caractéristiques électriques (surtensions et chutes ohmiques) aux variables de fonctionnement (pressions partielles, température, polarisation). La Figure 4 représente la répartition des différentes composantes de la surtension.

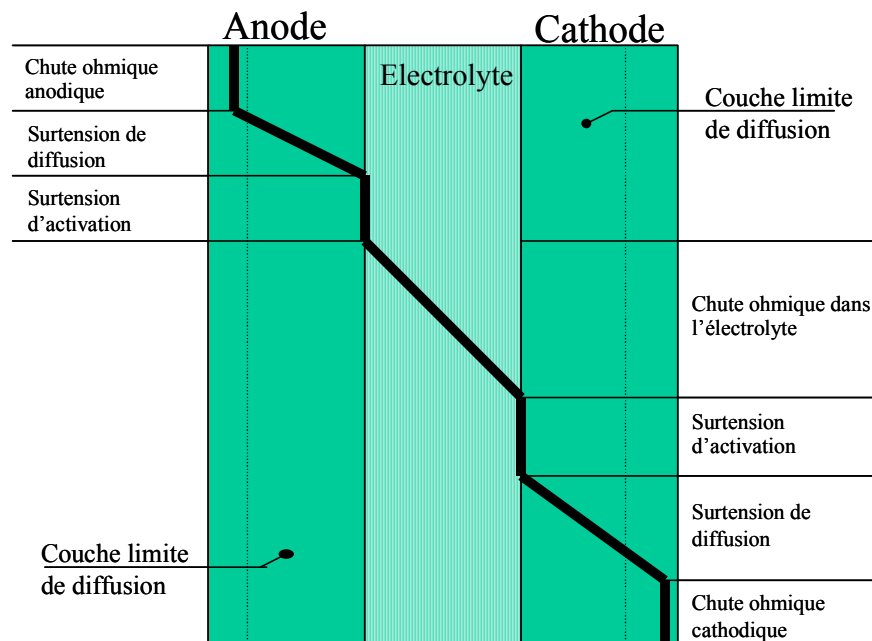


Figure 4 : Répartition des différentes composantes de la surtension dans une pile SOFC.

III.A.2 Principe de calcul

Soit la réaction électrochimique : $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Réd}$

- A l'équilibre, la tension à l'abandon est donnée par la loi de Nernst (loi thermodynamique) :

$$E_{(i=0)} = E_{th} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Oxydant}}{a_{Réducteur}}$$

Si les interactions entre les espèces électroactives sont négligeables, l'activité peut être assimilée à la concentration des espèces électroactives que l'on écrit $[Ox]^{\circ}$ et $[Réd]^{\circ}$.

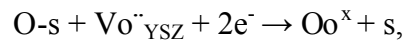
- Sous polarisation, si l'étape de transfert de charge est rapide, alors cette étape peut être considérée comme à l'équilibre, localement à l'électrode. Le potentiel d'électrode est alors donné par la loi de Nernst (loi thermodynamique),

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Réd]}$$

dans laquelle Ox et $Réd$ représentent les concentrations en espèces électroactives à l'électrode. La surtension correspondante est une surtension de concentration. Elle est définie par :

$$\eta = E - E_{th} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Ox]^{\circ}} \frac{[Réd]^{\circ}}{[Réd]}$$

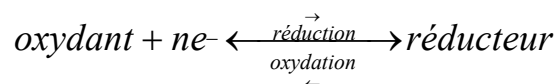
Par exemple, pour une réaction de transfert de charge qui met en jeu une espèce adsorbée:



où θ_{eq} est le taux de recouvrement en oxygène sur l'électrode à l'équilibre avec la phase gazeuse et θ le taux de recouvrement en oxygène dans la zone de transfert sous courant, on obtient :

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\theta(1 - \theta_{eq})}{\theta_{eq}(1 - \theta)}$$

- Sous polarisation si l'étape de transfert de charge est lente, la loi de Butler-Volmer (loi cinétique) permet de relier la densité de courant, i , au potentiel de l'électrode E , ou à la surtension, η . La vitesse résulte de la réaction directe (réduction dans ce cas) mais aussi de la réaction inverse :



Toutes deux étant supposées du premier ordre, on peut écrire la vitesse sous la forme :

$$\text{vitesse} = \vec{k}[Ox] - \overleftarrow{k}[Red]$$

avec $\vec{k} = k_{red} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right)$ et $\overleftarrow{k} = k_{ox} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right)$

où α est le coefficient de transfert ($0 < \alpha < 1$, en pratique pour une réaction d'électrode on prend souvent $\alpha = 0,5$, mais c'est une approximation), $k_{\text{réd}}$, k_{ox} sont les constantes cinétiques pour les sens direct et inverse. Le courant résultant s'écrit :

$$i = -nF * \text{vitesse}$$

L'expression de l'équation de Butler-Volmer est donc :

$$i = -nF * \left[k_{\text{red}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) [\text{Ox}] - k_{\text{ox}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) [\text{Red}] \right]$$

Si on pose i° la densité de courant d'échange à l'équilibre :

$$i^\circ = nF k_{\text{red}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{\text{th}}\right) [\text{Ox}]^\circ = nF k_{\text{ox}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{\text{th}}\right) [\text{Red}]^\circ$$

alors on obtient :

$$i = -i^\circ * \left[\exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Ox}]^\circ} - \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \frac{[\text{Red}]}{[\text{Red}]^\circ} \right]$$

Cette relation peut se simplifier dans les cas où $|\eta|$ est grand (de l'ordre de 100mV) car l'une des exponentielles devient négligeable. C'est l'approximation de Tafel [Dep94].

III.A.3 Cas d'un conducteur électronique pur

Le mécanisme réactionnel est un mécanisme de surface. La réaction de transfert de charge se fait au point triple, intersection entre l'électrode, l'électrolyte et la phase gazeuse. L'écriture du mécanisme peut présenter de nombreuses variantes, néanmoins certains points sont bien établis (comme l'adsorption dissociative). Aussi nous exploiterons un mécanisme de réduction à la cathode simplifié, comprenant 3 étapes essentielles (Figure 5) :

- *Adsorption dissociative* en surface de cathode : $\text{O}_2 + 2s \rightarrow 2\text{O-s}$ étape 1
- *Diffusion* en surface de cathode de O-s (et diffusion de s) étape 2
- *Transfert de charge* au point triple :
 $\text{O-s} + \text{Vo}^{\text{--}}_{\text{YSZ}} + 2e^- \rightarrow \text{Oo}^{\text{x}} + s$ étape 3

Remarque : dans ce mécanisme c'est de l'oxygène 'neutre' qui diffuse, l'étape d'ionisation est alors localisée au point triple du transfert de charge. Toutefois il est possible de considérer que cette étape a lieu en tout point de la surface de l'électrode.

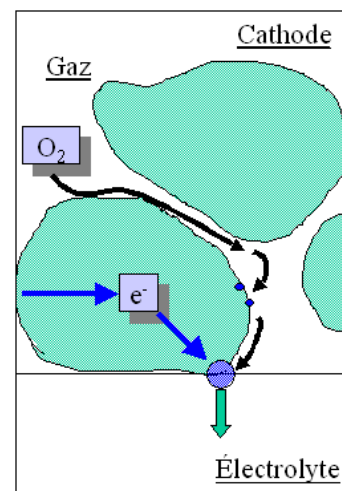


Figure 5 : Réduction de l'oxygène au point triple.

La cinétique de réaction est déterminée par l'étape considérée limitante. Par la suite, chacun des cas lié à une limitation par une étape sera détaillé. Mais tous les cas mixtes ne seront pas envisagés.

L'étude qui suit reprend le contexte de la thèse : LSM à la cathode et YSZ pour l'électrolyte. LSM est donc ici considéré dans un premier temps comme un conducteur électronique pur.

III.A.3.a Limitation par l'adsorption dissociative de l'oxygène

La Figure 6 donne une représentation schématique du mécanisme correspondant. On suppose que la réaction qui a lieu sur la ligne de contact triple de longueur l (autour des grains de LSM) s'étend sur la surface de l'électrode pour donner une surface électroactive S . Par ailleurs on suppose l'adsorption localisée sur les sites s et une seule espèce adsorbée par site.

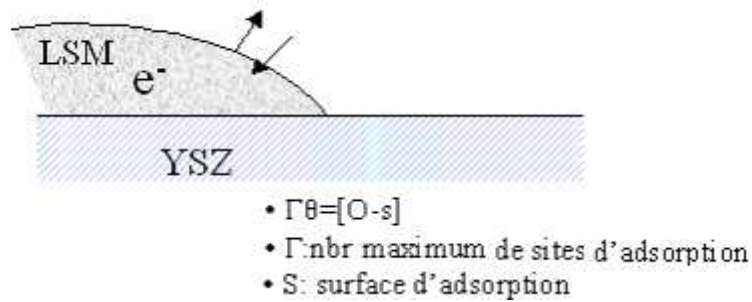


Figure 6 : Réduction de l'oxygène : limitation par l'adsorption.

Dans l'hypothèse où l'étape 1 est limitante, l'étape 3 électrochimique est à l'équilibre. L'équation de Nernst s'applique donc :

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \frac{1-\theta_{eq}}{\theta_{eq}} \quad (\text{III.A-1})$$

La densité de courant est reliée à la vitesse νl de l'étape 1 et d'après la conservation du flux :

$$\frac{-I}{4FS} = \nu l \quad (\text{III.A-2})$$

$$\text{avec} \quad \nu l = k_{ads} P_{O_2} \Gamma^2 (1-\theta)^2 - k_{des} \Gamma^2 \theta^2 \quad (\text{III.A-3})$$

Une linéarisation des équations (III.A-1) et (III.A-2) autour de l'équilibre est effectuée (en prenant la valeur de la dérivée à l'équilibre, pour $\theta = \theta_{eq}$). Cette linéarisation permet de transposer les équations présentées ci-dessus du régime permanent au régime sinusoïdal pour obtenir la réponse en impédance des systèmes étudiés :

$$\Delta\eta = \frac{RT}{2F} \left(\frac{1}{\theta_{eq}} + \frac{1}{1 - \theta_{eq}} \right) \Delta\theta = \frac{RT}{2F} \left(\frac{1}{\theta_{eq}(1 - \theta_{eq})} \right) \Delta\theta \quad (\text{III.A-4})$$

$$\frac{\Delta I}{8F\Gamma^2} = (k_{ads} P_{O_2}(1 - \theta_{eq}) + k_{des}\theta_{eq}) \Delta\theta \quad (\text{III.A-5})$$

Or d'après l'équilibre de l'étape 1 :

$$k_{ads}P_{O_2}(1 - \theta_{eq})^2 = k_{des}\theta_{eq}^2 \quad (\text{III.A-6})$$

on peut donc exprimer (III.A-5) sous la forme :

$$\frac{\Delta I}{8F\Gamma^2} = k_{des} \frac{\theta_{eq}}{1 - \theta_{eq}} \Delta\theta \quad (\text{III.A-7})$$

La résistance de polarisation à l'équilibre s'écrit alors comme le rapport entre $\Delta\eta$ et ΔI :

$$R_p = \frac{\Delta\eta}{\Delta I} = \frac{RT}{16F^2\Gamma^2} \frac{1}{k_{des}} \frac{1}{\theta_{eq}^2} \quad (\text{III.A-8})$$

On peut également exprimer R_p seulement en fonction de la pression d'oxygène à partir de (III.A-6). En effet cette équation permet de retrouver l'équation de l'isotherme de Langmuir :

$$\theta_{eq} = \frac{\sqrt{KP_{O_2}}}{1 + \sqrt{KP_{O_2}}} \quad (\text{III.A-9})$$

Il est alors possible d'extrapoler deux comportements 'limites' aux faibles et aux fortes pressions d'oxygène (détaillés dans le Tableau 3-page 26):

$$\text{pour } \sqrt{KP_{O_2}} \ll 1, \quad \theta_{eq} \sim \sqrt{KP_{O_2}} \quad \text{alors} \quad \log(R_p) \# \log(P_{O_2})^{-1}$$

$$\text{pour } \sqrt{KP_{O_2}} \gg 1, \quad \theta_{eq} \sim 1 \quad \text{alors} \quad \log(R_p) \# \log(P_{O_2})^0$$

L'impédance d'un tel mécanisme a été calculée dans la littérature [Des94]. Si on impose un signal alternatif, la représentation dans le plan de Nyquist donne un demi-cercle.

III.A.3.b Limitation par la diffusion en surface

Une représentation schématique du mécanisme dans le cas d'une limitation par la diffusion de surface de l'oxygène est donnée Figure 7. On suppose que l'oxygène adsorbé diffuse à la surface de l'électrode sur une longueur δ pour atteindre la ligne de point triple de longueur l .

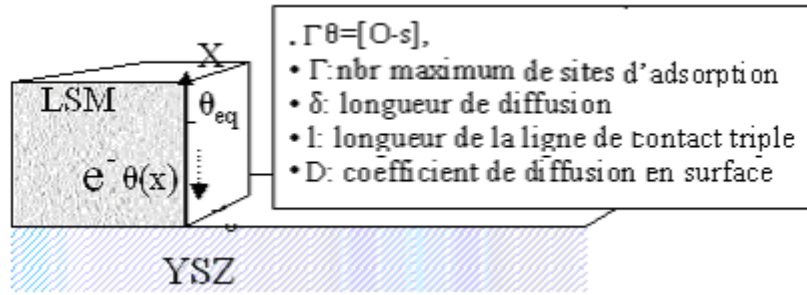


Figure 7 : Réduction de l'oxygène : limitation par la diffusion.

Comme précédemment, l'étape électrochimique est à l'équilibre, l'équation de Nernst s'applique donc :

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \frac{1-\theta_{eq}}{\theta_{eq}} \quad (\text{III.A-10})$$

La densité de courant est dans ce cas, d'après la conservation du flux:

$$\frac{I}{2Fl} = D\Gamma \frac{\theta_o - \theta_{eq}}{\delta} \quad (\text{III.A-11})$$

La linéarisation des équations (III.A-10) et (III.A-11) autour de l'équilibre donne :

$$\Delta \eta = \frac{RT}{2F} \left(\frac{1}{\theta_{eq}(1-\theta_{eq})} \right) \Delta \theta \quad (\text{III.A-12})$$

$$\frac{\Delta I}{2Fl\Gamma} = \frac{D}{\delta} \Delta \theta \quad (\text{III.A-13})$$

d'où la résistance de polarisation :

$$Rp = \frac{RT}{4F^2\Gamma} \frac{\delta}{lD} \frac{1}{\theta_{eq}(1-\theta_{eq})} \quad (\text{III.A-14})$$

De plus il est possible d'écrire un bilan de matière en O-s, avec la 2nd loi de Fick:

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = D\Gamma \frac{d^2\theta}{dx^2} \quad (\text{III.A-15})$$

La linéarisation de l'équation (III.A-15) donne, (avec $p=j\omega$):

$$D \frac{d^2\Delta\theta}{dx^2} - p\Delta\theta = 0 \quad (\text{III.A-16})$$

L'équation différentielle du second ordre ainsi obtenue a pour solution générale :

$$\Delta\theta(x) = A \exp \sqrt{\frac{p}{D}} x + B \exp -\sqrt{\frac{p}{D}} x \quad (\text{III.A-17})$$

où A et B sont déterminés à partir des conditions aux limites suivantes :

$$\bullet \quad \Delta\theta(\delta) = 0 \text{ donc } A \exp \sqrt{\frac{p\delta}{D}} + B \exp -\sqrt{\frac{p\delta}{D}} = 0 \quad (\text{III.A-18})$$

$$\bullet \quad \frac{-I}{2Fl} = D\Gamma \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0} \quad \text{donc} \quad \frac{-\Delta I}{2Fl} = D\Gamma \left(A\sqrt{\frac{p}{D}} - B\sqrt{\frac{p}{D}} \right) \quad (\text{III.A-19})$$

L'impédance à l'équilibre est alors :

$$Z(p) = \frac{\Delta\eta}{\Delta I} = \frac{RT\delta}{4F^2\Gamma ID} \frac{1}{\theta_{eq}(1-\theta_{eq})} \frac{\tanh(j\omega\delta/D)^{1/2}}{(j\omega\delta/D)^{1/2}} \quad (\text{III.A-20})$$

Il s'agit d'une « impédance de Warburg limitée », que l'on retrouve dans les logiciels classiquement utilisés pour traiter les données de spectroscopie d'impédance. Dans le plan de Nyquist, on obtient un segment de droite à 45° se prolongeant par un arc de cercle lorsque ω tend vers zéro (voir en annexe II.C page 249 pour sa représentation graphique).

Comme précédemment, il est possible grâce à l'isotherme de Langmuir d'exprimer R_p en fonction de la pression d'oxygène :

$$R_p = \frac{RT}{4F^2\Gamma ID} \frac{\delta}{\sqrt{Kp_{O_2}}} \left(1 + \sqrt{Kp_{O_2}} \right)^2 \quad (\text{III.A-21})$$

puis d'en extrapoler deux comportements 'limites' aux faibles et aux fortes pressions d'oxygène (détaillés dans le Tableau 3):

$$\text{pour } \sqrt{Kp_{O_2}} \ll 1, \quad \text{alors} \quad \log(R_p) \approx \log(p_{O_2})^{-1/2}$$

$$\text{pour } \sqrt{Kp_{O_2}} \gg 1, \quad \text{alors} \quad \log(R_p) \approx \log(p_{O_2})^{1/2}$$

III.A.3.c Limitation par l'adsorption et la diffusion en surface

La Figure 8 donne une représentation du mécanisme pour lequel en tout point de la surface de l'électrode l'oxygène s'adsorbe et diffuse vers la ligne de contact triple.

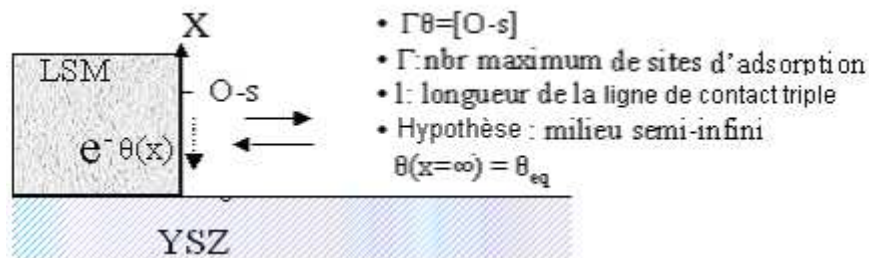


Figure 8 : Réduction de l'oxygène : limitation par l'adsorption/diffusion.

L'étape électrochimique est considérée à l'équilibre, l'équation de Nernst s'applique :

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \frac{1-\theta_{eq}}{\theta_{eq}} \quad (\text{III.A-22})$$

De plus il est possible d'écrire le bilan de matière en O-s, en tenant compte du gradient de concentration et du terme de réaction d'adsorption:

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = D\Gamma \frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{1}{2}v_1 \quad (\text{III.A-23})$$

$$\text{avec : } v_1 = k_{ads}P_{O_2}\Gamma^2(1-\theta)^2 - k_{des}\Gamma^2\theta^2 \quad (\text{III.A-24})$$

La linéarisation des équations (III.A-22) et (III.A-23) autour de l'équilibre donne :

$$\Delta\eta = \frac{RT}{2F} \left(\frac{1}{\theta_{eq}(1-\theta_{eq})} \right) \Delta\theta \quad (\text{III.A-25})$$

$$D \frac{d^2\Delta\theta}{dx^2} - \Gamma k_{des} \frac{\theta_{eq}}{1-\theta_{eq}} \Delta\theta - p\Delta\theta = 0 \quad (\text{III.A-26})$$

L'équation différentielle du second ordre admet pour solution générale :

$$\Delta\theta(x) = A \exp \sqrt{\frac{U}{D}}x + B \exp -\sqrt{\frac{U}{D}}x \quad (\text{III.A-27})$$

$$\text{avec : } U = \Gamma k_{des} \frac{\theta_{eq}}{1-\theta_{eq}} + p \quad (\text{III.A-28})$$

Les constantes A et B sont obtenues à partir des conditions aux limites :

$$\bullet \Delta\theta(x) = 0 \text{ donc } A = 0 \text{ dans l'hypothèse d'un milieu semi-infini} \quad (\text{III.A-29})$$

$$\bullet \frac{-I}{2Fl} = D\Gamma \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0} \text{ donc } B = \Delta\theta = \frac{\Delta I}{2F\Gamma\sqrt{DU}} \quad (\text{III.A-30})$$

L'impédance à l'équilibre est alors :

$$Z(p) = \frac{\Delta\eta}{\Delta I} = \frac{RT}{4F^2\Gamma l\sqrt{D}} \frac{1}{\theta_{eq}(1-\theta_{eq})} \frac{1}{\left(\Gamma k_{des} \frac{\theta_{eq}}{1-\theta_{eq}} + j\omega \right)^{1/2}} \quad (\text{III.A-31})$$

Il s'agit d'une impédance de Gerischer qui se traduit dans le plan de Nyquist par une droite à 45° à haute fréquence, se transformant à basse fréquence en demi-cercle. (voir annexe II.C page 249).

La résistance de polarisation est obtenue pour $\omega=0$:

$$R_p = \frac{RT}{4F^2\Gamma^{3/2}l\sqrt{Dk_{des}}} \frac{1}{\theta_{eq}^{3/2}(1-\theta_{eq})^{1/2}} \quad (\text{III.A-32})$$

et s'exprime aussi en fonction de PO_2 selon :

$$R_p = \frac{RT}{4F^2\Gamma lD} \frac{\delta \left(1 + \sqrt{KP_{O_2}} \right)^2}{\left(\sqrt{KP_{O_2}} \right)^{3/2}} \quad (\text{III.A-33})$$

soit pour $\sqrt{KP_{O_2}} \ll 1$, alors $\log(R_p) \# \log(P_{O_2})^{-3/4}$

et pour $\sqrt{KP_{O_2}} \gg 1$, alors $\log(R_p) \# \log(P_{O_2})^{1/4}$ comme détaillé dans le Tableau 3.

III.A.3.d Limitation par le transfert de charge

III.A.3.d.1 Cas pur de transfert limitant

La Figure 9 représente le mécanisme correspondant. Dans ce cas, la concentration en oxygène à la surface de l'électrode est supposée toujours en équilibre avec l'oxygène de la phase gazeuse.

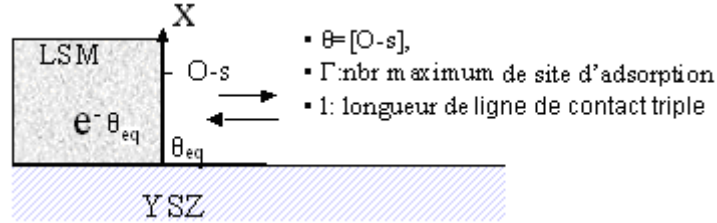
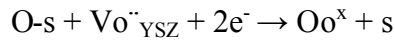


Figure 9 : Réduction de l'oxygène : limitation par le transfert de charge.

L'étape électrochimique est cette fois limitante :



L'équation de Butler-Volmer, pour un transfert à deux électrons et pour des concentrations en $\text{Vo}^{\bullet\bullet}_{\text{YSZ}}$ et en Oo^{x} constantes, donne la densité de courant :

$$\frac{I}{S} = -2F * \left[k_{\text{red}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)2F}{RT} E\right) \Gamma \theta_{\text{eq}} - k_{\text{ox}} \exp\left(\frac{\alpha 2F}{RT} E\right) \Gamma (1 - \theta_{\text{eq}}) \right] \quad (\text{III.A-34})$$

Le calcul de la résistance de polarisation à l'équilibre, c'est-à-dire pour les faibles surtensions est classique. Il est réalisé en développant en série les exponentielles au premier ordre [Bes84]. On a alors, dans le cas simple où α est égale à $\frac{1}{2}$:

$$I = \frac{2F}{RT} I^{\circ} \eta \quad \text{avec } I^{\circ} = 2FS \sqrt{k_{\text{ox}} k_{\text{red}} \Gamma^2 \theta_{\text{eq}} (1 - \theta_{\text{eq}})} \quad (\text{III.A-35})$$

La résistance de polarisation à l'équilibre est :

$$R_p = \frac{\eta}{I} = \frac{RT}{4F^2 S} \frac{1}{\sqrt{k_{\text{ox}} k_{\text{red}} \Gamma^2 \theta_{\text{eq}} (1 - \theta_{\text{eq}})}} \quad (\text{III.A-36})$$

Cette résistance est aussi appelée résistance de transfert, R_t . L'impédance dans le plan de Nyquist est un demi-cercle. La résistance s'exprime aussi selon :

$$R_p = \frac{RT}{4F^2 \Gamma S} \frac{1}{\sqrt{k_{\text{ox}} k_{\text{red}} \Gamma^2}} \frac{(1 + \sqrt{KP_{\text{O}_2}})}{(\sqrt{KP_{\text{O}_2}})^{1/2}} \quad (\text{III.A-37})$$

soit pour $\sqrt{KP_{\text{O}_2}} \ll 1$, alors $\log(R_p) \approx \log(P_{\text{O}_2})^{-1/4}$

et pour $\sqrt{KP_{\text{O}_2}} \gg 1$, alors $\log(R_p) \approx \log(P_{\text{O}_2})^{1/4}$ comme détaillé dans le Tableau 3.

III.A.3.d.2 Cas mixte

III.A.3.d.2.1 Limitation par le transfert de charge et la diffusion

Dans le cas d'un contrôle mixte, la vitesse d'apport des espèces électroactives par diffusion est du même ordre de grandeur que la vitesse de transfert.

La résistance de polarisation est alors la somme de deux termes [Bes84] :

- la résistance de polarisation de transfert (ou d'activation) :

$$R_t = \frac{RT}{4F^2} \frac{1}{S} \frac{1}{\sqrt{k_{ox}k_{red}\Gamma^2\theta_{eq}(1-\theta_{eq})}} \quad (\text{III.A-38})$$

- la résistance de polarisation de diffusion :

$$R_d = \frac{RT}{2F} \left(\frac{\delta}{2FID\Gamma\theta_{eq}(1-\theta_{eq})} \right) \quad (\text{III.A-39})$$

Ces deux résistances sont en série, soit en fonction de θ :

$$R_p = \frac{RT}{4F^2} \left(\frac{1}{S} \frac{1}{\sqrt{k_{ox}k_{red}\Gamma^2\theta_{eq}(1-\theta_{eq})}} + \frac{\delta}{ID\Gamma\theta_{eq}(1-\theta_{eq})} \right) \quad (\text{III.A-40})$$

L'impédance d'après l'étude de J. Deseure [Des03] est constituée d'un demi-cercle à haute fréquence et d'un élément de Warburg à basse fréquence.

III.A.3.d.2.2 Limitation par le transfert de charge, la diffusion et l'adsorption

Le raisonnement est similaire au précédent. On retrouve dans l'expression la somme des deux résistances :

- la résistance de polarisation de transfert (ou d'activation) :

$$R_t = \frac{RT}{2F} \frac{1}{I_o} \quad (\text{III.A-41})$$

- la résistance de polarisation de diffusion et d'adsorption (cf. équation (III.A-32)) :

$$R_{d+a} = \frac{RT}{4F^2\Gamma^{3/2}l\sqrt{Dk_{des}}} \frac{1}{\theta_{eq}^{3/2}(1-\theta_{eq})^{1/2}} \quad (\text{III.A-42})$$

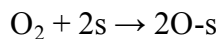
La résistance de polarisation s'écrit dès lors :

$$R_p = \frac{RT}{4F^2} \left(\frac{1}{S} \frac{1}{\sqrt{k_{ox}k_{red}\Gamma^2\theta_{eq}(1-\theta_{eq})}} + \frac{1}{\sqrt{Dk_{des}l\Gamma^{3/2}\theta_{eq}^{3/2}(1-\theta_{eq})^{1/2}}} \right) \quad (\text{III.A-43})$$

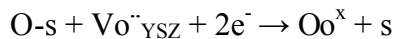
III.A.4 Cas d'un conducteur mixte

L'électrode étant un conducteur mixte, le mécanisme réactionnel peut mettre en jeu à la fois un mécanisme de surface et un mécanisme de volume. La réaction de transfert de charge se fait, lors du mécanisme de surface, au point triple et lors du mécanisme de volume à l'interface électrode/électrolyte. Le mécanisme proposé comprend deux chemins parallèles représentés Figure 10 et Figure 11.

Mécanisme de surface



diffusion de surface de O-s



(diffusion de s)

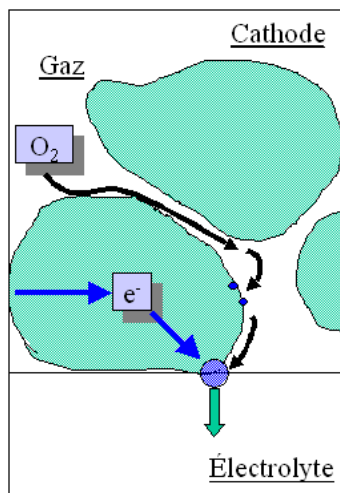
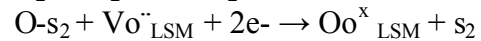
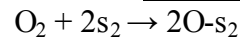
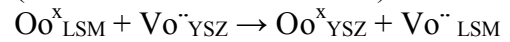


Figure 10 : Réduction de l'oxygène : mécanisme de surface.

Mécanisme de volume:



(diffusion de volume de Oo^x)



diffusion de Vo^{··}_{LSM}

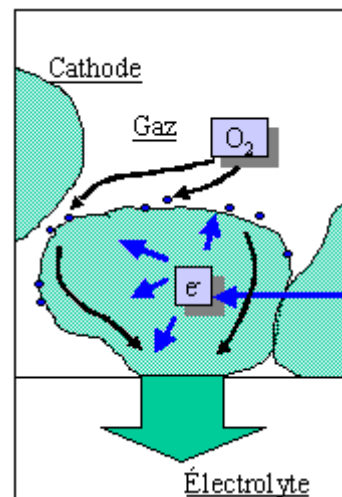


Figure 11 : Réduction de l'oxygène : mécanisme de volume

Les deux chemins ne présentent aucune étape réactionnelle commune et les sites d'adsorption de l'oxygène sont supposés être différents. Il existe des espèces communes : l'oxygène gazeux, O₂, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte YSZ, Vo^{··}_{YSZ}, les électrons, e⁻, et les ions oxyde du réseau de YSZ, Oo^x_{YSZ}. Toutes ces espèces sont supposées en quantité et à mobilité suffisantes pour ne pas être à l'origine de limitations par leur apport dans le système considéré.

L'hypothèse de l'existence d'espèces oxygène adsorbées différentes en surface de l'électrode sera confirmée ultérieurement (cf. chapitre 2).

Par la suite, nous considérerons que ces deux chemins coexistent en parallèle. Le chemin de surface ayant été décrit précédemment, nous nous intéresserons dans cette partie uniquement à la description du chemin de volume.

III.A.4.a Etape de diffusion volumique limitante

La diffusion de volume dans le cas d'un grain est un problème à 2 dimensions qui a été traité numériquement par Fleig [Fle02]. Pour obtenir une solution analytique au problème, on peut le ramener à un système à une dimension. C'est-à-dire qu'il faut faire l'hypothèse que le potentiel électrochimique des ions O^{2-} à l'intérieur du grain est uniforme à une distance donnée de l'interface électrode/électrolyte. Ceci est d'autant plus valable que le matériau de cathode est à la fois bon conducteur ionique et électronique. Cela revient à dire que la concentration en lacune d'oxygène à la distance x de l'interface est uniforme. La longueur de diffusion est notée δ_2 , S_2 est la surface de transfert LSM/YSZ et D_2 le coefficient de diffusion de O^{2-} dans LSM.

Dans un cas de cinétique limitée purement par la diffusion en volume, l'étape électrochimique à l'interface avec le gaz est supposée à l'équilibre. L'équation de Nernst s'applique :

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{eq}}{C} \quad (\text{III.A-44})$$

où C est la concentration en $V_O^{\bullet}$ à l'interface avec l'électrolyte.

La densité de courant est dans ce cas, d'après la conservation du flux:

$$\frac{I}{2FS_2} = \frac{D_2}{\delta_2} (C - C_{eq}) \quad (\text{III.A-45})$$

Le calcul de l'impédance est classique. Son expression, à l'équilibre, est celle d'une impédance de Warburg limitée :

$$Z(p) = \frac{\Delta\eta}{\Delta I} = \frac{RT\delta_2}{4F^2S_2D_2} \frac{1}{C_{eq}} \frac{\tanh(j\omega \delta_2^2/D_2)^{1/2}}{(j\omega \delta_2^2/D_2)^{1/2}} \quad (\text{III.A-46})$$

La résistance de polarisation s'écrit :

$$Rp = \frac{RT}{4F^2} \frac{\delta_2}{S_2D_2} \frac{1}{C_{eq}} \quad (\text{III.A-47})$$

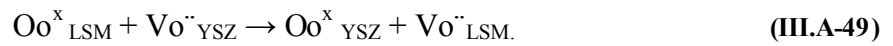
Elle s'exprime en fonction de la pression à partir de l'équilibre de la réaction d'insertion et de l'isotherme de Langmuir selon :

$$Rp = \frac{RT}{4F^2} \frac{\delta_2 K_{insertion}}{S_2D_2} \frac{\theta_{2eq}}{1 - \theta_{2eq}} = \frac{RT}{4F^2} \frac{\delta_2 K_{insertion}}{S_2D_2} \sqrt{K_{2ads} P_{O_2}} \quad (\text{III.A-48})$$

Le cas plus général du contrôle par l'échange en surface suivi de la diffusion volumique dans une électrode poreuse a été traité par Adler [Adl00]. Pour obtenir un problème à une dimension, il fait l'approximation que l'électrode est un milieu continu (mélange homogène de pores et de grains), semi-infini. On retrouve ainsi l'expression d'une impédance de Gerischer (modèle d'Adler, Lane et Steele développé paragraphe III.B).

III.A.4.b Etape de transfert en volume limitante

L'étape électrochimique est cette fois limitante :



L'équation de Butler-Volmer donne la densité de courant avec C (la concentration en $\text{Vo}^{\cdot\cdot}_{\text{LSM}}$ à l'interface avec l'électrolyte) et $[\text{Vo}^{\cdot\cdot}]_{\text{YSZ}}$, $[\text{Oo}^{\times}]_{\text{LSM}}$ et $[\text{Oo}^{\times}]_{\text{YSZ}}$ constants:

$$\frac{I}{S} = -2F * \left[k_{\text{red}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)2F}{RT} E\right) C - k_{\text{ox}} \exp\left(\frac{\alpha 2F}{RT} E\right) \right] \quad (\text{III.A-50})$$

Le calcul de la résistance de polarisation à l'équilibre, c'est-à-dire pour les faibles surtensions, est classique. Il est réalisé en développant en série les exponentielles au premier ordre [Bes84]. On a alors, dans le cas où α est égal à $1/2$:

$$I = \frac{2F}{RT} I^{\circ} \eta \quad \text{avec} \quad I^{\circ} = 2FS \sqrt{k_{\text{ox}} k_{\text{red}} C_{\text{eq}}} \quad (\text{III.A-51})$$

La résistance de polarisation à l'équilibre est :

$$R_p = \frac{\eta}{I} = \frac{RT}{4F^2 S} \frac{1}{\sqrt{k_{\text{ox}} k_{\text{red}} C_{\text{eq}}}}. \quad (\text{III.A-52})$$

Elle s'exprime en fonction de la pression d'oxygène selon :

$$R_p = \frac{RT}{4F^2 S} \frac{\sqrt{K_{\text{insertion}}}}{\sqrt{k_{\text{ox}} k_{\text{red}}}} \sqrt{\frac{\theta_{2\text{eq}}}{1 - \theta_{2\text{eq}}}} = \frac{RT}{4F^2 S} \frac{\sqrt{K_{\text{insertion}}}}{\sqrt{k_{\text{ox}} k_{\text{red}}}} \left(\sqrt{K_{2\text{ads}} P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} \quad (\text{III.A-53})$$

L'impédance dans le plan de Nyquist est un demi-cercle.

III.A.5 Récapitulatif

Nous avons établi les lois de variations de la résistance de polarisation à l'équilibre dans différents cas limites en fonction de θ_{eq} et de la pression d'oxygène (à l'aide de la loi donnée par l'isotherme de Langmuir pour une adsorption dissociative).

Le Tableau 3 récapitule les équations et les circuits électriques équivalents vus précédemment avec les modèles envisagés et leurs régimes limitants correspondants. Dans la dernière ligne du tableau, nous avons indiqué le cas d'un conducteur mixte en considérant les deux mécanismes de surface et de volume en parallèles.

Par ailleurs, puisque l'influence de la pression d'oxygène varie beaucoup d'un modèle à l'autre, nous pourrions donc utiliser cette variable pour discriminer le mécanisme et le régime limitant. C'est pourquoi, il sera intéressant d'exploiter nos résultats de spectroscopie d'impédance en traçant les variations de la résistance de polarisation en fonction de PO_2 dans un diagramme $\log R = f(\log PO_2)$ et de comparer aux différents schémas du Tableau 3.

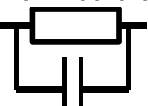
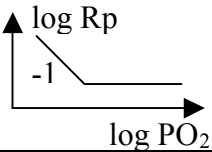
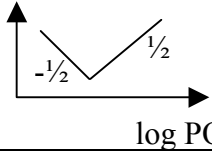
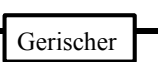
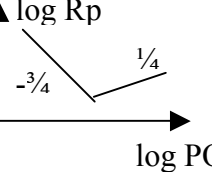
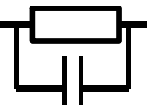
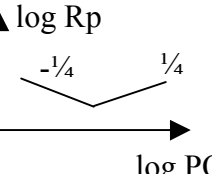
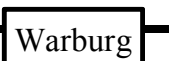
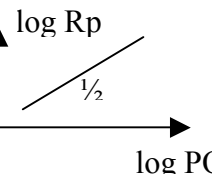
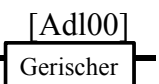
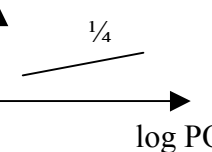
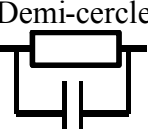
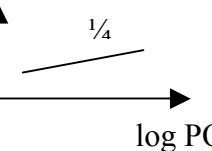
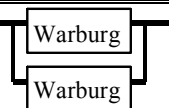
Electrode conducteur électronique	Impédance type	Variation de R_p en fonction de θ_{eq} et de PO_2 (selon l'hypothèse de Langmuir)		
		Faible PO_2	Fort PO_2	schéma
limitation par l'adsorption		$R_p \propto 1/\theta_{eq}^2$ $R_p \propto \frac{1}{\theta_{eq}^2}$ $R_p \propto PO_2^{-1}$	$R_p \propto \frac{1}{\theta_{eq}^2}$ $R_p \propto PO_2^0$	
limitation par la diffusion de surface		$1/R_p \propto \theta_{eq}(1-\theta_{eq})$ $R_p \propto \frac{1}{\theta_{eq}}$ $R_p \propto PO_2^{-1/2}$	$R_p \propto \frac{1}{1-\theta_{eq}}$ $R_p \propto PO_2^{1/2}$	
limitation par l'adsorption + diffusion		$1/R_p \propto \theta_{eq}^{3/2}(1-\theta_{eq})^{1/2}$ $R_p \propto \frac{1}{\theta_{eq}^{3/2}}$ $R_p \propto PO_2^{-3/4}$	$R_p \propto \frac{1}{(1-\theta_{eq})^{1/2}}$ $R_p \propto PO_2^{1/4}$	
limitation par le transfert		$1/R_p \propto \theta_{eq}^{1/2}(1-\theta_{eq})^{1/2}$ $R_p \propto \frac{1}{\theta_{eq}^{1/2}}$ $R_p \propto PO_2^{-1/4}$	$R_p \propto \frac{1}{(1-\theta_{eq})^{1/2}}$ $R_p \propto PO_2^{1/4}$	
Electrode conducteur mixte				
limitation par la diffusion de volume Hypothèse 1D¹		$R_p \propto \frac{1}{C_{eq}}$ $R_p \propto PO_2^{1/2}$		
limitation par l'adsorption + la diffusion de volume milieu continu semi-infini électrode poreuse		$R_p \propto \frac{1}{\sqrt{C_{eq}}}$ $R_p \propto PO_2^{1/4}$		
limitation par le transfert de volume		$R_p \propto \frac{1}{\sqrt{C_{eq}}}$ $R_p \propto PO_2^{1/4}$		
Chemins en parallèle				
limitation par la diffusion de volume et de surface		$R_p \propto \frac{1}{\alpha\theta_{eq}(1-\theta_{eq}) + \beta C_{eq}}$		

Tableau 3 : Récapitulatif des modèles cinétiques.

¹ On suppose ici que C_{eq} varie en $PO_2^{-1/2}$, ce qui correspond à un oxyde dont le désordre électronique est prédominant à la composition stoechiométrique (cf. [Sar00])

III.B Les mécanismes proposés dans la littérature

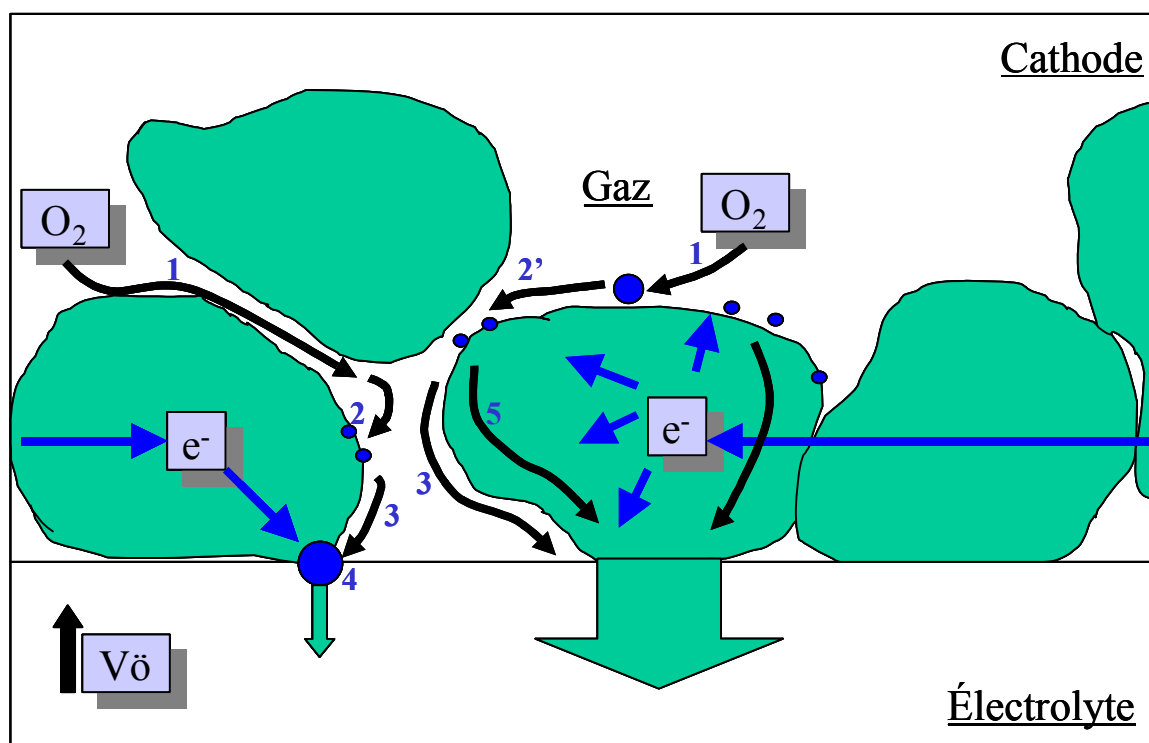
III.B.1 Evolution des modèles

L'étude cinétique de la réaction cathodique a commencé par l'étude d'électrodes de platine sur YSZ. Avec le platine, conducteur électronique pur, il a été conclu que la cinétique est limitée par une diffusion de surface [Rob90]. En effet, ce modèle se traduit mathématiquement par $\sigma \propto \theta(1-\theta)$, ce qui correspond à l'allure en cloche de la conductivité d'électrode¹ en fonction de la pression, obtenue expérimentalement [Kuz90, Ver83, Miz87 (pour $T > 600^\circ\text{C}$)]. Le modèle développé pour le platine a été transposé pour l'étude sur l'électrode LSM [Ham89]. Devant les différences de comportement rencontrées sous polarisation cathodique, des explications avec des mécanismes de volume ont alors été émises. Toutefois, la compréhension de la réaction est encore aujourd'hui assez floue. De manière générale, il est admis que la réaction a lieu *près* du point triple. Certains auteurs étendent la zone réactionnelle sur l'électrolyte [Van97], d'autres à l'interface LSM/électrolyte [Adl00, Fle02].

Chacun des modèles développés fait référence à une interface électrode/électrolyte précise. Aussi on distingue les modèles pour MIEC (Mixed Ionic Electronic Conductor) de ceux pour conducteur électronique pur. La microstructure de l'électrode intervient aussi dans la modélisation, on distingue donc les modèles pour électrodes denses de ceux pour électrodes poreuses. Par ailleurs, des publications récentes portent sur une modélisation des électrodes composites ou à gradient de composition, depuis que leur efficacité est prouvée. Les problèmes particuliers (de percolation et de microstructure) qui leur sont associés sont abordés en considérant une zone réactionnelle en trois dimensions, tout en conservant un mécanisme réactionnel surfacique [Des03].

Dans la bibliographie, les travaux font intervenir des mécanismes de surface, ou de volume, ou en parallèle. Ces mécanismes sont constitués d'étapes élémentaires écrites de manières très diverses. Il ne ressort aucun consensus sur l'étape limitante. Dans le Tableau 4 sont reportées les étapes limitantes proposées par les différents auteurs.

¹ Par raccourci de langage, on parle de conductivité d'électrode pour désigner l'inverse de la résistance d'électrode. Le symbole est alors σ .



Mécanisme	Etape limitante	Ref
de surface	Diffusion gazeuse 1	[Kam98]
	Adsorption dissociative 2	[Sie95, Van96, Mur98]
	Dissociation seule 2'	[Tak87, Ost93]
	Diffusion de surface 3	[Miz91a] [Kam98]
	Transfert de charge 4	[Göd96].
de volume	Cas mixte : Diffusion/transfert	[Van97]
	Dissociation /transfert	[You93]...
	Diffusion de volume 5	
	Couche poreuse	[Kuz03]
	Couche dense	[Miz96]

Tableau 4 : Récapitulatif des étapes limitantes de la littérature.

Enfin certains auteurs proposent des changements de mécanisme ou d'étapes limitantes selon la température [Jia02], la pression [Kam98], la polarisation [Ham89, Van97]...

Nous décrirons, dans ce qui suit, plus précisément un modèle général d'électrode poreuse à base d'un conducteur mixte, le modèle 'ALS', puis nous détaillerons certaines études expérimentales des principaux mécanismes proposés pour LSM.

III.B.2 ALS : un modèle intéressant

Le modèle ALS (du nom des auteurs Adler, Lane et Steele qui l'ont proposé) permet de considérer les propriétés des électrodes poreuses à conducteur mixte et semble être validé par des résultats expérimentaux [Adl96 et Adl00].

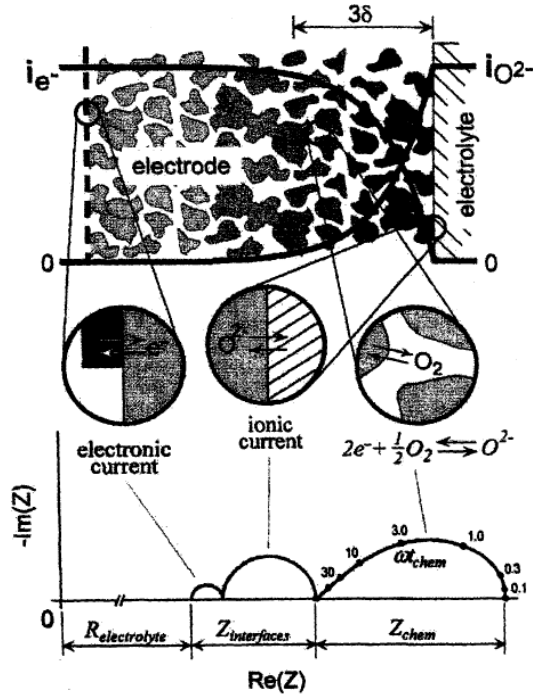


Figure 12 : Modèle ALS pour une électrode à oxygène à conduction mixte [Adl96].

Le modèle ALS prévoit que l'impédance s'écrit : $Z = R_{\text{électrolyte}} + Z_{\text{interfaces}} + Z_{\text{chimique}}$ où $R_{\text{électrolyte}}$ est la résistance de l'électrolyte, $Z_{\text{interfaces}}$ est l'impédance du transfert d'électrons et du transfert d'ions et où Z_{chimique} est la contribution des transferts de matière incluant les échanges surfaciques d'oxygène, la diffusion des ions O^{2-} et la diffusion gazeuse. Dans le cas limite d'une électrode d'épaisseur semi-infinie, sans contrainte de diffusion gazeuse de l'oxygène, Z_{chimique} s'écrit selon une impédance de Gerischer:

$$Z_{\text{chimique}} = R_{\text{chimique}} \sqrt{\frac{1}{1 + j\omega t_{\text{chimique}}}}$$

avec :

- la résistance,

$$R_{\text{chimique}} = \left(\frac{RT}{2F^2} \right) \sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon) c_v D_v a r_0 (\alpha_f + \alpha_b)}}$$

- le temps de relaxation,

$$t_{\text{chimique}} = \frac{c_v (1-\varepsilon)}{A a r_0 (\alpha_f + \alpha_b)}$$

- le facteur thermodynamique,

$$A = -\frac{1}{2n} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln(P_{O_2})}{\partial \ln(c_v)}$$

- la concentration de lacunes, c_v ,
- le coefficient de diffusion des lacunes, D_v ,
- la porosité, ε ,
- la surface de l'électrode, a ,

- la tortuosité de la phase solide du conducteur mixte τ ,
- la densité de flux d'échange d'espèces neutres, r_0 ,
- α_f et α_b les paramètres cinétiques fonction du mécanisme spécifique de la réaction chimique d'échange de l'oxygène en surface du matériau d'électrode.

III.B.3 Mécanisme de surface

Ostergard et Mogensen [Ost93] ont recherché le mécanisme à l'interface LSM/YSZ. Par une étude sous polarisation et sous pression d'oxygène à 1000°C sur des couches de LSM de 50 μm présentant entre 40-50% de porosité, ils excluent l'idée d'une diffusion en volume, même sous polarisation cathodique, après des observations en voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance. En effet une conduction mixte de l'électrode doit entraîner une accumulation de charges à l'interface LSM/YSZ, ce qui doit se traduire par une réduction de l'impédance à haute fréquence (>1kHz). La voltampérométrie cyclique devrait, elle, mettre en évidence des hystérésis d'autant plus importantes que la vitesse de balayage est faible. Or rien de cela n'a été observé.

Sur leurs spectres d'impédance, les auteurs observent trois arcs de cercle, exploités selon le circuit électrique donné Figure 13.

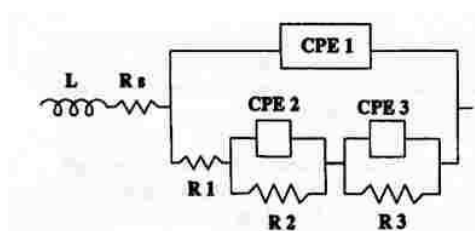


Figure 13: Circuit électrique d'exploitation utilisé par Ostergard et al. [Ost93]

- R1: étape de transfert de charge de l'ion oxyde de LSM vers YSZ (l'étape de transfert d'électron est écartée car R1 augmente avec la polarisation cathodique)
- CPE1: capacité de double couche

Sans avoir toute l'information nécessaire, ils proposent un modèle cinétique où, en considérant une adsorption de type Freundlich, ils définissent trois étapes limitantes (une pour chaque arc):

- l'arc à haute fréquence est attribué au transfert ionique de l'interface électrode/électrolyte vers l'électrolyte,

- l'arc à moyenne fréquence: il concernerait la dissociation de O_2^{2-} en O^- . La résistance associée augmente avec la polarisation à faible pression en oxygène mais diminue avec les fortes pressions. Aussi supposent-ils qu'à faible PO_2 , la polarisation accélère l'ionisation des espèces oxygène, et donc l'étape de dissociation qui s'en suit. Mais à forte pression, la polarisation fait augmenter l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption.
- l'arc à basse fréquence: les auteurs n'en observent que la pente à 45° et l'associent donc à l'étape de diffusion de surface.

S.P. Jiang [Jia02] dans une étude comparative entre $(La,Sr)MnO_3$ et $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ sur la réduction de l'oxygène sur l'électrode LSM, identifie trois étapes de réaction : l'adsorption dissociative/diffusion de surface, le transfert de charge et la migration de l'ion O^{2-} dans la zircone électrolytique. Il définit ensuite deux domaines de température. Aux faibles températures, la réaction est limitée par l'adsorption et la diffusion de surface, alors qu'aux fortes températures, c'est la diffusion/migration de l'ion oxyde qui contrôle la cinétique.

L'exploitation des diagrammes d'impédance se fait au moyen de plusieurs contributions L, H et H^+ représentées à la Figure 14 :



Figure 14: Circuit électrique d'exploitation utilisé par Jiang [Jia02]

Les puissances de CPE,L et CPE,H sont inférieures à 1, alors que l'arc très haute fréquence, $CPE,H^+(>10\text{ kHz})$, indique un comportement purement capacitif et disparaît à $T > 700^\circ\text{C}$.

Au cours de son étude S.P. Jiang réalise des analyses sous polarisation montrées sur la Figure 15. Il observe, à 800°C , qu'à faible polarisation l'impédance augmente avec η et diminue au-delà de -33 mV ; à 900°C l'impédance ne fait qu'augmenter avec la polarisation, par contre à 700°C , c'est le contraire.

Il observe par ailleurs que seul RE,L est sensible à la polarisation. La résistance RE,H y est quasiment insensible.

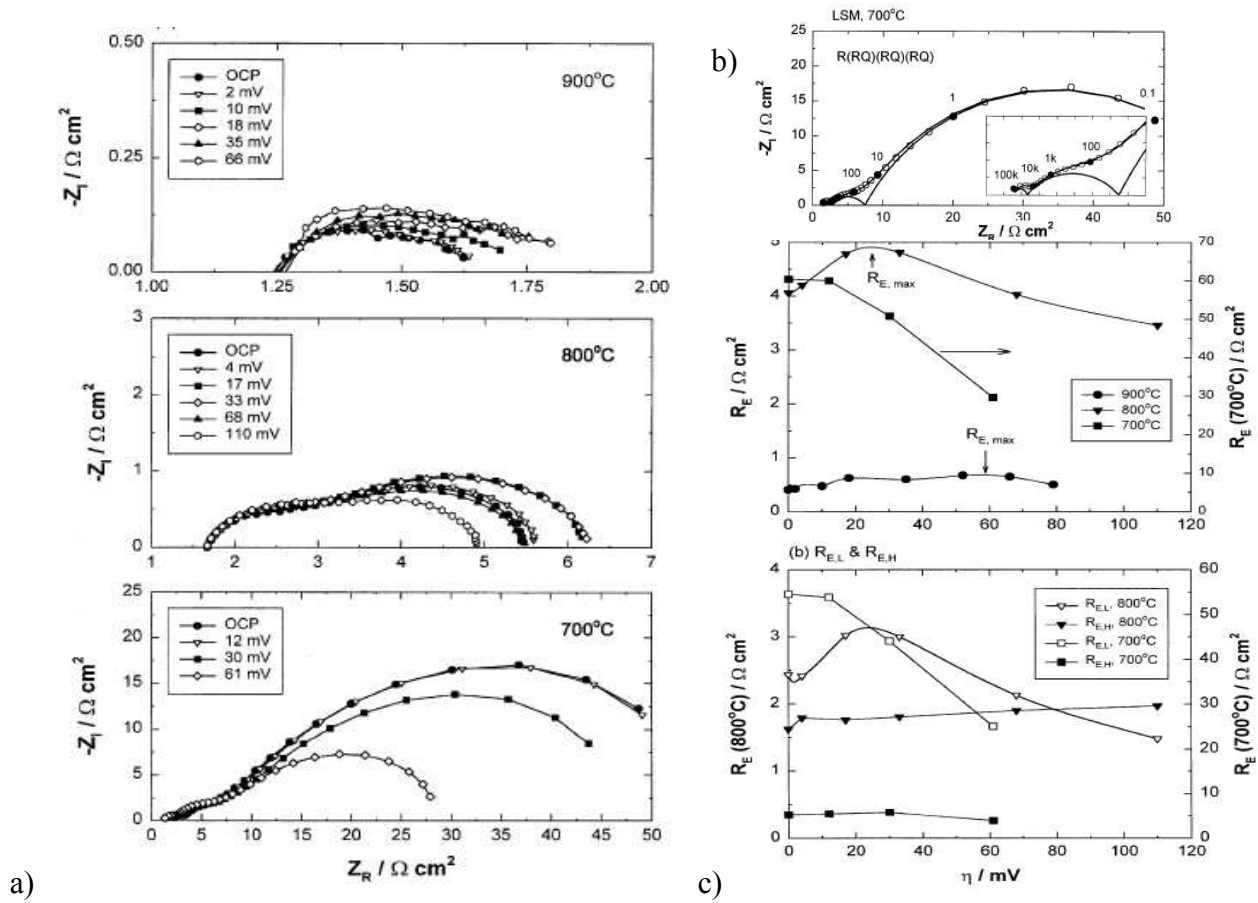


Figure 15: (a) Courbes expérimentales sur l'influence de la polarisation cathodique ; (b) exemple de déconvolution des diagrammes ; (c) évolution des résistances avec la polarisation [Jia02]

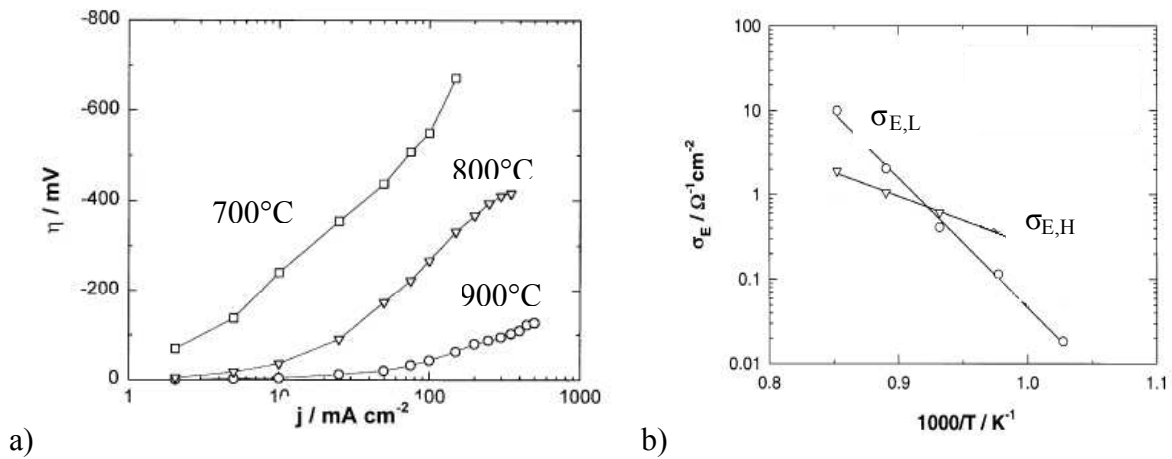


Figure 16: (a) Courbe de polarisation ; (b) évolution de la conductivité avec la température [Jia02]

La courbe de polarisation présente (cf. Figure 16a) un point d'inflexion à 800°C. D'après l'évolution de la conductivité avec la température (cf. Figure 16b), on peut penser qu'à $T > 800^\circ\text{C}$ le processus d'électrode ($\sigma_{E,H}$) est dominant, alors que lorsque T diminue, $\sigma_{E,L}$ prend le dessus.

L'énergie d'activation de $\sigma_{E,L}$ ($E_a=293\text{kJ/mol}^{-1}$) peut être comparée à celle de la diffusion de l'oxygène traceur (250 à 300 kJ/mol)[Yas96]. C'est pourquoi il est suggéré que l'arc à basse fréquence soit attribué à un mécanisme de transport qui met en jeu les lacunes d'oxygène de LSM en surface.

L'arc à haute fréquence, $\sigma_{E,H}$, est quant à lui associé à la diffusion/migration de l'interface électrode/électrolyte dans l'électrolyte. Il ne s'agit pas d'un transfert de charge puisque cette impédance n'est pas sensible à la polarisation, mais bien de la conduction ionique dans YSZ. S.P Jiang compare par ailleurs 109 kJ/mol à l'énergie d'activation de la conductivité ionique de YSZ ($1.1\text{eV}=106\text{kJ/mol}$ dans [Man97]). Cette idée s'inscrit dans la lignée des travaux de Uchida et al. sur l'influence de la conductivité de l'électrolyte [Uch99].

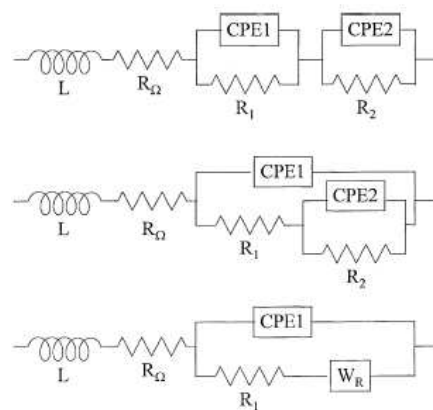
L'arc à très haute fréquence est attribué au transfert de charge. Sa capacité, $\sim 4\mu\text{Fcm}^{-2}$, est bien trop grande par rapport à celle engendrée par les joints de grains dans YSZ ($\sim 0,03\mu\text{Fcm}^{-2}$). Sa constante de temps ($=3,5.10^{-6}\text{s}$) est par contre comparée à celle obtenue côté anodique pour le transfert de charge ($=2-7.10^{-5}\text{s}$).

Des auteurs ont étudié les électrodes composites LSM/YSZ qui permettent, en faisant varier la composition de celles-ci, de faire évoluer les contributions. Les conclusions sont là encore assez délicates [Mur98, Wan98, Kim01] (voir en annexe I.B.2.b).

En considérant plusieurs contributions et en étudiant les effets de la température, de la pression et de la polarisation sur leurs propriétés, il semble être possible de dégager des interprétations acceptables. Un problème qui se pose cependant est lié au choix du circuit électrique à partir duquel sont déduits les paramètres et leurs évolutions.

Une comparaison est faite par Jiang et al. [Jia02b], d'exploitations de diagrammes d'impédance selon différents circuits électriques (Figure 17). Les interprétations mécanistiques sont semblables et les valeurs finales sont proches.

Figure 17: Circuits électriques équivalents étudiés par Jiang et al. [Jia02b]



III.B.4 Mécanisme de volume

Certains auteurs sont en faveur d'un traitement de LSM comme un conducteur mixte :

✓Brichzin et al. [Bri02] ont travaillé sur l'influence de la géométrie de l'électrode sur ses performances en utilisant des micro-électrodes denses de tailles variées (longueur et surface).

A l'équilibre et sous courant cathodique, ils ont obtenu une relation de proportionnalité entre la résistance de polarisation et l'épaisseur de l'électrode (e) et aussi une dépendance vis-à-vis de la surface de contact entre LSM et YSZ (S).

$$R_{pol} \propto \frac{1}{S} \text{ et } R_{pol} \propto e$$

Sous courant anodique, la résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la longueur de point triple. Ces dépendances leur permettent de conclure que sous polarisation cathodique, le chemin réactionnel emprunté est essentiellement un chemin volumique. La réaction limitante est alors l'étape de diffusion de volume. Sous polarisation anodique par contre, ils concluent à une diffusion de surface limitante.

Toutefois ces résultats sont à attribuer à la géométrie particulière d'électrode où l'épaisseur est très petite devant le diamètre de l'électrode. Dans une électrode poreuse où le rapport est proche de 1, ces auteurs s'accordent à dire qu'il est assez probable que l'on ait compétition entre les deux chemins réactionnels, comme dans les travaux de Mizusaki et al. [Miz96].

✓Horita et al. [Hor02] ont pu visualiser les sites utiles à l'incorporation de l'oxygène grâce à des échanges isotopiques et des analyses SIMS associées. Des comparaisons entre des grilles d'or et des grilles de LSM ont montré que :

- pour les électrodes en or, ^{18}O n'est visible qu'au seul point triple ;
- pour les électrodes en LSM, ^{18}O est réparti sur toute l'interface LSM/YSZ.

Ces auteurs en concluent qu'il y a une diffusion en volume dans LSM mais qu'elle est centrée autour du point triple. Cette diffusion volumique est surtout visible sous polarisation [Hor00].

✓Kuznecov et al [Kuz03] ont travaillé sur des couches épaisses poreuses préparées par sérigraphie (diamètre des grains de 3 μm et porosité de 20-30 %). Ils sont arrivés à obtenir différentes microstructures dont ils caractérisent les performances par spectroscopie d'impédance. Après comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de la résistance de polarisation, ils concluent sur un phénomène de diffusion de volume.

Ils précisent [Kuz98] que, puisqu'ils observent une dépendance de la résistance et aussi de la fréquence de relaxation en fonction de la microstructure, alors il ne peut pas s'agir d'un phénomène de diffusion de surface. En effet pour un conducteur électronique, idéalement, la fréquence de relaxation est fonction uniquement de K , constante d'équilibre de la réaction

d'adsorption. Elle n'est pas fonction de la microstructure, contrairement à la fréquence de relaxation d'un conducteur mixte.

III.B.5 Mécanisme global

Uchida et al. [Uch99] tirent des conclusions suite à la dispersion de platine de taille nano-métrique sur LSM. A partir des remarques sur une étude bibliographique, ils supposent l'existence de deux chemins réactionnels parallèles dont la contribution au mécanisme global varie avec la polarisation et la pression partielle en oxygène : un chemin par la ligne de point triple (à faible polarisation) et un chemin de conducteur mixte (sous forte polarisation).

Sans plus de détail, ils mettent en avant une transition du mécanisme, d'une limitation par une réaction de surface, à faible température, à une limitation par un transfert d'ion oxyde à température élevée.

Fleig, lui, a travaillé sur la modélisation de la réaction avec un conducteur mixte [Fle02]. Il conclut que pour un mécanisme sur électrode MIEC poreuse avec incorporation de l'oxygène dans l'électrode, avec diffusion en volume et transfert à l'interface électrode /électrolyte, notée 2PB, si l'étape de diffusion est limitante alors, même pour un conducteur mixte, le courant se concentre sur une zone très étroite autour de la ligne de point triple (TPB). Augmenter la conductivité ionique de l'électrode n'y change rien tant que celle de l'électrolyte y est significativement supérieure. Si, par contre, c'est l'insertion dans l'électrode qui est limitante, alors toute la 2PB peut participer à la réaction électrochimique.

D'autre part, le modèle électrique pour électrodes MIEC de Liu [Liu98b] prévoit d'intégrer jusqu'à trois chemins parallèles correspondant aux trois interfaces réactionnelles possibles : la TPB classique (gaz/électrode/électrolyte), la 2PB (gaz/électrode) et la TPB (gaz/électrode/collecteur de courant).

Bronin et al. [Bro04] proposent pour un système $\text{Pt}, \text{O}_2/\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$ d'ajouter deux conductivités. Leur modèle décrivant les résultats expérimentaux comprend deux chemins parallèles pour la réaction de l'oxygène. Un des chemins passe par l'interface Pt/gaz et est limité par la diffusion surfacique de l'oxygène adsorbé. L'autre passe par l'interface électrolyte/gaz et est limité par la diffusion des trous d'électrons dans l'électrolyte.

On retrouve finalement dans plusieurs publications l'idée que si c'est un mécanisme de surface qui domine à l'abandon, c'est un mécanisme de volume qui impose sa cinétique sous polarisation [Wan98, Sie95] suite à la réduction de Mn^{3+} .

Quant à van Herle et al. [Van96], après avoir repris toutes les cinétiques trouvées dans la littérature, jusqu'à il y a 10 ans, ils proposent de tout concilier en ne considérant encore que trois processus essentiels : adsorption (haute fréquence), dissociation (moyenne fréquence) et diffusion de volume (basse fréquence) qui ne sont pas toujours désommables et sensibles à la microstructure.

En conséquence, il ressort que pour les électrodes poreuses de LSM, il n'existe pas de consensus sur un mécanisme particulier avec un régime cinétique limitant clairement identifié. De plus, nombreux sont les auteurs qui envisagent des comportements complexes et les interprétations varient pour un même auteur selon les domaines de température, de pression d'oxygène et de polarisation.

IV Les paramètres influants

Les paramètres à prendre en compte, lorsqu'on s'intéresse aux électrodes, sont nombreux. Ils ont chacun des effets sur les propriétés d'électrodes. Or si l'on veut pouvoir comparer les performances, il faut pouvoir les maîtriser, ou tout du moins les connaître précisément. Ils peuvent être répartis en trois catégories, comme indiqué dans le Tableau 5.

Les Paramètres	Les Effets
<u>Le choix des matériaux :</u> ➤ Composition des matériaux, stœchiométrie, impuretés, ... ➤ Taille des grains et répartition granulométrique ➤ Les phases cristallines <u>La mise en forme :</u> ➤ gradient de composition ➤ technique de mise en forme ➤ épaisseur des couches ➤ géométrie du montage ➤ traitement thermique <u>Les conditions expérimentales :</u> ➤ Surtension ➤ Température des tests ➤ Composition gazeuse (PO_2, $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$, ...)	<u>Effets de Structure :</u> ➤ Coefficient d'expansion thermique ➤ Adhésion à l'interface ➤ Microstructure, porosité ➤ TPB, nature de l'interface <u>Chimique :</u> ➤ Compatibilité chimique ➤ Diffusion d'oxygène ➤ Mécanisme réactionnel d'électrode et énergie d'activation <u>Electrique :</u> ➤ Conductivité ionique et/ou électronique ➤ Densité de courant ➤ Les différentes résistances /polarisations ➤ Les effets capacitifs

Tableau 5 : Récapitulatif des paramètres de la cathode et de leurs effets

Certaines études ont pour but de déterminer l'influence séparée de ces paramètres. Mais il faut aussi considérer les effets de paramètres combinés entre eux. Par exemple, le gradient de composition joue un rôle important sur la qualité de l'adhésion à l'interface cathode/électrolyte, mais aussi sur les propriétés électriques et électrochimiques.

Les outils à disposition pour l'étude des effets des paramètres listés sont nombreux (spectrométrie d'impédance, SIMS, thermogravimétrie, voltampérométrie, etc...) mais les interprétations sont souvent délicates, ce qui ne permet pas de tirer des conclusions claires.

Une synthèse des travaux publiés sur le système LSM/YSZ est proposée en annexe I. Un résumé de cette synthèse, contenant les points importants pour notre étude, est donné ci-après.

IV.A Propriétés de la couche

Les techniques utilisées pour la mise en œuvre de la cathode ont certainement un effet prépondérant sur les propriétés : il en existe plus d'une dizaine. Nous avons choisi la sérigraphie pour déposer des couches d'épaisseurs comprises entre 15 et 100 μm . (cf. chapitre III) afin de répondre à des critères économiques ('bas coût') et technologiques (reproductibilité).

Après dépôt sur l'électrolyte, les couches de LSM subissent un traitement thermique qui conditionne la microstructure, donc la porosité, la qualité des interfaces LSM/LSM et LSM/YSZ [Jor01] et les réactivités chimiques entre les deux matériaux [Lee96]. Plus la température du traitement est élevée, plus la taille des grains est importante, la tenue mécanique est améliorée, la résistance d'interface diminue mais la résistance de transfert de charge augmente suite à la formations de phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [Cho01, Miz91]. Il ressort qu'une température et une durée optimales doivent être choisies, suite à une étude spécifique à la poudre LSM utilisée [Sas95].

La granularité de la poudre LSM a également un impact sur les propriétés de cathode et sur les conditions du traitement thermique [Sas95, Ost95, Cho00].

Certains auteurs ont tenté d'augmenter la zone de point triple en jouant sur la porosité des couches. De manière générale, la porosité doit être élevée, de l'ordre de 40% ou plus [Tsa97]. Notons que dans la majorité des travaux, il n'y a pas de mesure de porosité, celle-ci est estimée d'après des micrographies de microscopie (MEB).

De plus, des études montrent qu'à l'échelle microscopique, une couche de structure très hétérogène, en taille de grains et de pores, introduit des phénomènes de constriction des lignes de champ [Sas96].

L'épaisseur optimale de la cathode LSM a été déterminée par différents auteurs mais un compromis est à trouver avec la porosité [Kle96]. Il semble qu'une épaisseur minimale de l'ordre de 20-25 μm soit nécessaire pour s'affranchir de ces phénomènes de constriction [Sas95].

La microstructure et la chimie de la zone de point triple ont fait l'objet de nombreux travaux [Mog96]. Il en ressort qu'il faut maximiser cette longueur de point triple, zone de la réaction de transfert de charge [Kle96]. Les impuretés, phases parasites et phénomènes de ségrégations qui s'accumulent à cet endroit sont à l'origine des différences de comportements des systèmes étudiés [Mog02].

IV.B Les conditions d'expériences

Les études en fonction de la pression d'oxygène ont mis en évidence des différences de comportements des électrodes selon la microstructure [Sie95, Miz91a, Miz96], le domaine de pression pour une microstructure donnée [Kam98, Lee95], la polarisation [Yas01, 02], etc...

L'influence de la pression partielle en vapeur d'eau a été peu étudiée. Sakai et al. [Sak04] ont mis en évidence un effet bénéfique de la vapeur d'eau d'autant plus sensible que la température est faible mais seulement sur une courte durée (<1h pour LSM). L'interprétation proposée est basée sur un effet catalytique des molécules d'eau sur la réaction cathodique (adsorption d'eau sur YSZ au voisinage du point triple) [Sak01, Sak03, Yok04]. Par ailleurs des études par SIMS ont montré que la vapeur d'eau augmente le transport d'oxygène dans YSZ par une augmentation du coefficient d'échange de surface sans affecter le coefficient de diffusion de l'oxygène [Sak03, Par91]. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la température est faible ($T < 800^{\circ}\text{C}$). C'est dans le but de développer des IT-SOFC, que nous avons étudié le comportement de nos couches LSM en présence de vapeur d'eau (Chapitre 4).

L'influence de l'«histoire» de la cellule (températures, durées, polarisations pendant des expériences sur une même cellule) est un point important qui n'a pas été systématiquement et rigoureusement étudié. Il existe tout de même quelques travaux mettant bien en évidence cette influence [Lee03, Tu04].

La nature même de l'électrolyte a également une importance : certains auteurs notent des différences de mécanismes à la cathode [Uch99, Liu98, Wan02, Ken02,03,04]. C'est pourquoi nous avons fixé ce paramètre en élaborant des substrats YSZ reproductibles.

La polarisation cathodique peut avoir plusieurs types de conséquences sur les caractéristiques de la cathode LSM :

- la courbe de polarisation révèle des variations d'impédances qui traduisent une activation par la polarisation ou non, ce qui dépend du mécanisme et du régime limitant [Sie95] (cf. Figure 18);

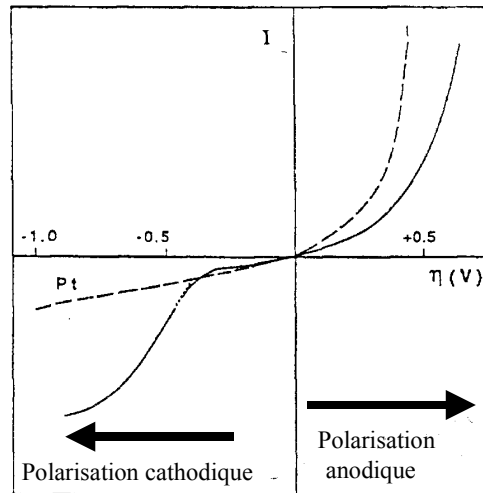


Figure 18 : Allure générale de la courbe de polarisation à l'état stationnaire à haute température pour $O_2/LSM-YSZ$. La ligne en pointillé correspond à une électrode de platine de même dimension (pointe) [Sie95].

- Horita et al., en visualisant les chemins de diffusions empruntés par l'oxygène sous différentes polarisations, ont montré la coexistence de chemins réactionnels différents [Hor00] ;
- des effets de ségrégation, qui modifient la stœchiométrie de surface de LSM [Bad01, Liu98, Lee95];
- des modifications de la microstructure avec un grossissement plus lent des grains sous polarisation [Jia03, 05].

Certains auteurs préconisent même d'effectuer un pré-traitement par courant cathodique afin de diminuer l'impédance de l'électrode [Jia99,01]. Cependant le gain de performance sur le long terme est discutable [Lee95, Lee03, Van97]. Ces travaux montrent qu'il faudra être vigilant dans la conduite de nos expériences dès lors qu'interviendra la polarisation cathodique.

V Synthèse

Au vu de ce tour d'horizon bibliographique, il apparaît que la compréhension du mécanisme à la cathode n'est pas encore clarifiée. Les interprétations des résultats expérimentaux ne sont pas évidentes. Les conclusions de la littérature sont à donner avec leur contexte. Finalement, il faut s'attendre à une solution assez complexe : si l'on veut un modèle utilisable dans une large gamme de pression, température, polarisation et microstructure d'électrode, la solution est probablement une juxtaposition de chemins parallèles, composés eux-mêmes de mécanismes avec des changements d'étapes limitantes possibles.

Toutefois l'intérêt d'un modèle est de faire simple sachant qu'il sera limité à certaines conditions de fonctionnement. Comme le mode opératoire de l'élaboration de nos couches, ne nous a pas permis de faire beaucoup varier la microstructure, celui que nous proposons se limitera à un seul type de microstructure, mais pour lequel nous avons cherché à approfondir la compréhension du mécanisme.

Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation

Dans ce chapitre, sont présentées les poudres LSM étudiées, la technique de dépôt en couche épaisse par sérigraphie, les caractérisations effectuées sur poudre et sur couches épaisses afin de préciser la nature des interactions entre O_2 et LSM.

I Les poudres LSM

I.A La poudre “Superconductive”

I.A.1 Propriétés structurales et texturales

La plus grande partie des expériences a été réalisée avec une poudre commerciale de Superconductive (USA) de composition $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$, de pureté 99,9% et dont la répartition granulométrique moyenne indiquée par le fournisseur est de $0,1\ \mu m$.

La Figure 19 représente le diffractogramme de rayon X de la poudre initiale, qui correspond de manière tout à fait satisfaisante aux informations de la base de données JCPDS (numéro 40-1100) d’une LSM de même composition et de structure monoclinique. Aucune autre phase n’a été détectée (en particulier l’absence de carbonates a également été vérifiée par FTIR plus sensible que la DRX).

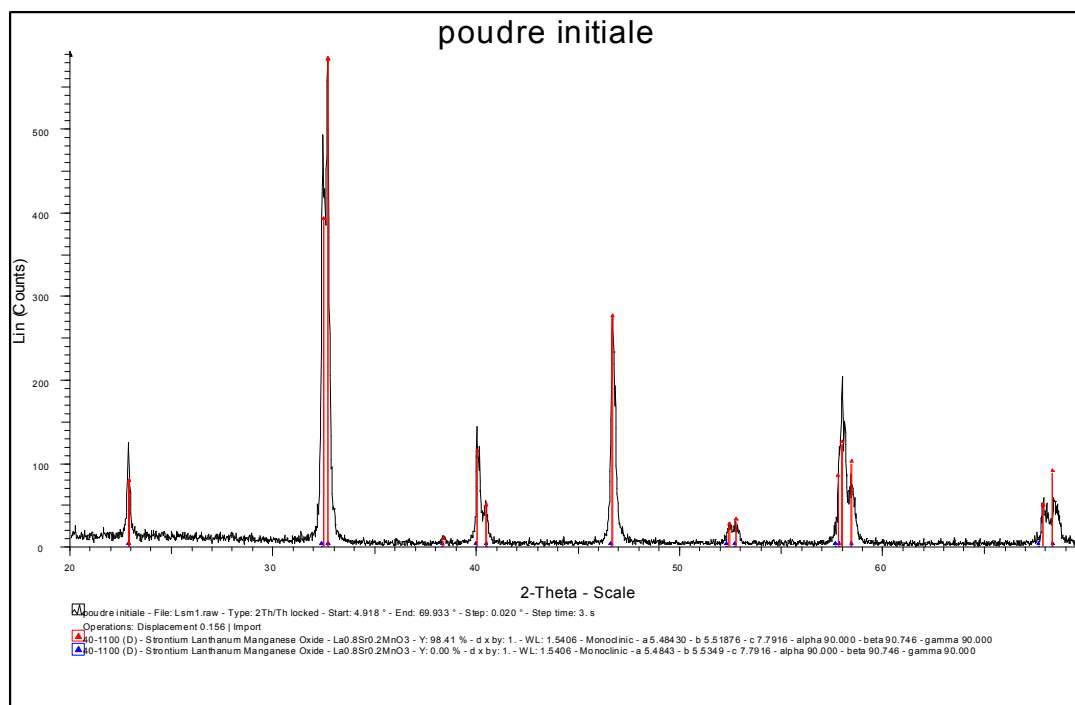


Figure 19 : Diffractogramme de la poudre “Superconductive”.

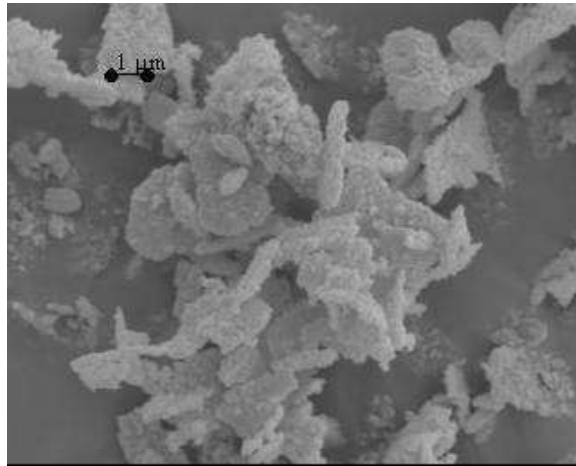


Figure 20 : Micrographie MEB de la poudre initiale.

Les clichés de microscopie électronique montrent des agglomérats de géométrie assez aléatoire compris entre 1 à 10 µm de diamètre, à l'aspect rugueux (cf. Figure 20). Le microscope utilisé est un Jeol JSM 840.

L'étude de la surface spécifique repose sur la mesure « BET » de la quantité de gaz physisorbé, à basse température, en une monocouche à la surface de l'échantillon. Cette méthode permet d'étudier des surfaces spécifiques comprises entre ~1 m²/g (sous krypton) et quelques centaines de m²/g (sous azote).

L'étude de la surface spécifique réalisée sur un Asap 2000 de Micromeritics, donne l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote de la poudre (Figure 21). En se référant à la classification de Brunauer, celle-ci correspond à une isotherme de type II, caractéristique des solides sans micropores ni mésopores. Le calcul BET donne une surface spécifique d'environ $4,2 \pm 0,2$ m²/g.

A partir d'un modèle de grains sphériques de même taille, il est possible de calculer un ordre de grandeur du diamètre moyen des grains grâce à la formule :

$$S = \frac{6}{\rho D_{\text{grain}}}$$

où S est la surface spécifique de la poudre et ρ la masse volumique de LSM.

On obtient ainsi un diamètre des grains accessibles aux gaz égal à 0,24 µm, assez voisin de ce que donne le fournisseur.

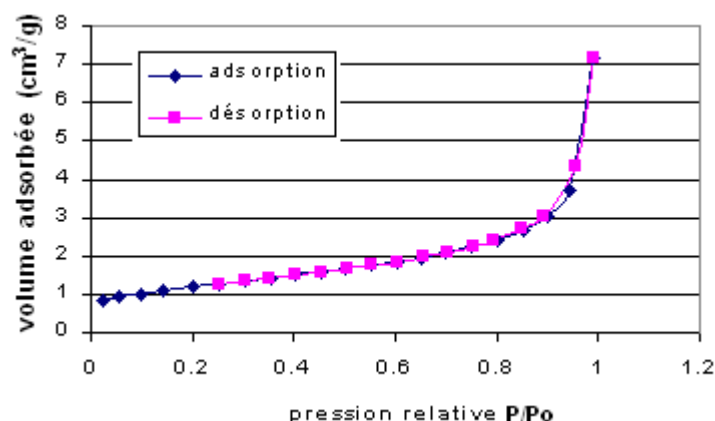


Figure 21 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote de la poudre initiale.

La porosimétrie par intrusion de mercure donne accès à la porosité ouverte. Elle renseigne sur la distribution poreuse des échantillons. Le principe consiste à déterminer le volume de liquide non mouillant qui pénètre à l'intérieur des pores du solide sous l'action d'une pression. A chaque pression, variant de 0,1 à 2000 bar, est associé un rayon de pores compris entre 7500 et 3,7 nm respectivement.

La porosimétrie par intrusion de mercure réalisée sur un Autopore IV de Micromeritics révèle un volume poreux de 1,2 mL/g, une distribution de taille de pores comprise entre 0,3 et 300 μm , présentant un maximum autour de 1 μm (Figure 22). Dans l'hypothèse d'un empilement compact de sphères ($D_{\text{pore}} \approx 0,3 D_{\text{grain}}$), on obtient un diamètre de grain de l'ordre de 3 μm , il convient de parler plutôt d'agrégat. La présence de très gros pores (jusqu'à $\sim 300 \mu\text{m}$) suggère en effet que la poudre est très agglomérée.

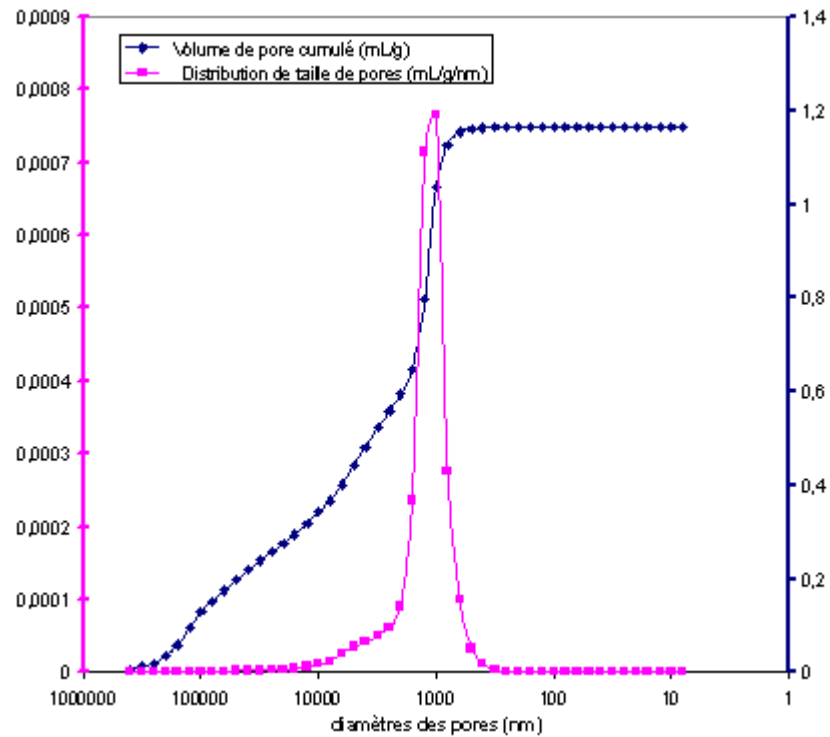


Figure 22 : Distribution poreuse de la poudre initiale de LSM.

L'étude granulométrique, confirme l'importance de l'état d'agglomération des particules. La Figure 23 montre l'évolution de la distribution granulométrique lorsque des essais de dispersion par ultrasons sont effectués pendant 1 à 15 minutes. A partir de 5 minutes d'ultrasons, la distribution se stabilise et révèle un diamètre moyen autour de 3-3,2 μm . Seuls les plus gros agglomérats ont été détruits. La porosité observée vers 1 μm par porosimétrie par intrusion de mercure semble donc correspondre aux pores inter-agglomérats.

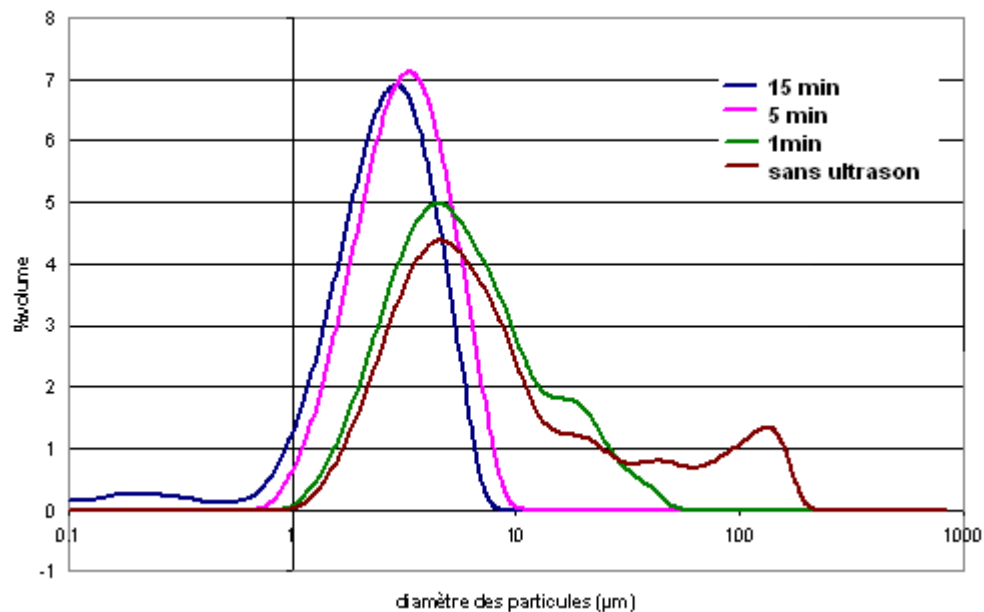


Figure 23 : Distribution granulométrique de la poudre LSM "Superconductive".

A partir des résultats obtenus par granulométrie, porosimétrie mercure, mesure de surface spécifique et observation MEB, nous sommes arrivés à la conclusion que la poudre est composée d'agglomérats poreux, de 3 à 4 μm de diamètre en moyenne, eux même composés de grains de taille sub-micronique intimement agrégés.

I.A.2 Conduction électrique

La bibliographie donne pour LSM une conductivité intrinsèque de l'ordre de 100 S.cm^{-1} vers 1000°C. La conductivité intrinsèque de notre LSM a été vérifiée expérimentalement grâce à la méthode de mesure 'quatre pointes', en utilisant la technique Van der Pauw à l'ambiante afin de s'affranchir du facteur géométrique [Van58] (Figure 24). La méthode permet d'obtenir la résistivité du matériau, ρ , grâce à l'expression :

$$\exp\left(-\frac{\pi e}{\rho} R_{AB}\right) + \exp\left(-\frac{\pi e}{\rho} R_{BC}\right) = 1$$

où e est l'épaisseur, $R_{AB} = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}}$ et $R_{BC} = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}}$.

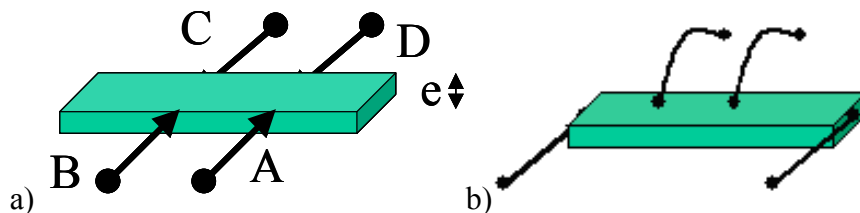


Figure 24 : Montage de mesure quatre pointes (a) à froid ; (b) à chaud.

Pour cela il a fallu réaliser une pastille dense de LSM. La poudre mélangée à quelques gouttes de solvant (ESL) a été pressée uniaxialement à 200 MPa. Le comprimé, recuit à 1250°C pendant 2h, est découpé à la scie diamantée. On trouve une conductivité à froid de l'ordre de 46 S.cm^{-1} .

Pour la mesure quatre pointes en température, on vient coller sur le petit parallélépipède de LSM, 4 fils de platine de 25 μm de diamètre avec de la laque de platine selon la géométrie présentée Figure 24b. On retrouve ainsi bien une conductivité de 100 S.cm^{-1} vers 800°C.

La conductivité s'effectue selon le mécanisme de conduction par petit polaron [Min93] et varie avec la température selon :

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

La Figure 25b représente $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1/T$. La pente de la droite de régression donne une énergie d'activation de 8,6 kJ/mol, ce qui correspond très bien à ce qu'on trouve dans la bibliographie [Min93].

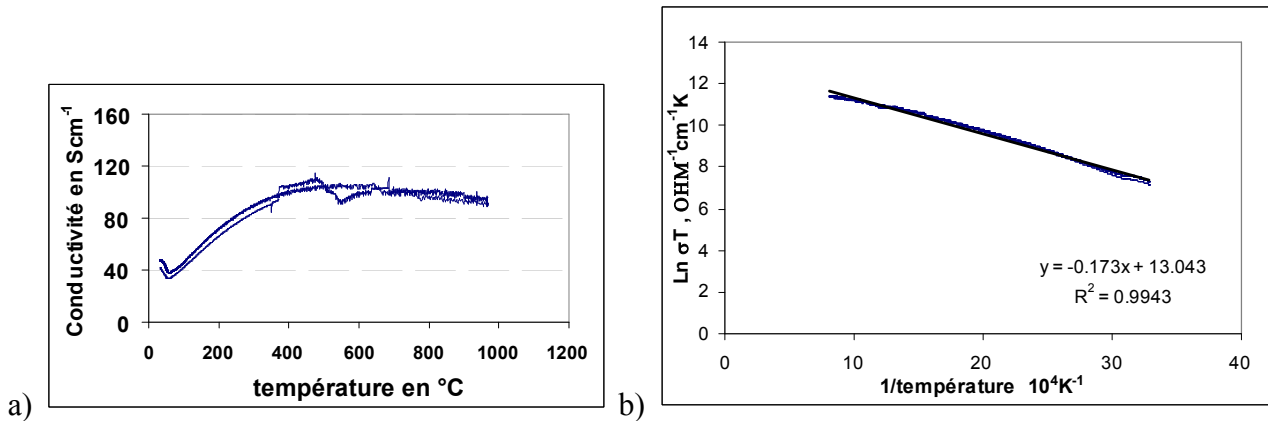


Figure 25 : (a) Evolution de la conductivité de LSM en fonction de la température ; (b) courbe de $\ln(\sigma T)$ fonction de $1/T$ obtenue expérimentalement à partir des mesures 4 points.

I.A.3 Effet d'un traitement thermique

Les poudres obtenues après différents traitements thermiques (d'une durée fixée à 2h) ont été caractérisées par mesure de surface spécifique et par porosimétrie par intrusion de mercure (Figure 26).

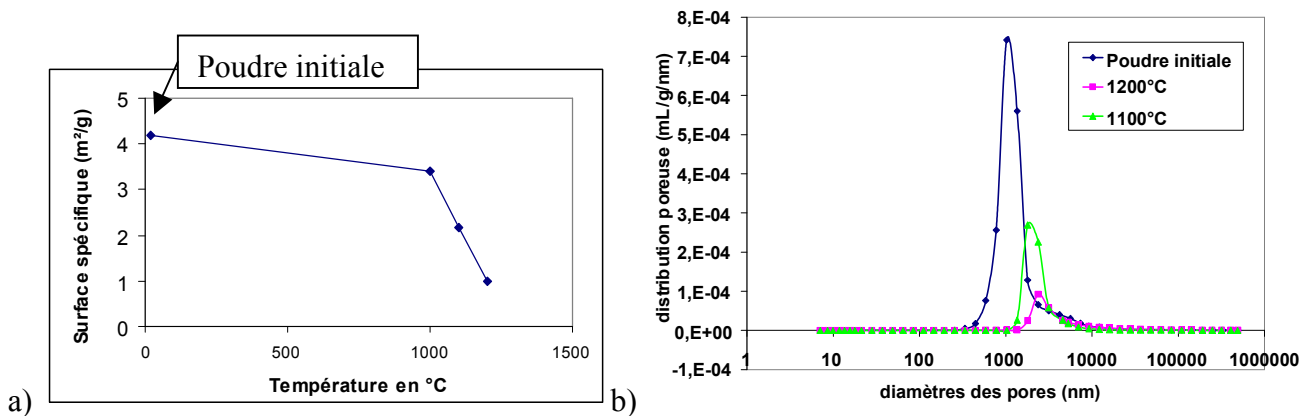


Figure 26 : Influence de la température a) sur la surface spécifique de la poudre "Superconductive" ; b) sur la distribution poreuse de la poudre.

La surface spécifique diminue d'autant plus que la température de calcination est élevée (Figure 26a).

Figure 26b, on observe une évolution de la distribution poreuse qui se caractérise par une nette progression vers un grossissement des pores et une diminution du volume poreux.

I.B Autres poudres LSM

Grâce au GDR du CNRS, nous avons pu à travers une collaboration avec Anne Julbe de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier (IEM) obtenir des poudres LSM de surface spécifique plus élevée que celle de la poudre "Superconductive".

Pour tenter d'évaluer l'impact de la nature de la poudre sur les caractéristiques texturales et électrochimiques des électrodes, des cellules ont été élaborées à partir de poudres LSM synthétisées à l'IEM. Les poudres ont été élaborées selon deux méthodes : soit par co-précipitation à partir d'une solution des précurseurs sous forme d'acétates, soit par une voie « citrates », à partir d'une solution des précurseurs sous forme nitrates et en présence d'un excès d'acide citrique. Les principes de base de ces synthèses sont décrits dans [R.J.Bell, G.J.Millar, J.Drennan, Solid States Ionics 131 (2000) 211-220]. Trois températures de calcination ont été effectuées : 1000°C, 800°C et 600°C [Jul04]. L'influence de la température de calcination sur les propriétés texturales est illustrée à travers les caractérisations effectuées à l'IEM (Tableau 6 et Figure 27).

Poudre	T° de calcination	précurseurs	Surface BET m ² /g	Taille des cristallites par DRX (nm)	Taille des cristallites par MEB (nm)	Impureté Par DRX
A-1000	1000	Acétate	4,6	100	40-350	
A-800	800	Acétate	11,3	50	20-100	
B-1000	1000	Nitrate	6,1	90	30-200	La ₂ O ₃
B-800	800	Nitrate	13,5	60	40-60	La ₂ O ₃
C-1000	1000	Nitrate	5,2	100		
C-800	800	Nitrate		60		
C-600	600	Nitrate	23,1	40		

Tableau 6 : Récapitulatifs des mesures effectuées sur les poudres synthétisées à l'IEM.

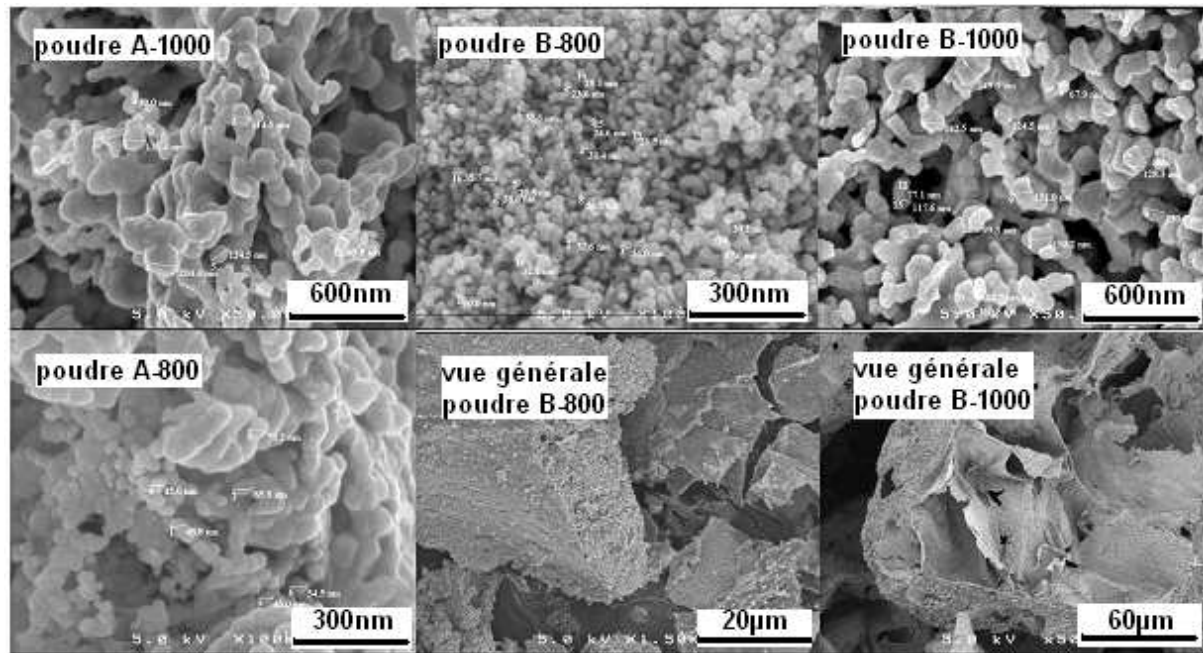


Figure 27 : Clichés MEB des poudres A1000, A800, B1000 et B800 synthétisées à l'IEM.

II Elaboration des couches

II.A La technique de sérigraphie

Du latin *sericum*, "soie", et du grec *graphein*, "écrire", la sérigraphie est un procédé d'impression utilisant un écran qui laisse passer l'encre à travers des mailles (Figure 28). Ce procédé est capable d'imprimer de nombreuses matières : papier, carton et tissus, mais aussi plastiques, métal, bois, verre ou céramiques.

Dépôt du motif défini par l'écran

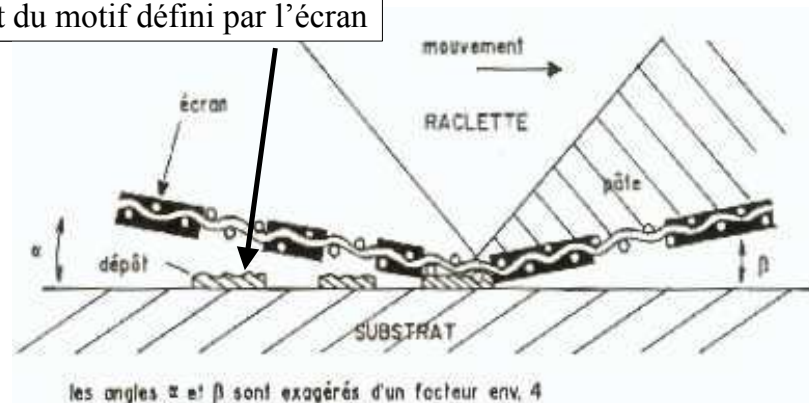


Figure 28 : Schéma de profil illustrant la sérigraphie.

L'encre est un mélange de poudre, de liant organique et de solvant. Le liant organique donne les propriétés de thixotropie nécessaires pour un bon dépôt. Il est en effet important que lors du passage de la raclette, l'encre, sous la contrainte, se fluidifie assez pour passer à travers les mailles de l'écran mais, une fois la contrainte partie, l'encre déposée doit pouvoir se maintenir en place sans s'étaler davantage sur le substrat. Le solvant aide à fluidifier l'encre pour faciliter les manipulations.

Une fois la couche déposée, il faut la sécher par un passage à l'étuve (100°C) pendant une dizaine de minutes environ. On peut refaire un dépôt sur cette première couche séchée, si besoin est. La dernière couche séchée, on procède alors au recuit. Les recuits sont dans notre cas systématiquement des paliers de 2 heures avec une montée en température de 15°C/min. L'objectif de ce recuit est d'obtenir un frittage suffisant des grains constitutifs de la poudre pour avoir une tenue mécanique des dépôts satisfaisante. Au cours de ce recuit, le départ du liant organique se produit aux alentours de 400°C. Il ne reste alors plus que la poudre de départ (Figure 29).

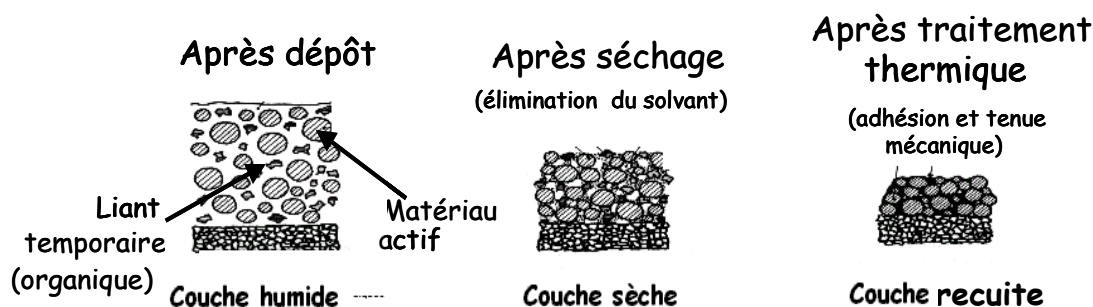


Figure 29 : Evolution de la couche sérigraphiée entre les différentes étapes.

II.B Les recettes

La fabrication de l'encre tient plus de la 'recette' de laboratoire que de protocoles parfaitement établis. L'encre, fabriquée au laboratoire, est composée de la poudre LSM (ou du mélange de poudre étudié) mélangée à un liant organique commercial (ESL, 400A). Quelques gouttes de solvant (ESL, 404 Thinner) sont rajoutées en fonction des besoins. Le mélange est réalisé par un malaxage manuel à la spatule. La méthodologie de synthèse de l'encre est restée au cours de cette thèse très sommaire. Un protocole plus élaboré avec broyage et tamisage des poudres en amont ou encore malaxage automatisé est en cours d'étude au laboratoire.

A l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, les chercheurs réalisent leur propre liant organique. Au centre de recherche de Jülich, ils en testent un grand nombre avant de choisir le plus performant pour leurs besoins. A l'université de Gènes, Barbucci et al. [Bar02] utilisent du α -terpineol (Aldrich) pour réaliser leur encre. Dans la référence [Cho01], c'est de l'essence de térébenthine qui est utilisée comme liant pour sérigraphier.

L'écran utilisé présente, selon les publications, des écartements de maillage différents : 65 mesh, 100 mesh [Cho01], 200 mesh [Kim00] etc... A Saint-Etienne nous utilisons des écrans avec des fils de diamètre 32 μm et 180 mesh de séparation.

II.C La technologie

L'appareil utilisé est un AUREL MODELE C890 (Figure 30), au département MICC. Le réglage de la pression de la raclette a été réalisé par Béatrice Rivière [Riv04]. Les seuls réglages qui restent à faire sont ceux du positionnement du motif par rapport au support sur lequel on veut déposer, ainsi que la hauteur de la raclette et celle de l'écran en fonction du support.

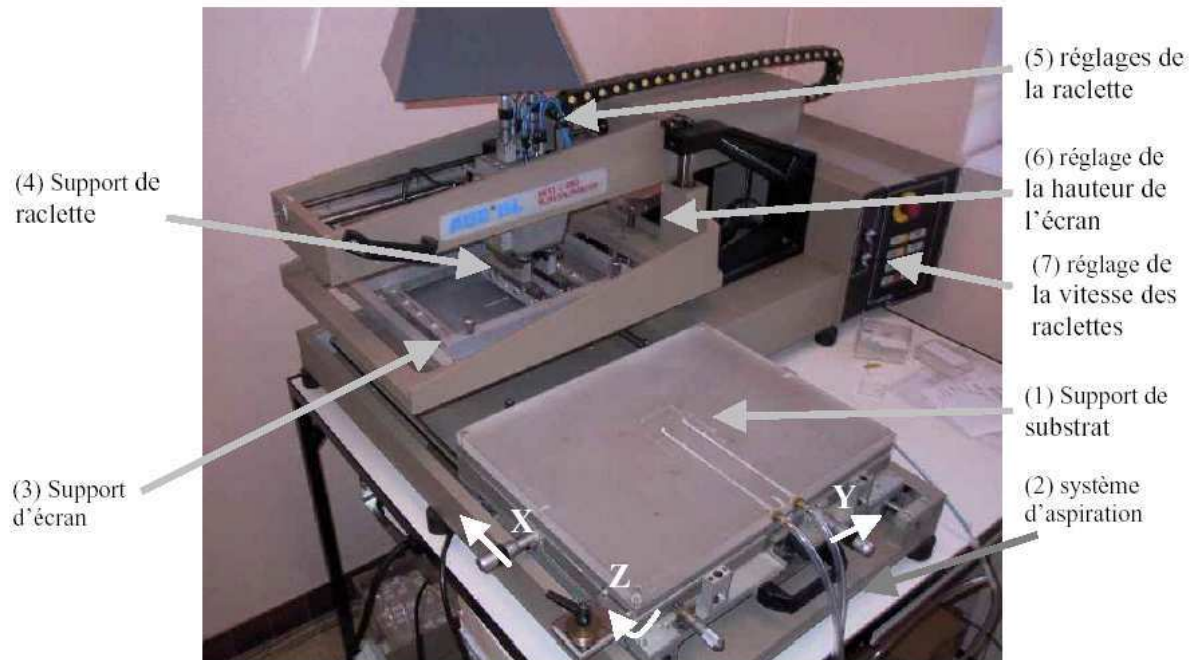


Figure 30 : Machine semi-automatique de sérigraphie du département MICC.

III Caractérisation microstructurale des couches

Le travail de caractérisation des couches est réalisé grâce à une étude à la fois microstructurale et électrochimique. Comme on l'a montré dans la partie bibliographique, la microstructure joue un rôle déterminant dans la cinétique de réaction de l'électrode. Il est donc important de bien caractériser cette microstructure pour interpréter les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance. Ce travail de caractérisation est également important, en amont, pour maîtriser l'influence des paramètres d'élaboration.

Une grande partie des caractérisations a été réalisée avec des couches épaisses déposées sur un substrat d'alumine (plaquette COORSTEX 2x3''- 20 up.-1,5x0,2''), ceci pour disposer d'un plus grand nombre de dépôts à analyser.

La Figure 31a montre, pour des couches recuites à 1300°C, que la surface des dépôts est régulière ; seuls les nœuds des mailles de l'écran sont visibles. L'observation des sections de couches (Figure 31b et c) montre qu'il n'est pas possible de distinguer une quelconque interface entre les dépôts successifs. Les mêmes observations sont faites à des températures de recuits plus faibles : la microstructure est homogène sur toute la surface et sur l'épaisseur.

On remarque sur la Figure 31 (b et c) la présence d'une zone un peu plus dense à l'interface avec l'alumine sur le dernier cliché. Ceci est probablement dû à la réaction entre LSM et l'alumine du support pour donner un oxyde mixte de strontium et d'aluminium ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), comme on a pu le détecter en DRX sur d'autres échantillons recuits à une température supérieure à 1300°C.

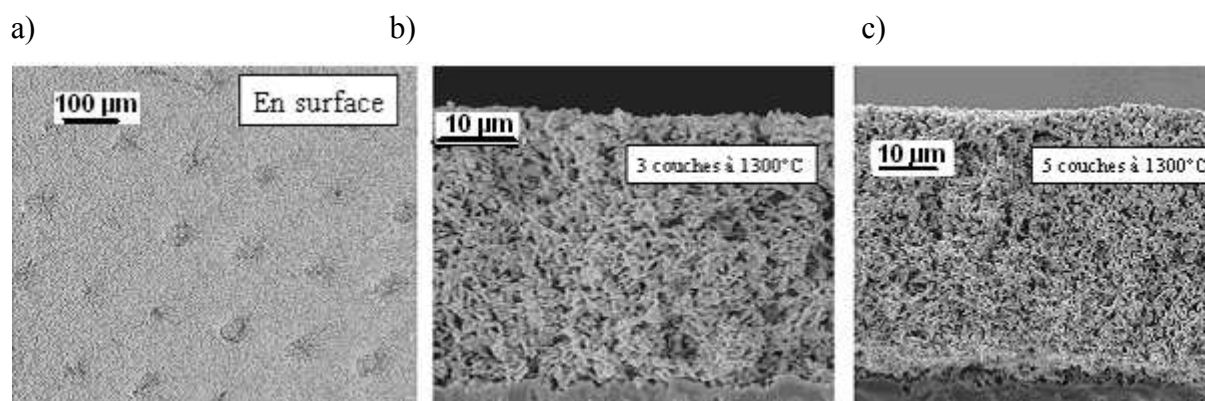


Figure 31 : Images MEB de couches sérigraphiées : (a) en surface et les sections de 3 (b) et 5 (c) couches déposées sur un support en alumine.

Par la suite, nous présentons l'influence de divers paramètres d'élaboration sur les caractéristiques des dépôts : nature du support, composition de l'encre, nature de la poudre, température et cycle de recuit.

III.A Influence du support et de l'élaboration

Afin de faciliter la caractérisation des couches, nous avons cherché à réaliser des couches sans support. Pour cela nous avons déposé l'encre de sérigraphie sur des plaques de téflon. Après un séchage à 200°C, il est possible de décoller la couche sans trop l'émietter. Elle subit ensuite le même traitement thermique que les couches sur alumine mais comme le montre la Figure 32, ces couches non supportées ont des grains beaucoup plus gros que les couches déposées sur alumine.

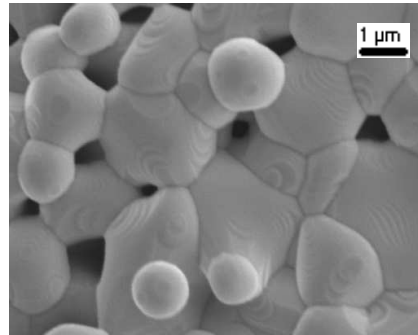


Figure 32 : Image MEB d'une couche sérigraphiée, décollée de son support puis recuite à 1300°C.

De même nous avons voulu tester l'effet d'un recuit sur l'encre seule en calcinant un mélange de LSM et de liant organique dans les mêmes conditions que les dépôts sur alumine. Là encore le frittage est très différent (Figure 33).

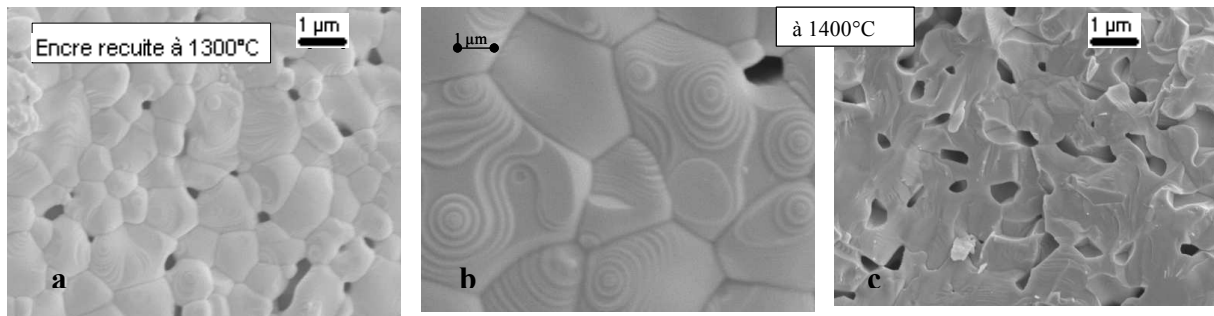


Figure 33 : Image MEB de l'encre recuit à 1300 °C : (a) vue de dessus, (b) 1400°C vue de dessus et (c) section.

III.B Influence de la composition de l'encre

Des couches réalisées à partir d'encres différentes ont été observées au MEB. Les encres diffèrent par le pourcentage massique de poudre qu'elles contiennent. Dans la gamme de variation testée, aucune influence majeure de la composition de l'encre n'a pu être mise en évidence par MEB, quelle que soit la température de recuit (Figure 34).

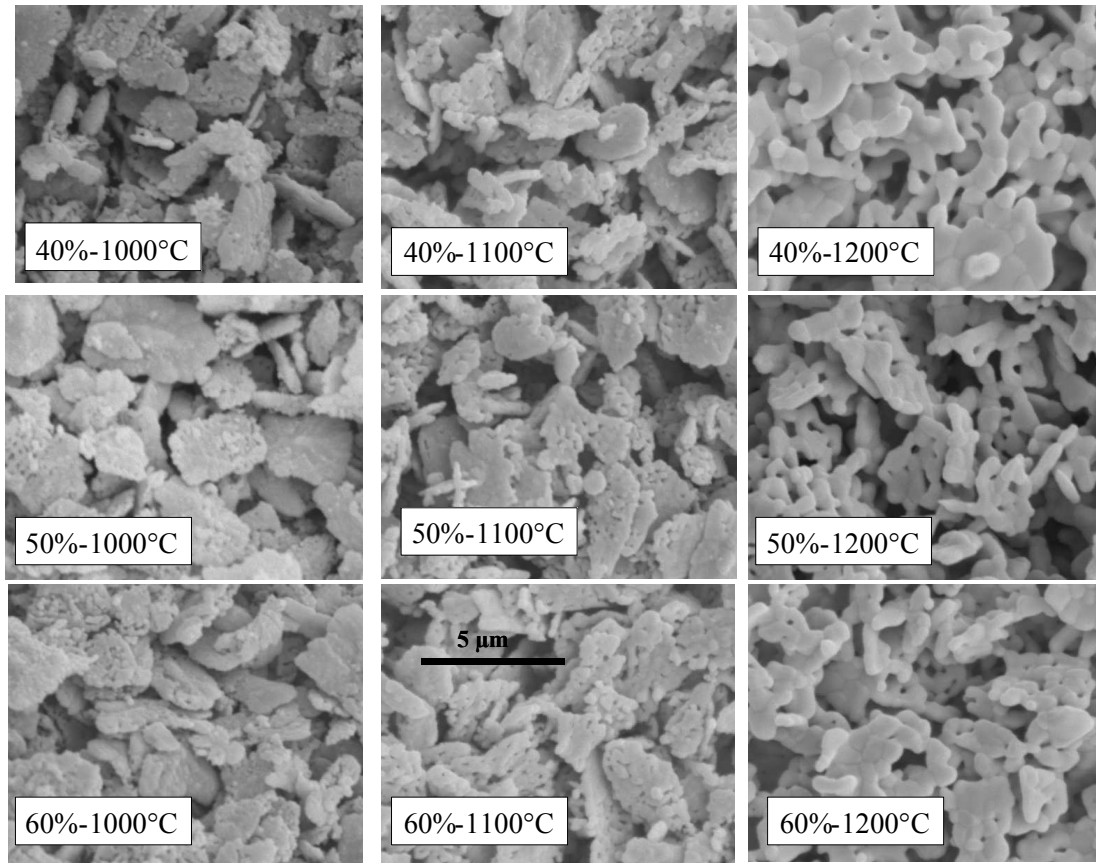


Figure 34 : Images MEB (x 8000) de couches à base d'encre de compositions différentes.

L'étude par porosimétrie par intrusion de mercure met en évidence une influence sur la distribution poreuse. Nous avons caractérisé les couches sérigraphiées déposées sur support d'alumine mais les volumes poreux et les distributions de tailles de pores sont ramenées à la masse de LSM seulement. Sur la Figure 35a, les couches à 40 et 60%, recuites à 1150°C, présentent une population de pores de faible diamètre qui n'existe pas dans la couche à 70%. Pour un recuit à 1250°C, soit pour un frittage plus important, il n'est plus possible de distinguer une quelconque influence de la composition de l'encre (Figure 35b).

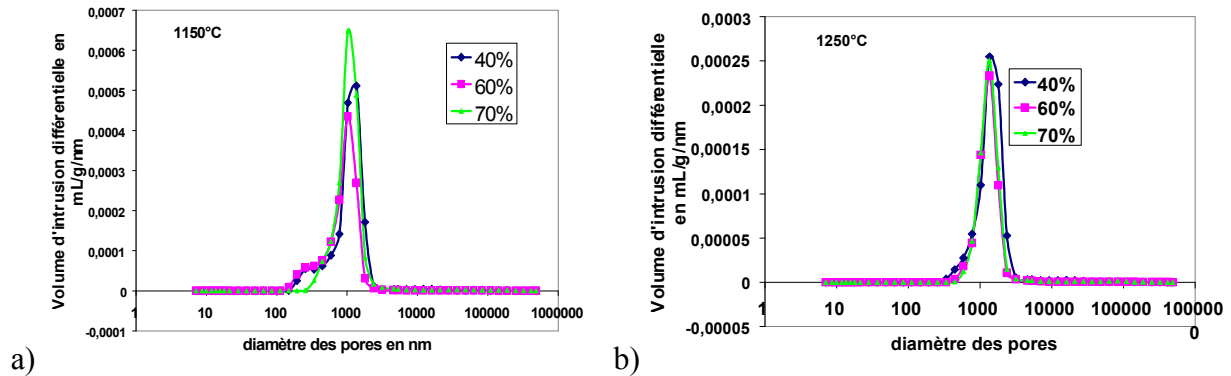


Figure 35 : Comparaison des distributions poreuses en fonction de la composition de l'encre pour des couches recuites à 1150°C (a) et 1250°C (b).

L'analyse BET de surface spécifique peut se faire par adsorption d'azote ou de krypton à 77 K. Le krypton a une pression de vapeur saturante plus faible que l'azote, ce qui permet de travailler à plus basse pression et ainsi de mieux détecter de très faibles volumes adsorbés. Dans notre cas, les surfaces spécifiques des couches sont de l'ordre du m^2/g , donc les mesures ont été réalisées au krypton. Les volumes adsorbés sont ramenés à la masse de LSM de l'échantillon (sans le support d'alumine). Comme le montre le Tableau 7, il est difficile de faire ressortir une quelconque tendance de l'influence de la composition de l'encre.

échantillon	Masse (g)	Surface spécifique(cm^2/g)
1200°C-70%	0,093	0,95
1200°C-50%	0,047	0,95
1200°C-50% (2)	0,081	0,92

Tableau 7 : Valeurs de surface spécifique obtenues pour différentes compositions de l'encre (%massique).

III.C Influence de la nature de la poudre

Les couches sérigraphiées à partir de poudres synthétisées à l'IEM présentent une microstructure très différente de celle observée avec notre poudre. On ne retrouve pas la même homogénéité de structure. Les couches sont composées d'agglomérats de petits grains, laissant la place à une porosité bimodale (Figure 36 à Figure 38).

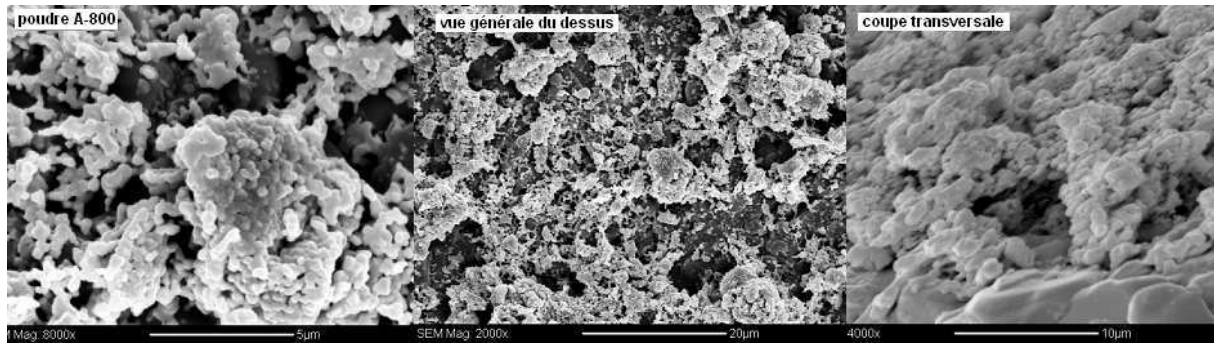


Figure 36 : Couche sérigraphiée à base de poudre A-800 recuite à 1200°C.

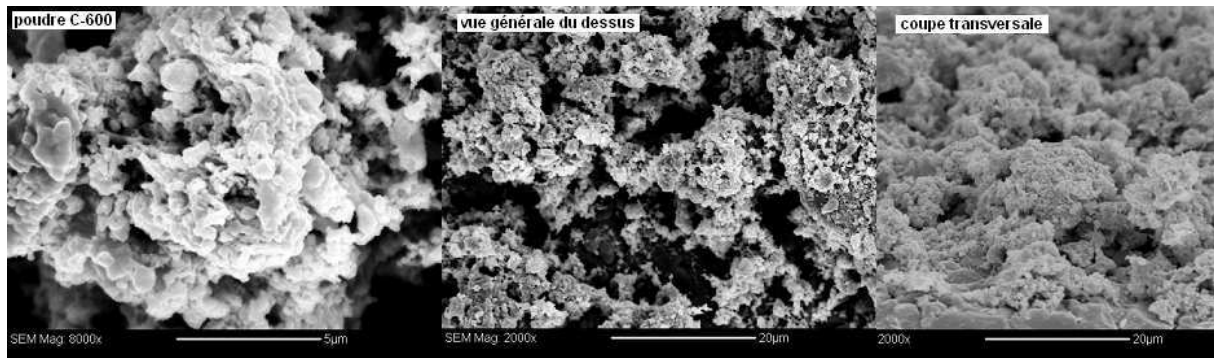


Figure 37 : Couche sérigraphiée à base de poudre C-600 recuite à 1100°C.

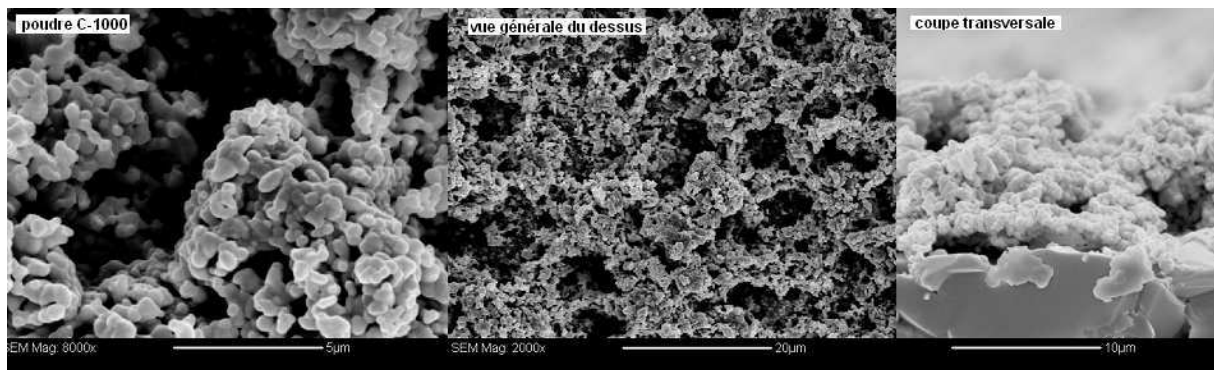


Figure 38 : Couche sérigraphiée à base de poudre C-1000 recuite à 1200°C.

Les mesures de surface spécifique des poudres sont rappelées dans le Tableau 8. Afin de préciser l'impact de la microstructure des couches sur les propriétés électriques, il est intéressant de disposer de poudres LSM de surface spécifiques différentes. A partir de poudres plus fines, il est possible d'augmenter la surface spécifique des couches après recuit (par exemple avec la poudre C-600). Il n'est par contre pas facile de réduire efficacement cette surface avec un traitement thermique prolongé de la poudre "Superconductive" à 1200°C. Dans ce cas, les clichés MEB, Figure 39, montrent une microstructure très similaire à celle obtenue directement avec la poudre "Superconductive".

poudre	Surface BET poudre m ² /g	Surface BET couche m ² /g
C-600	23,1	5,0
C-1000	5,2	2,8
“Superconductive”	4,2	1,0
recuite 1200°C, 2h	1,0	0,8
recuite 1200°C, 10h	1,1	0,8
recuite 1500°C, 3h	0,3 non broyée	0,4

Tableau 8 : Valeurs de surfaces spécifiques des différentes poudres et couches sérigraphiées recuites à 1200°C pendant 2h.

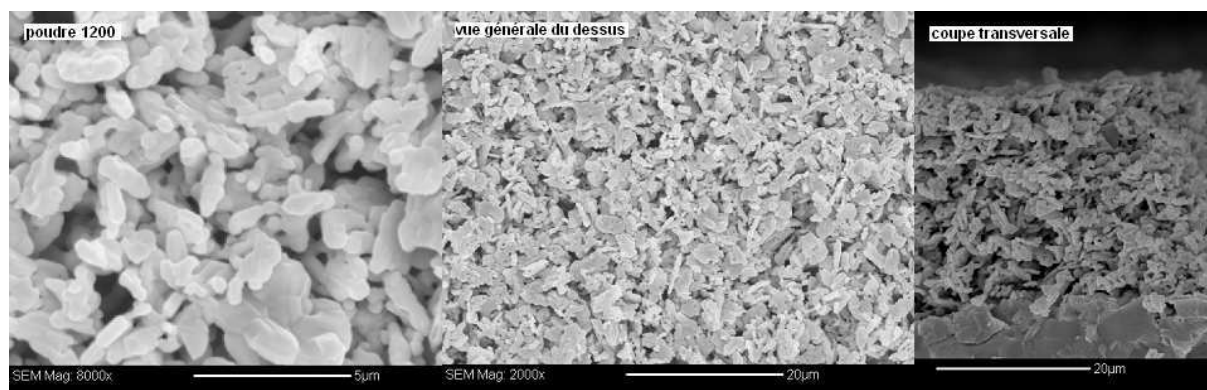


Figure 39 : Couche à partir de la poudre “Superconductive” préalablement recuite 1200°C 2h sur support alumine.

Un traitement thermique de la poudre LSM “Superconductive” à 1500°C, pendant 3h a permis de réduire efficacement la surface spécifique de la poudre. Toutefois les gros grains, formés lors du frittage, ont dû être broyés avant l’élaboration de la couche car ils ne passaient pas à travers l’écran de sérigraphie. Cela explique que la surface spécifique obtenue pour la couche soit plus grande que pour la poudre non broyée.

poudre	Volume poreux poudre cm ³ /g	Volume poreux total couche cm ³ /g	Volume poreux couche entre (0-9µ) cm ³ /g
“Superconductive”	1,16	0,64	0,40
recuite 1200°C, 2h	1,03	0,52	0,28
recuite 1200°C, 10h	0,79	0,49	0,28
recuite 1500°C, 3h	0,15	0,78	0,06
C-600	-	1,32	-
C-1000	-	1,23	-

Tableau 9 : Valeurs du volume poreux des différentes poudres et couches sérigraphiées recuites à 1200°C pendant 2h.

Dans le Tableau 9 sont rapportées les valeurs de volume poreux obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure, de poudres et couches associées. En dernière colonne seul le volume poreux qui correspond au volume de la principale distribution de pores centrée sur 1 µm est pris en compte. Les mesures de porosimétrie sur les poudres de l’IEM n’ont pas été réalisées à cause de la trop faible quantité de poudre disponible.

Les courbes de distribution poreuse (Figure 40a) montrent une distribution de pores beaucoup plus étalée pour les couches C-600 et C-1000. Les courbes incrémentales (qui représentent le volume de mercure introduit par pas de pression- Figure 40b) sont aussi présentées pour rendre compte de la répartition des volumes poreux dans la couche.

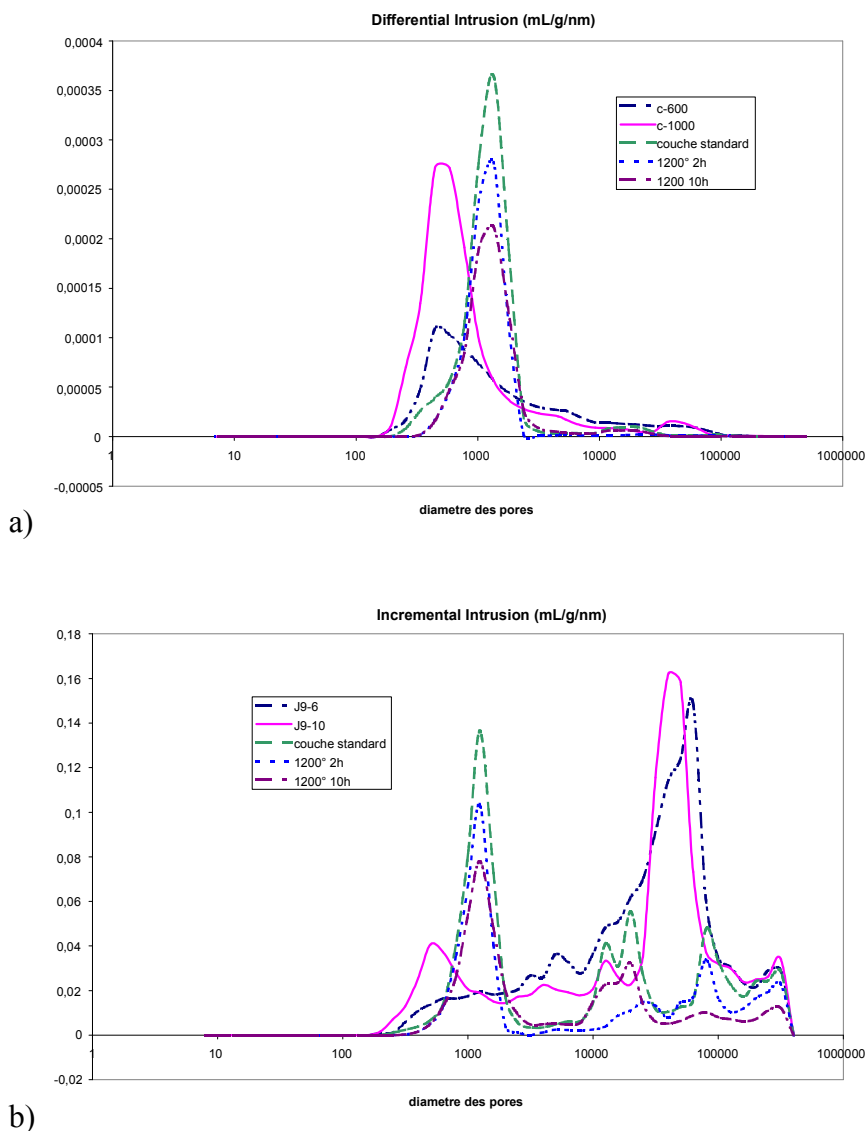


Figure 40 : (a) Distributions poreuses des couches sérigraphiées à base de poudre C-600 et C-1000 recuites à 1200°C (2h), comparées à une couche standard ; (b) courbes incrémentales correspondantes. Pores en nm

En réalité, un broyage préalable des poudres de l'IEM aurait dû permettre de casser les agglomérats et d'avoir une meilleure homogénéité dans la microstructure de la couche, les pores de très grandes dimensions n'étant a priori pas avantageux pour les performances de l'électrode.

III.D Influence du mélange de poudres

Nous avons cherché à modifier la stœchiométrie de LSM en dopant par incorporation d'ions Mn, afin d'obtenir un déficit en site A dans la structure pérovskite. Cette stœchiométrie est réalisée à partir de la poudre "Superconductive" mélangée à sec dans un Turbula avec du carbonate de manganèse hydraté ($\text{MnCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à 99,9 % fournit par MERCK) en visant la composition $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,9}\text{MnO}_3$. C'est le procédé tel qu'il est présenté dans la bibliographie [Tsa97] ou encore avec du $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Mit98]. Le mélange est alors directement utilisé pour réaliser l'encre de la sérigraphie et c'est lors du recuit que la phase apparaît. Sur la Figure 41 est présenté le diffractogramme d'une couche de LSM sérigraphiée avec un déficit en site A (la calcite sert de support).

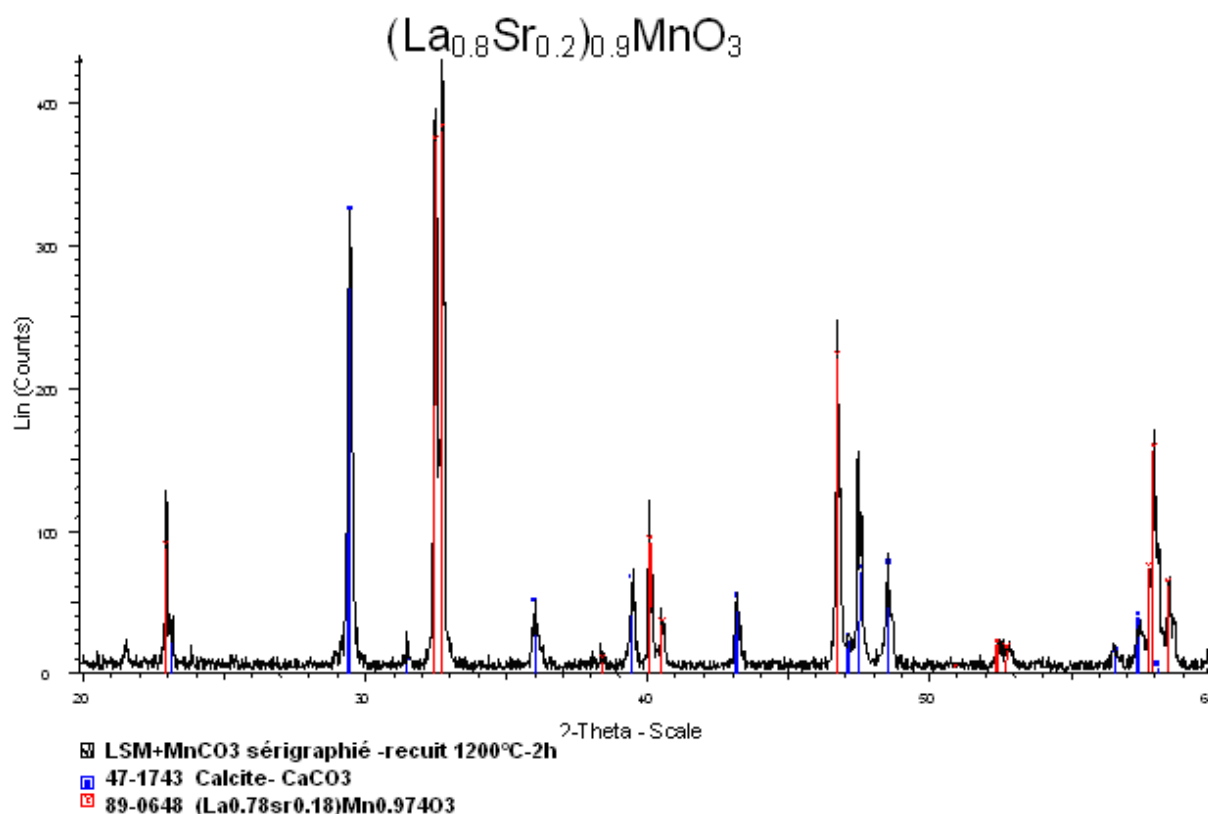


Figure 41 : Diffractogramme d'une couche sérigraphiée, recuite à 1150°C à base de LSM avec un déficit en site A.

L'intérêt de ce dopage est qu'il permet de stabiliser la phase LSM en contact avec YSZ. Un déficit en site A permet de compenser la diffusion des cations manganèses vers l'électrolyte et retarde ainsi l'apparition de la phase pyrochlore. Ceci est particulièrement important pour les électrodes composites comme on peut le voir sur la Figure 42 à 1250°C. Le résultat est le même après un recuit à 1350°C.

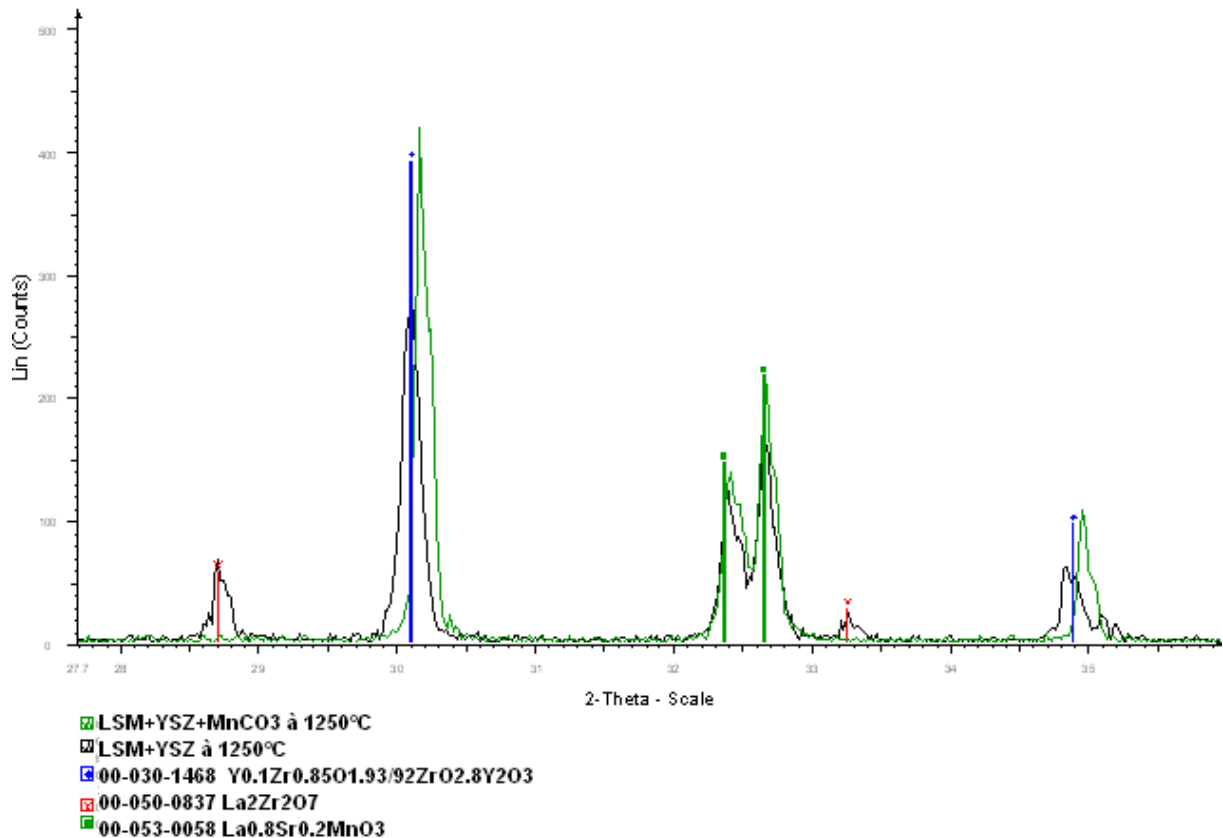


Figure 42 : Superposition de deux diffractogrammes de couches sérigraphiées, recuite à 1250°C à base d'un mélange LSM+YSZ avec (en vert) et sans (en noir) MnCO₃

III.E Influence du recuit

III.E.1 La température de recuit

La température de recuit a une très grosse influence sur la microstructure finale de la couche. La série de clichés MEB (Figure 43) montre bien le grossissement de grains dû au traitement thermique.

Pour des températures inférieures ou égales à 1100°C, on rencontre un problème d'adhérence car les grains ne présentent pas une assez bonne cohésion entre eux. Au-dessus on assiste à un grossissement des grains et une densification qui n'apporte pas beaucoup plus à la tenue mécanique de la couche. La température de recuit la plus appropriée pour nos travaux semble donc se situer entre 1150°C et 1250°C.

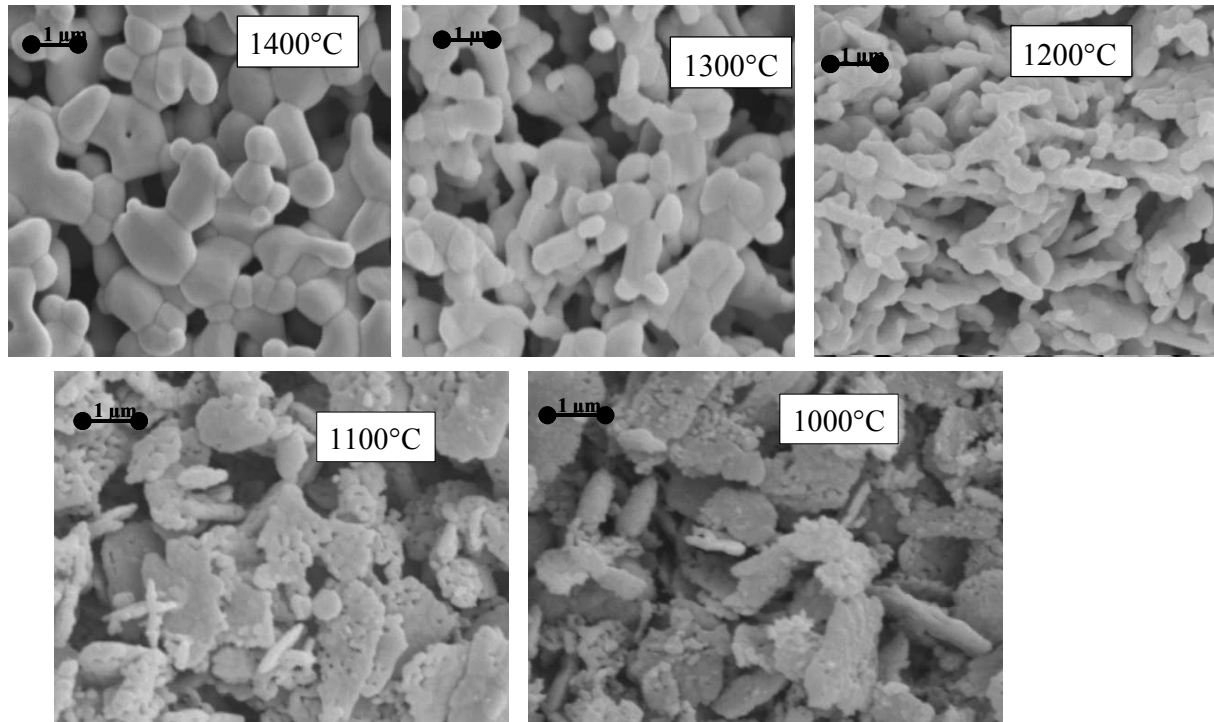


Figure 43 : Images MEB de couches sérigraphiées recuites à différentes températures, pendant 2h (vues de dessus).

Les courbes de distribution poreuse présentées à la Figure 44, montrent clairement la diminution de la porosité suite à une augmentation de la température de recuit, quelle que soit la composition de l'encre. On retrouve le maximum de la distribution autour de 1 µm (voire très légèrement supérieur) comme pour la poudre initiale.

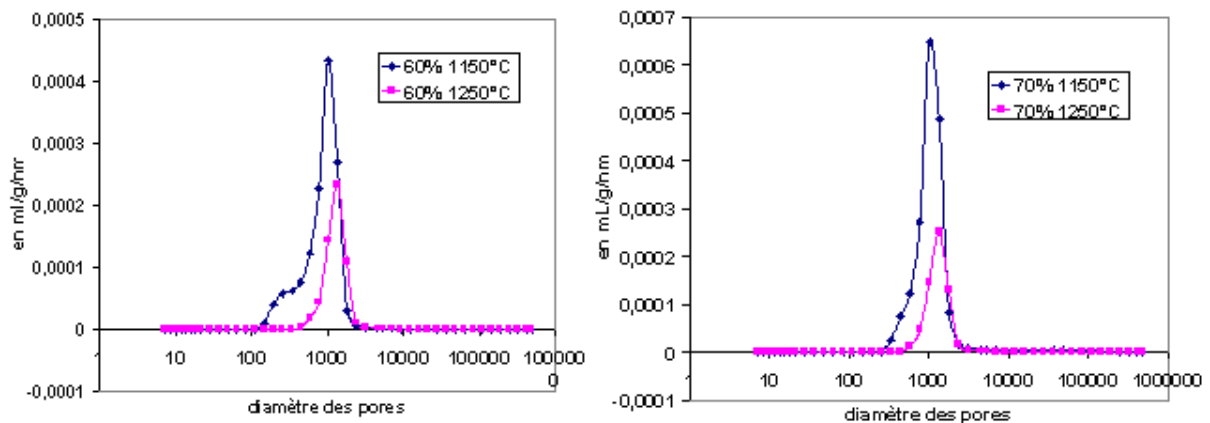


Figure 44 : Comparaison des distributions poreuses en fonction de la température de recuit des couches pour deux compositions de l'encre : 60%, 70%.

Les couches sérigraphiées ne se comportent pas comme l'encre, comme on avait déjà pu le remarquer avec les images MEB (Figure 31, Figure 33).

Avec l'étude de la surface spécifique, on retrouve une diminution des valeurs de cette surface avec l'augmentation de la température de recuit. La différence entre les deux

températures, Δ , est intéressante car elle reflète bien le fait que plus on met de poudre plus la surface spécifique diminue.

encre (% massique) température de recuit	40%	60%	70%
1150°C	1,3	1,2	1,8
1250°C	0,9	0,5	0,7
Δ	0,4	0,7	1

Tableau 10 : Valeurs de surface spécifique (m^2/g) obtenues pour différentes compositions de l'encre et des températures de recuit.

III.E.2 La programmation en température

Trois programmations en température ont été testées (Tableau 11). La programmation C correspond au recuit "standard", déjà présenté avec les conditions « 1200°C, 2h ». Les différents essais réalisés avec cette programmation affichent une bonne reproductibilité.

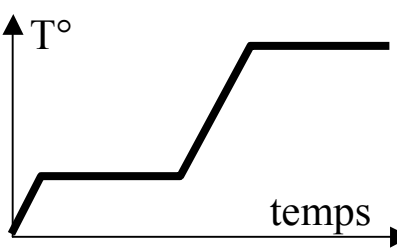
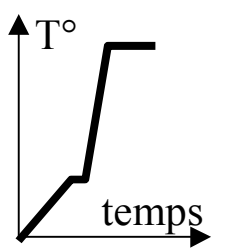
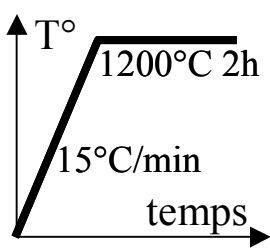
	Programmation A	Programmation B	Programmation C	
	15°C/min → 400°C 2h 15°C/min → 1200°C 2h	10°C/min → 400°C 10min 40°C/min → 1200°C 40min	15°C/min → 1200°C 2h	
				
S_{BET} m^2/g	1,0	1,0	0,9	1,0
V poreux total	0,61 mL/g	0,50 mL/g	0,64 mL/g	0,64 mL/g
V des pores	0,34 mL/g	0,43 mL/g	0,38 mL/g	0,40 mL/g
Epaisseur	5 dépôts : 63 μm	4 dépôts : -	4 dépôts : 53 μm	4 dépôts : 50 μm

Tableau 11 : Valeurs de surface spécifique obtenues pour différents cycles de recuits à 1200°C pour une couche à 50% de poudre.

Les différentes programmations en température testées ne semblent pas avoir une très grosse influence sur la microstructure. On notera quand même une tendance qui est que plus vite on monte en température, moins on a de gros pores.

III.F Détermination de la porosité

La porosité de la couche peut être évaluée par différentes approches.

Si la distribution poreuse est bien celle de la couche LSM, le volume poreux mesuré par le logiciel est largement surévalué. En effet il existe une petite quantité de gros pores qui représentent un gros volume. Aussi, pour obtenir une valeur de porosité des couches, on ne peut pas exploiter la valeur du volume poreux obtenue par le logiciel du porosimètre.

Les mesures étant réalisées avec des couches déposées sur un support d'alumine, un essai avec le support seul a donc été réalisé. La taille moyenne des pores mesurée pour les plaques d'alumine, se situe au dessus de 10 μm . La taille des pores des couches observées au MEB est, elle, de l'ordre du μm . Il est donc possible de séparer les contributions des volumes poreux engendrés par ces deux familles de pores.

Ceci suppose que l'on dispose d'une valeur précise de la masse du support en alumine avant le dépôt des couches et de la masse de l'échantillon après recuit. Par la suite l'imprécision sur nos mesures de porosité sera fortement liée à l'imprécision des mesures de la masse.

Il est par ailleurs nécessaire de connaître le volume apparent de la couche. La largeur et la longueur sont connues grâce aux dimensions de l'écran de sérigraphie du motif utilisé. La hauteur de la couche nécessite plus d'attention. Plusieurs méthodes sont possibles. B.Rivière a utilisé un rugosimètre [Riv04]. Une mesure de l'épaisseur est possible à partir des clichés MEB de section de couche, mais aussi à partir de photographies prises au microscope optique. Enfin un Palmer a été utilisé pour les couches sur pastille YSZ, mais cette dernière technique est beaucoup moins précise. Dans le cadre du calcul de porosité, l'épaisseur est mesurée à partir des observations de la section au microscope optique car cette technique est précise, rapide et pratique.

Pour une couche de 5 dépôts sérigraphiés sur alumine, avec une encre à 70% de LSM, un recuit à 1200°C pendant 2h, on a obtenu les informations suivantes :

épaisseur = $100 \pm 2 \mu\text{m}$; masse = $0,135 \pm 0,005 \text{ g}$; $V_{\text{poreux}} = 0,30 \pm 0,01 \text{ mL/g}$

A partir du volume poreux, connaissant la taille du motif déposé ($2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$), on détermine la porosité de la couche :

$$\varepsilon = 0,65 \pm 0,03.$$

Remarque :

le calcul de l'incertitude, ξ se fait selon l'expression $\xi(\varepsilon) = |\varepsilon| \sqrt{\left(\frac{\xi(V_{poreux})}{V_{poreux}}\right)^2 + \left(\frac{\xi(E_{paisseur})}{E_{paisseur}}\right)^2 + \left(\frac{\xi(masse)}{masse}\right)^2}$

Par ailleurs, on peut estimer la masse volumique apparente de la couche :

$$\frac{masse}{2.5 \times 2.5 \times \text{épaisseur}} = 2,16 \pm 0,09 \text{ g.cm}^{-3}$$

Pour comparaison, la masse volumique obtenue pour la poudre initiale est : $\rho = 6,50 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$, déterminée par pycnométrie à l'hélium et vérifiée à partir des paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X. On trouve de cette manière une porosité de $0,67 \pm 0,03$, en accord avec le résultat précédent.

Dans l'hypothèse simplificatrice que l'électrode est constituée de grains sphériques indéformables de tailles égales, on peut arriver à la relation sur les diamètres des grains et des pores [Des03-p116] :

$$d_{pore} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} d_{grain}$$

Or à partir de la surface spécifique, on peut obtenir, dans l'hypothèse de grains sphériques, un diamètre de grain tel que :

$$S_{BET} = \frac{6}{\rho d_{grain}}$$

Pour une surface spécifique de $1 \pm 0,05 \text{ m}^2/\text{g}$, on obtient ainsi un diamètre de grain de $0,92 \pm 0,05 \text{ }\mu\text{m}$. Le diamètre de pore étant centré autour de $1,00 \pm 0,05 \text{ }\mu\text{m}$ d'après les distributions mesurées, on en déduit une porosité de $0,62 \pm 0,06$.

Ces trois déterminations étant concordantes, nous pouvons donc considérer que la porosité de la couche « standard » recuite à 1200°C (2h) est égale à $0,65 \pm 0,03$.

III.G Détermination de la longueur de contact triple

La longueur de point triple (L_{TPB}), souvent utilisée pour caractériser une électrode, peut être estimée de différentes façons : analyse d'image, porosité et surface spécifique. Les images MEB des interfaces (Figure 45) ne permettent pas d'utiliser l'analyse d'image. Dans la littérature, les auteurs qui procèdent à partir de micrographies, ont noyé leur échantillon

dans de la résine époxy avant de le couper perpendiculairement à l'interface et de le polir, ce que nous n'avons pas envisagé de faire.

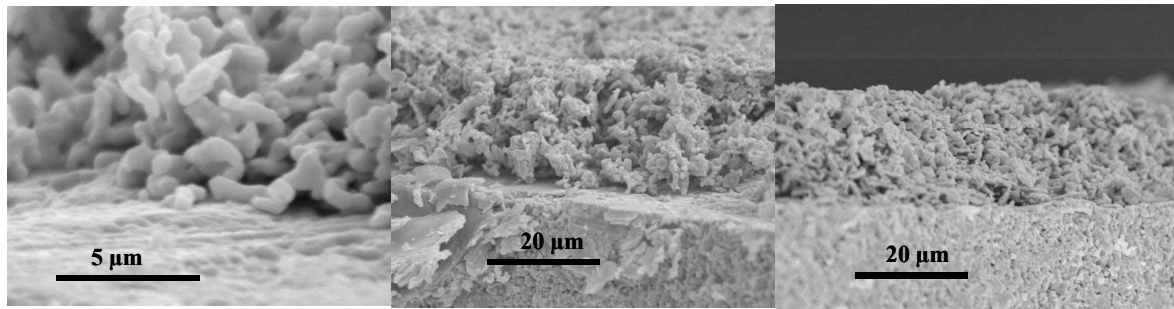


Figure 45 : Clichés MEB d'interface LSM/YSZ obtenus par rupture de pastille.

Par contre, nous avons étudié l'interface en nous inspirant de la technique utilisée à Dijon dans la thèse de M. Petitjean [Pet03]. Après dissolution de la couche de LSM dans une solution diluée de HCl, des photographies au microscope optique de l'interface sont réalisées. Le traitement d'image est effectué avec l'aide d'Emilie Roueche (doctorante au centre SPIN), sur le logiciel APHELION. Les différentes étapes consistent en un calibrage (1pixel $\sim 12\mu$), puis le négatif de l'image est réalisé et on effectue le seuillage. Cette étape est la plus significative sur le résultat et aussi la plus sujette au libre arbitre de l'opérateur. Une mesure de la surface est alors effectuée. Puis après une étape de labellisation (détection de contour), la mesure du périmètre est faite.

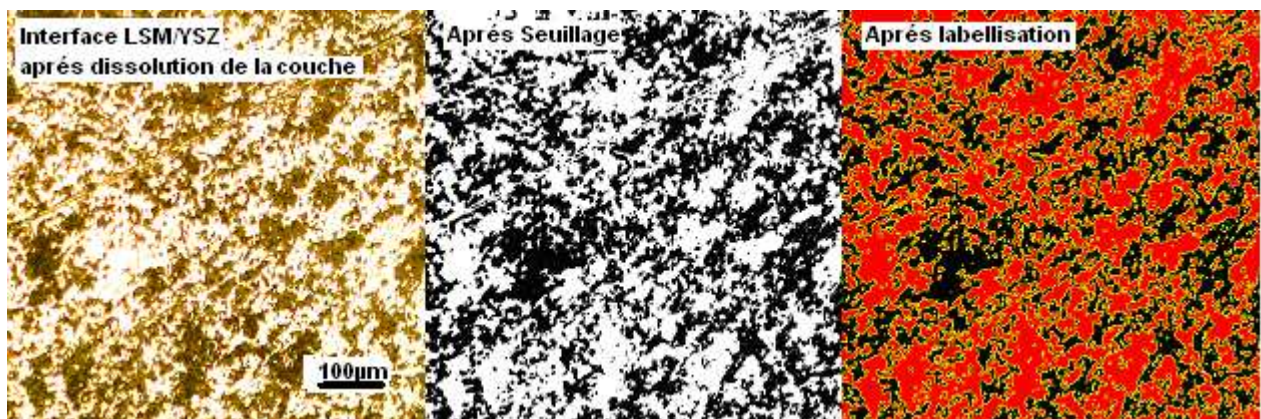


Figure 46 : Images de l'exploitation par le logiciel d'analyse d'image APHELION.

On obtient ainsi la proportion de la surface occupée par LSM, soit 53% ; ainsi que le périmètre de l'interface LSM/YSZ, soit $1,3 \cdot 10^6 \text{ m/m}^2 \pm 0.03$.

Comparée à la porosité de la couche ($\epsilon = 0.65$), la valeur trouvée pour la proportion de surface LSM à l'interface LSM/YSZ peut paraître élevée. Pour expliquer cela, on peut mettre

en avant le fait que la dissolution dans HCl n'est peut être pas suffisamment efficace et des agglomérats peuvent grossir les zones noires. De plus la pastille n'est pas un monocristal (contrairement à l'étude dijonnaise). Elle présente une rugosité naturelle qui fait apparaître des zones d'ombre (Figure 47-c). L'étape de seuillage permet de les éliminer mais peut être pas suffisamment. Enfin le traitement thermique peut favoriser une augmentation des interfaces LSM/YSZ par rapport aux interfaces LSM/LSM de la couche.

Par ailleurs, connaissant la surface spécifique (S_{BET}), le rayon des grains (R_{grain}), le volume poreux (V_{poreux}), le rayon des pores (R_{pore}), la porosité (ϵ), la masse volumique apparentes de couches (ρ_{couche}), on peut calculer la L_{TPB} en faisant l'hypothèse que la surface spécifique est uniforme sur toute l'épaisseur de la pastille, même à l'interface :

$$L_{TPB1} = S_{BET} \rho_{couche}$$

Une autre possibilité consiste à faire l'hypothèse que le volume poreux est uniforme sur toute l'épaisseur de la pastille, même à l'interface, et que les pores sont uniformes et représentés, en deux dimensions, dans le plan de l'interface, par des cercles de rayon R_{pore} . Le calcul est le produit du nombre de pores de surface πR_{pore}^2 par unité de surface nécessaires pour arriver au volume poreux mesuré par le périmètre de ces pores :

$$L_{TPB2} = \frac{2V_{poreux} \rho_{couche}}{R_{pore}}$$

Un troisième calcul s'inspire du deuxième : il part du même raisonnement, mais cette fois, en utilisant le volume de matière dans la couche avec l'hypothèse que, en deux dimensions, la matière se présente sous la forme de cercles de rayon R_{grain} :

$$L_{TPB3} = \frac{2(1 - V_{poreux} \rho_{couche})}{R_{grain}}$$

Le Tableau 12 donne les résultats pour une couche standard ($\rho_{couche} = \rho_{poudre} \epsilon$) :

ϵ	S_{BET}	R_{grain}	R_{pore}	ρ_{poudre}	L_{TPB1}	L_{TPB2}	L_{TPB3}
0,60	1 m ² /g	0,5µm	0,5µm	6,5 g/cm ³	2,6.10 ⁶ m/m ²	2,4.10 ⁶ m/m ²	1,6.10 ⁶ m/m ²

Tableau 12 : Valeurs de longueur de points triple obtenues selon différents modèles géométriques.

Si on compare les valeurs de L_{TPB} ainsi obtenues à celle déterminée par analyse d'image, on obtient un bon accord avec L_{TPB3} et le même ordre de grandeur entre L_{TPB1} et L_{TPB2} . Globalement, les différentes méthodes donnent des valeurs très similaires de l'ordre de 2.10⁶ m/m².

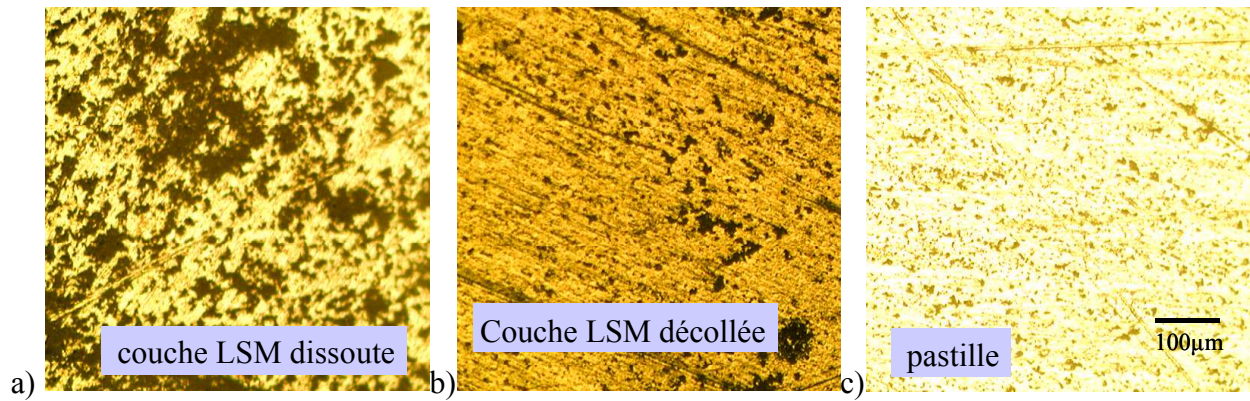


Figure 47 : Images de pastille YSZ après a) dissolution de la couche LSM (côté cathodique), b) décollement (côté anodique) et c) une pastille de référence tout de suite après rodage.

Remarque : sur la Figure 47, sont présentées des images au microscope optique de surfaces de pastille YSZ. Les deux premières images sont les deux côtés d'une cellule symétrique. Cette cellule a été soumise à un fort passage de courant. D'importantes différences sont observables entre la surface côté cathodique (Figure 47a) et celle côté anodique (Figure 47b). Alors que côté anodique la couche LSM se décolle toute seule, côté cathodique, il est nécessaire de dissoudre la couche LSM dans une solution de HCl pour observer l'interface LSM/YSZ. Ces différences de tenue mécanique entre les deux interfaces sont liées aux phénomènes de transport mis en jeu dans la cellule soumise à un fort courant. Alors que côté anodique de l'oxygène se dégage, côté cathodique, le transfert de l'oxygène de l'électrode vers l'électrolyte renforce l'adhésion (le courant imposé ici a été particulièrement fort puisque la pastille s'est rompue.) Ces observations mettent en avant le fait que la mesure de la longueur de contact triple n'est pas une valeur figée, elle évolue avec le 'vécu' de la cellule.

III.H Conclusion

Les travaux réalisés jusqu'ici montrent qu'il est possible de caractériser la microstructure de la couche et d'évaluer les influences de certains paramètres de l'élaboration. La maîtrise complète de la microstructure n'est pas encore acquise. Modifier à souhait la taille des grains et des pores aurait nécessité la mise en œuvre de nombreuses expériences spécifiquement dédiées à la synthèse du matériau LSM et à l'élaboration des couches. Néanmoins, nous avons démontré la faisabilité d'élaboration de couches d'épaisseurs variables (comprises entre 15 et 100 μm), possédant des caractéristiques microstructurales reproductibles, uniformes et quantifiables.

Nous avons déterminé une température de recuit optimale de 1200°C pendant 2h permettant d'avoir une surface spécifique maximale ($\sim 1\text{m}^2/\text{g}$) avec une « bonne » tenue mécanique (évaluer par simple contact tactile). La porosité des couches est alors de 0,65.

Ces travaux de caractérisation permettent donc d'avoir une bonne connaissance de l'état de nos couches, sur laquelle il sera possible de se baser pour interpréter par la suite les mesures électriques et électrochimiques des cathodes LSM.

IV Travaux de caractérisation des espèces oxygénées en jeu (sur poudre)

Afin de caractériser au mieux les états de surface et l'interface entre l'oxygène et LSM, une étude sur poudre a été menée à l'aide de plusieurs techniques expérimentales : la spectrométrie infra-rouge (IR), la thermodésorption (TPD), la thermogravimétrie (TAG), la calorimétrie et la spectrométrie de photoélectrons (XPS).

IV.A Spectrométrie infra-rouge

IV.A.1 Objectifs et principe de mesure

Afin de préciser le mécanisme d'interaction de l'oxygène avec LSM, des analyses par spectroscopie infra-rouge en réflexion diffuse et in situ ont été envisagées pour caractériser, sous atmosphère contrôlée et en température, la nature des espèces adsorbées et leurs conditions d'adsorption et de désorption.

Les différentes espèces oxygénées pouvant exister à la surface des oxydes des métaux de transition sont [Car97]:

les espèces mono-oxygène :

- l'ion O^- formé par adsorption ou à partir d'un ion oxyde du réseau présent en surface (en général O^- n'est pas très stable) ;
- l'ion O^{2-} , l'ion oxyde, issu d'un atome du volume peu lié aux ions métalliques de transition.

les espèces di-oxygène :

- l'ion O_2^- , aussi appelé l'ion super-oxyde, de loin le plus répandu à la surface des oxydes, est principalement mis en évidence grâce à des études par résonance paramagnétique électronique (RPE) ; il est possible de l'obtenir par spectrométrie IR, bien que la sensibilité soit inférieure ;
- l'ion O_2^{2-} , aussi appelé l'ion peroxyde, n'est pas facile à mettre en évidence lorsqu'il est en surface. Il est diamagnétique donc ne correspond à aucun signal RPE.

Le Tableau 13 regroupe les domaines des bandes de vibration correspondantes [Che83].

Espèces adsorbées	Nombres d'onde de vibration (cm ⁻¹)
O_2^{2-}	640-970
O^{2-}	900-1100
O_2^-	1015-1180

Tableau 13 : Nombres d'onde de vibrations d'espèces oxygénées à la surface d'oxydes métalliques.

De manière générale, la détermination de ces espèces par IR est difficile pour plusieurs raisons :

- il y a un chevauchement important des domaines de nombre d'onde,
- la position des bandes dépend de l'environnement du site d'adsorption, ce qui peut conduire à des bandes larges et peu intenses,
- la température d'acquisition des spectres peut être différente de celle de l'adsorption d'où une transformation éventuelle des espèces adsorbées.

Dans notre cas l'étude est rendue d'autant plus difficile que le produit est noir. De ce fait pour espérer obtenir un signal, on est dans l'obligation de mélanger la poudre à une poudre de bromure de potassium (KBr) qui ne présente aucune bande dans le domaine de fréquence étudié.

IV.A.2 Dispositif expérimental

Les spectres infra-rouge ont été obtenus avec un spectromètre IRTF (Biorad FTS 185) équipé d'une cellule par réflexion diffuse. Le spectromètre utilise un interféromètre de Michelson (suite à un calcul de transformée de Fourier rapide sur l'interférogramme, on accède à la transmittance en fonction du nombre d'onde). Avec la cellule Spectra Tech (modèle 0030-13), munie d'une entrée et d'une sortie de gaz, il est possible d'analyser les échantillons sous atmosphère contrôlée (cf. Figure 48a). Le mélange gazeux (50% hélium-50% oxygène) est réalisé en amont grâce à un ensemble de rotamètres. Cette cellule est de plus équipée d'une résistance chauffante et d'un thermocouple situés sous le creuset contenant l'échantillon, ce qui permet de faire varier la température.

La résolution est de 4 cm⁻¹, avec 60 scans par spectre et pour chaque acquisition on réalise une soustraction du 'blanc' correspondant aux conditions d'analyse (soustraction de la contribution de la phase gaz et du KBr grâce à des acquisition préliminaires sur KBr seul).

Avant chaque acquisition, on effectue un dégazage de la surface en laissant la poudre à 600°C sous balayage d'hélium pendant 20 minutes. Puis on programme la température d'analyse voulue et lorsque celle-ci est atteinte, on fait circuler le gaz d'analyse (cf. Figure 48b).

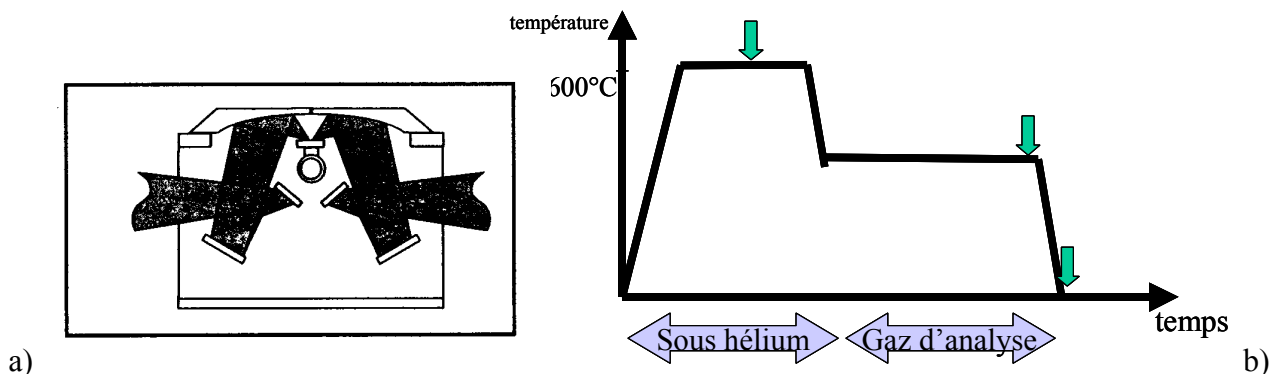


Figure 48 : a) Schéma du dispositif de réflexion diffuse ; b) mode opératoire des analyses.

IV.A.3 Résultats

Les résultats obtenus avec la poudre "Superconductive" sont représentés sur la Figure 49 et la Figure 50. Les spectres obtenus sous hélium seul, sont constitués d'une bande large vers 600 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations du réseau de LSM, et de deux bandes fines vers 825 et 1012 cm^{-1} qui n'apparaissent qu'à partir de 400°C (Figure 49). L'intensité de ces deux dernières bandes augmente avec la température (Figure 50a). Aucune différence n'est observée lorsque la cellule est balayée par un mélange He/O₂ à 50% d'oxygène (Figure 50b).

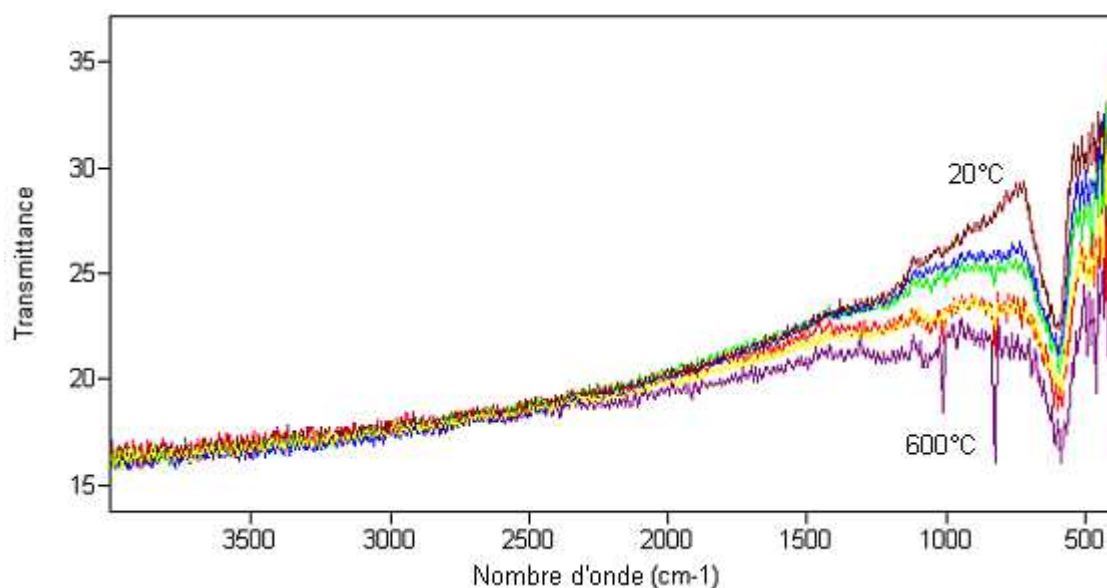


Figure 49 : Spectres infra-rouge sous hélium pour différentes températures, pour un mélange avec 0.1% massique de LSM (KBr). Du haut vers le bas : à l'ambiante, 200°, 300°, 400°, 500°, 600°C.

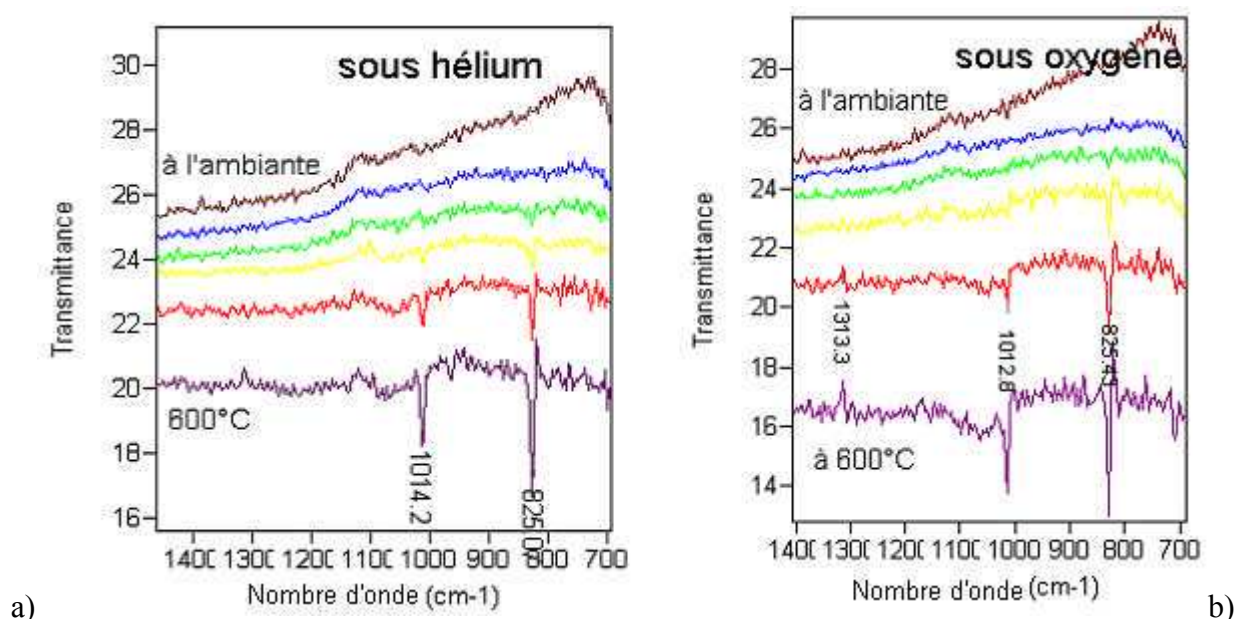


Figure 50 : Comparaison des spectres infra-rouge agrandis (a) sous hélium et (b) sous oxygène.

D'après le Tableau 13, les deux bandes vers 825cm^{-1} et 1012 cm^{-1} sont caractéristiques respectivement des espèces O_2^{2-} et O^{2-} .

Pour expliquer la similitude entre les spectres sous hélium et ceux sous hélium/oxygène plusieurs interprétations sont possibles :

- soit les espèces oxygénées observées sont issues d'espèces déjà présentes à la surface de l'oxyde à l'ambiante, quelle que soit l'atmosphère. En chauffant, on ionise les espèces en surface de l'oxyde. Ainsi ionisées, elles deviennent visibles en infra-rouge. C'est pourquoi elles sont visibles aussi bien sous hélium que sous oxygène ;
- soit l'hélium utilisé contient de l'oxygène à l'état de traces. Mais on s'attendrait quand même à trouver une différence d'intensité des signaux entre les analyses sous hélium et celles sous oxygène, ce qui n'a pas été observé.

De cette étude il ressort qu'à des températures de 100° à 600°C , on trouve au moins deux espèces oxygène en surface de la poudre LSM : les espèces O_2^{2-} et O^{2-} (il n'est pas possible, avec ce type de cellule de caractériser les espèces présentes à $T > 600^\circ\text{C}$).

IV.B Thermodésorption programmée

IV.B.1 Objectifs et principe de mesure

La thermodésorption est une technique qui permet d'étudier les espèces adsorbées à la surface d'un matériau, et tout particulièrement les gaz chimisorbés en surface. En effet ces espèces sont plus ou moins fortement liées et, en chauffant, on apporte l'énergie nécessaire à leur désorption. Les gaz désorbés sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse pendant une programmation en température. Le thermogramme obtenu correspond à la courbe de vitesse de désorption des espèces. Il donne accès aux températures de désorption des espèces. Comme chacune des espèces qui désorbe est caractérisée par son énergie d'activation de désorption, E_d , il est possible de connaître le nombre d'états, de l'oxygène par exemple, en dénombrant les pics du thermogramme.

La vitesse de désorption d'une espèce X peut s'écrire :

$$V_d = k^{\circ}_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) [X]^n$$

où k°_d est le terme pré-exponentiel de la constante de vitesse et $[X]$ la concentration de l'espèce adsorbée ; n dépend de l'espèce adsorbée (n=1 pour O_2^{2-} et O_2^{-}).

Alors que le terme $\exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$ augmente au cours de la réaction, $[X]^n$ diminue du fait de la désorption. La vitesse V_d passe alors par un maximum et chaque espèce qui désorbe apparaît sous la forme d'un pic. Les informations auxquelles on a accès à partir des thermogrammes sont les positions en température pour chacun des pics et leur surface qui est proportionnelle aux concentrations initiales des espèces. Cette technique ne permet pas d'identifier précisément la nature des différentes espèces adsorbées.

Dans la littérature, des auteurs ont mis en évidence deux principaux pics de TPD : un vers 410°C et un au-dessus de 700°C [Gun96]. On trouve aussi une étude de TPD in situ, sous courant, sur une cellule LSM/YSZ/LaAlO₃, pour étudier l'oxygène côté anodique [Kia04].

IV.B.2 Le dispositif expérimental

Le montage consiste en un réacteur en quartz relié d'un côté à un ensemble de vide, ou d'injection de gaz, et de l'autre à l'enceinte d'un spectromètre de masse quadripolaire (QMG

112 A BALZERS). Le réacteur plonge dans un four vertical commandé par un programmeur régulateur de température Microcor III P. Le spectromètre de masse est dans une enceinte sous « ultra-vide » où le pompage est assuré par un ensemble pompe turbomoléculaire et pompe primaire à palette.

Ce système permet d'analyser en continu les gaz désorbés en fonction de la température de l'échantillon. Il fournit des analyses qualitatives, mais aussi quantitatives dans la mesure où l'on peut comparer l'intensité des signaux d'un thermogramme à l'autre (avec certaines précautions).

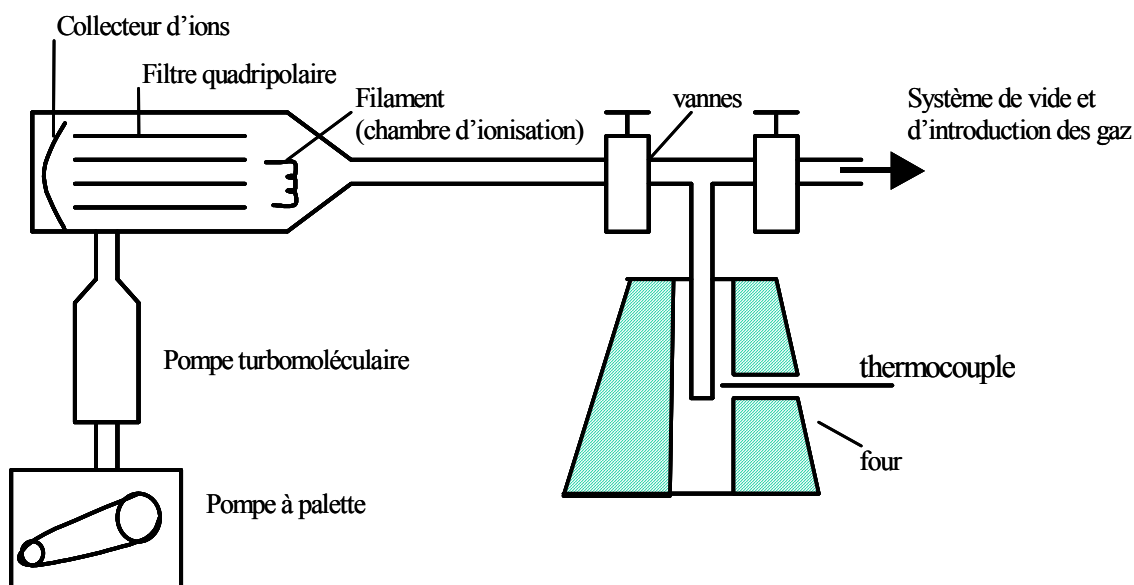


Figure 51 : Schéma du montage de la thermodésorption.

Le mode opératoire est le suivant:

- avant chaque analyse, un dégazage à 750°C sous 10^{-6} mbar, pendant 2 heures est effectué,
- on fixe ensuite une température d'adsorption, T°_{A} , à laquelle le gaz est introduit dans le réacteur à la pression étudiée, P_{A} , qu'on laisse agir pendant un temps donné, t . On procède ensuite au dégazage du réacteur, pour retrouver une pression à l'intérieur d'environ 10^{-6} mbar (cette opération dure 20 minutes). Au cours de cette étape la température est maintenue à T°_{A} .
- puis l'enregistrement des thermogrammes de la température T°_{A} à 900°C avec une programmation en température de $20^{\circ}/\text{min}$ est lancé. On s'intéresse aux masses (m/e) égales à : 2, 8, 12, 16, 17, 18, 28, 30, 32, 44 qui sont attribuables

respectivement aux fragments : H_2^+ , O^{++} , C^+ , O^+ , OH^+ , H_2O^+ , N_2^+ et CO^+ , NO^+ , O_2^+ , CO_2^+ [Cor66].

Les analyses sont réalisées sur un échantillon d'environ 1g de LSM. On a intérêt à conserver le même échantillon dans le réacteur pour garantir une bonne répétabilité des expériences. Toutefois il est toujours difficile d'avoir des thermogrammes parfaitement superposables. Par ailleurs, au cours d'une même série, l'aire totale des pics de désorption diminue probablement à cause de la chute progressive de surface spécifique de la poudre étudiée.

IV.B.3 Résultats

IV.B.3.a Etude des 'blancs'

On appelle « blanc », le thermogramme obtenu après dégazage de la surface de la poudre à 750°C, pendant 2h, à 10^{-6} mbar. Sur ces thermogrammes, malgré ce dégazage préalable, des espèces adsorbées sur la poudre, sur les parois en quartz du réacteur, sur les joints et toute la tuyauterie jusqu'au spectromètre dégazent encore. Il est important de répéter plusieurs fois cette expérience pour obtenir des thermogrammes reproductibles (cf. masse 32, Figure 52). C'est le thermogramme n°3 qui par la suite sera soustrait à ceux obtenus après contact avec l'oxygène.

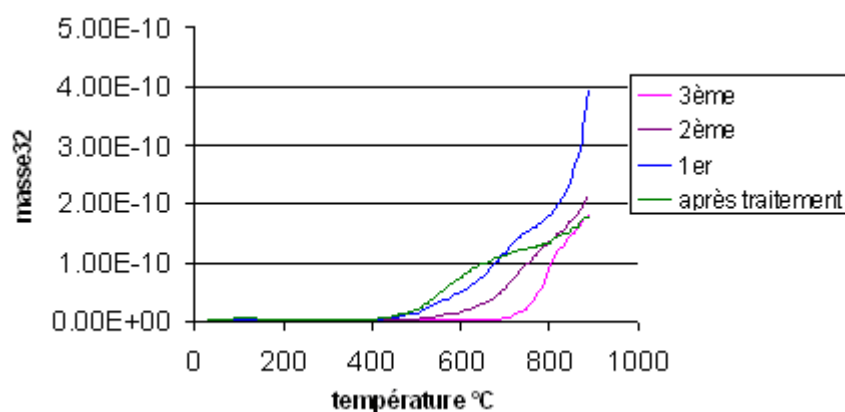


Figure 52 : Thermogrammes de la masse 32 lors d'essais similaires.

IV.B.3.b Influence de la température d'adsorption

En jouant sur la température d'adsorption, il est possible de mettre en valeur certaines espèces. En effet une température d'adsorption, fixée à 400°C par exemple, permet seulement l'adsorption des espèces qui s'adsorbent à des températures inférieures et qui désorbent à des températures supérieures. Ainsi comme le montrent les courbes de la série n°1, Figure 53, lorsque l'on fait adsorber de l'oxygène à des températures de l'ambiante à 500°C, on voit apparaître 4 pics distincts : 400, 500, 600 et 700°C. De plus tout ce qui s'adsorbe sur LSM à des températures inférieures à 500°C a fini de désorber avant 900°C.

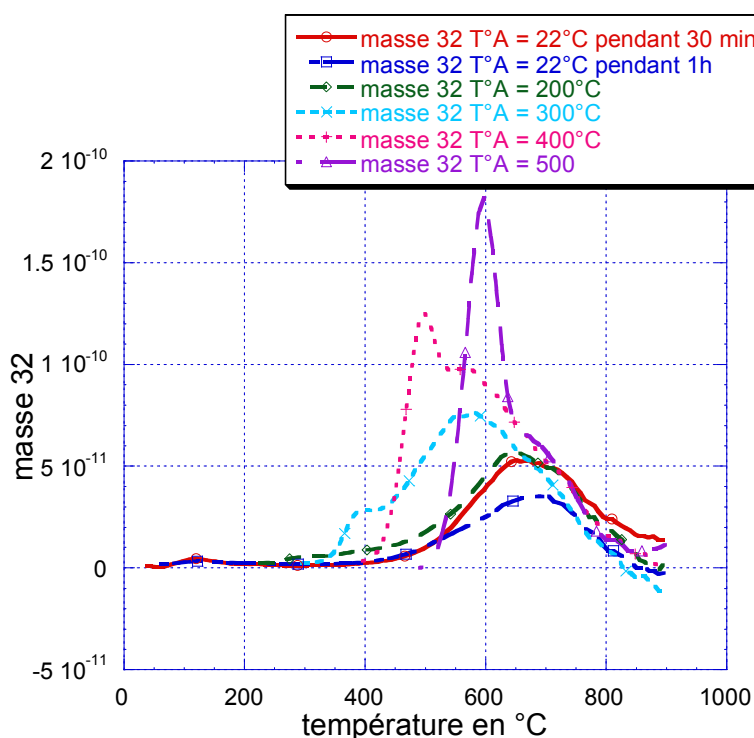


Figure 53: Thermogrammes de la masse 32 pour différentes températures d'adsorption, à 50 mbar pendant 30 min (série n°1).

Sur la série d'expériences présentées sur la Figure 54, le dégazage de la surface n'était pas correctement effectué comme on peut le voir sur les courbes relatives aux températures d'adsorption inférieures à 500°C (elles ne se terminent pas à 0 en ordonnée). Toutefois pour les températures d'adsorption supérieures à 600°C, un nouveau maximum apparaît autour de 870°C. Ce pic peut correspondre à un oxygène de volume lié à un écart à la stœchiométrie dans LSM suite au contact avec l'oxygène à haute température.

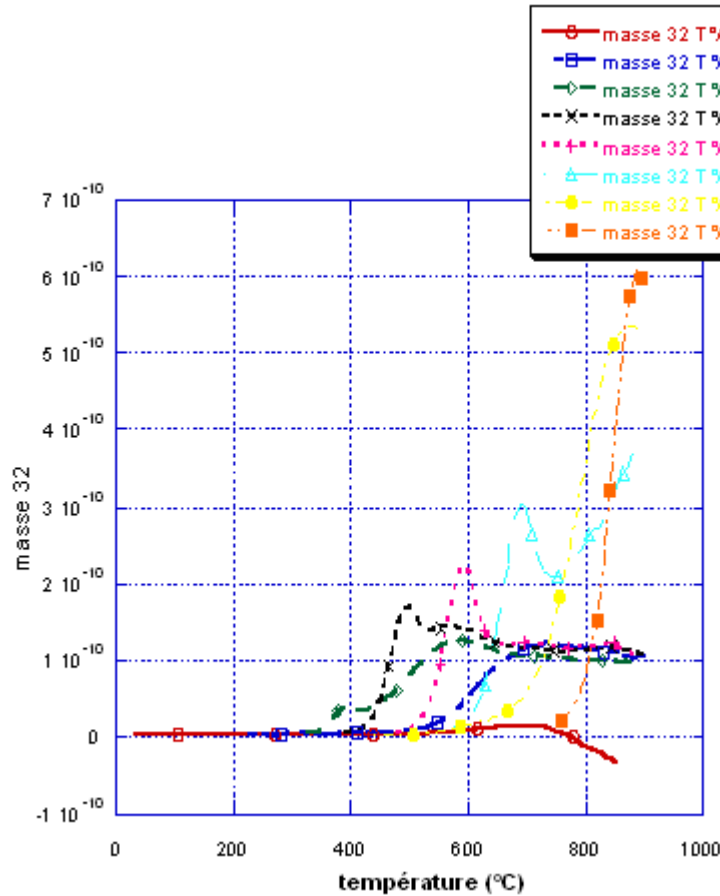


Figure 54 : Thermogrammes de la masse 32 pour différentes températures d'adsorption à 50 mbar pendant 30 min (série n°2).

IV.B.3.c Décomposition des spectres

Pour analyser les spectres, nous nous sommes inspirés des travaux de Le Thiesse [Thi85] : une méthode empirique de décomposition des spectres a été utilisée. L'examen des thermogrammes expérimentaux les plus simples, où un pic élémentaire est relativement bien isolé, montre qu'en première approximation, l'allure d'un pic peut être assimilée à une courbe de Gauss. On pourra donc le caractériser par l'abscisse de son maximum, sa hauteur et sa largeur à mi-hauteur. En écrivant la vitesse de désorption comme la superposition des différents pics observés, on obtient l'expression suivante :

$$V_d = \sum_{i=1}^n V_{d_{Mi}} \exp\left(-\frac{(T - T_{Mi})^2}{\omega_i}\right)$$

avec : V_d , vitesse de désorption ; V_{dMi} hauteur de la gaussienne ; T_{Mi} , abscisse au sommet (=température de désorption) ; ω_i , détermine la largeur à mi-hauteur et n est le nombre de pics.

Pour décomposer les thermogrammes, il faut donc connaître le nombre de composantes. Sur la base des essais réalisés, il est possible de distinguer 6 contributions : 400, 500, 590, 700, 790 et 870°C¹. Pour déterminer les largeurs à mi-hauteur, ω_i , on se base, comme le fait Le Thiesse [Thi85], sur une valeur optimale pour chacune des six espèces, déterminée à partir des thermogrammes aux pics bien isolés. Nous obtenons ainsi des valeurs comprises entre 2000 et 4000 K⁻².

Les seules inconnues restantes sont les hauteurs des gaussiennes (V_{dMi}). Pour celles-ci, on utilise le logiciel Sigmaplot, qui va ajuster les valeurs des V_{dMi} afin d'obtenir le meilleur accord possible entre la courbe expérimentale et la courbe calculée selon l'expression ci-dessus.

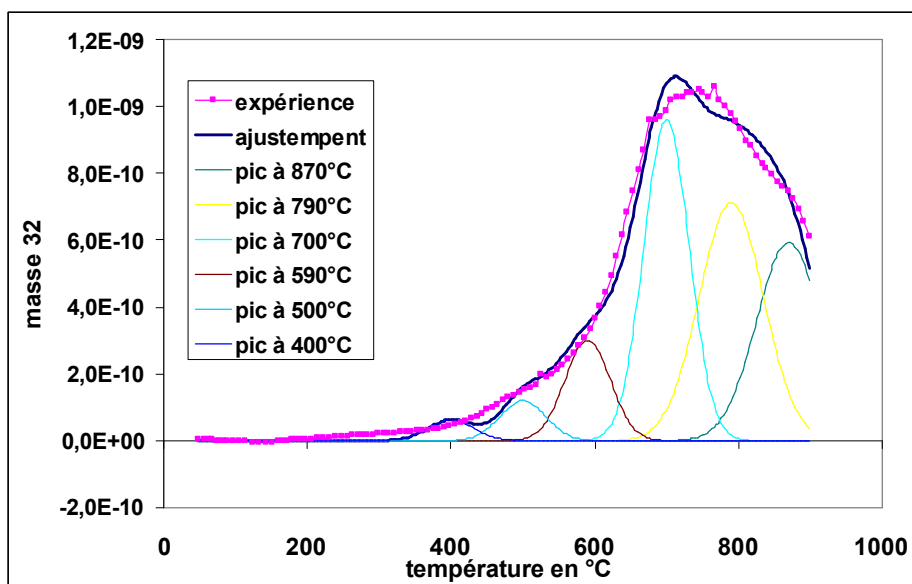


Figure 55 : Décomposition du thermogramme réalisé après adsorption d'oxygène de 700°C à l'ambiante.

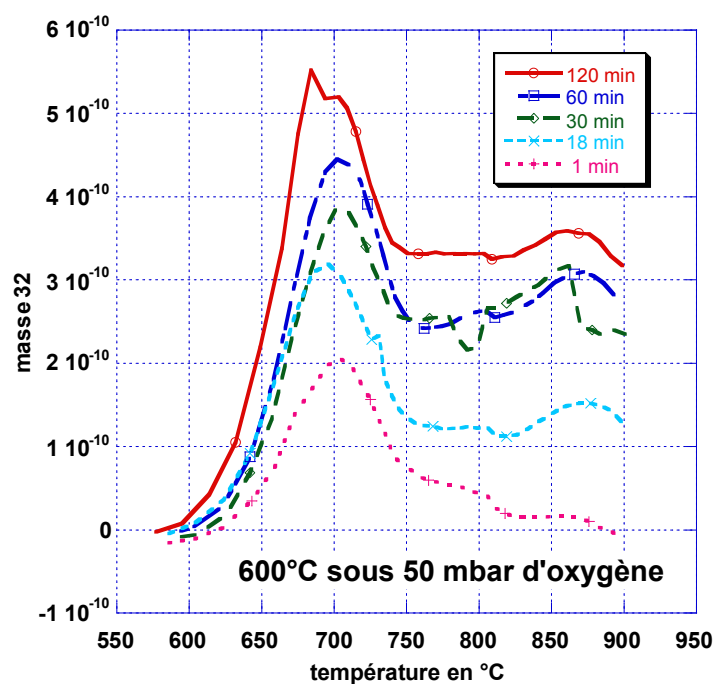
La Figure 55 montre un exemple de thermogramme obtenu après avoir effectué une adsorption d'oxygène à 700°C suivie d'un retour à la température ambiante sous oxygène. Ainsi toutes les espèces peuvent être simultanément présentes avant désorption. La décomposition obtenue indique un étalement plus important des pics pour l'expérience que ce qui est prévu par le modèle. En effet, les valeurs de ω_i choisies à partir des pics isolés sont trop faibles pour cette expérience où les espèces oxygènes ont pu, lors du refroidissement, modifier leur liaison sur le site d'adsorption.

¹ Le pic à 870°C apparaît surtout dans les thermogrammes obtenus après adsorption à $T^{\circ}A > 500^{\circ}C$.

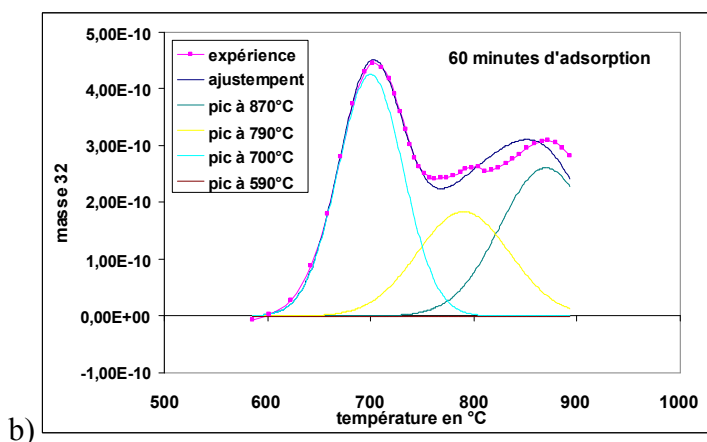
Néanmoins la décomposition permet d'obtenir les quantités mises en jeu pour chaque espèce. Cette décomposition va donc nous permettre d'exploiter quantitativement les données d'une même série de mesures.

IV.B.3.d Influence de la durée d'adsorption

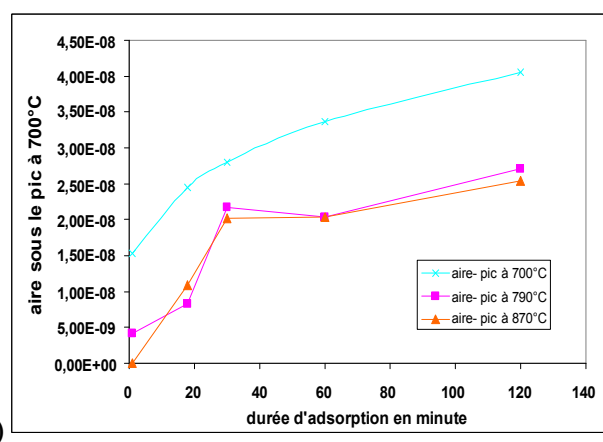
L'influence de la durée d'adsorption, présentée sur la Figure 56, est très nette. Plus on laisse du temps à l'adsorption, plus les pics de désorption sont intenses. L'adsorption d'oxygène sur LSM n'est donc pas un processus très rapide.



a)



b)



c)

Figure 56 : a) Thermogramme de la masse 32, pour $T^{\circ}A=600^{\circ}C$, 50 mbar, pour différentes durées d'adsorption ; b) exemple de désomation du thermogramme après 60 min d'adsorption ; c) quantité d'oxygène désorbé des pics à 700°C, 790°C et 870°C après adsorption à 600°C pendant des durées variables.

On remarque par ailleurs que la cinétique de désorption est, elle aussi, assez lente puisque la montée en température de 20°/min jusqu'à 900°C de l'analyse ne suffit pas à dégazer la surface. Il faut chauffer 2h de plus à 750°C pour retrouver une surface à peu près exempte d'espèces adsorbées.

IV.B.3.e Influence de la pression d'oxygène

En faisant varier la pression d'oxygène établie lors de l'adsorption, on obtient des courbes avec des allures d'isothermes d'adsorption en prenant l'aire sous les pics issue de la décomposition des thermogrammes. Les résultats sont présentés sur la Figure 57 pour une adsorption à 700°C d'une durée de 2 ou 30 minutes. Ces courbes révèlent un phénomène de saturation, bien que les valeurs obtenues ne soient pas liées à des états d'équilibre d'adsorption. Des études plus précises sur la cinétique d'adsorption de l'oxygène seraient nécessaires pour expliquer l'origine de ce comportement.

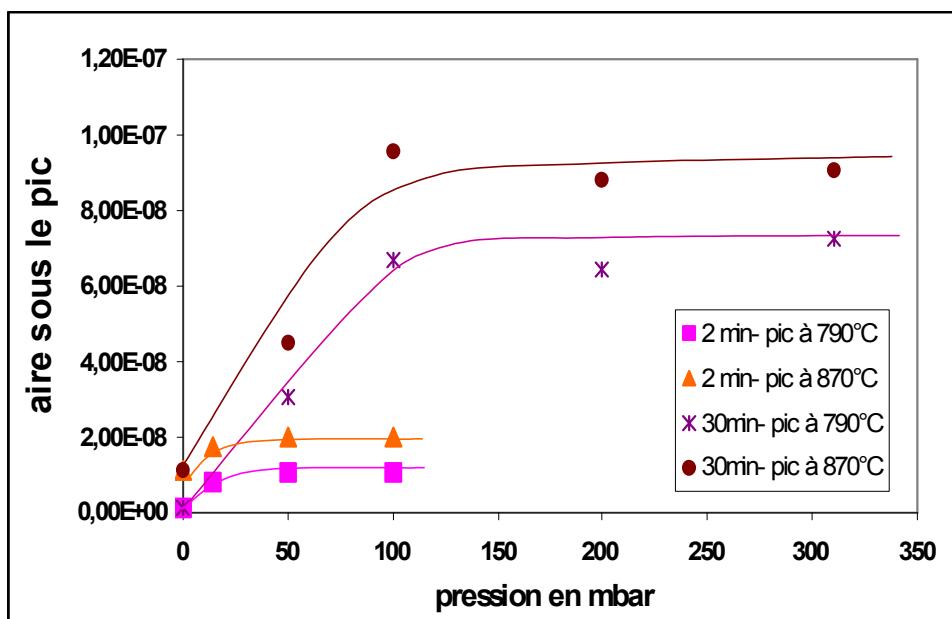


Figure 57 : Influence de la pression d'oxygène lors de la phase d'adsorption sur la hauteur du maximum du thermogramme de la masse 32, après 2 min ou 30min d'adsorption.

IV.B.3.f Conclusions

Certains résultats obtenus par thermodésorption sont très intéressants pour notre étude. En particulier, l'existence de 6 températures de désorption de l'oxygène est à souligner.

Les 5 espèces 'basses températures' correspondent certainement à des espèces adsorbées en surface. L'interprétation de la sixième espèce à haute température est plus délicate vis-à-vis de la non-stœchiométrie du matériau en température et à faible pression en oxygène. En effet à ces températures, et sous vide, il est probable que le matériaux désorbent des espèces oxygénées de volume.

Un autre résultat intéressant est que les quantités désorbées augmentent quand la durée d'adsorption augmente. Ceci signifie que le processus d'adsorption n'est pas très rapide.

IV.C Thermogravimétrie

IV.C.1 Objectifs et principe de mesure

L'objectif recherché avec cette technique d'analyse est de suivre en fonction du temps les variations de masse d'un échantillon de poudre lors de la mise en contact avec l'oxygène, dans différentes conditions de température et de pressions partielles. L'ATG est en effet complémentaire de la spectrométrie IR et de la TPD, car elle permet de mesurer les quantités adsorbées à l'équilibre, et donc de tracer les isothermes d'adsorption. La vitesse de variation de masse renseigne sur la cinétique du processus. Cependant dans le cas de solides pouvant présenter des variations de stœchiométrie, la thermogravimétrie est aussi utilisée pour en mesurer les écarts, dans des conditions fixées de température et de pression partielle en oxygène. Cela a été réalisé, par exemple, par Kuo et al. dans le cas de LSM [Kuo89]. De ce fait l'interprétation des résultats est délicate. C'est pourquoi une étude sur des poudres de surfaces spécifiques différentes a été réalisée dans l'espoir de différencier les effets de la non-stœchiométrie et de l'adsorption sur les variations de masse.

IV.C.2 Méthode expérimentale

Pour réaliser cette étude, la microbalance symétrique utilisée est un TAG 16 de SETARAM. Un mélange de gaz circule dans la cellule de mesure : le gaz porteur composé uniquement d'hélium (1L/h) et le gaz auxiliaire composé soit d'hélium soit d'oxygène (1L/h).

IV.C.3 Résultats

Les échantillons étudiés sont la poudre "Superconductive" sans traitement, la même poudre traitée à 1200°C pendant 10h, et un mélange de LSM et MnCO_3 (composition visée : $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.9}\text{MnO}_3$). Ils sont préalablement dégazés à 1000°C dans le TAG (d'après la thermodésorption, toutes les espèces désorbent).

La Figure 58 représente les variations de la masse (Δm) au cours des différentes conditions de température et atmosphère gazeuse sur la poudre "Superconductive". La partie de la courbe représentant Δm (en %) au cours du temps lors de l'introduction d'oxygène à 750°C est illustrée sur la Figure 59.

La variation de masse observée en palier à 750°C correspond à $0,18 \% \pm 0,01$ pour la poudre “Superconductive”. A partir d’une seconde expérience effectuée sur la même poudre préalablement recuite à 1200°C pendant 10h, la prise de masse après adsorption dans les mêmes conditions est de $0.16\% \pm 0,01$.

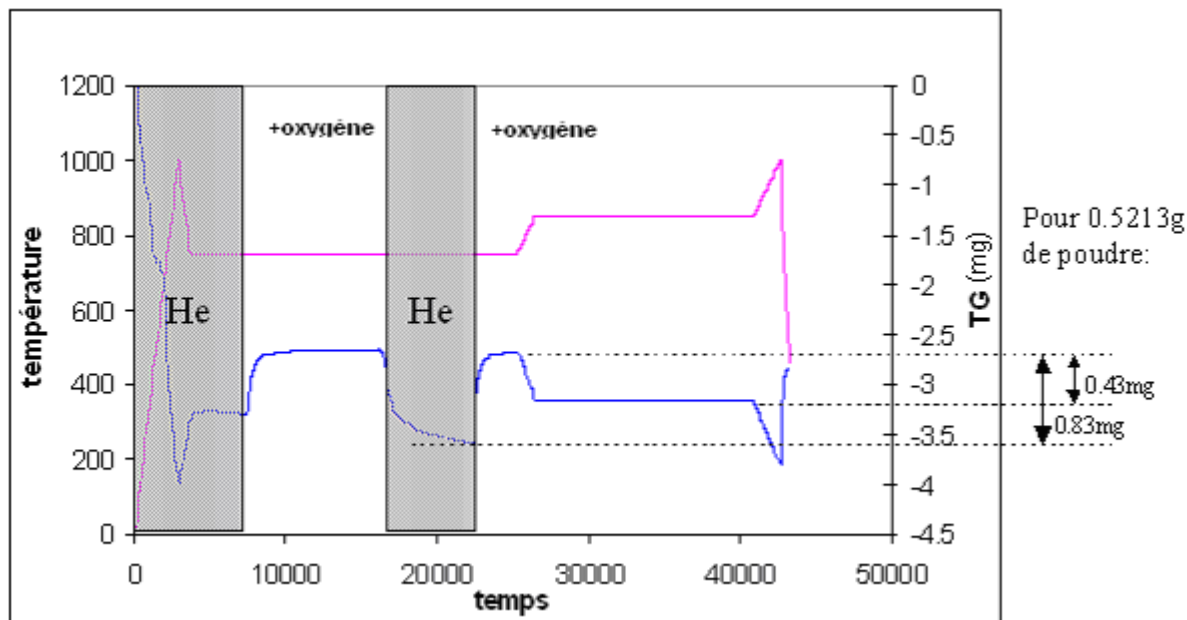


Figure 58 : Variation de masse de la poudre initiale LSM en fonction de la température et de l'atmosphère.

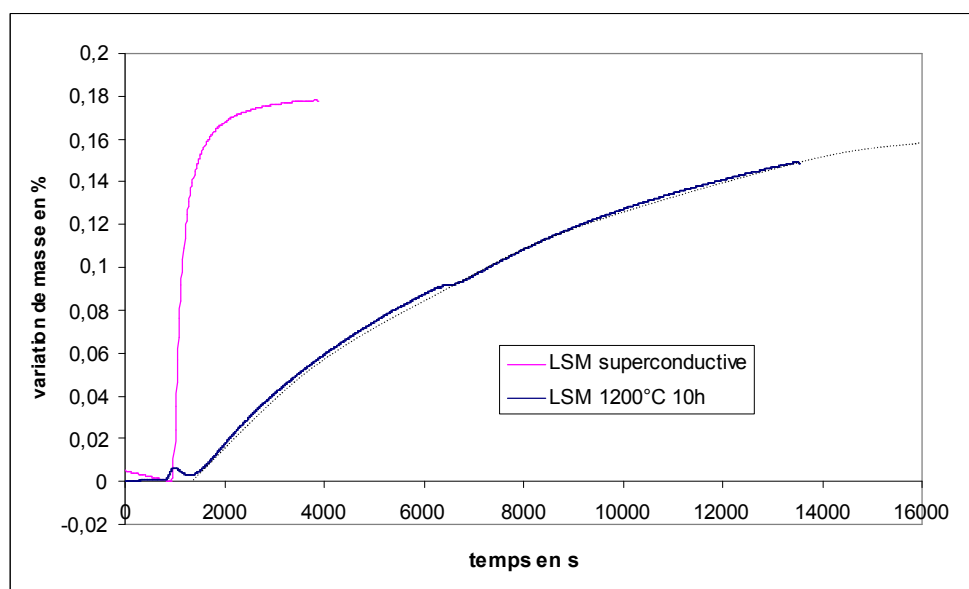


Figure 59 : Gain de masse (en %) sur poudre LSM “Superconductive” et sur poudre préalablement recuite 1200°C 10h, lors de l’introduction de 50% d’oxygène à 750°C.

On remarque, sur la Figure 59, que la cinétique dépend, beaucoup de la surface spécifique des échantillons. Il faut plus de 5 heures pour arriver à l’équilibre pour la poudre recuite, alors que moins de 20 minutes suffisent pour la poudre “Superconductive”.

Le Tableau 14 récapitule les valeurs de prise de masse des différents échantillons. La valeur de Δm de la poudre recuite est pratiquement égale à celle observée sans recuit alors que les surfaces spécifiques des deux poudres sont dans un rapport 3 à 4.

échantillon	Surface BET des poudres m^2/g	Fraction massique du gain d' O_2 à $750^\circ C$
Poudre initiale 1	$3,4 < x < 3,9$	$0,18\% \pm 0,01$
Poudre initiale 2	$\sim 3,4$	$0,19\% \pm 0,01$
Poudre recuite $1200^\circ C$, 10h	1	$0,16\% \pm 0,01$
Mélange LSM+ $MnCO_3$	-	$0,16\% \pm 0,01$

Tableau 14 : Comparaison des échantillons en ATG.

La prise de masse n'étant que très faiblement dépendante de la surface spécifique des échantillons, nous pouvons en déduire que l'écart à la stœchiométrie en oxygène est, pour l'essentiel, responsable des variations mesurées. En conséquence, il n'est pas possible de quantifier l'adsorption seule par cette technique.

Remarque :

- D'après Kuo et al. [Kuo89] pour $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3+\delta}$, et selon les calculs de δ (la sur-stœchiométrie en oxygène) en annexe **II.B** (page 245) à $750^\circ C$ on aurait $\delta \sim +0,075$ pour 0,5 atm d'oxygène. Si on se réfère à l'article par Mizusaki et al. [Miz00a], qui montre qu'il existe une valeur maximale pour δ , on aurait $\delta \sim +0,07$. Ce qui signifie lorsque l'on passe de l'hélium à l'oxygène que la sur-stœchiométrie de LSM représenterai un gain de masse de l'ordre de 0,5 %, ce qui est supérieur à nos résultats...
- Le mélange LSM+ $MnCO_3$ ne fournit pas de résultat différents de la poudre stœchiométrique.

IV.D Calorimétrie

Cette étude a été réalisée dans notre laboratoire par Nicolas Guillet (ingénieur de recherche) avec la collaboration de Geoffrey Labonne (stagiaire IUT).

IV.D.1 Objectifs et principe de mesure

Par analyses IR et TPD, au moins deux espèces d'oxygène adsorbé ont été mises en évidence. La calorimétrie est une technique qui permet de déterminer la chaleur d'adsorption d'un gaz dans des conditions de températures fixées. L'objectif recherché ici est de voir s'il est possible de distinguer des domaines de température (et éventuellement de pression) pour lesquels l'adsorption de l'oxygène est différente.

Afin de mesurer les quantités de chaleur échangée au cours d'une réaction d'adsorption, il est nécessaire d'utiliser un calorimètre doté d'une grande sensibilité. Le calorimètre de Tian et Calvet mesure à la fois le flux de chaleur dû à la réaction dans l'enceinte interne du réacteur et les fuites thermiques vers l'extérieur.

A partir du flux de chaleur mesuré au cours du phénomène, on obtient par intégration du signal la quantité de chaleur, Q . Si on connaît la quantité d'espèces adsorbées, $\Gamma\theta$, la variation d'enthalpie de l'adsorption, $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ peut alors être déterminée car :

$$Q = \Gamma \theta \Delta H^\circ_{\text{ads}}$$

avec Γ la quantité totale de sites à la surface de LSM et θ , le taux de recouvrement.

Si, en parallèle à l'étude calorimétrique, une étude thermogravimétrique permet de mesurer la variation de masse engendrée par l'adsorption dans les mêmes conditions, alors la valeur de $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ peut être déduite.

IV.D.2 Méthode expérimentale

Le calorimètre utilisé est un microcalorimètre haute température de SETARAM, pouvant travailler de l'ambiante à 850°C. L'appareil et le travail d'étalonnage sont présentés dans la thèse de Nicolas Guillet [Gui01].

Le circuit de gaz en sortie des tubes de quartz est composé d'une pompe primaire, de jauges de pression et de vannes 'micro-fuite' d'introduction des gaz. Il permet de travailler

dans des conditions gazeuses statiques, sur une gamme de pression comprise entre 0,1 mbar et 1 bar.

L'expérience consiste à enregistrer le flux de chaleur produit lors de l'introduction d'un mélange gazeux dans le réacteur, puis d'enregistrer le signal lors du pompage jusqu'à atteindre la pression résiduelle de 0,1mbar.

L'échantillon de LSM utilisé, pour des raisons pratiques, est élaboré sous forme de couche sérigraphiée (il n'est pas souhaitable d'introduire de la poudre à l'intérieur des tubes en quartz de 80cm de long et les pastilles frittées n'offrent pas autant de surface spécifique que les couches sérigraphiées). Les couches étant réalisées sur des plaques d'alumine, une masse équivalente de plaque d'alumine est introduite dans le tube de référence.

Le couplage avec la thermogravimétrie est réalisé avec une microbalance symétrique MTB 10⁻⁸ de SETARAM. Celle-ci est reliée au même circuit gazeux que le calorimètre. L'échantillon dans la balance est sous forme de poudre de LSM (ayant subi le même traitement thermique que les couches sérigraphiées, c'est à dire 1200°C (2h)).

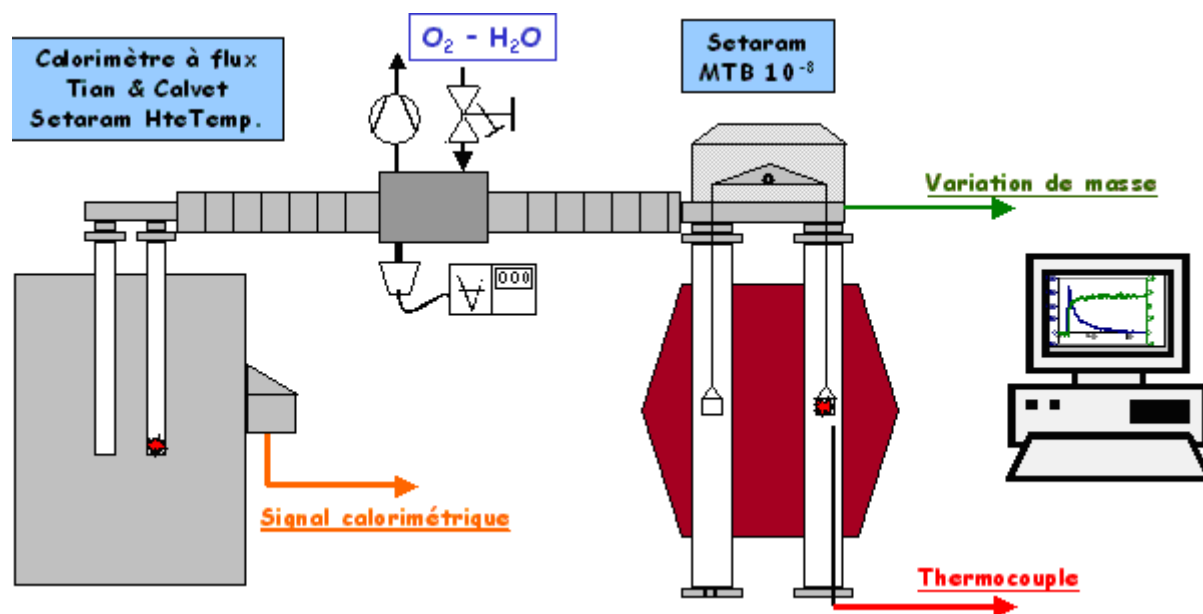


Figure 60 : Dispositif expérimental couplé du calorimètre et de la balance.

IV.D.3 Résultats

Sur la Figure 61 est présenté le signal en sortie du calorimètre, soit le flux de chaleur lors d'un cycle : début à 1 hPa sous O_2 , injection de 200 hPa de O_2 puis après stabilisation du signal, pompage à 1 hPa. L'expérience a été réalisée à 800°C.

La puissance dissipée lors de l'adsorption est obtenue en intégrant ce flux. La comparaison de la puissance dissipée lors de l'adsorption et celle consommée lors du pompage indique que le phénomène d'adsorption de O_2 est parfaitement renversable. Il est de plus exothermique.

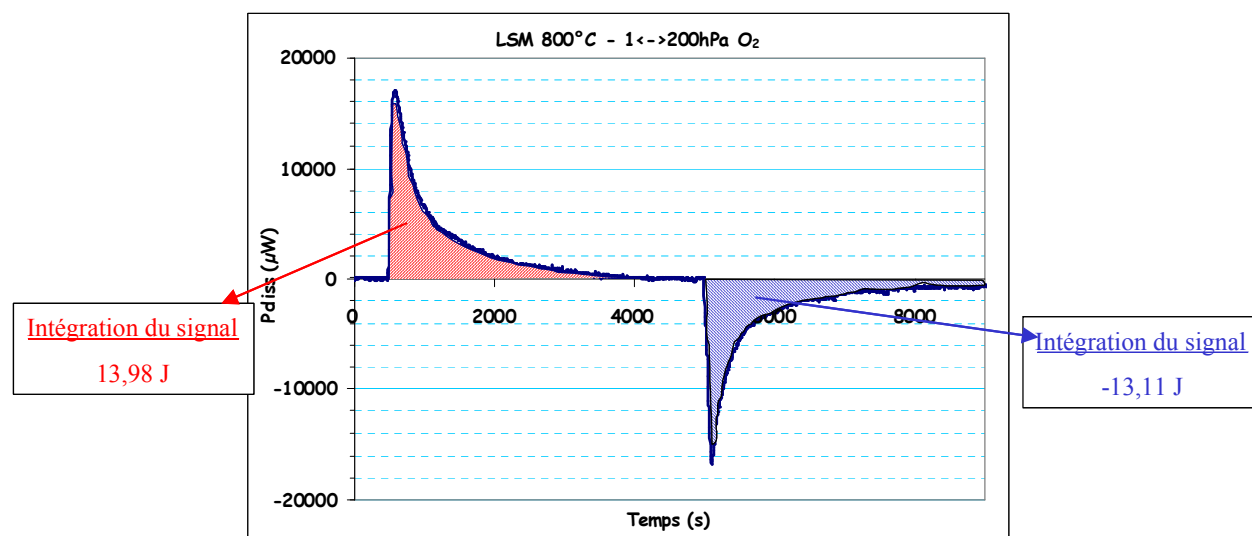


Figure 61 : Signal de sortie du calorimètre lors d'un cycle injection/pompage ($\sim 0,5 m^2$ de LSM).

Sur la Figure 62 sont superposées les courbes obtenues simultanément par calorimétrie et thermogravimétrie à 800°C, suite à l'injection de 200 hPa d'oxygène. Les grandeurs obtenues sont rapportées à la surface accessible au gaz, obtenue par analyse BET, pour chacun des échantillons concernés. La prise de masse correspond à 0,14 %, ce qui est à comparer à la valeur 0,18 % obtenue en ATG à 750°C.

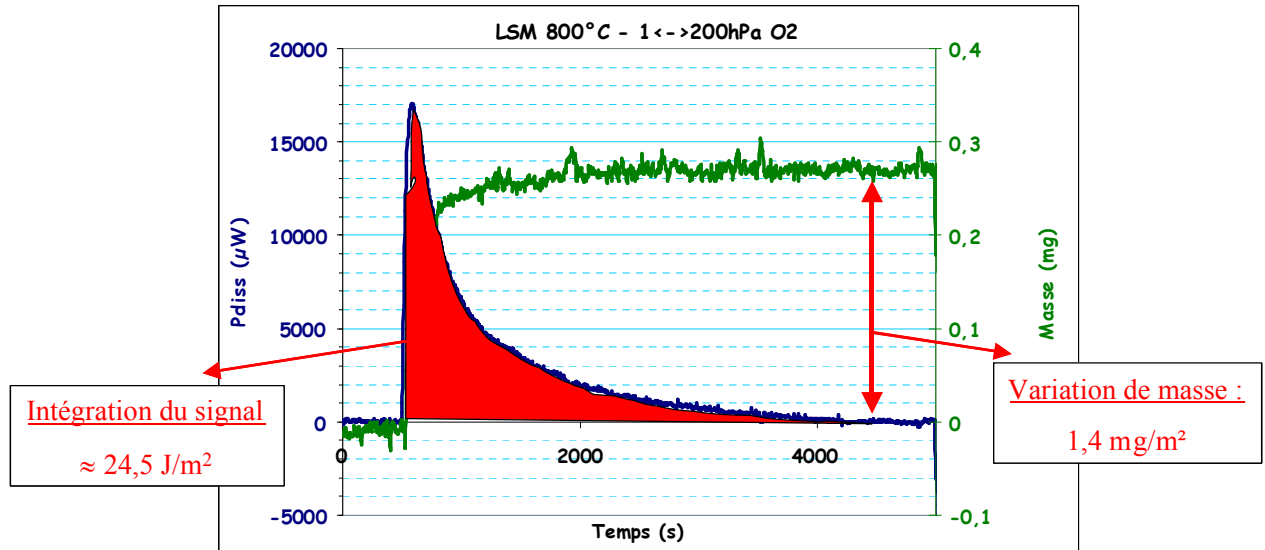


Figure 62 : Superposition du signal du calorimètre avec le signal de la thermobalance (résultat rapporté à la surface des échantillons accessible au gaz).

Les essais réalisés à différentes pressions (Figure 63) permettent selon les deux techniques de bien retrouver l'allure d'une isotherme de Langmuir (la courbe correspond à un ajustement par la fonction $\frac{\sqrt{KP}}{1 + \sqrt{KP}}$ caractéristique d'une adsorption dissociative).

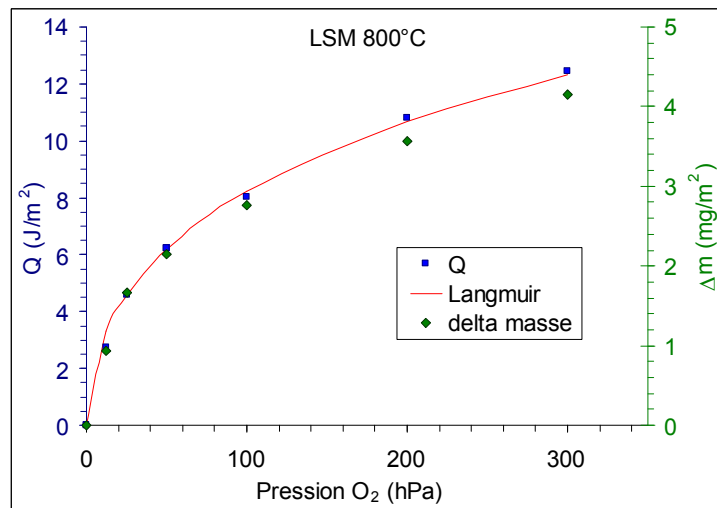


Figure 63 : Chaleur et gain de masse en fonction de la pression d'oxygène ; ajustement selon l'équation de l'isotherme de Langmuir.

A haute température, d'après les analyses thermogravimétriques, les transferts d'oxygène lié à la non-stœchiométrie du matériau (Δm_{stoe}) se superposent aux phénomènes d'adsorption (Δm_{ads}). Notons que la chaleur dégagée lors de l'injection de O₂ englobe aussi

bien la formation d'espèces adsorbées (Q_{ads}) que les processus liés à l'équilibre entre LSM et oxygène (Q_{stoe}) :

$$\Delta m_{exp} = \Delta m_{ads} + \Delta m_{stoe}$$

De même pour la chaleur dissipée, on peut écrire :

$$Q_{exp} = Q_{ads} + Q_{stoe}$$

On peut exprimer Q_{exp} en fonction des variations d'enthalpie d'adsorption et de non-stœchiométrie :

$$\frac{Q_{exp}}{m_{ech}} = S_{BET} \sum_{i=1}^n \Gamma_i \theta_i \Delta H_i^{\circ ads} + \frac{\delta \Delta H^{\circ stoe}}{M_{LSM}}$$

avec M_{LSM} , la masse molaire de LSM, S_{BET} la surface spécifique de l'échantillon et m_{ech} sa masse (en g), δ l'écart à la stœchiométrie en oxygène, $\Delta H^{\circ stoe}$ l'enthalpie de réaction entre LSM et O_2 , ΔH_i° l'enthalpie d'adsorption de l'espèce oxygène adsorbé i sur LSM, Γ_i et θ_i respectivement la quantité de sites d'adsorption par unité de surface et le taux de recouvrement de l'espèce i .

Remarque : l'équilibre entre O_2 et LSM met en jeu une étape d'adsorption d'oxygène, celle-ci est incluse dans le mécanisme régissant la stœchiométrie en oxygène ; elle n'est donc pas incluse dans le terme

$S_{BET} \sum_{i=1}^n \Gamma_i \theta_i \Delta H_i^{\circ ads}$ relatif aux différentes espèces adsorbées.

D'après l'exploitation des données bibliographiques (voir en annexe II.B page 245), on peut estimer $\Delta H^{\circ stoe}$ à -25 kJ/mol, et δ en fonction des conditions de pression/température.

Il est donc possible d'évaluer le terme $S_{BET} \sum_{i=1}^n \Gamma_i \theta_i \Delta H_i^{\circ ads}$ pour les différentes températures et pressions d'expérience. Sur la Figure 64 sont reportées les valeurs ainsi obtenues. Une zone de « transition » apparaît vers 800°C : en effet, les valeurs varient peu jusqu'à 800°C et augmentent de manière significative quand la température augmente, et cela d'autant plus que la pression d'oxygène est forte. Ce résultat est en accord avec l'existence d'espèces adsorbées différentes entre 700°C et 900°C¹, et confirme donc les observations faites en TPD.

¹ Quand la température augmente, pour une espèce i , θ_i diminue alors que Γ_i et $\Delta H_i^{\circ ads}$ ne varient pas. Donc pour que le terme Σ augmente, il faut qu'il y ait un changement dans la nature des espèces adsorbées qui induit un changement des valeurs de Γ_i et $\Delta H_i^{\circ ads}$.

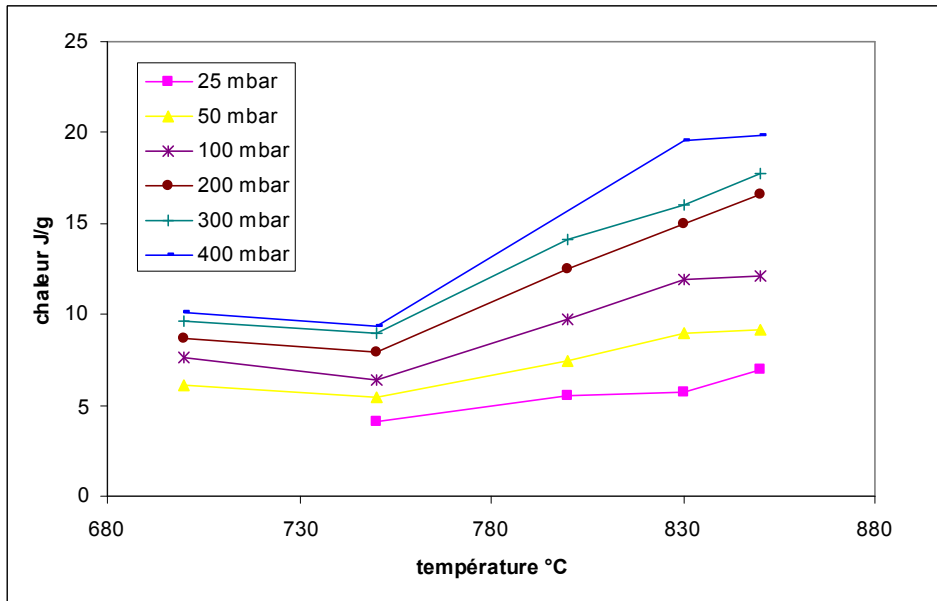


Figure 64 : Quantité de chaleur liée à l'adsorption d'oxygène, $(S_{BET} \sum_{i=1}^n \Gamma_i \theta_i \Delta H_i^{\circ ads})$, en fonction de la température pour différentes pressions d'oxygène.

Il n'est pas possible d'exploiter davantage ces résultats. On retiendra de cette série d'expériences que la chaleur dégagée due à l'adsorption augmente avec la température au-dessus de 800°C et que ceci est lié à l'existence d'espèces oxygénées différentes de celles se formant à des températures inférieures.

IV.E XPS

IV.E.1 Objectifs et principe de mesure

Cette technique consiste à analyser l'énergie d'électrons libérés par la surface d'un échantillon au cours d'une irradiation par des rayons X. L'énergie cinétique de l'électron est directement liée à son énergie de liaison dans l'atome et à celle du photon incident. Du fait du faible libre parcours moyen des électrons (~2,5 nm), la technique permet de caractériser les surfaces sur une profondeur inférieure à 10 nm (seules les premières couches atomiques sont étudiées). Il est alors possible de connaître la composition chimique de surface de l'échantillon (dont les espèces adsorbées comme d'ailleurs le carbone de contamination).

De plus, comme l'énergie des électrons de cœur varie avec l'environnement chimique, par comparaison à des valeurs répertoriées, cette technique renseigne aussi sur l'état chimique des atomes émetteurs.

L'émission d'un électron s'accompagne de plus d'un réarrangement électronique. Au cours de celui-ci, un électron des couches plus externes est susceptible de venir combler l'orbitale vacante. L'énergie est alors soit libérée sous forme de rayon X, soit ré-utilisée pour éjecter un autre électron ; c'est l'émission Auger.

La technique permet donc de vérifier la composition surfacique de nos poudres, de nos pastilles et de nos couches sérigraphiées. Il est par ailleurs possible de faire une abrasion de la surface, grâce à un décapage ionique sous ultra-vide, ce qui permet d'analyser les couches atomiques plus profondes. Dans le cas d'échantillons granulaires, des facteurs géométriques de rugosité et d'angle d'analyse moyennent la profondeur analysée.

IV.E.2 Résultats

La Figure 65 montre un exemple des spectres XPS obtenus avec une couche sérigraphiée de LSM, en utilisant un spectromètre de marque Cameca équipé d'une source X excitatrice de $MgK\alpha$ (450W), d'un analyseur MAC 3 et d'un seul multiplicateur d'électrons. On n'observe pas d'impureté majeure en surface des échantillons, excepté un pic dû au carbone de contamination (de même que pour la zircone, cf. annexe II.A).

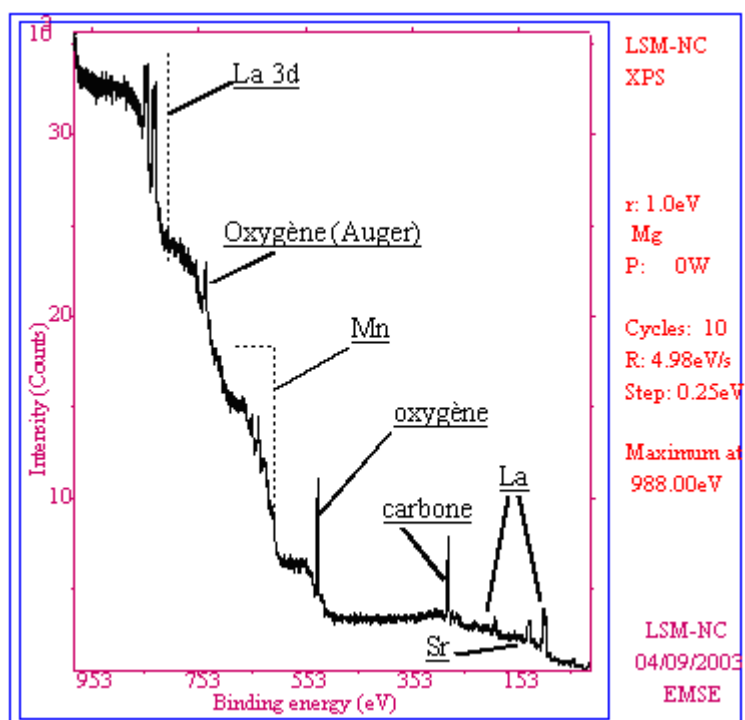


Figure 65 : Analyse XPS de la surface d'une couche sérigraphiée de LSM

En utilisant les valeurs des sections efficaces de Scofield [Sco76], nous avons déterminé les rapports de stœchiométrie dans divers échantillons (cf. Tableau 15).

Rapport	Théorie	Poudre initiale	Poudre recuite 1000°C	Poudre ségrégée 750°C	Poudre ségrégée 950°C	Couche 1200°C	Couche 1200°C (La _{0,8} Sr _{0,2}) _{0,9} MnO ₃
$\frac{N_{La}}{N_{Mn}}$	0,8	1,3 ± 0,3	1,3 ± 0,3	1,28 ± 0,6	1,14 ± 0,4	1,7 ± 0,4	0,95 ± 0,1 (théorie : 0,72)
$\frac{N_{La}}{N_{Sr}}$	4	4,0 ± 0,5	4,1 ± 0,2	3,6 ± 0,6	3,6 ± 0,3	2,4 ± 0,5	2,3 ± 0,2 (théorie : 4)
$\frac{N_{La}}{N_{O}}$	0,27	0,22 ± 0,05	0,25 ± 0,02	0,11 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,24 ± 0,05	0,17 ± 0,02 (théorie : 0,24)

Tableau 15 : Rapports stœchiométriques en surface des échantillons LSM.

Les rapports stœchiométriques révèlent, pour la poudre initiale, une sous stœchiométrie en manganèse (en surface). Ceci est certainement lié à la grande mobilité du manganèse. Cette sous-stœchiométrie se retrouve sur tous les échantillons testés.

La poudre recuite à 1000°C 2h ne montre pas davantage d'évolution du rapport La/Mn.

Les poudres « ségrégées » sont des poudres portées à 750° et 950°C pendant 24h. On remarque sur ces poudres une tendance à une ségrégation en strontium et une proportion plus forte d'oxygène.

Le résultat sur couche 1200°C, correspond à l'étude d'une couche sérigraphiée recuite à 1200°C, 2h. On y observe un important enrichissement en strontium de surface et le plus important

déficit en manganèse. Il en est de même sur la couche $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,9}\text{MnO}_3$, pour laquelle, par ailleurs, on vérifie bien son déficit en site A même si l'on ne retrouve pas les valeurs attendues.

IV.F Conclusions

Les études de caractérisation menées sur poudres nous ont permis de récupérer des informations utiles sur l'interaction entre LSM et l'oxygène.

La spectrométrie infra-rouge et la thermodésorption ont mis en évidence la présence de plusieurs espèces d'oxygène adsorbées en surface de LSM.

Les analyses par thermogravimétrie et calorimétrie ne donnent pas accès à toute l'information escomptée. La calorimétrie permet néanmoins de corroborer les observations en infra-rouge et en TPD en révélant un changement dans la nature des espèces adsorbées au-dessus de 800°C.

La spectroscopie XPS a révélé un important phénomène de ségrégation de strontium en surface entre la poudre et les couches sérigraphiées.

Les techniques décrites dans ce chapitre seront par ailleurs utilisées dans la suite du manuscrit pour des caractérisations sur couche et pour la compréhension des interactions chimiques entre LSM et la vapeur d'eau au chapitre 4.

V Caractérisation électrochimique des couches sérigraphiées

V.A Elaboration des cellules de tests

V.A.1 Réalisation du support électrolytique YSZ

Les supports électrolytiques sont réalisés au laboratoire. La poudre commerciale (Superconductive) est pressée d'abord uniaxialement, sans traitement préalable, à 100 MPa puis isostatiquement à 4000 MPa. Le frittage s'effectue à 1380°C pendant 2h, avec une montée en température de 15° par minute (conditions fixées d'après l'étude réalisée par César Steil [Ste96]). Les pastilles après recuit font ~17 mm de diamètre.

Ce processus correspond à celui utilisé au LEPMI à Grenoble, excepté le fait que les supports sont obtenus après découpe et rectification dans des barreaux. La Figure 66 montre les micrographies MEB de la section des deux types de supports. La différence entre les microstructures est probablement liée à la différence de fournisseur de poudre. A Grenoble, le fournisseur est Tosoh.

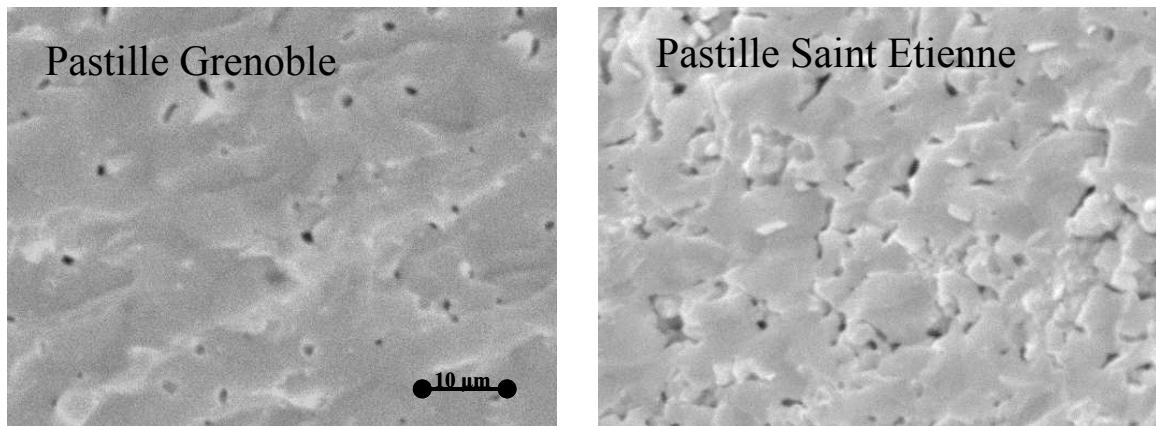


Figure 66 : Images MEB de la section de pastilles YSZ réalisées à Grenoble et à Saint Etienne.

Une gorge de 0,1 mm de diamètre est taillée dans la tranche afin d'y insérer un fil de platine pour réaliser l'électrode de référence. Afin d'obtenir un état de surface uniforme et parfaitement connu, chaque pastille est rôdée recto-verso. Il est possible de réaliser des rodages de 40 à 0,3 µm de précision. A partir de 6 µm on a déjà un poli-miroir. Enfin un nettoyage systématique des surfaces est réalisé par un passage aux ultrasons dans un solvant puis une montée à 800°C sous air.

V.A.2 Géométrie des dispositifs

Il existe plusieurs types de cellules de tests électrochimiques. On distingue par leur géométrie, les électrodes ponctuelles, des électrodes planes.

Les électrodes ponctuelles initiées par M. Kleitz [Kle68] servent à déterminer les phénomènes interfaciaux électrode/électrolyte tout en s'affranchissant de l'influence de la microstructure. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à la géométrie des électrodes planes.

Il existe deux types de montage selon le nombre d'électrodes : le montage à deux et à trois électrodes.

Le montage à deux électrodes est le plus simple à mettre en œuvre, car les électrodes symétriques sont en contact avec les surfaces planes et parallèles de l'échantillon de façon à connaître parfaitement le facteur géométrique. C'est le montage le plus utilisé pour les mesures de conductivité de l'électrolyte mais il ne permet d'étudier la réaction d'électrode que pour une faible polarisation autour de la tension d'équilibre.

L'adjonction d'une troisième électrode non polarisée (de référence) permet de s'affranchir du terme de surtension correspondant à la contre-électrode. Il est donc utilisé pour les études de polarisation d'une seule électrode. Mais pour ne pas rencontrer de problème de chute résistive, il est important de placer judicieusement cette troisième électrode de référence.

Pour notre étude, les deux types de montage ont été utilisés. Le schéma de la cellule à trois électrodes est présenté sur la Figure 67. Nous avons vu précédemment comment sont déposées les électrodes de travail par sérigraphie, il faut encore déposer la contre-électrode de façon symétrique par rapport à l'électrode de travail. Nous avons choisi de déposer soit par pulvérisation cathodique une fine couche de platine, soit par sérigraphie une électrode similaire à l'électrode de travail ce qui permet d'avoir sur une même cellule deux électrodes de tests. L'électrode de référence est réalisé par un mince fil de platine qui vient s'insérer dans la gorge réalisée préalablement sur la tranche de la pastille.

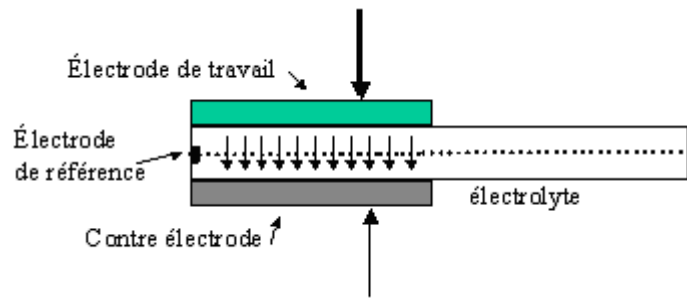


Figure 67 : Cellule trois électrodes.

On a également utilisé quelques dispositifs symétriques, dans ce cas, on dépose de part et d'autre de la pastille deux électrodes sérigraphiées identiques.

V.B Mesures électriques et électrochimiques

Pour évaluer les propriétés électriques et électrochimiques de nos couches, on utilise deux méthodes : la première consiste à mesurer ces propriétés à partir d'un courant continu, la seconde à partir d'un courant alternatif.

V.B.1 Mesures à courant continu

Cette méthode consiste à effectuer une mesure du courant électrique qui traverse un matériau lorsqu'on impose une différence de potentiel constante à ses bornes.

Pour cela, il suffit d'appliquer une tension U aux bornes de notre cellule (couche entre deux électrodes). La tension U peut alors être décomposée selon l'équation suivante :

$$U = RI + R_c I + \eta_a(I) - \eta_c(I) + E + \Delta\Phi$$

Avec I intensité du courant,

R résistance de l'échantillon,

R_c résistance de contact,

$\eta_a(I)$ et $\eta_c(I)$: surtension anodique et cathodique, elles caractérisent les cinétiques de réaction de transfert de charges (ions ou électrons) et les gradients de concentrations des espèces électroactives au voisinage des interfaces,

E : force électromotrice due à des réactions électrochimiques différentes aux deux électrodes,

$\Delta\Phi$: différence de potentiel électrique lorsqu'il y a création de charges d'espace (ce terme n'est significatif que pour des matériaux très peu conducteurs).

Cette technique ne permet en général pas d'avoir la valeur précise de la résistance de l'échantillon, puisque beaucoup d'autres effets électriques viennent se greffer à la mesure. Toutefois, dans le cas de couches sérigraphiées à base de LSM (conducteur essentiellement électronique) cette technique permet d'avoir une bonne approximation de la valeur de la résistance (les autres termes étant négligeables en comparaison). Ainsi, connaissant la résistance des couches et leur facteur géométrique, on obtient la valeur de conductivité des couches. La comparaison de ces valeurs entre elles peut nous renseigner sur leur microstructure (la qualité des chemins de percolation par exemple...)

Les mesures sont réalisées à partir d'un petit dispositif : deux électrodes en or déposées par évaporation cathodique viennent partiellement recouvrir un carré de LSM sérigraphié sur de l'alumine (Figure 68)¹. On prend alors contact sur les électrodes d'or sans endommager la microstructure de la couche. Des mesures à quatre pointes peuvent aussi être effectuées, au quel cas on s'affranchit des phénomènes de résistance d'électrode. Mais ceci est plus complexe à mettre en œuvre.

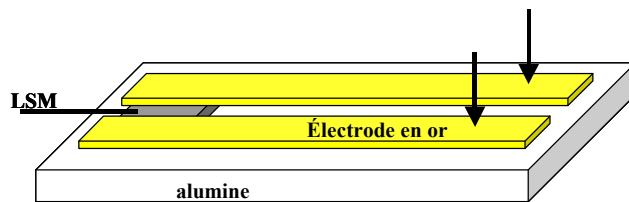


Figure 68 : Schéma du montage pour tester la conductivité des couches.

La résistance des couches est présentée sur la Figure 69a pour un nombre de dépôts variable. Les échantillons sont ici réalisés à partir d'une même encre à 60% de poudre et les couches sont recuites à 1150°C, pendant 2 heures. Plus le nombre de dépôts est grand, moins la couche est résistante. Toutefois le gain de résistance entre le 2^{ème} et le 3^{ème} dépôt n'est pas énorme. Par ailleurs, aucune différence de mesure de surface spécifique n'a été remarquée entre une couche de 5 dépôts et une couche de 2 dépôts.

¹ Remarque : On a voulu déposer d'abord les électrodes d'or, avant la couche sérigraphiée, pour ne pas influencer les performances, mais lors du recuit à 1200°C, l'or 'disparaît' (par diffusion).

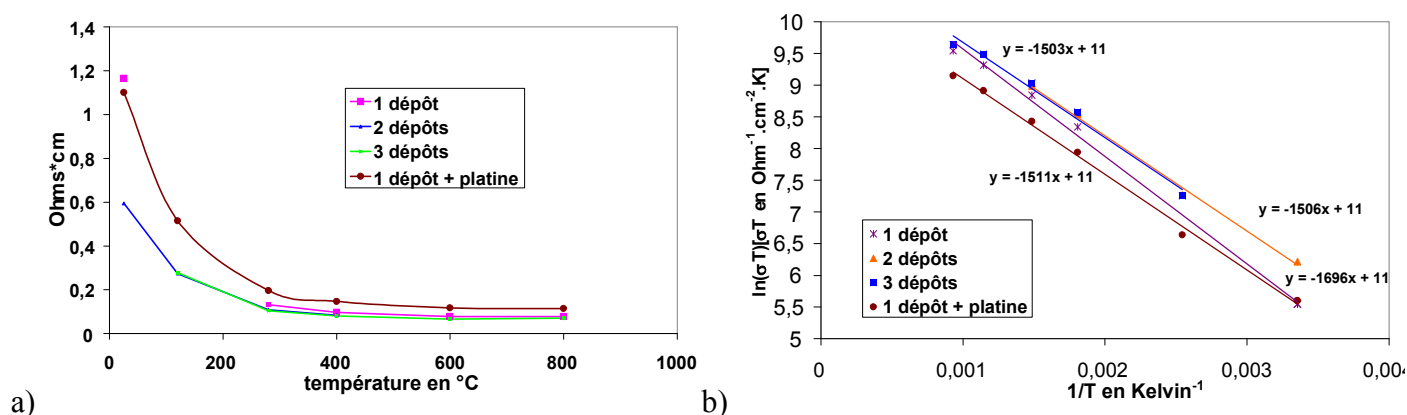


Figure 69 : a) Résistance normalisée des couches LSM en fonction de la température pour un nombre de dépôts variable avec une encre à 60% sur couche recuite à 1200°C pendant 2h. b) Diagramme d'Arrhenius de la conductivité .

Sur la Figure 69a est aussi présenté le résultat obtenu avec des électrodes de platine. Il semblerait que les électrodes de platine soient moins performantes que les électrodes d'or à moins que ce ne soit l'or qui diffuse mieux dans la couche de LSM lors du recuit.

L'influence de la composition des couches est présentée sur la Figure 70a. Les échantillons sont réalisés avec un seul dépôt et recuits à 1150°C. On voit que plus l'encre de départ est dense en poudre, moins la couche est résistive.

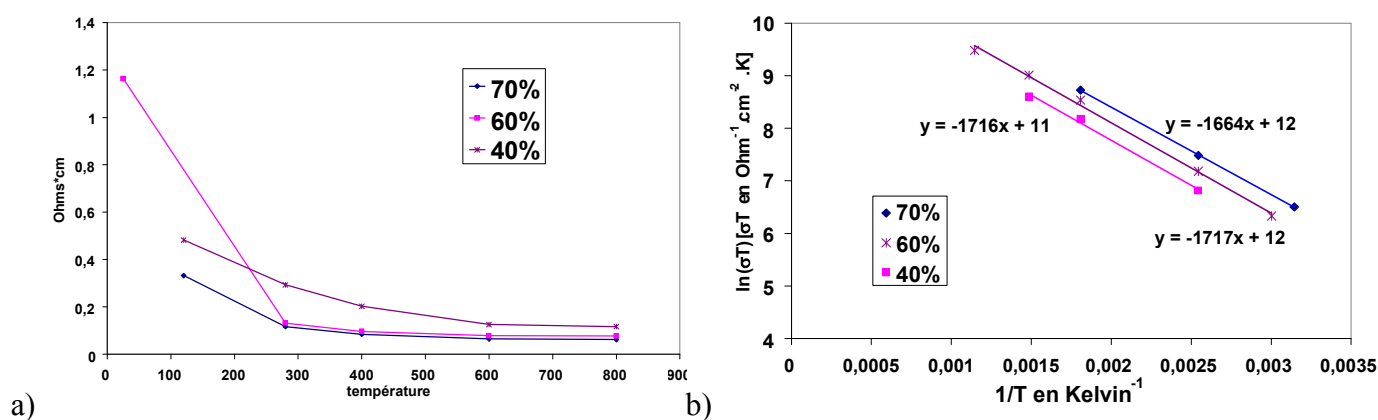


Figure 70 : a) Résistance des couches (1 seul dépôt, recuit à 1200°C pendant 2h) en fonction de la composition de leur encre (en % massique de poudre) ; b) Diagramme d'Arrhenius de la conductivité.

Pour toutes ces courbes de la résistance en fonction de la température, nous avons tracé $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1/T$ (avec $\sigma = 1/R_{\text{normalisé}}$). Pour l'ensemble des diagrammes d'Arrhenius présenté Figure 69b et Figure 70b, on trouve une énergie d'activation autour de 13 kJ/mol. On obtenait 8,6 kJ/mol avec le fritté de LSM (cf. paragraphe I.A.2).

Ces résultats montrent l'importance pour nos couches des problèmes de résistance dans le plan liés à la constriction des lignes de champ. En effet nos couches sont particulièrement poreuses et il est important de minimiser cette chute ohmique dans la couche soit en augmentant la proportion de poudre dans l'encre de sérigraphie, soit en augmentant l'épaisseur de l'électrode.

Enfin l'influence de la température de recuit a été testée (Figure 71). On observe que pour des durées de recuit de deux heures, la couche est meilleure conductrice électronique après un recuit à 1150°C qu'à 1250°C. Ce résultat peut l'expliquer si les joints de grains sont des courts-circuits électroniques. Des grains plus petits sont alors préférables. Il s'agirait d'une conduction électronique préférentiellement de surface, probablement lié a des phénomènes de ségrégation d'espèces en surface.

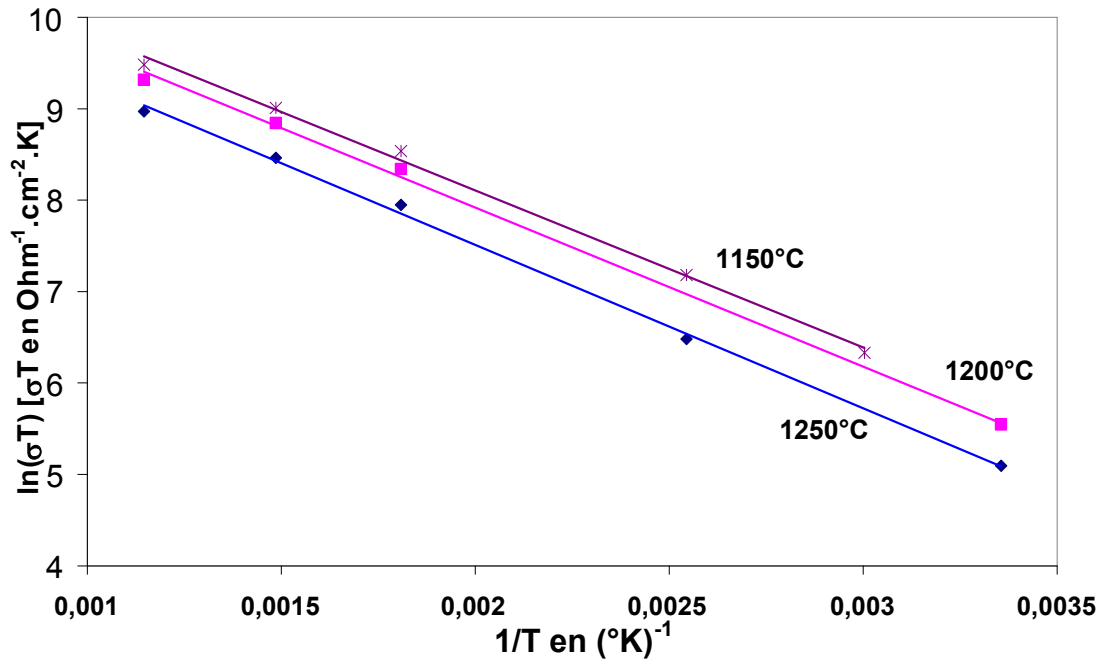


Figure 71 : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité des couches en fonction de leur température de recuit.

V.B.2 Mesures avec un courant alternatif

L'utilisation d'un courant alternatif, contrairement au courant continu, permet de s'affranchir des surtensions de polarisation et de concentration aux électrodes. Les propriétés électriques des matériaux peuvent être étudiées de manière efficace par la spectroscopie d'impédance, dont le principe de mesure est présenté en annexe II.C (page 247).

V.B.2.a Installation expérimentale

V.B.2.a.1 Montages

Deux montages ont été utilisés aux cours de la thèse.

Un premier montage au LEPMI (Grenoble) où les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'impédance Solartron (interface électrochimique : 1286, analyseur de fréquence : 1250). Cet appareil permet d'effectuer un balayage en fréquence entre 0,001 Hz et 65 kHz et de mesurer des valeurs d'impédance comprises entre 10 mΩ et 13 MΩ avec une précision de 0,01%.

La cellule de mesure est constituée d'un châssis en alumine qui maintient la cellule électrochimique. La prise de contact se fait en pressant sur l'électrode une grille de platine. Toutes les connexions se font ensuite avec des fils de platine que l'on ressoude aussi souvent que possible pour minimiser les chutes ohmiques liées aux connexions (soudure au chalumeau). La cellule de mesure est ensuite introduite dans la chambre d'expérimentation, constituée d'un tube en alumine étanche dans lequel vont circuler les gaz d'analyse. Le tube est placé dans un four électrique à résistor Pyrox commandé par un régulateur. La partie supérieure du montage, en acier inoxydable, comporte les passages électriques, l'entrée et la sortie des gaz et une chambre de refroidissement à circulation d'eau. Une cage de Faraday est réalisée par la mise à la terre d'une couche conductrice de laque de platine peinte sur la surface externe du tube d'alumine (la chambre d'expérimentation).

Les analyses sont réalisées dans une gamme de température allant de 550°C à 950°C et en balayant une gamme de fréquence généralement comprise entre 0,1Hz et 65000 Hz

Un deuxième montage à Saint Etienne est équipé d'un spectromètre Solartron (interface électrochimique : 1286, analyseur de fréquence : 1255) qui permet d'effectuer un balayage en fréquence entre 0,01 et 20000 Hz.

Deux types de cellules de mesure ont été utilisés (cf. Figure 72). Elles sont constituées d'un châssis en acier inoxydable sur lequel on dépose des plaques d'alumine pour isoler électriquement la cellule électrochimique de son support. La prise de contacts se fait comme à Grenoble en pressant sur l'électrode une grille de platine. Toutes les connexions se font ensuite par soudure des fils de platine (soudure à l'arc).

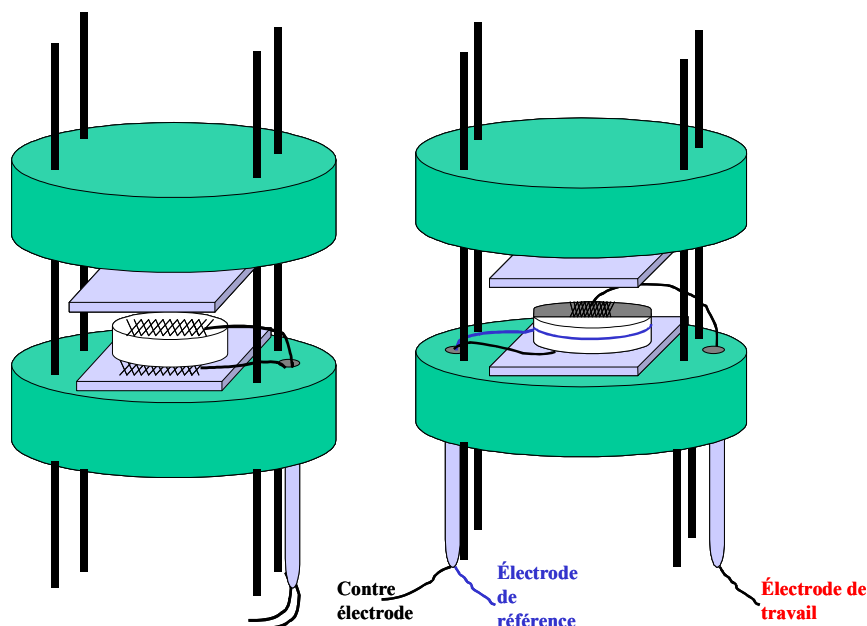


Figure 72 : Schéma des cellules de mesures : montage à deux et trois électrodes.

La cellule de mesure est introduite dans un tube en alumine étanche placé dans un four électrique (1000°C) à résistor commandé par un régulateur (Syrelec CTD46). La cage de Faraday est réalisée comme à Grenoble.

Une première cellule permet de travailler sous flux et avec une cellule de mesure à trois électrodes. Sa partie inférieure comporte les 3 passages électriques pour l'électrode de travail, la contre-électrode et la référence, ainsi qu'une fiche électrique pour relier le châssis en inox à la masse. On y trouve aussi l'entrée des gaz.

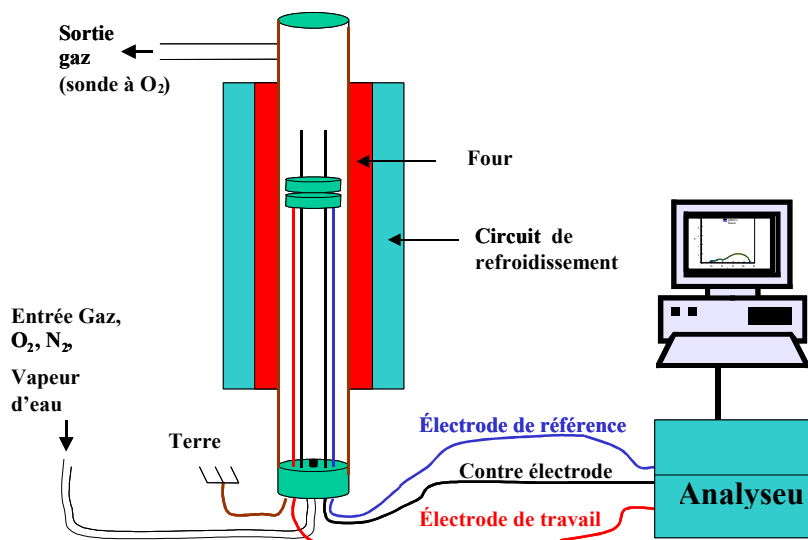


Figure 73 : Schéma du dispositif expérimental.

La deuxième cellule permet de travailler en statique mais uniquement avec une cellule symétrique à 2 électrodes. Sa partie inférieure comporte les passages électriques ainsi qu'un thermocouple. Sur la Figure 72 sont représentés les schémas des cellules de mesures et sur la Figure 73 celui du dispositif expérimental complet.

Les analyses sont réalisées dans une gamme de température allant de 600°C à 900°C et en balayant une gamme de fréquence comprise entre 0,03Hz et 20000 Hz.

V.B.2.a.2

Récapitulatif des différentes cellules exploitées

Le Tableau 16 précise les différentes cellules (A à I) testées au cours de la thèse.

nom		lieu	gaz	Pression (atm)	Température (°C)	fréquence	cellule ¹	poudre
C1	A	Grenoble	O ₂ +Ar	0,2-10 ⁻⁴	750 - 940	0,1Hz-65kHz	Disymétrique, 3c, ■	initiale
C2	B	Grenoble	O ₂ +Ar	0,2-10 ⁻⁴	750 - 940	0,1Hz-65kHz	Disymétrique, 3c, ■	initiale
JECH-S2	C	Grenoble	O ₂ +Ar	0,2-10 ⁻⁴	750 - 940	0,1Hz-65kHz	Symétrique, 2c, ■	initiale
A.Julbe J8-6	D	Grenoble	O ₂ +Ar	0,2-10 ⁻⁴	750 - 950	0,1Hz-65kHz	Symétrique, 2c, ■	C-600
A.Julbe J8-10	E	Grenoble	O ₂ +Ar	0,2-10 ⁻⁴	750 - 950	0,1Hz-65kHz	Symétrique, 2c, ■	C-1000
Nico- sym1	F	St E	O ₂ +N ₂	0,75-0,01	600 - 900	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 3c, ⊙	initiale
Noé – 2c	G	St E	O ₂ +N ₂	0,75-0,01	600 - 900	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 2c, ⊙	initiale
Geof- sym2	H	St E	O ₂ +N ₂	0,2	600 - 900	0,03Hz-20kHz	Symétrique, 3c, ⊙	initiale
Geof- gros	I	St E	O ₂ +N ₂	0,2	600 - 900	0,03Hz-20kHz	Symétrique, 3c, ⊙	Initiale

Tableau 16 : Récapitulatif des différentes cellules testées au cours de la thèse.

Les 7 premières cellules de ce tableau servent à la modélisation de la réaction cathodique, que nous présenterons au chapitre 3.

Le Tableau 17 regroupe les premiers tests effectués sur le banc d'essai à Saint Etienne.

¹ 2c,3c,5c : correspond à 2, 3, 5 couches sérigraphiées par électrode.
 ■ est un motif carré d'électrode (6x6 mm²)
 ⊙ est un motif d'électrode qui couvre la moitié de la pastille
 o est un motif rond d'électrode (11 mm de diamètre)
 O est un motif d'électrode qui couvre toute la pastille (17 mm de diamètre)

nom		lieu	gaz	Pression (atm)	Température (°C)	fréquence	cellule	poudre
test		St E	O ₂ +N ₂	Air labo	« 600° - 900° »	0,05Hz-65kHz	Symétrique, 3c, o	initiale
N°1		St E	O ₂ +N ₂	Air labo	« 600° - 900° »	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 2c, ■	initiale
N°2		St E	O ₂ +N ₂	Air labo	« 600° - 900° »	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 5c, ■	initiale
N°3		St E	O ₂ +N ₂	Air labo	« 600° - 900° »	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 2c, o	initiale
N°4		St E	O ₂ +N ₂	Air labo	« 600° - 900° »	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 2c, O	initiale
N°5		St E	O ₂ +N ₂	Air labo	« 600° - 900° »	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 2c, ■	1200°C-2h
Repro JECH	SE1	St E	O ₂ +N ₂	0,2-0,01	« 600° - 920° »	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 3c, ■	initiale
Repro JECHbis	SE2	St E	O ₂ +N ₂	0,5-0,01	« 600° - 920° »	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 3c, ■	initiale
Fine		St E	O ₂ +N ₂	0,75-0,01	« 600° - 920° »	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 3c, ■	initiale
1500-3h		St E	O ₂ +N ₂	0,2	« 700° »	0,05Hz-20kHz	Symétrique, 2c, ■	1500°C-3h

Tableau 17 : Récapitulatif de cellules testées au cours de la thèse.

Les températures indiquées, Tableau 17, sont dans l'ensemble sous-estimées suite à un problème de positionnement du thermocouple de régulation du four. C'est pourquoi ces cellules ne seront que très brièvement commentées par la suite.

V.B.2.b Validation du montage / Qualité des mesures

V.B.2.b.1 Montage à vide

Lors des essais 'à vide', on mesure la chute ohmique liée aux amenées de courant. Alors qu'avec le montage à deux électrodes, on a environ 2,5 Ω à 600°C (1,5 Ω à 100°C), avec le montage trois électrodes, on a 7,3 Ω (3,5 Ω à 100°C). Cette différence entre les deux porte-échantillons est due au diamètre des fils de platine utilisés (0,25 et 0,12 mm respectivement). Cette résistance augmente avec la température comme la résistivité du platine.

On a par ailleurs pu observer, lors de ces mesures à vide sur le porte-échantillons à deux électrodes, un petit arc de cercle à très haute fréquence ($f_0=10$ kHz, $R_{\text{pola}}=0,5$ Ω à 600°C). Il se retrouve par la suite lors de nos mesures sur les cellules.

V.B.2.b.2 Montage à trois électrodes

Lorsque l'on fait une mesure avec une cellule à trois électrodes (cf. Figure 74), afin de vérifier que le montage est correct, il faut s'assurer que l'on a bien l'égalité :

$$U_{\text{LSM}} + U_{\text{Pt}} = U_{\text{SYM}}$$

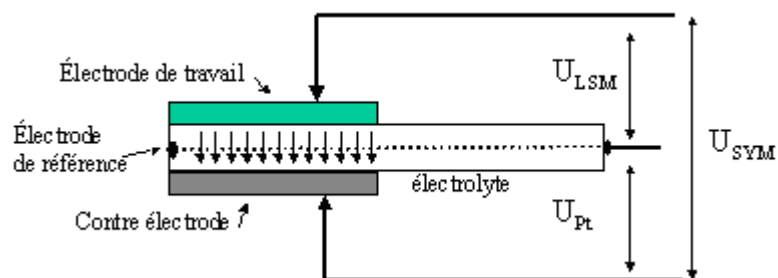


Figure 74 : Schéma de la cellule trois électrodes et des tensions prélevées entre les différentes électrodes.

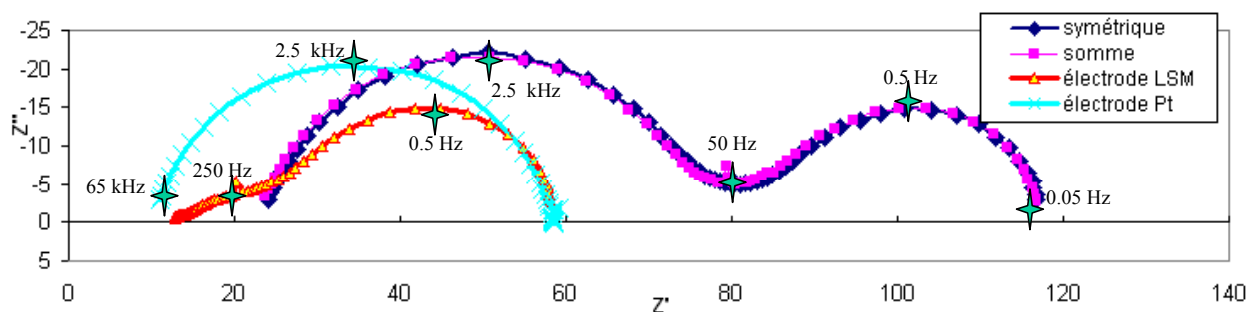


Figure 75 : Comparaison des impédances obtenues sous air à 750°C et à l'abandon.

Pour les essais réalisés au LEPMI, la vérification, illustrée sur la Figure 75, montre une bonne superposition de l'impédance de la cellule complète Z_{SYM} avec celle de la somme $Z_{LSM} + Z_{Pt}$. Pour être complète la vérification doit être réalisée après un certain temps de fonctionnement pour tester le vieillissement des connexions (après 6h de fonctionnement : Figure 76) et sous courant (après 2 minutes à 5mA : Figure 77b).

On a remarqué un très important vieillissement de la contre électrode réalisée à base de laque de platine (Figure 76, comparé à la Figure 75). Par contre, il y a toujours une très bonne superposition des impédances.

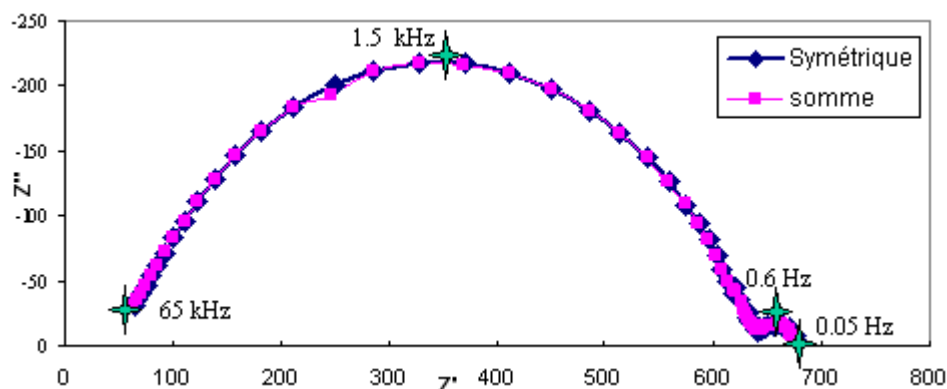


Figure 76 : Comparaison des impédances obtenues sous air à 750°C et à l'abandon après 6h de fonctionnement.

Pour réaliser la vérification sous courant, on s'intéresse tout d'abord au temps nécessaire à la stabilisation sous courant de la cellule. La Figure 77a montre, grâce au logiciel Corrview, l'évolution dans le temps de l'intensité pour des polarisations de la cellule comprise entre -50mV

(en haut) et -300mV (en bas). Le régime stationnaire est rapidement atteint ($< 2 \text{ min}$). Par contre, plus la polarisation cathodique est forte, plus c'est long.

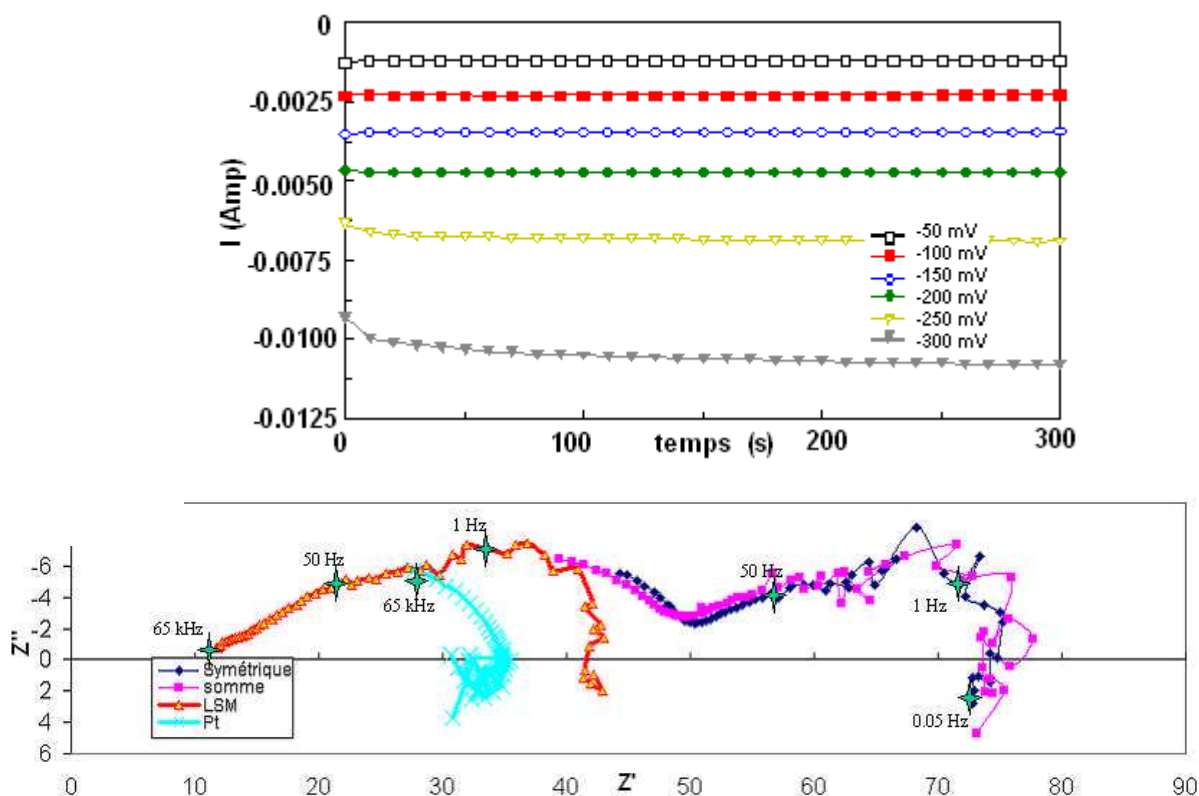
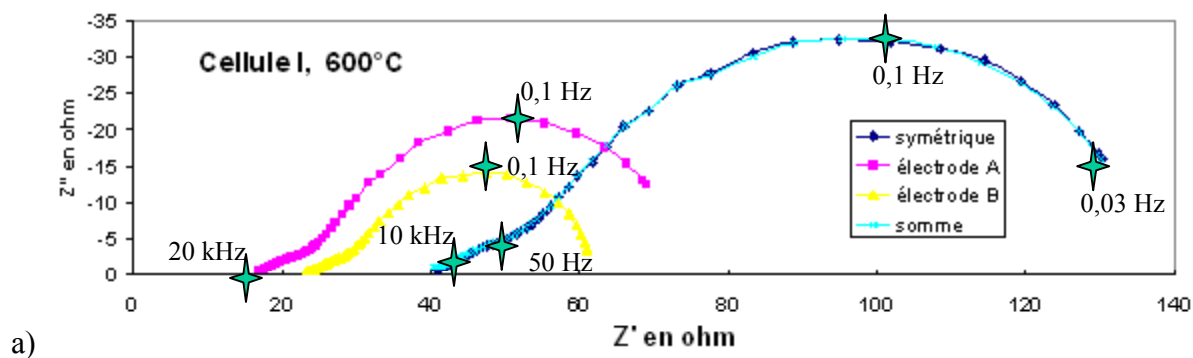


Figure 77 : a) Evolution du courant en fonction du temps pour différentes polarisations cathodiques ; b) comparaison des impédances obtenues sous air à 750°C et sous courant (après 2 minutes à 5mA).

Aussi pour vérifier la qualité du montage sous courant, il a suffi de laisser débiter préalablement à la mesure, un courant de 5 mA pendant 2 minutes, pour atteindre un état stationnaire. Des résultats similaires ont été obtenus avec toutes les cellules testées à Grenoble. A Saint-Etienne, ces tests ont été effectués, lors de chaque exploitation d'une nouvelle cellule à trois électrodes. Les cellules utilisées sont symétriques. L'électrode de travail et la contre-électrode sont conçues à l'identique. On observe néanmoins des écarts dans la mesure des impédances de chacune (Figure 78).



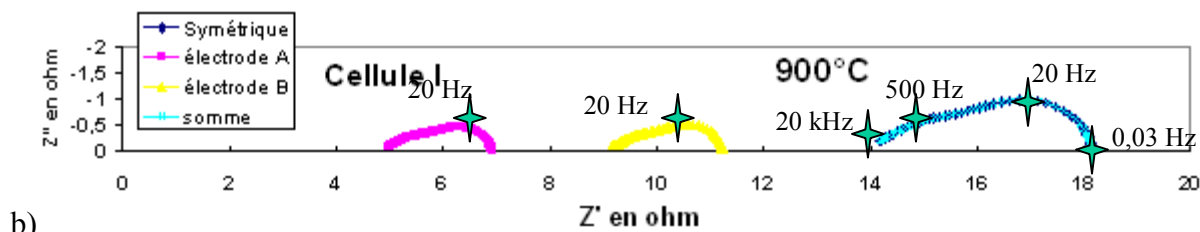
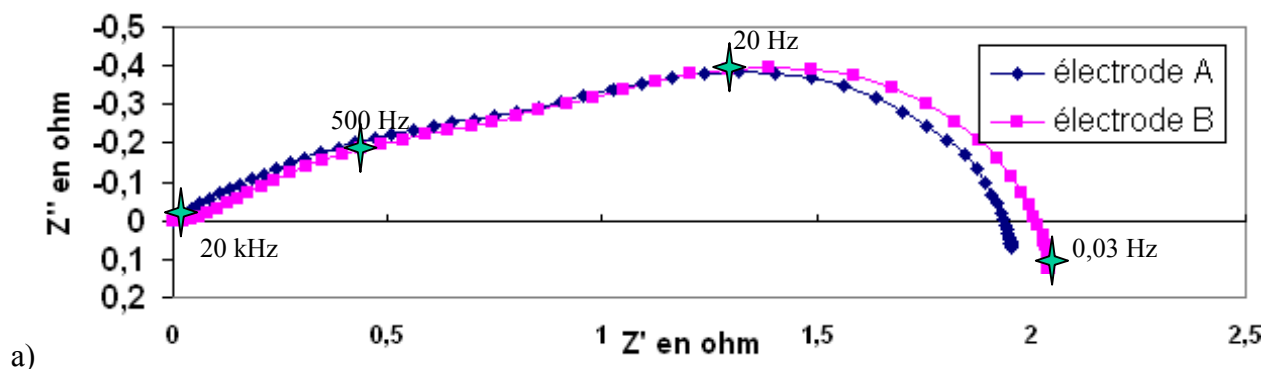
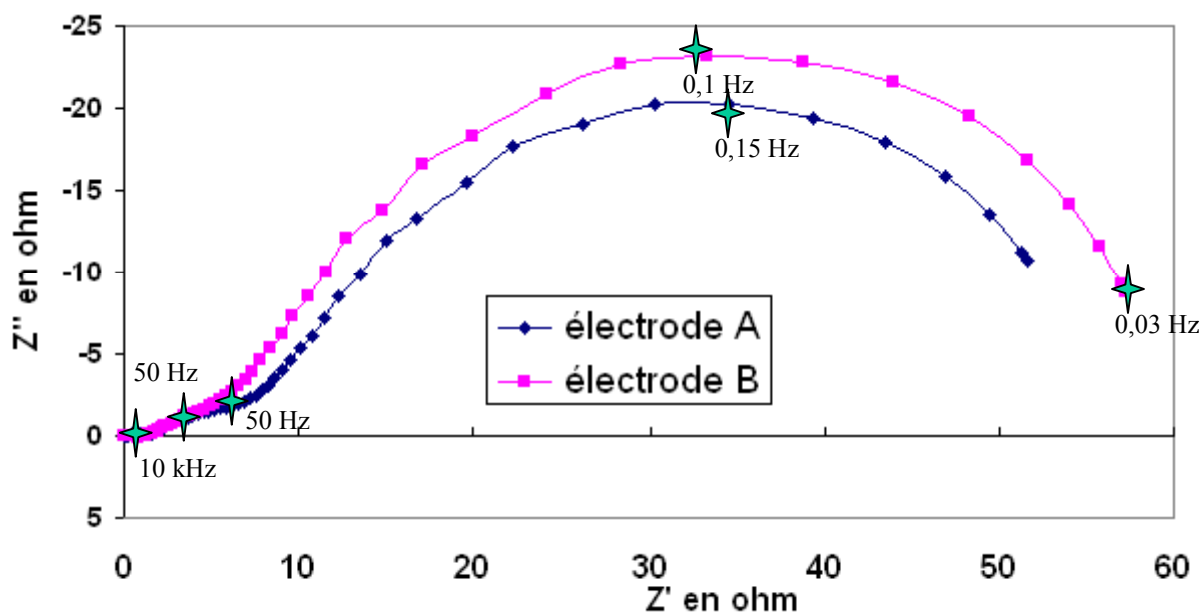


Figure 78 : Vérification du montage à trois électrodes de Saint Etienne sur la cellule I à 600°C (a) et à 900°C (b).

Ces différences s'expliquent en partie par une légère différence de taille des grilles de collectage du courant en platine ainsi que de leur positionnement sur les électrodes. De plus l'électrode de référence, bien que placée sur la tranche de la pastille, n'est pas exactement à équidistance des deux électrodes, ce qui peut justifier le phénomène de translation sur l'abscisse (liée à des différences de résistance d'électrolyte : R_1).

En terme de résistance de polarisation, la différence à 600°C, dans un premier temps, est importante. L'explication ne paraît pas évidente : problème d'impureté, phénomène de ségrégation de surface, positionnement dans le four lors du recuit... Une montée à 900°C permet de stabiliser les deux électrodes et on trouve alors une meilleure similitude entre les deux courbes (Figure 79a).





b)

Figure 79 : a) Comparaison des résistances de polarisation des deux électrodes symétriques à 900°C ; b) retour à 600°C.

De retour à 600°C après une nuit à 900°C (Figure 79b), les écarts sont réduits par rapport à ceux observés sur la Figure 78a. Alors qu'une des électrodes (électrode A) n'a pas évolué, la résistance de polarisation de l'autre électrode (électrode B) s'est dégradée (la résistance R1 n'a pas évolué).

V.B.3 Résultats

V.B.3.a Allure générale

L'allure générale de nos diagrammes d'impédance est présentée sur la Figure 80a. On distingue, décalés de l'origine, deux demi-cercles successifs à haute fréquence, et une contribution caractéristique d'un élément de Warburg à basse fréquence. Le Warburg est décrit en annexe II.C (page 247). Nous avons donc choisi de modéliser ce diagramme par :

- une première résistance R1 qui correspond à la chute ohmique provoquée par l'électrolyte,
- un circuit R2//CPE2 pour le premier demi-cercle à haute fréquence (20kHz),
- un circuit R3//CPE3 pour le deuxième demi-cercle à moyen fréquence (200Hz),
- un élément de Warburg 'limité' pour le dernier phénomène à basse fréquence attribuable à un phénomène de diffusion dans une couche limite. En effet, LSM est un matériau considéré traditionnellement comme un conducteur majoritairement

électronique avec une conductivité ionique négligeable dans les conditions usuelles d'utilisation comme cathode SOFC.

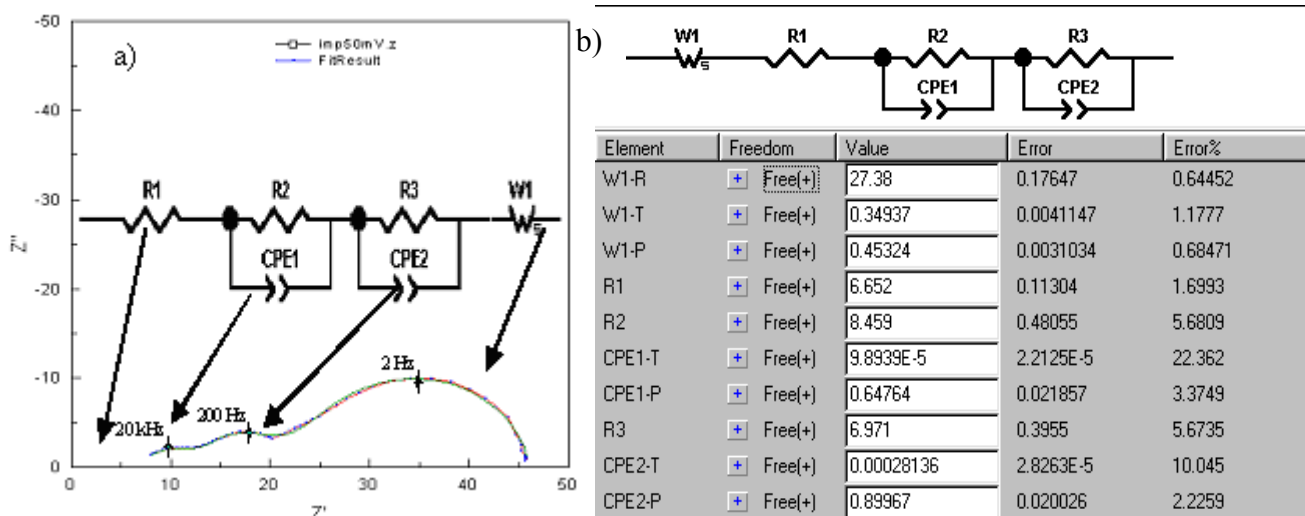


Figure 80 : a) Allure générale des diagrammes d'impédance complexe des cellules (cellule A) ; b) un exemple de modélisation sous Zview.

Cette modélisation met en jeu 10 paramètres : 4 résistances (R_1 , R_2 , R_3 , R_W), 3 capacités (C_1 , C_2 et C_W) et 3 valeurs de décentrage (P_1 , P_2 , P_W). Le logiciel Zview nous permet d'en avoir une estimation (Figure 80b). On retrouve une certaine similitude avec le diagramme décrit dans le modèle ALS, hormis la dernière contribution qui est décrite par un Gerischer dans le modèle ALS (cf. chapitre 1-III.B.2 page 32).

Le diagramme de Bode représentant la phase en fonction de la fréquence permet de visualiser les gammes de fréquence des différentes contributions. La Figure 81a présente celui du diagramme d'impédance correspondant au schéma de la Figure 80a : on visualise distinctement les trois contributions. La Figure 81b présente les diagrammes obtenus avec la cellule B à différentes pressions d'oxygène. On remarque que la contribution à haute fréquence n'est pas significative sur cette cellule.

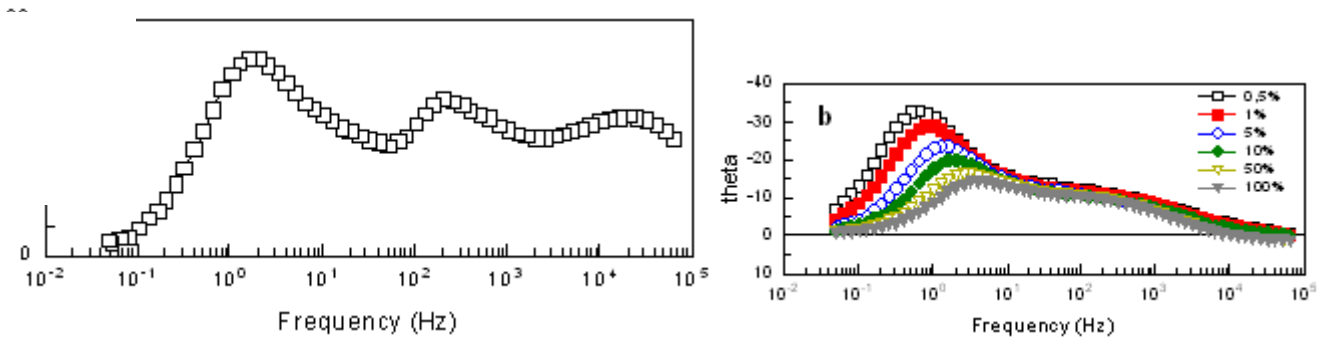


Figure 81 : Diagrammes de Bode du déphasage pour la cellule A (a), et pour la cellule B pour différentes pressions d'oxygène (b).

Sachant que la surface de l'électrode est de 36 mm^2 , on trouve une résistance de polarisation à 800°C d'environ $8 \Omega / \text{cm}^2$. Or actuellement, on trouve dans la bibliographie des valeurs de l'ordre de $0,1 \Omega / \text{cm}^2$. On est donc assez loin de l'électrode optimale, mais ce qui importe pour notre étude c'est de pouvoir distinguer clairement les différentes contributions.

V.B.3.b Reproductibilité

Des mesures ont été réalisées sur des cellules différentes mais avec les mêmes paramètres de préparation (réalisées ensemble, avec la même encre, la même géométrie, le même nombre de dépôts, le même recuit à 1200°C pendant 2h sur des supports de zircone yttrée similaires, polis à $40\mu\text{m}$,...). Les résultats sont reportés sur la Figure 82a et b pour des essais réalisés à Grenoble et Saint-Etienne respectivement. On constate que la reproductibilité est bonne.

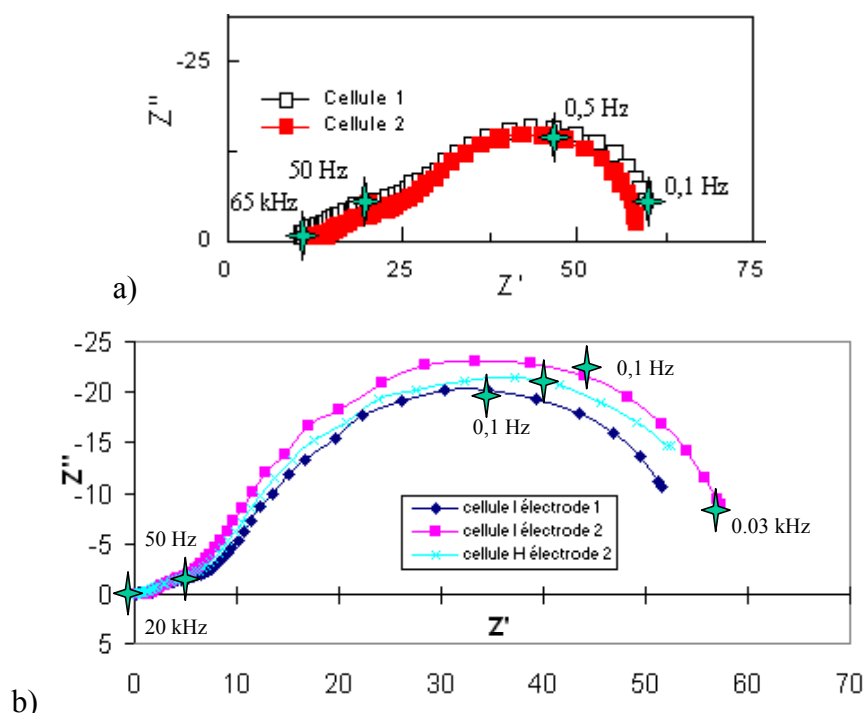


Figure 82 : Reproductibilité du diagramme d'impédance réalisé sur deux cellules à l'abandon a) sous air, à 750°C, à Grenoble, b) sous air sec, à 600°C, à Saint-Etienne.

De plus, on a vu précédemment pour deux électrodes sur le même support, des différences de résistance de polarisation qui s'estompent après une montée en température.

La comparaison des deux porte-échantillons du montage stéphanois sur une même cellule (Figure 83) révèle un écart de 9Ω sur la chute ohmique (expliqué par la différence d'épaisseur des fils de platine) et de 4Ω sur les résistances de polarisation (lié probablement au collectage du courant).

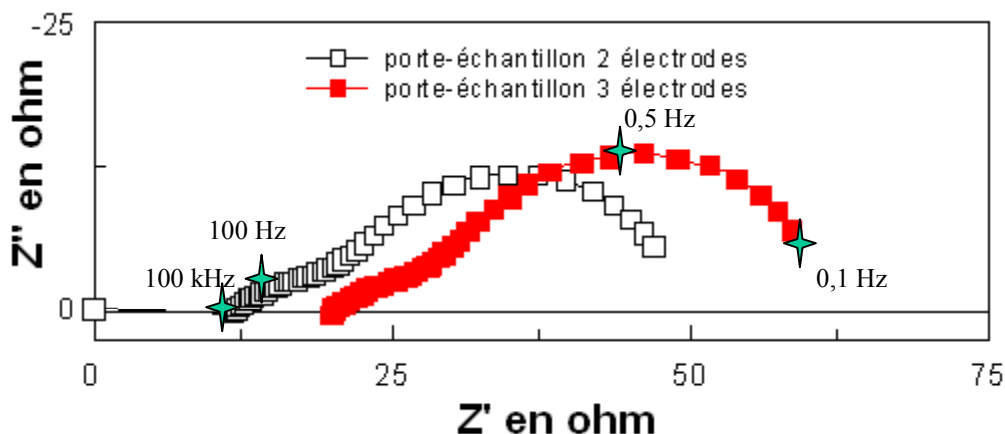


Figure 83 : Comparaison des impédances de la cellule test sur les deux porte-échantillons : sous air ambiant à 600°C à l'abandon.

De manière générale, la reproductibilité entre deux cellules réalisées suivant le même protocole d'élaboration, toujours par le même opérateur mais lors de deux campagnes d'élaboration n'est pas aussi bonne (ceci s'explique probablement essentiellement par une

différence de viscosité de l'encre (liée à la température ambiante) et du réglage de l'appareil de sérigraphie).

V.B.3.c Vieillessement des cellules

Le vieillissement de la cellule A a été réalisé sur 600 heures à des températures variant entre 600 et 800°C (dont un passage de 15 jours à 600°C). Les mesures ont toutes été faites à 800°C sous air et à l'abandon. Le vieillissement est assez faible : la résistance de polarisation passe de 30 Ω à 35 Ω (Figure 84).

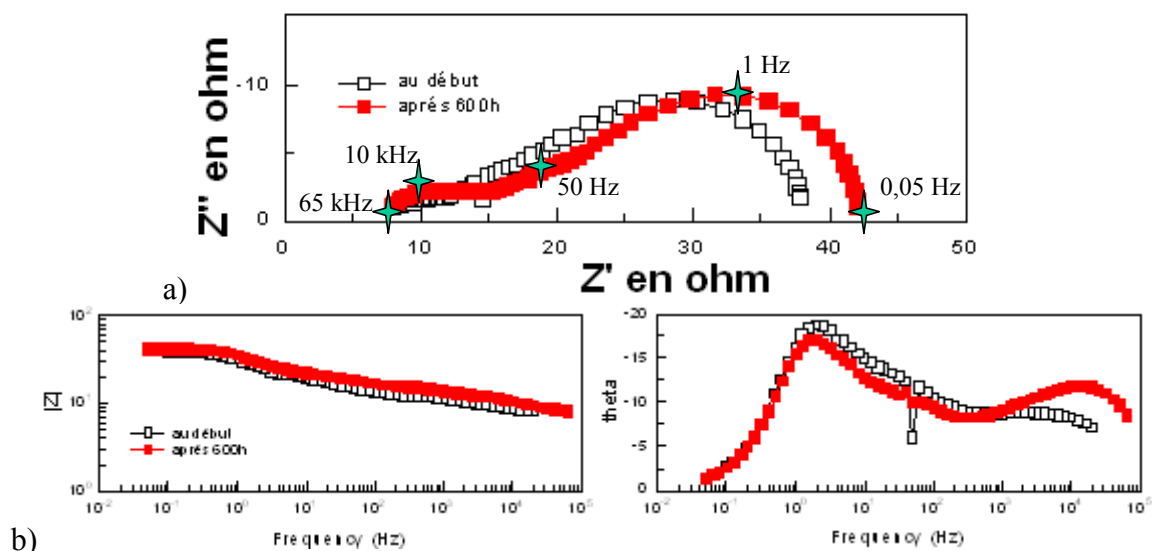


Figure 84 : Diagrammes d'impédance (a) et diagrammes de Bode (b) réalisés à 800°C sous air à l'abandon sur la cellule A à 600h d'intervalle.

Le vieillissement de la cellule B (Figure 85) s'exprime au contraire par une amélioration de la conductivité avec le temps. Les mesures faites sous air, à l'abandon et à 750°C montrent une diminution de la résistance de polarisation de $\sim 50 \Omega$ à 40 Ω . En 6h de fonctionnement, on avait déjà gagné 5 Ω .

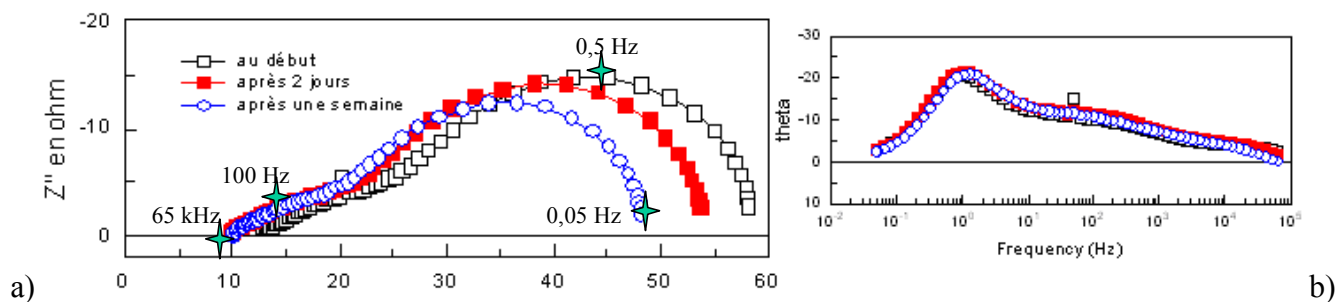


Figure 85 : Diagrammes d'impédance pour la cellule B réalisés à 750°C sous air à l'abandon à 1 semaine d'intervalle (a), diagramme de Bode (b)..

Ces différents comportements vis-à-vis du vieillissement en température n'ont pas pu être clairement reliés à un quelconque paramètre expérimental. D'une cellule à l'autre, rien ne semble laisser augurer de son évolution. On remarque même des changements de tendance : par exemple, alors que, vers '700°C', la cellule test se dégrade dans les 141 premières heures, elle s'améliore par la suite (Figure 86).

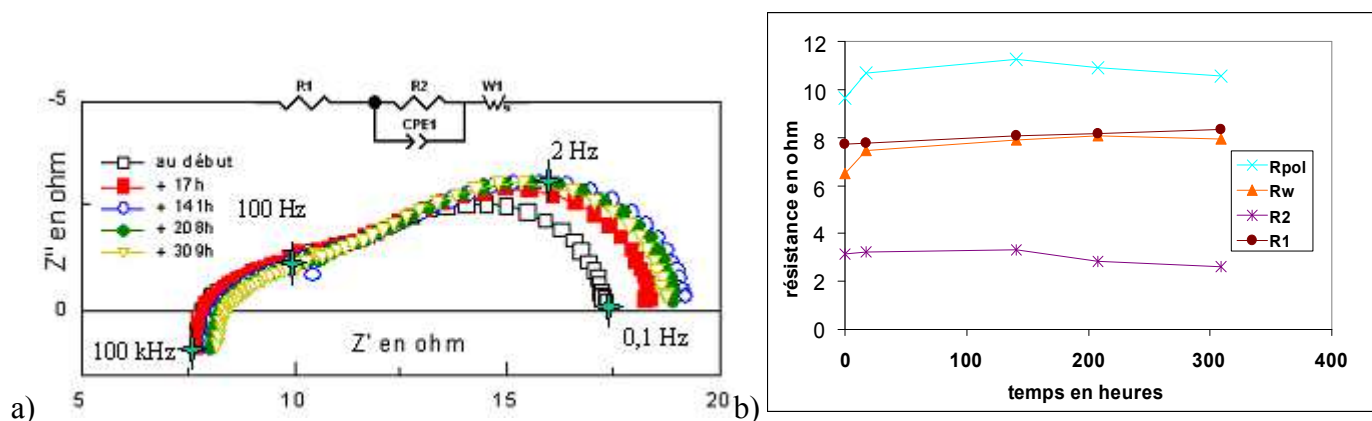


Figure 86 : a) Diagrammes d'impédance pour la cellule test réalisés vers '700°C', sous air à l'abandon en 13 jours ; b) évolution de la résistance des différentes contributions

V.B.3.d Effet de l'amplitude du signal : ΔV

Pour vérifier l'influence de la valeur prise par l'amplitude du signal de mesure, plusieurs analyses successives sous air, à 800°C et à l'abandon avec des amplitudes variant entre 10 et 150 mV ont été réalisées. Les résultats obtenus, présentés sur la Figure 87, montrent que ce paramètre n'a quasiment aucune influence sur le diagramme d'impédance, dans cette gamme de signal. On en déduit que le système a une réponse quasi linéaire dans cette gamme de tension, c'est à dire un comportement majoritairement ohmique, sans effet notable d'interface (ou charge d'espace). C'est surprenant, il aurait fallu encore augmenter l'amplitude du signal.

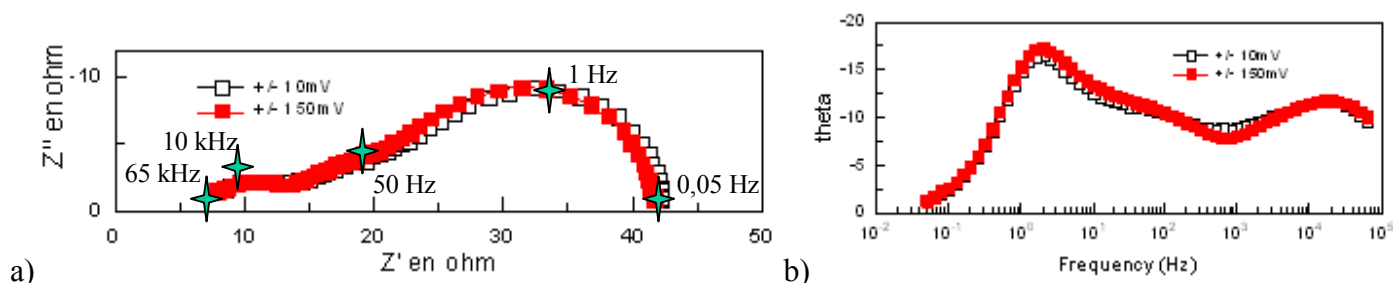


Figure 87 : Diagrammes d'impédance réalisés sous air à 800°C à l'abandon pour des valeurs d'amplitude du signal de 10mV et de 150mV (a), diagramme de Bode (b).

V.B.3.e Effet du collectage de courant

La surface de contact entre l'électrode et le collecteur de courant joue un rôle significatif sur les performances des électrodes.

S.P. Jiang et al. ont réalisé une étude en 2003 sur cette influence à partir d'une pile SOFC sur anode support [Jia03]. Ils ont utilisé différents types de grilles (platine, argent et des feuilles d'argent structurées selon différents motifs) maintenues en appliquant sur l'électrode une masse de 2 kg. Ils concluent que les effets de constriction de lignes de champs observés à l'interface électrode/électrolyte, se produisent aussi à l'interface électrode/collecteur de courant. Sasaki et al. ont aussi observé l'influence du collectage à travers des grilles de platine d'espacements différents encastrées dans l'électrode LSM [Sas96]. Quant à Föger et al., ils préconisent l'ajout d'une « couche de contact » supplémentaire entre l'électrode et le collecteur pour assurer une bonne connexion par liaisons chimiques (sans donner plus de précision) [Fög99].

Au laboratoire, le collectage du courant se fait par pressage mécanique d'une grille de platine. Cette technique permet de ne pas interférer avec les performances propres du matériau de l'électrode (contrairement à d'autres moyens de collectage comme l'utilisation de laque de platine étalée sur l'électrode poreuse.) Toutefois dans le cadre d'une étude sur la conception et l'optimisation de prototypes de piles à combustible, il est intéressant de chercher à améliorer significativement le collectage du courant. Dans l'optique de réalisation de cellules à bas coût, la technique de sérigraphie a été sélectionnée pour la mise en forme des électrodes, l'objectif à terme étant de réaliser l'ensemble des éléments de la pile par cette technologie, dont le collectage du courant.

Les masques de sérigraphie réalisés spécialement sont des grilles de surface équivalente à l'électrode, conçus de sorte à avoir environ 50% de la surface de l'électrode accessible aux gaz. La géométrie n'a pas été spécialement optimisée. Il peut être intéressant de chercher à optimiser l'espacement et la taille des fils du maillage.

L'encre utilisée pour ces premiers essais est une pâte d'or commerciale pour sérigraphie ne contenant pas de verre. Par ailleurs l'utilisation d'encres de différentes compositions peut être envisagée (encre de platine ou encre réalisée à partir de poudre d'oxyde métallique comme le LSCF).

Un seul dépôt suffit pour avoir un maillage conducteur (Figure 88). Après dépôt on fait un séchage à l'étuve (100°C) pour faire partir l'excès de solvant puis un recuit est nécessaire pour faire partir le liant et stabiliser le dépôt. Il convient d'effectuer un recuit de la grille à une température supérieure à celle envisagée pour son utilisation.

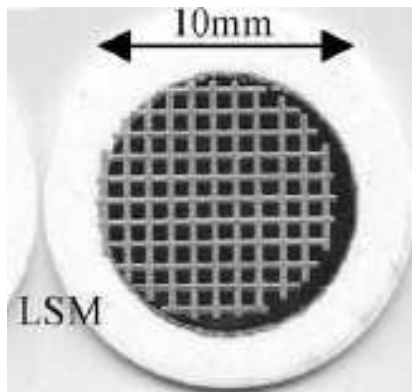


Figure 88 : Exemple de collecteur sérigraphié sur un dépôt de LSM sur substrat YSZ.

L'électrode sérigraphiée permet d'accroître de manière très significative les performances du système. En effet la sérigraphie permet d'assurer un contact nettement plus efficace que lors d'un simple pressage mécanique : non seulement la surface et la qualité des contacts sont accrues mais leur tenue est renforcée tout en respectant la fragilité de la couche poreuse. Un meilleur contact entraîne un meilleur collectage de courant qui se traduit par une réduction de toutes les contributions résistives de l'électrode. Ceci est particulièrement important dans le cas d'électrodes poreuses pour lesquelles les phénomènes de constriction de lignes de champ sont problématiques. Les diagrammes d'impédance (Figure 89) ont été réalisés sur un même échantillon : cellule symétrique à trois électrodes. Sur la Figure 89a, à 721°C, on peut voir que les réponses à l'abandon de chacune des deux électrodes symétriques A et B, sont parfaitement superposables. La réponse de la totalité de la cellule est aussi représentée.

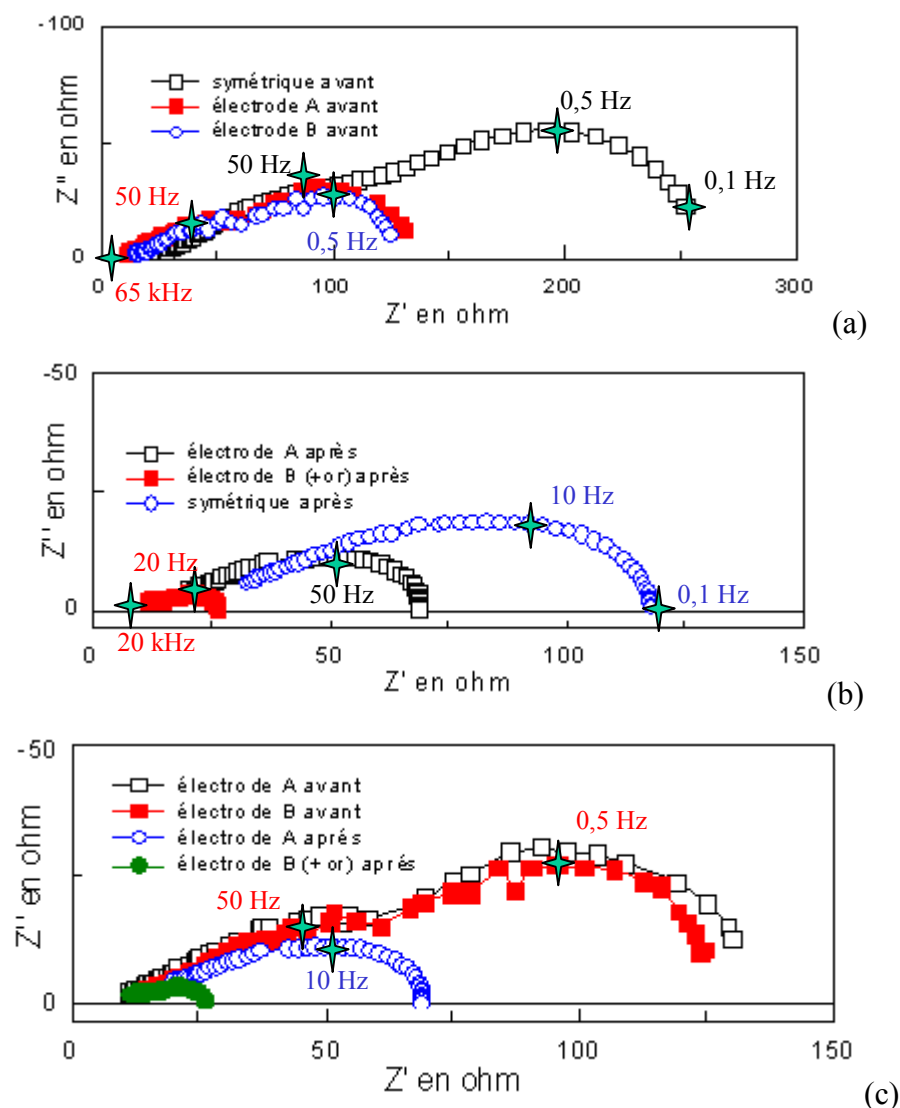


Figure 89 : (a) Spectres réalisés sur la cellule à 721°C avant le dépôt d'or ; (b) spectres réalisés sur la cellule après le dépôt d'or (la température autour de 720°C n'est ici pas connue précisément) ;(c) comparaison des spectres a et b.

Sur la Figure 89b, la même cellule est réutilisée. Côté B, un dépôt sérigraphié d'or a été déposé. Il est possible de voir l'impact du collectage entre l'électrode A, restée identique, et l'électrode B avec la grille d'or. On perd la symétrie entre les deux électrodes et toutes les contributions résistives de l'électrode sont concernées. Il apparaît alors que la grille d'or améliore la conductivité de l'électrode B.

La Figure 89c rassemble les deux premiers résultats. L'électrode A n'a pas subi de modification entre "avant" et "après". Cependant on observe une nette diminution de son impédance entre les deux tests. En effet, faciliter les transferts de charges en un point du circuit a une influence sur l'ensemble des performances du montage.

Dans le cadre de la série de mesures présentée ci-dessus, faite à l'abandon autour de 720°C et 850°C pendant 3 jours, le contact entre la grille d'or et l'électrode est resté excellent.

Le collectage du courant est une limitation très significative des performances des piles à combustible. La sérigraphie doit permettre d'en améliorer l'efficacité grâce également à un contact performant entre l'électrode et le collecteur.

V.B.3.f Effet de la température

L'effet de la température a été étudié à l'abandon sous air pour des températures variant de 596°C à 800°C (Figure 90). Comme on pouvait s'y attendre, on retrouve l'importante influence de la température sur l'impédance de la cellule.

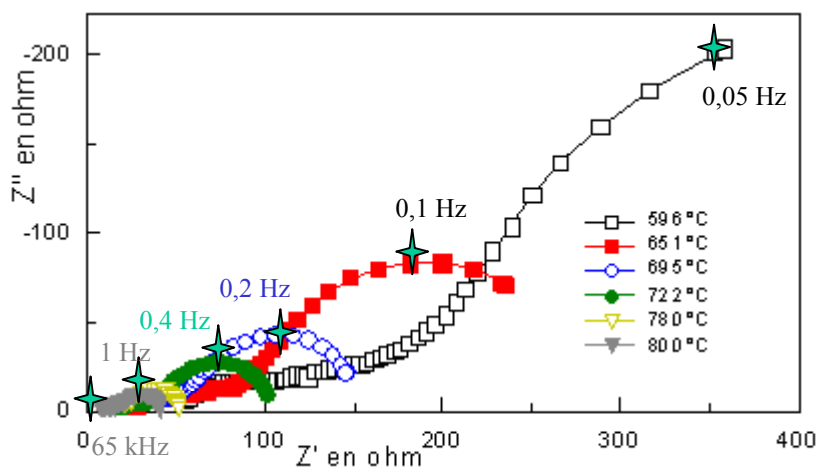


Figure 90 : Diagrammes d'impédance réalisés à l'abandon, sous air, pour différentes températures comprises entre 596°C et 800°C, cellule A.

Les cellules A et B sont utilisées afin d'évaluer la dispersion des valeurs des paramètres d'une cellule à une autre. La modélisation des courbes, selon les explications données page 110, permet de comparer les paramètres. Il faut signaler que les valeurs obtenues par le logiciel Zview pour la modélisation des deux petits demi-cercles à haute fréquence n'est pas toujours très satisfaisante, d'où l'importante dispersion des points autour de la droite de régression (Figure 91 a).

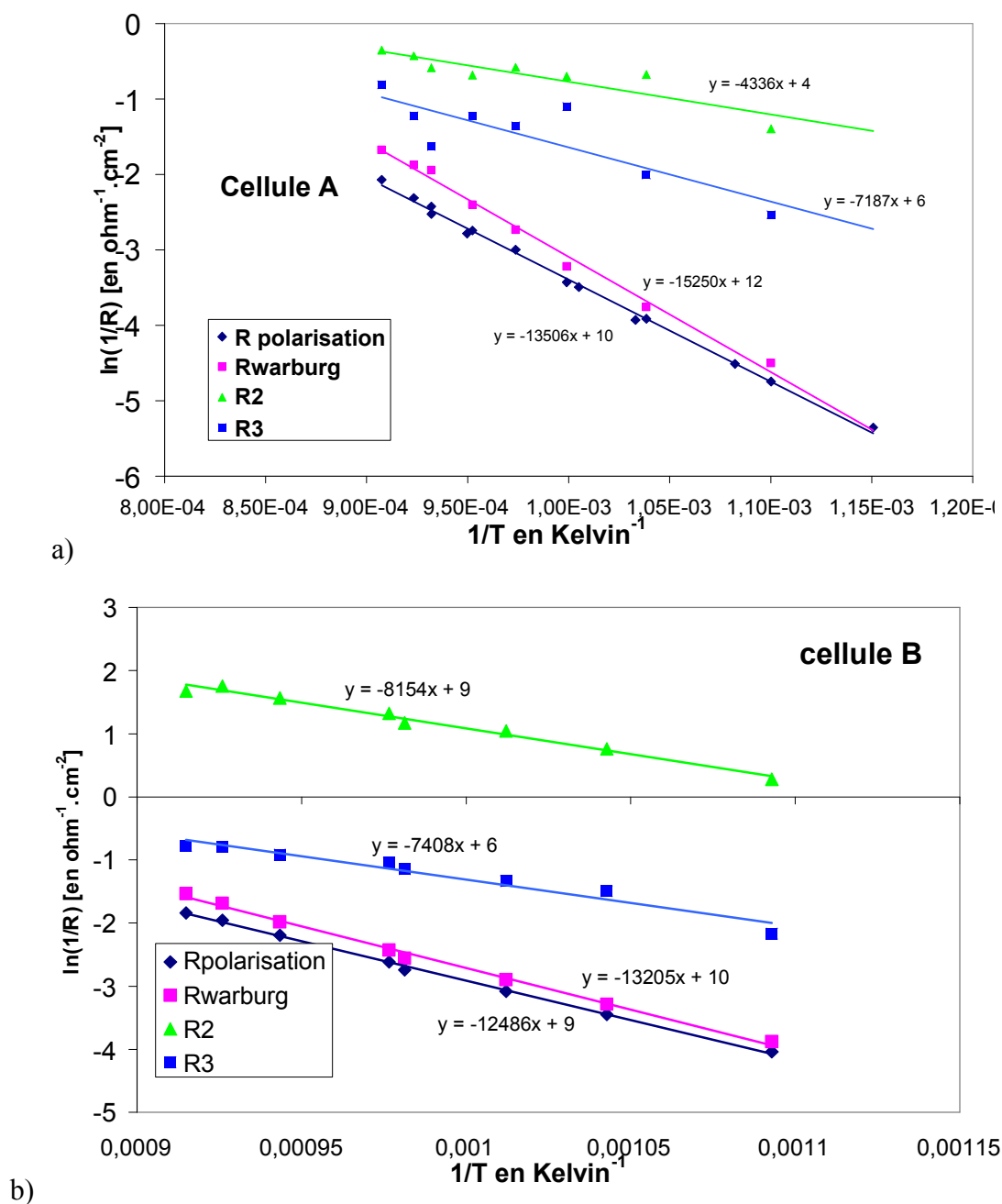


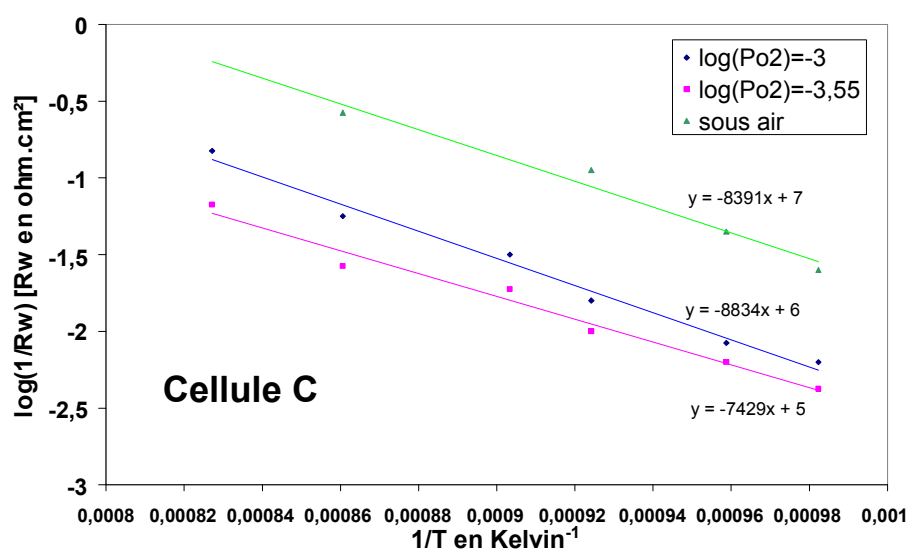
Figure 91 : Diagrammes d'Arrhenius des conductivités des différents phénomènes observés sur les diagrammes d'impédance à l'abandon sous air de la cellule A (a) et B (b).

Les énergies d'activation trouvées pour les trois contributions et pour la résistance de polarisation sont rassemblées dans le Tableau 18. On constate que d'une cellule à l'autre seul R2 conduit à des valeurs de E_a très différentes.

	Pour l'étape de diffusion (le Warburg)	Pour R2	Pour R3	Pour R polarisation
Cellule A	Ea =126,8 kJ/mol	Ea =36,1 kJ/mol	Ea =59,7 kJ/mol	Ea =112,3 kJ/mol
Cellule B	Ea =109,8 kJ/mol	Ea =67,8 kJ/mol	Ea =61,6 kJ/mol	Ea =103,8 kJ/mol
[Jia02]				Ea = 214 kJ/mol
[Wan03]				Ea = 121 kJ/mol

Tableau 18 : Récapitulatif des énergies d'activations obtenues pour les différents phénomènes observés sur les diagrammes d'impédance des cellules à l'abandon sous air.

Il ne s'agit que d'énergie d'activation apparente. Si les valeurs sont des indicateurs intéressants, elles ne sont pas exploitables pour la modélisation. Selon les domaines de pression et température considéré lors de l'acquisition de données, on peut ne pas obtenir une même valeur (Figure 92a). Aussi la comparaison des valeurs du tableau entre elles, Figure 92b, n'a pas vraiment d'intérêt.



a)

Cellule	Ea (Rw) kJ/mol
A	127
B	110
C	70
D	180
E	146

b)

Figure 92 : a) Evolution du diagramme d'Arrhenius pour différentes pressions d'oxygène ; b) récapitulatif de l'énergie d'activation obtenue pour le Warburg de différentes cellules.

Il est aussi intéressant d'étudier les fréquences de relaxation des différents phénomènes résistifs en fonction de la température (Figure 93). Les fréquences de relaxation sont calculées à partir des données issues des modélisations des diagrammes. Il n'existe pas, comme pour la zircone, de diagramme de Schouler de référence pour LSM.

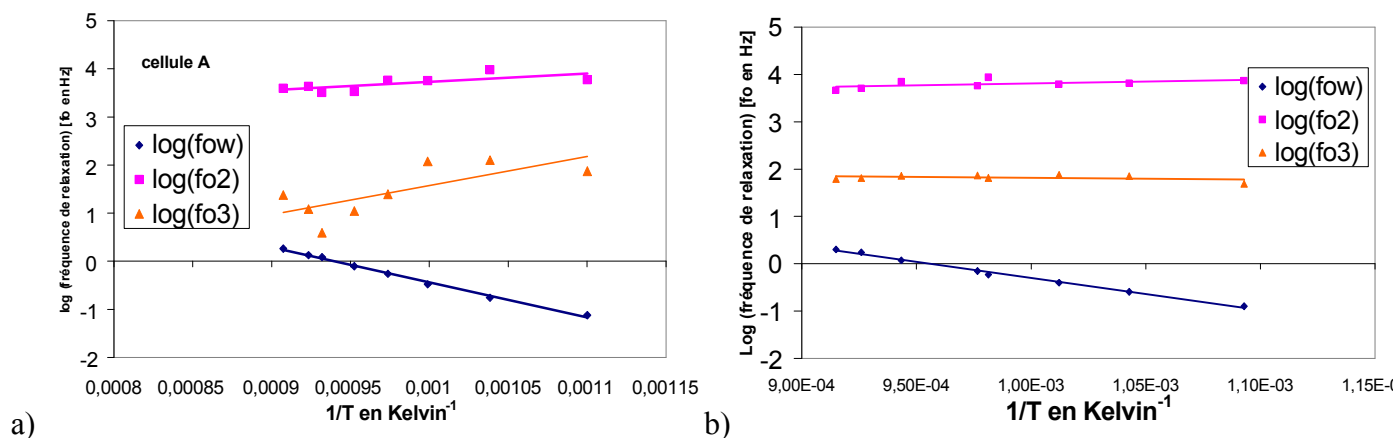


Figure 93 : Diagrammes d'Arrhenius des fréquences de relaxation calculées à partir des diagrammes d'impédance à l'abandon sous air : a) cellule A ; b) cellule B.

V.B.3.g Effet de la polarisation : approximation de Tafel

Lorsque la réaction d'électrode est contrôlée par le transfert électronique, les variations de la densité de courant en fonction du potentiel s'expriment par la loi de Butler-Volmer :

$$i = i_o \left(\exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta - \exp \frac{-(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right)$$

où i_o est la densité de courant d'échange, α le coefficient de transfert. Dans les cas de forte surtension cathodique l'approximation permet de retrouver la loi de Tafel qui s'exprime par:

$$i = i_o \left(- \exp \frac{-(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right)$$

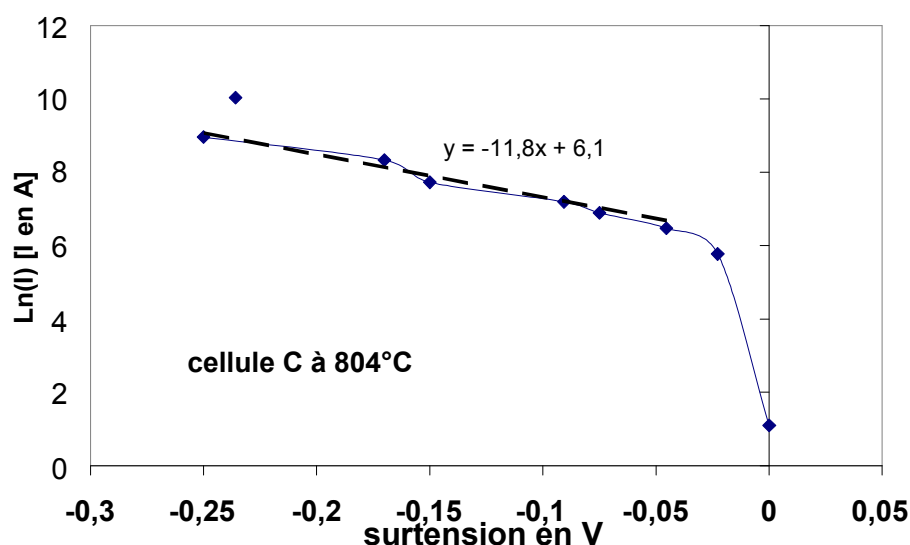


Figure 94 : Courbe de Tafel de la cellule C à 804°C, corrigée de la chute ohmique.

Pour la cellule C, à 804°C, sous air, nous obtenons les valeurs reportées sur la Figure 94. La linéarisation de la droite de Tafel sur les fortes valeurs de surtension, ainsi obtenue conduit à : $(1-\alpha)n=1,09$. Soit si on considère n égal à 2, alors on retrouve un valeur de α proche de 0,5.

L'effet de la polarisation cathodique et anodique sur la cellule E est présenté Figure 95.

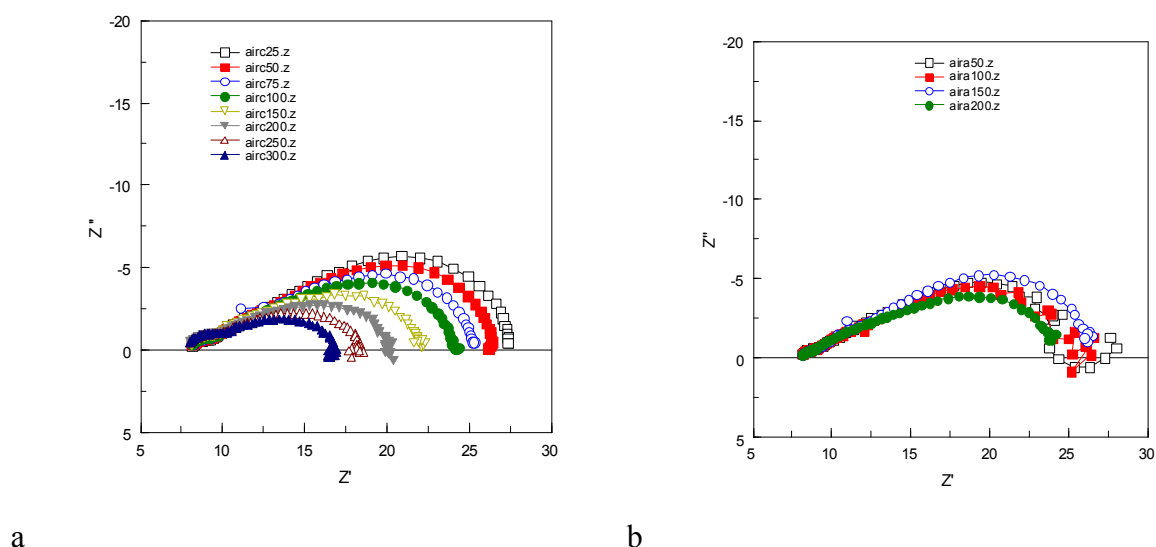


Figure 95 : Diagrammes d'impédance sous polarisation cathodique (a) et anodique (b) de la cellule E à 804°C.

Cette étude montre que l'évolution de la résistance de polarisation anodique et cathodique est bien caractéristique d'un phénomène de surtension de transfert.

V.B.4 Etude des paramètres d'élaboration

Pour cette étude, cinq cellules ont été utilisées (Figure 96). Le nombre de dépôts, la géométrie de l'électrode (Figure 96b) et le traitement de la poudre sont modifiés. On comparera aussi les résultats aux performances des couches avec la poudre de l'IEM (cellule D page 105).

N°	1	2	3	4	5
Électrolyte (mm)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
poudre	initiale	initiale	initiale	initiale	1200°, 2h
Géométrie d'électrode					
nombre de couches électrode	2	5	2	2	2
frittage	1200°, 2h	1200°, 2h	1200°, 2h	1200°, 2h	1200°, 2h

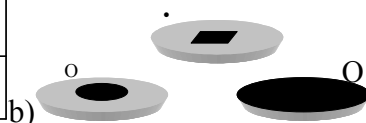


Figure 96 : a) Tableau récapitulatif des cinq cellules pour l'étude des paramètres d'élaboration ; b) illustration des géométries et symbole associé. (initiale=Superconductive)

V.B.4.a Géométrie d'électrode

La géométrie de l'électrode ne joue pas sur les performances. On arrive à trouver des résultats similaires (pour les valeurs de résistance de polarisation) entre des cellules de géométries différentes comme celles présentées sur la Figure 97.

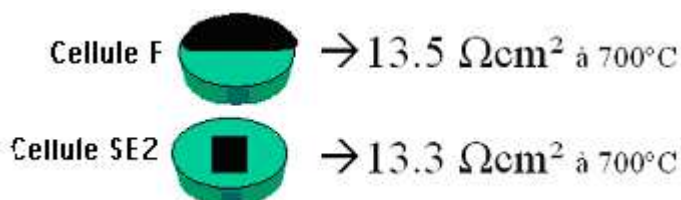


Figure 97 : Comparaison entre deux cellules de géométries différentes

V.B.4.b Epaisseur

L'influence de l'épaisseur sur la résistance est présentée sur la Figure 98. L'épaisseur passe d'environ 30 à 65 μm quand le nombre de dépôts varie de 2 à 5. On remarque que plus la couche est épaisse, meilleures sont ses performances.

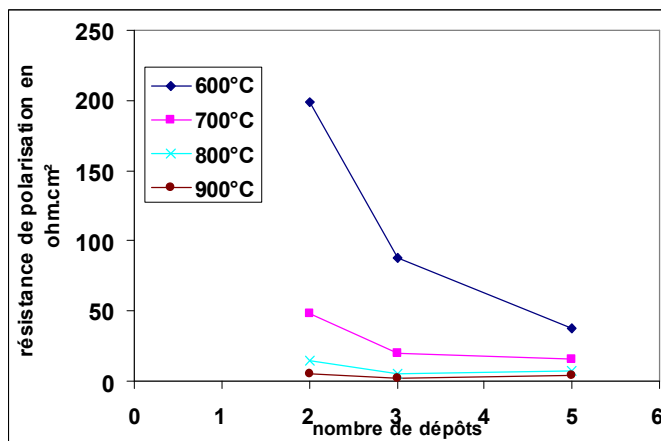


Figure 98 : Influence de l'épaisseur de la couche sur la résistance de polarisation en température.

L'étude de la résistance pure d'électrolyte renseigne sur le pourcentage de surface d'électrode mis en jeu lors de la mesure. Ce pourcentage est calculé à partir d'une valeur théorique de $R_1 (= 9,6 \Omega.\text{cm}^2)$ obtenue à partir des mesures de conductivité sur pastille [Rot05].

Cellule	spécificité	R1 ($\Omega.cm^2$)	R2 ($\Omega.cm^2$)	R3 ($\Omega.cm^2$)	Rw ($\Omega.cm^2$)	Rpol ($\Omega.cm^2$)	%Surface
N°1	2c, ■, p.initiale	14	31	2,3	51	85	69%
N°2	5c, ■, p.initiale	7	8	0,5	9	18	138%
N°3	2c,o, p.initiale	10	5	-	14	20	97%
N°4	2c,O, p.initiale	18	4	-	14	18	54%
N°5	2c, ■, p.calcinée	10	10	0,6	16	26,5	97%

Tableau 19 : Valeurs des résistances des différentes contributions après décomposition des diagrammes d'impédance à 600°C, à l'abandon, sous air.

On remarque entre N°1 et N°2 que plus l'électrode est épaisse, plus la surface disponible est utilisée. La valeur excessive de 138 % de surface obtenue avec la cellule N°2 s'explique du fait que, pour une électrode carrée, il est plus difficile de positionner la contre-électrode de manière parfaitement symétrique (l'élaboration reste encore assez artisanale). Le faible pourcentage obtenu pour la cellule N°4 est lié à la petite taille du collecteur de courant par rapport aux dimensions de l'électrode.

Il ressort de cette étude que pour s'affranchir des phénomènes de constriction des lignes de champ, il sera plus intéressant de travailler sur des couches à partir de 5 ou 6 dépôts (donc des épaisseurs supérieures à 60 μ m).

V.B.4.c Nature de la poudre

La comparaison des performances entre les cellules N°1 et N°5 semble indiquer qu'il est préférable de stabiliser la poudre par un frittage préalable à 1200°C pendant 2h.

La cellule D, à base de la plus fine poudre de l'IEM, présente une faible épaisseur (de l'ordre de 6 μ m) et une microstructure hétérogène. Elle est ultra-résistive suite à des phénomènes de constriction de lignes de champ dans l'électrode et de contacts discrets à l'interface avec l'électrolyte. L'importante résistance d'électrolyte trouvée s'explique aussi par la non uniformité de la distribution de courant comme l'illustre la Figure 99.

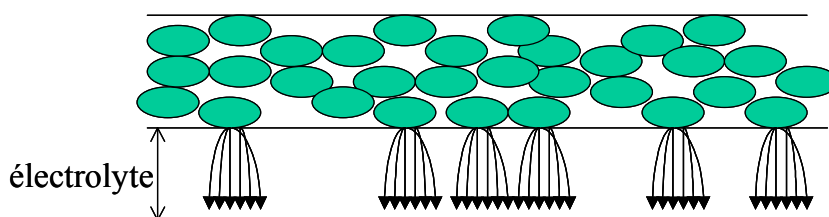


Figure 99 : Schéma de constriction de lignes de champ dans la cellule D

Par ailleurs, les grains de la couche ont évolué au cours du fonctionnement de la cellule de test. Alors que le diamètre des grains de la couche initiale était compris entre 0,3 et 1 μm , leur taille après fonctionnement est comprise entre 0,6 et 1,25 μm de diamètre (Figure 100).

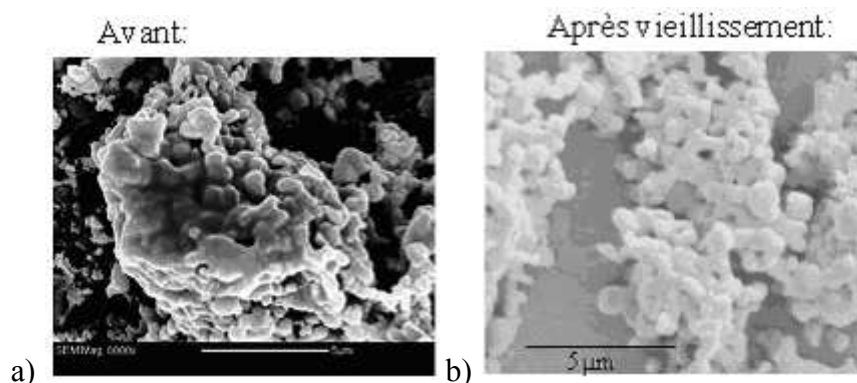


Figure 100 : Micrographie MEB de la couche LSM de la cellule D avant (a) et après (b) fonctionnement.

V.B.4.d Vieillissement

Le phénomène de vieillissement qui se traduit par une baisse des performances de la cellule, était beaucoup plus marqué pour N°1 à base de poudre non traitée que pour N°5 à base de poudre recuite; d'où, là encore, l'intérêt de stabiliser la poudre à 1200°C pendant 2h.

Par ailleurs, pour l'ensemble de cette série, les cellules ont été soumises à de très fortes températures ($\sim 1000^\circ\text{C}$). On a pu ainsi voir une nette évolution des performances (Figure 101). Celle-ci s'explique généralement avec l'apparition aux fortes températures d'une réactivité chimique entre LSM et YSZ (phase pyrochlore, cf. annexe I.A.5.a, page 210).

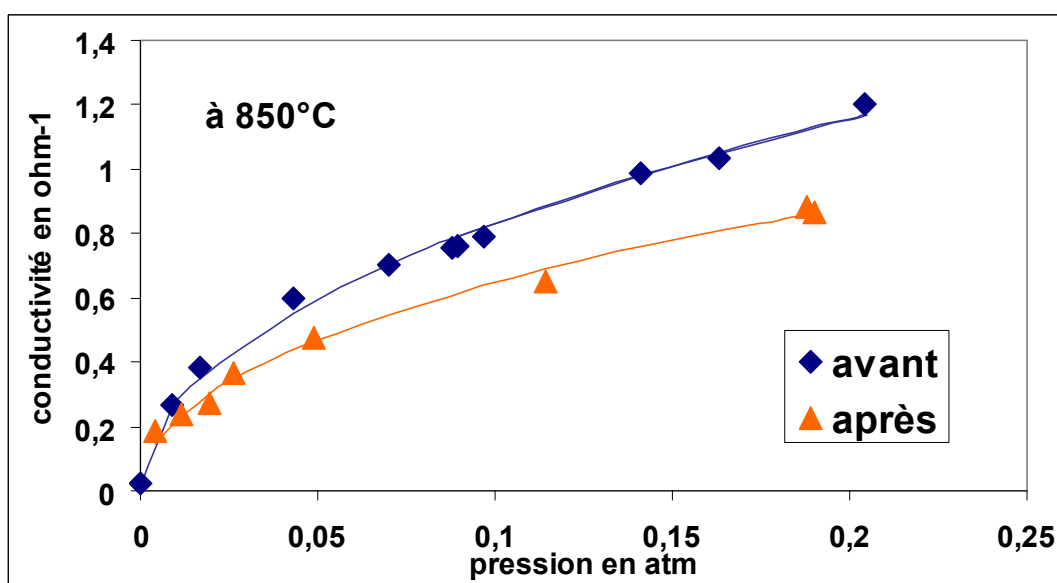


Figure 101 : Conductivité de la dernière contribution (Rwarburg) en fonction de la pression avant et après la montée en température (cellule SE1).

V.C Conclusions

L'étude de caractérisation présentée dans cette partie a permis de mettre en place le dispositif d'étude électrochimique à Saint-Etienne. Les différents tests réalisés nous ont permis d'acquérir une bonne connaissance de nos couches et d'évaluer la réponse de nos cellules aux différentes conditions de test. Les diagrammes d'impédance obtenus sont en effet composés de trois contributions résistives bien séparables.

L'étude de l'influence des paramètres d'élaboration n'est pas strictement rigoureuse mais permet d'avoir une bonne vision des paramètres clés à maîtriser pour arriver à des conditions optimales d'élaboration. Même si tout ce qu'on aurait voulu approfondir n'a pu être fait, par faute de temps, beaucoup d'informations sont rassemblées dans ces pages.

Nous avons en particulier pu vérifier que la bonne reproductibilité des dépôts, obtenus par sérigraphie, permet d'exploiter de manière fiable les performances d'électrode

Un effet très important du collectage du courant a été mis en avant, mettant en évidence ainsi l'importance des phénomènes de constriction de ligne de champs dans nos couches. Ceci est un résultat que l'on retrouve par ailleurs à travers l'étude de l'influence de l'épaisseur d'électrode. Ces observations sont dans notre cas particulièrement marquées puisque nos couches sont très poreuses.

Enfin le vieillissement en température des cellules est un aspect qui reste encore flou et qui mériterait d'être étudié en parallèle avec les phénomènes de ségrégation en strontium observé sur nos couches.

VI Conclusion du chapitre 2

Ce chapitre, qui rassemble toute la partie élaboration et caractérisation propre à nos travaux de thèse est un préambule nécessaire au travail de modélisation qui suit (chapitre 3).

On a ainsi pu vérifier que les couches sérigraphiées réalisées sont reproductibles homogènes et stables. Il a été possible d'en quantifier la porosité.

L'étude des interactions entre l'oxygène et LSM a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs espèces d'oxygène adsorbé dont la nature évolue quand la température devient supérieure à 800°C.

D'importants phénomènes de ségrégation de surface (en strontium et oxygène) ont par ailleurs été observés quand les échantillons sont recuits à une température de 1200°C.

Enfin la spectroscopie d'impédance a révélé que nos électrodes présentent jusqu'à trois contributions résistives, dont à basse fréquence une contribution caractéristique d'un phénomène de diffusion limitante (représenté par un Warburg limité). Cette technique a permis de confirmer que les propriétés de nos couches sont reproductibles et permettra donc d'aborder la modélisation des phénomènes localisés à la cathode et à l'interface cathode/électrolyte.

Chapitre 3 : Modélisation

Ayant développé des éléments théoriques et bibliographiques (au premier chapitre) nécessaires pour l'étude des mécanismes et la détermination du modèle, nous chercherons maintenant à interpréter les résultats expérimentaux obtenus au cours de nos tests en laboratoire. Notre étude expérimentale se base sur la technique de la spectroscopie d'impédance complexe. Afin d'identifier les mécanismes et le modèle cinétique mis en jeu à la cathode et à l'interface LSM/YSZ, des essais sous pression partielle d'oxygène fixée ont été effectués pour déterminer les variations de la résistance de polarisation à l'équilibre en fonction de la pression. La confrontation de ces variations aux lois déduites des modèles permettra de mieux connaître les processus limitant le transfert d'oxygène de la phase gazeuse à l'électrolyte. Par ailleurs des essais sous polarisation renseigneront sur le comportement de l'électrode quand on est proche de l'équilibre et sous forte polarisation.

Les cellules utilisées (A, B, C, F et G) ont déjà été présentées dans le Tableau 16. Nous présenterons d'abord une analyse qualitative des résultats, puis nous tenterons d'interpréter les variations expérimentales à l'aide de modèles quantitatifs.

I Etude qualitative des phénomènes

I.A Influence de la pression d'oxygène et de la température

L'influence de la pression partielle en oxygène, PO_2 , illustrée sur la Figure 102a, montre bien comment seule la contribution basse fréquence est sensible à ce paramètre. La Figure 102b du diagramme de Bode donnant les valeurs de l'angle de déphasage à différentes PO_2 le confirme. Les différents débits testés (de 10 à 200 ml/min) n'ont pas d'influence sur les résultats, ce qui montre que la convection-diffusion dans la phase gazeuse elle-même ne joue aucun rôle dans le processus limitant.

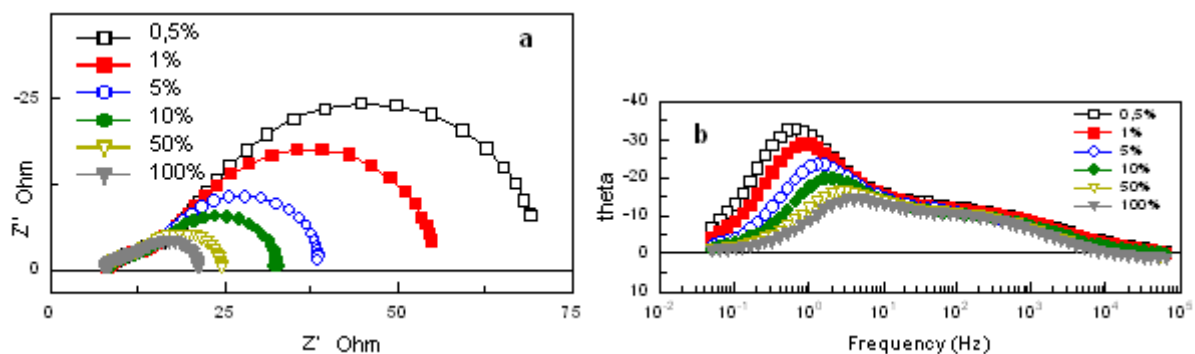


Figure 102 : Influence de la pression partielle en oxygène (en % par rapport à P_{atm} mais pour des débits variables) sur cellule B, à 800°C, à l'abandon, mélange argon/oxygène : (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode de l'angle de déphasage.

L'identification des diagrammes portés sur la Figure 102, à l'aide du circuit équivalent précédemment décrit (Figure 80) permet d'extraire les paramètres de chaque contribution : les deux demi-cercles (R_2 , R_3) et l'impédance de Warburg (R_W). On obtient alors les variations de la résistance et de la fréquence de relaxation en fonction des conditions expérimentales pour chacune des contributions.

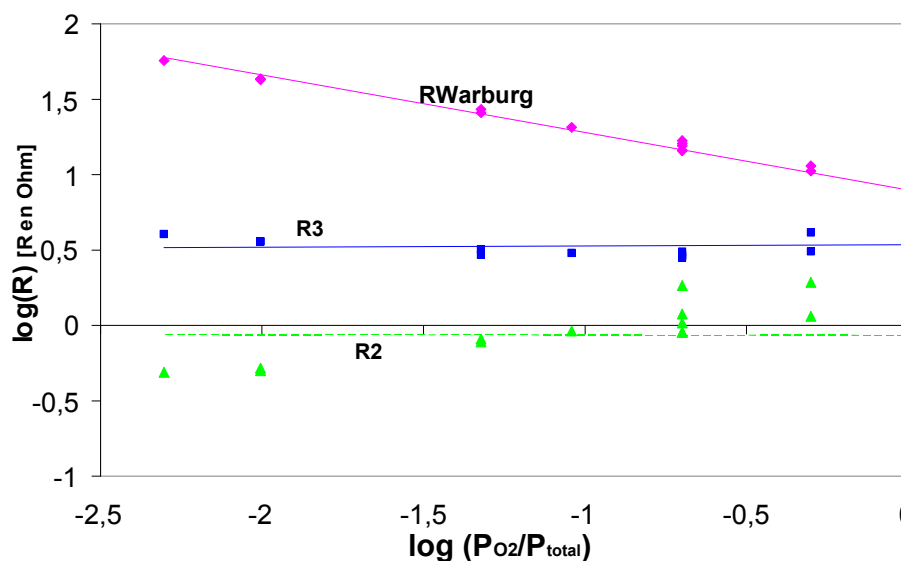


Figure 103 : Evolution des contributions résistives avec la pression d'oxygène pour la cellule B à 800°C ($P_{total}=P_{atm}$).

Typiquement on voit sur la Figure 103 que la pente pour la droite $\log(R_{warburg})$ en fonction de $\log(P_{O_2}/P_{total})$ est négative (elle vaut $-0,4$). De manière générale, si on considère la relation :

$$R_{Warburg} = \beta P^{-\alpha} \quad (I-1)$$

la valeur de α peut être utilisée pour identifier la nature de l'étape limitante (cf. chapitre 1- Tableau 3-page 26). En comparaison avec les autres résistances, on retrouve bien le fait que seule la résistance R_{warburg} est fonction de PO_2 . Seule la contribution basse fréquence de l'impédance est dès lors attribuée précisément au phénomène d'électrode.

Contrairement à d'autres électrodes comme le platine, on n'observe pas de changement de signe de la pente avec la pression pour LSM. On se situe donc toujours dans le domaine dit «des faibles PO_2 » (tel que $\sqrt{KP_{\text{O}_2}} \ll 1$) dans le Tableau 3. Le domaine dit «des fortes pressions» n'apparaît avec LSM que pour des très fortes pressions ($>> 1\text{bar}$)

Pour les deux contributions à haute fréquence (R_2 et R_3), l'importante dispersion des points (en particulier pour les faibles valeurs de R_2) fait que la pente peut être considérée comme nulle. Ces deux contributions ne seront donc pas reliées à la réaction d'électrode, mais sont sans doute dues à des résistances de connexion ou de contact.

L'étude de la fréquence de relaxation, portée sur la Figure 104, renseigne sur l'évolution des contributions. Si on considère la relation :

$$f_{\text{Warburg}} = \beta' P^{\alpha'} \quad (\text{I-2})$$

la valeur de α' , qui est un paramètre empirique, indique également s'il y a une évolution de la cinétique réactionnelle. Normalement dans un cas pur de diffusion en surface ou d'adsorption, la valeur de la fréquence de relaxation ne devrait pas varier avec PO_2 . Un changement de fréquence de relaxation traduit donc un changement d'étape limitante.

Sur la Figure 104 la droite du logarithme de la fréquence de relaxation de la partie Warburg présente la pente la plus significative. Ceci se voit directement et très nettement à partir du diagramme de Bode (Figure 102b).

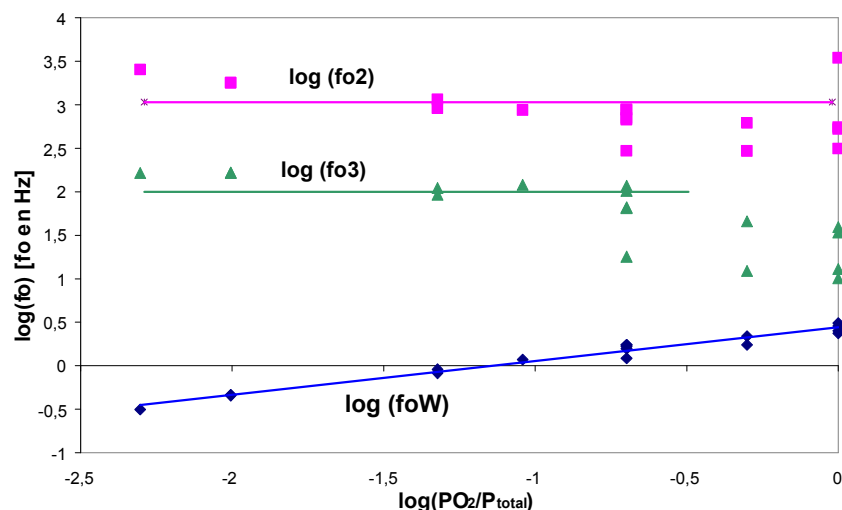


Figure 104 : Evolution des fréquences de relaxation en fonction de la fraction en oxygène pour la cellule B à 800°C.

Les graphes montrant l'évolution des valeurs des pentes trouvées, aux différentes températures et pour les différentes cellules testées, sont donnés sur la Figure 105 et la Figure 106. Ainsi, avec la cellule C ces valeurs évoluent progressivement entre 0,26 et 0,73 quand la température varie de 745° à 936°C.

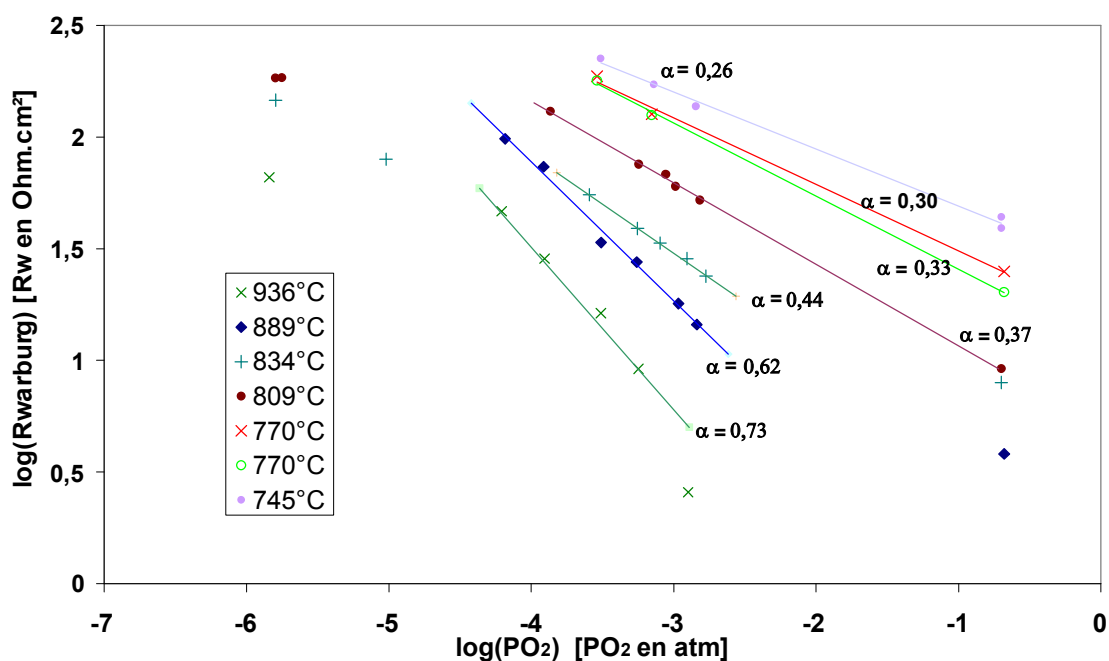


Figure 105 : Evolution de la dernière contribution résistive en fonction de la pression en oxygène pour différentes températures sur la cellule C.

Remarques :

- Pour la cellule C, Figure 105, les points réalisés à très faible pression ($P_{O_2} < 10^{-5}$ atm) ne sont ici pas pris en compte pour l'approximation linéaire. En effet on peut penser que le dispositif expérimental présente des fuites qui ne permettent pas de garantir les faibles valeurs de P_{O_2} .
- De même les mesures réalisées sous air sec n'ont pas été prises en compte aux fortes températures.

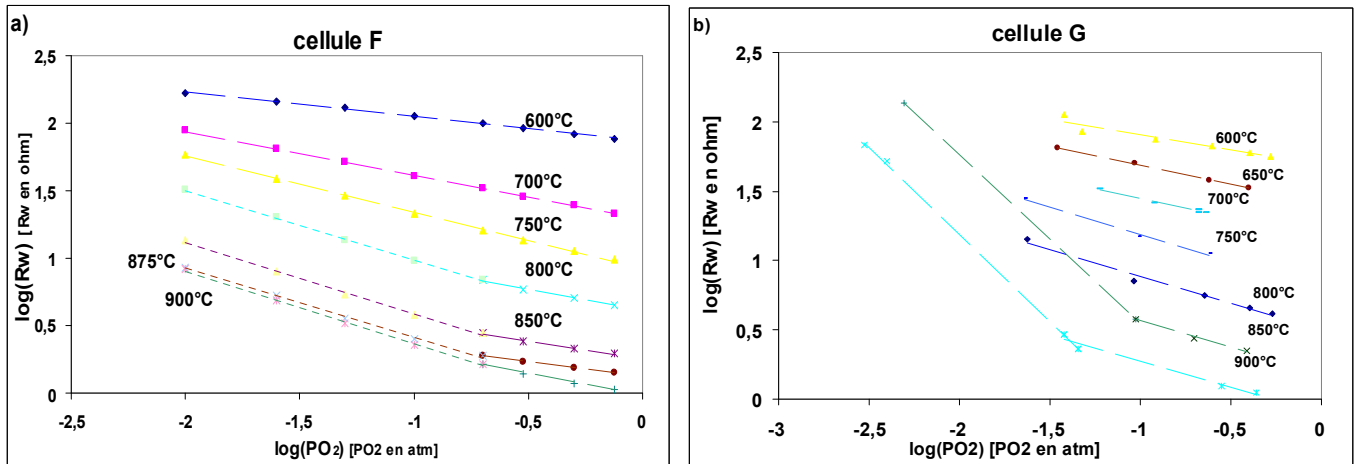


Figure 106 : Evolution de la dernière contribution résistive en fonction de la pression en oxygène pour différentes températures pour : a) Cellule F, b) Cellule G.

On remarque sur la Figure 106a qu'il existe une rupture de pente aux fortes températures ($T > 800^\circ\text{C}$). Les 3 points à basse pression pour la cellule G semblent néanmoins très décalés, ce que l'on attribue à l'effet des cycles de polarisation que seule cette cellule a subi.

Les graphes portés sur la Figure 107 montrent l'évolution des fréquences de relaxation, aux différentes températures, pour les différentes cellules testées. Ici aussi, on observe une rupture de pente pour les mesures à haute température ($> 800^\circ\text{C}$).

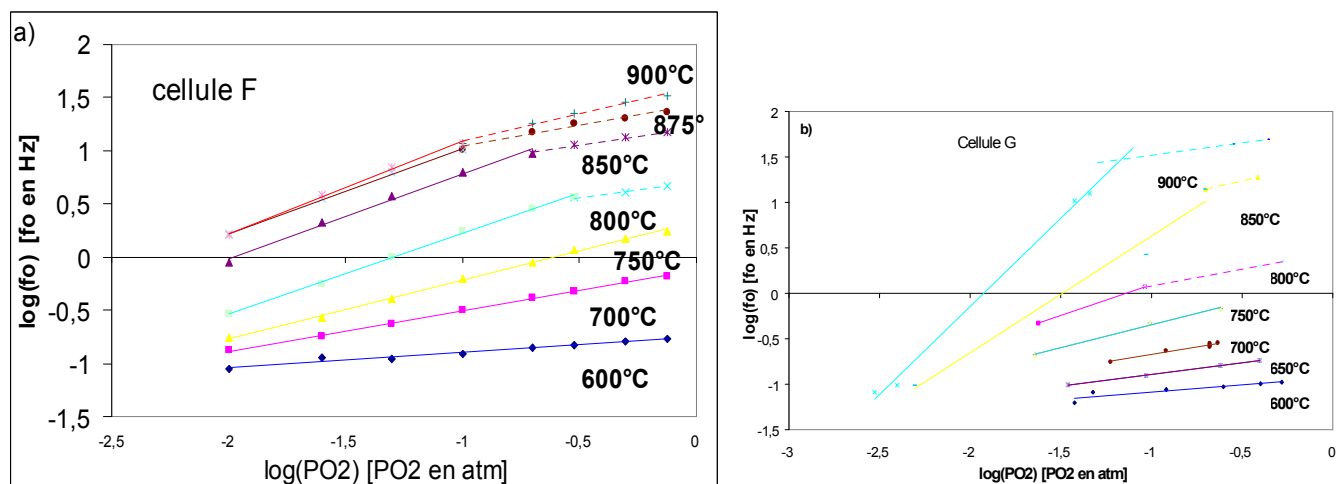


Figure 107 : Evolution des fréquences de relaxation en fonction de la pression en oxygène pour différentes températures pour : a) Cellule F ; b) Cellule G.

Les deux graphes de la Figure 108 représentent les valeurs des pentes α et α' trouvées, aux différentes températures, pour les différentes cellules testées. A haute température les valeurs de chaque côté de la rupture de pente sont distinguées (à basse et haute pression).

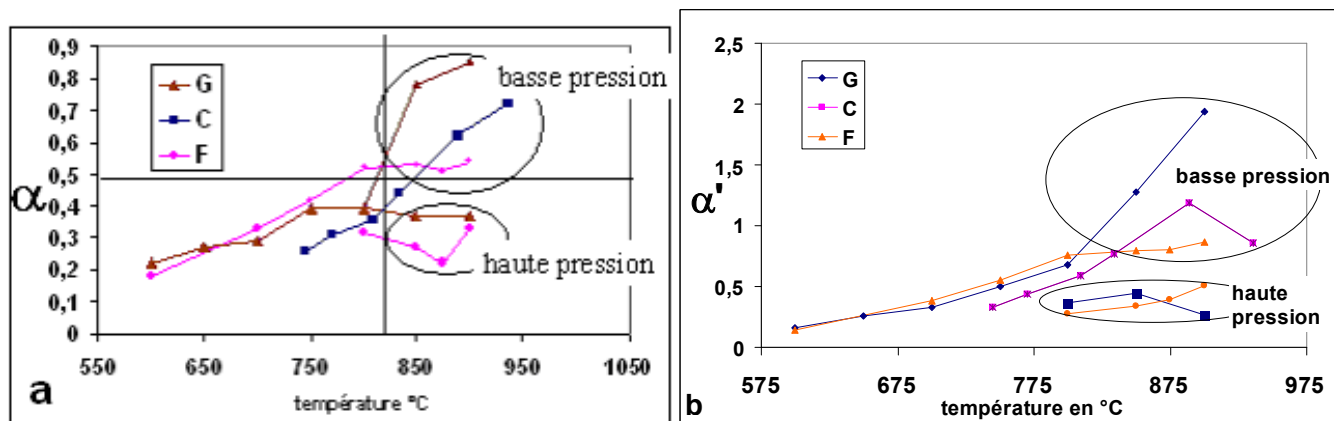


Figure 108 : Evolution des valeurs de pente α et α' en fonction de la température pour les trois cellules : a-pour Rwarburg ; b-pour la fréquence de relaxation.

On constate une certaine similitude de comportement entre les trois cellules. Pour la résistance, α varie quasi-linéairement dans le domaine des basses températures : de 0,2 aux faibles températures à 0,5 vers 800°C. On observe nettement qu'au-delà de cette température un changement apparaît dans l'évolution de α et α' , en particulier pour les cellules F et G. Ceci donne à penser qu'à partir de 800°C, il se produit une modification dans le mécanisme réactionnel.

Si on distingue les domaines de température et de PO_2 pour lesquels les valeurs de α sont soit supérieures à $\frac{1}{2}$ soit inférieures à $\frac{1}{2}$, on obtient trois domaines représentés à la Figure 109 dans un diagramme pression-température :

- pour $T \leq 800^\circ\text{C}$: $\alpha < \frac{1}{2}$
- pour $T \geq 850^\circ\text{C}$: $\alpha > \frac{1}{2}$ pour les faibles pressions ($< 0,1 \text{ atm}$)
 $\alpha < \frac{1}{2}$ pour les fortes pressions ($> 0,1 \text{ atm}$).

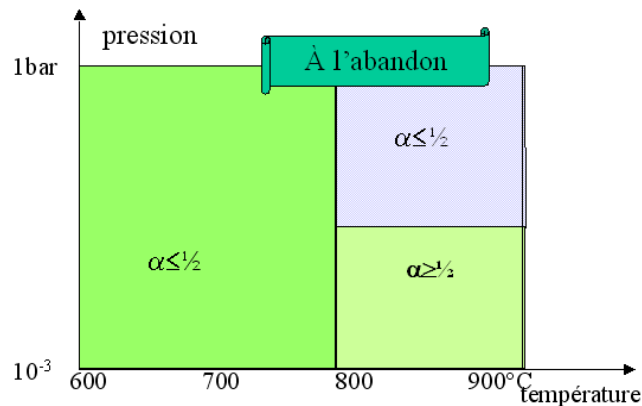


Figure 109 : Représentation des trois domaines de pression/température suivant les valeurs de α .

On remarquera que α n'est jamais négatif ce qui signifie qu'il n'y aura pas de processus limitant où la diffusion de volume sera prépondérante. Par ailleurs, cela signifie aussi que l'on n'est jamais dans le cas de figure où $\sqrt{KP_{O_2}} \gg 1$, même lorsque les pressions d'oxygène sont fortes (cf. chapitre 1-III.A.5)

I.B Influence de la polarisation

La courbe de polarisation indique si le mécanisme recherché est activé ou non par la polarisation. En effet une cinétique activée par la polarisation (résistance de polarisation d'autant plus faible que la polarisation est forte) peut indiquer une étape électrochimique limitante (transfert d'électron), alors qu'un mécanisme qui réagit défavorablement à la polarisation indique au contraire une limitation par une étape de surface (Figure 110). Dans le cas d'une diffusion de volume limitante, il y aurait ainsi un effet d'activation par la polarisation puisque celle-ci entraîne la création de lacunes d'oxygène, $V_{O^{\bullet}}$ dans LSM (similaire à un effet d'avalanche).

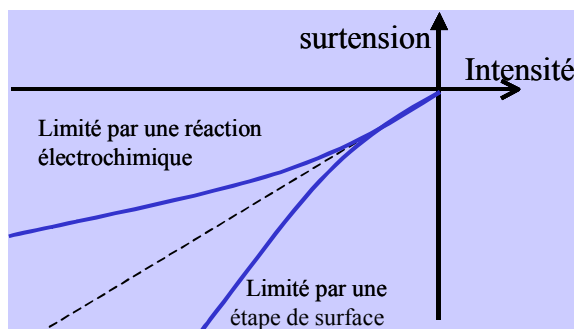


Figure 110 : Allure des courbes de polarisation selon l'étape limitante du mécanisme : activée ou étape d'apport de surface (la droite de référence correspond à la pente à l'origine).

I.B.1 à basse température (< 800°C)

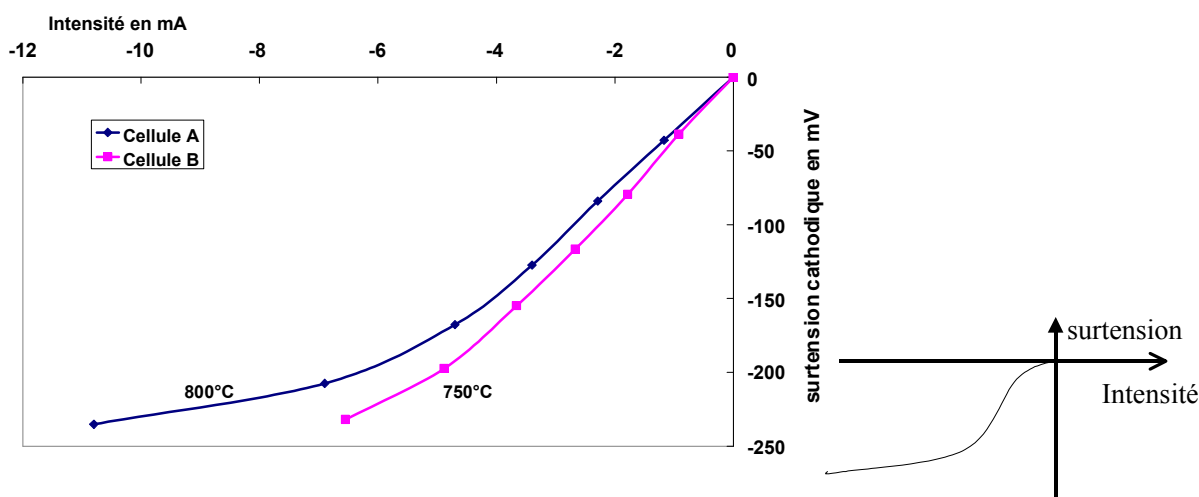


Figure 111 : Exemples de courbes de polarisation obtenues sur les cellules A et B et allure qualitative.

Sur la Figure 111, sont reportées les courbes de polarisation (corrigées de la chute ohmique) obtenues expérimentalement pour les cellules A à 800°C et B à 750°C. Ces courbes de polarisation présentent un point d'inflexion (visible vers -100mV). L'allure caractéristique des courbes est représentée, à droite, de manière exagérée pour souligner que l'on a un changement de régime cinétique en fonction de la polarisation. A faible polarisation, proche de l'équilibre, le mécanisme est probablement limité par une étape de surface qui limite l'apport en oxygène vers la zone de contact triple, alors qu'à plus forte polarisation la réaction limitante est à relier à un autre chemin réactionnel qui vient prendre le relais sur celui de surface et qui accélère la réaction. En effet, on peut envisager un mécanisme en parallèle au mécanisme du chemin de surface qui mettrait en jeu d'autres étapes (transfert de charge, diffusion en volume due à la création de lacunes d'oxygène ou le transfert de O^{2-} en volume, ...) dont l'une serait activée par la polarisation.

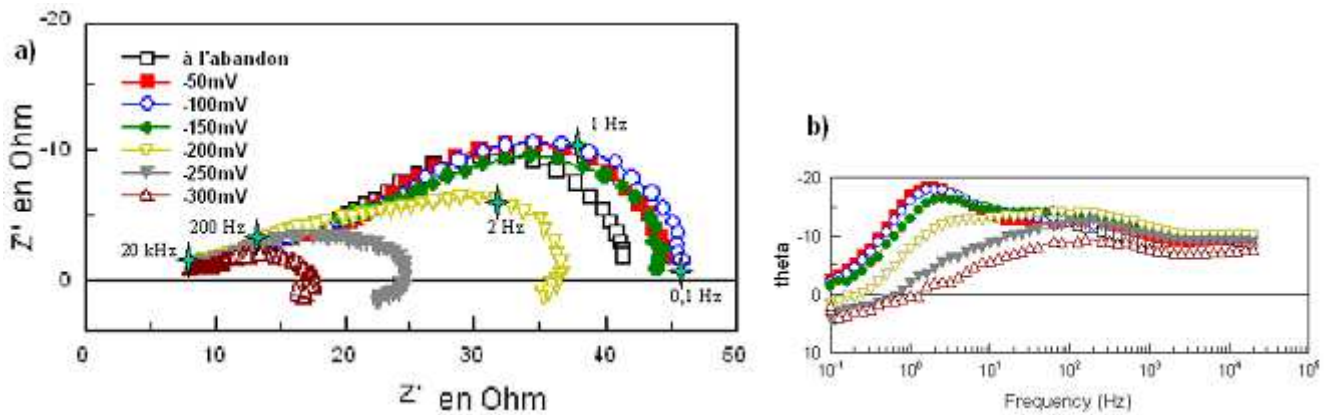


Figure 112 : Evolution des diagrammes d'impédance avec la polarisation à 800°C, sous air, pour la cellule A :

a) représentation en Nyquist ; b) représentation de Bode (angle θ).

Sur les diagrammes d'impédance tracés sous polarisation, qui sont portés sur la Figure 112, on distingue plus nettement les deux domaines :

- entre 0 et -100 mV de polarisation : augmentation de l'impédance
- entre -150 et -300 mV : diminution de l'impédance.

L'exploitation des diagrammes permet de voir l'effet de la polarisation sur les différentes contributions résistives ainsi que sur la fréquence de relaxation des contributions (Figure 113).

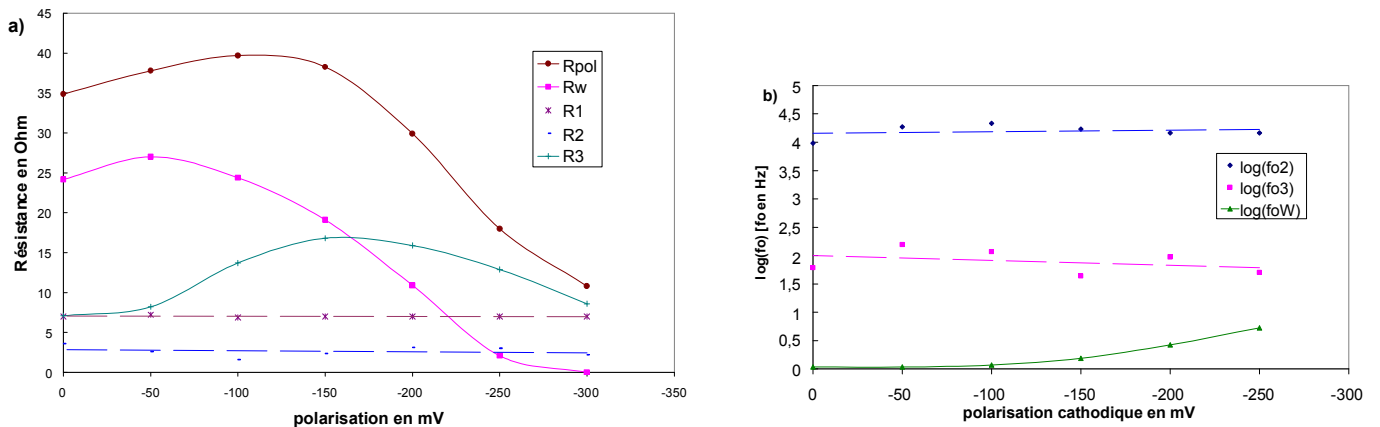


Figure 113 : Effet de la polarisation sur les impédances de la cellule A, à 800°C, sous air : a) effet sur les résistances ; b) effet sur les fréquences de relaxation f_0 .

On remarque que la résistance d'électrolyte (R_1) et la contribution haute fréquence (R_2) ne sont pas sensibles à la polarisation, ce qui confirme que R_2 n'est sans doute pas liée à la réaction d'électrode. Par contre la résistance de la contribution moyenne fréquence (R_3) et celle de l'impédance de Warburg (R_w) sont toutes les deux sensibles à ce paramètre. Alors que la fréquence de relaxation de la contribution moyenne fréquence (f_{o3}) ne varie pas avec la polarisation, celle du Warburg (f_{ow}) augmente sensiblement aux fortes polarisations. A 800°C, lors

de l'étude cinétique de l'électrode proche de l'équilibre, les mécanismes limités par une étape de transfert ou de diffusion en volume ne sont donc pas à prendre en compte.

Sous forte polarisation, par contre, la situation est différente. Sur la Figure 114, on observe que les courbes de polarisation franchissent leur droite de référence. Cette dernière est obtenue à partir de la résistance de polarisation à l'abandon, c'est la pente à l'origine de la courbe de polarisation. Ceci est significatif de l'existence d'un point d'inflexion sur les courbes, donc d'un changement du régime limitant et/ou de mécanisme quand la polarisation augmente.

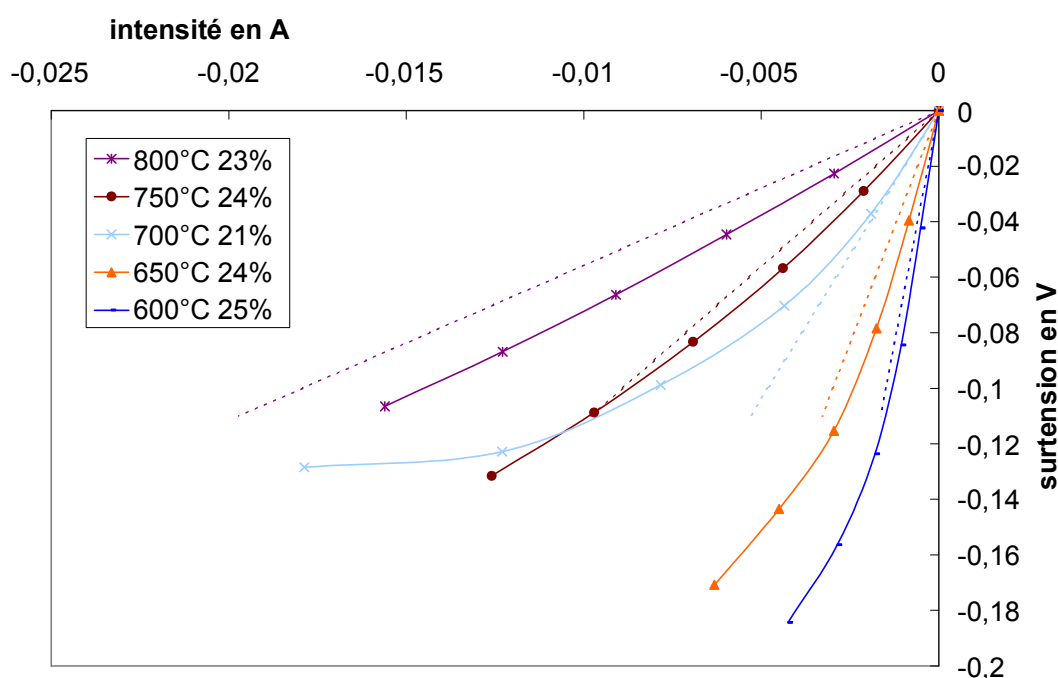


Figure 114 : Exemple de courbes de polarisation obtenues sur la cellule G pour $T < 800^{\circ}\text{C}$ et pour une pression autour de 20% d'oxygène (en pointillés, les droites de référence de chacune).

I.B.2 à haute température (= 900°C)

Les graphes présentés sur la Figure 115, sont issus d'une série d'expériences qui sera détaillée par la suite. Ils présentent l'effet de la polarisation à 900°C pour différentes pressions d'oxygène, sur la surtension (Figure 115a), la résistance de type Warburg (Figure 115b) et la conductivité de réaction d'électrode¹ en fonction de PO_2 pour différentes polarisations, pour la cellule G (Figure 115c).

¹ La caractéristique accessible est la résistance de polarisation, mais pour raisonner sur des mécanismes parallèles, il est plus judicieux d'utiliser son inverse, c'est à dire la conductance de polarisation. Pour se ramener à la surface

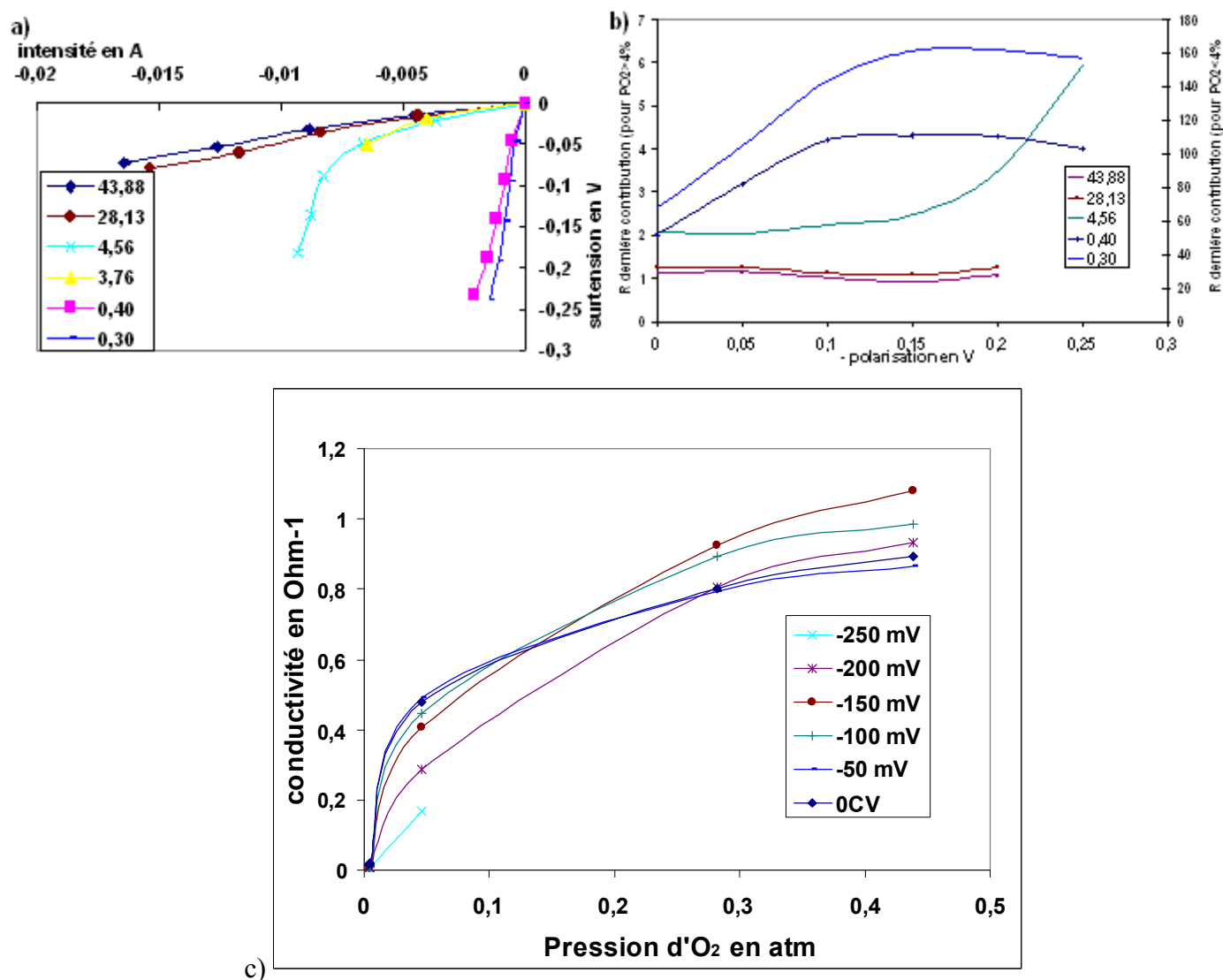


Figure 115 : Variation avec la polarisation à 900°C : a) courbe de polarisation à différentes PO_2 (en %) ; b) évolution de la résistance de 'Warburg' en fonction de la polarisation cathodique à différentes PO_2 (en %) ; c) évolution de la conductivité de Warburg en fonction de PO_2 pour différentes polarisations.

La courbe de la résistance en fonction de la polarisation montre trois comportements bien distincts selon PO_2 . Alors que pour les faibles pressions, on retrouve bien la même allure en cloche qu'à 800°C, pour les fortes pressions, la tendance est moins marquée, la résistance semble quasiment insensible à la polarisation. Aux pressions intermédiaires on voit une forte augmentation de la résistance pour une polarisation plus faible que -100mV. Ces différences de comportement avec la pression signifient qu'il ne faudra pas chercher un mécanisme unique pour modéliser la cinétique sur tout le domaine de pression.

élémentaire, on utilisera le concept de conductivité de réaction d'électrode que par raccourci on appellera « conductivité d'électrode », comme on l'a souligné dans le chapitre 1.

I.C Choix du modèle

Les résultats ont mis en évidence trois types de comportement pour une électrode proche de l'équilibre : si à faible température un seul modèle peut a priori permettre de rendre compte de la cinétique de réaction d'électrode, en revanche à forte température, il s'avère nécessaire de distinguer deux domaines de pression. Nous pouvons préciser le type d'étape limitante qu'il est possible d'envisager dans au moins deux des domaines (Figure 116).

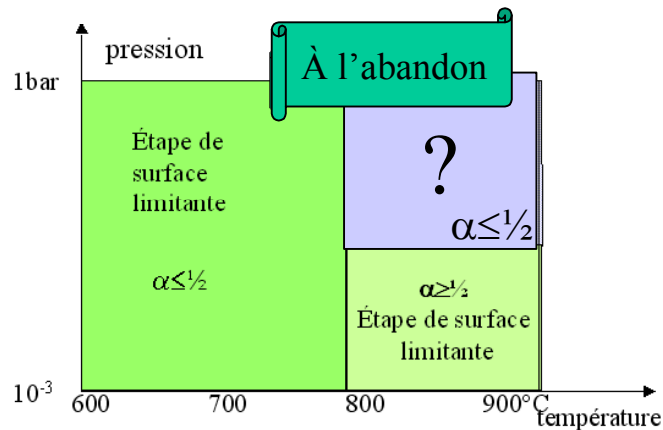


Figure 116 : Schéma récapitulatif des différents domaines identifiés à l'abandon.

Aux températures inférieures ou égales à 800°C, où $\alpha \leq \frac{1}{2}$, on favorisera pour la modélisation un mécanisme avec pour régime limitant une étape de surface. Soit un cas pur d'adsorption, soit un cas pur de diffusion de surface sont envisageables. De plus, comme les diagrammes d'impédance présentent l'allure caractéristique d'une diffusion, seul le cas pur de diffusion sera développé.

Dans le domaine des fortes températures ($T > 800^\circ\text{C}$):

- à faible pression, il convient d'envisager une étape limitante de surface pour laquelle $\alpha \geq \frac{1}{2}$. Une autre cinétique de réaction, comme une limitation par un cas mixte adsorption-diffusion de surface peut également être envisageable. Dans ce cas, l'exploitation avec un élément de Warburg doit être remplacée par une exploitation avec un élément de Gerischer (cf. Chapitre 1-III.A.3.c).
- à forte pression, le comportement n'est pas facilement interprétable. On peut imaginer un chemin parallèle de surface ou peut-être partiellement de volume, ce qui aurait pour conséquence d'abaisser la valeur de α apparente. On peut aussi a priori envisager une étape de transfert électronique (cf. relation de Butler-Volmer) qui resterait seule visible, les autres étapes devenant plus rapides sous PO_2 élevé.

Sous forte polarisation on a pu constater que, dans les trois domaines de pression et de température, un changement d'étape limitante se produit.

Dans les deux domaines où le mécanisme n'est pas activé par les faibles polarisations, il le devient au-delà de -150mV . Pour interpréter ce phénomène il faut intégrer le fait que sous forte polarisation, la pression d'oxygène peut être localement abaissée, le matériau LSM peut alors se trouver en déficit d'oxygène, ce qui par création de lacunes $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ peut engendrer une conduction mixte dans ces zones déficitaires.

Dans le domaine à haute température, haute PO_2 , il semblerait au contraire que l'on atteigne un courant limite (cf. Figure 115a et b). Ceci est un résultat assez classique en électrochimie. Alors que l'on a un mécanisme de type transfert, activé au voisinage de l'origine, lorsque le courant augmente, la cinétique est ralentie, ce qui traduit une limitation par l'apport d'espèces.

II Modélisation cinétique

II.A Au voisinage de l'équilibre

II.A.1 Domaine à basse température ($T < 800^\circ\text{C}$)

Le modèle préconisé dans ce domaine est celui d'un cas pur de diffusion de surface.

II.A.1.a Cas pur de diffusion de surface

II.A.1.a.1 Ajustement des variations de la conductivité d'électrode

D'après le paragraphe chapitre 1-III.A.3.b, lors de l'étude du cas pur de diffusion, on a montré que la conductivité d'électrode s'écrit :

$$\sigma_W = \frac{1}{R_W} = \frac{4F^2\Gamma D\theta_{eq}(1 - \theta_{eq})}{RT\delta} \quad (\text{II-1})$$

soit dans l'hypothèse d'une isotherme de Langmuir avec adsorption dissociative :

$$\sigma_W = B \frac{\sqrt{KP}}{(1 + \sqrt{KP})^2} \quad (\text{II-2})$$

$$\text{avec } B = \frac{4F^2\Gamma D}{RT\delta} = \frac{b^\circ}{T} \exp\left(\frac{-E_{a\text{diff}}}{RT}\right) \quad \text{et} \quad K = K^\circ \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (\text{II-3})$$

On définit ici, $E_{a\text{diff}}$, l'énergie d'activation de la diffusion et $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ la variation d'enthalpie d'adsorption.

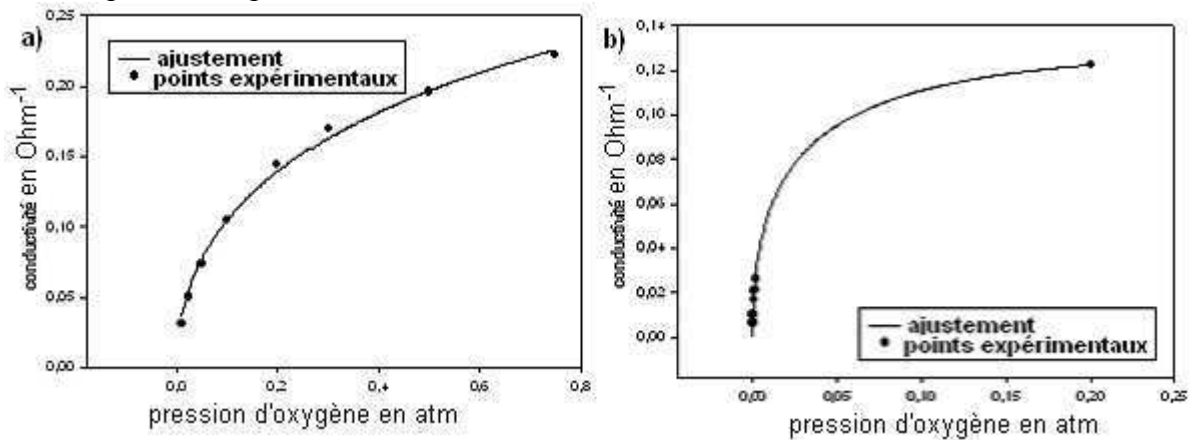


Figure 117 : Exemple d'ajustement de la conductivité d'électrode de la contribution de « Warburg » selon l'équation (II-2) à 800°C sur les cellules F (a) et C (b).

Des exemples d'ajustement obtenus sur deux séries de points sont présentés sur la Figure 117. L'ajustement est manifestement correct pour le cas de la cellule F, il reste cohérent pour la cellule C. Pour cette cellule C, il est important de préciser que le montage expérimental a été conçu pour réaliser l'acquisition des données à faible pression avec un système de pompe et jauge à oxygène. Ce dispositif permet de couvrir une gamme de pression comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} atm, toutefois des fuites au niveau du four ne nous ont pas permis d'exploiter les données réalisées en dessous de $5 \cdot 10^{-5}$ atm. Aussi, pour chaque température, la série de mesures est complétée par une acquisition sous air ambiant. Ceci explique que la répartition des points de l'isotherme d'adsorption n'est pas régulière et comporte une zone non explorée.

II.A.1.a.2

Exploitation des paramètres de l'ajustement

A partir des simulations pour chaque température, les évolutions des deux paramètres d'ajustement, B et K, sont tracées en fonction de l'inverse de la température sur la Figure 118.

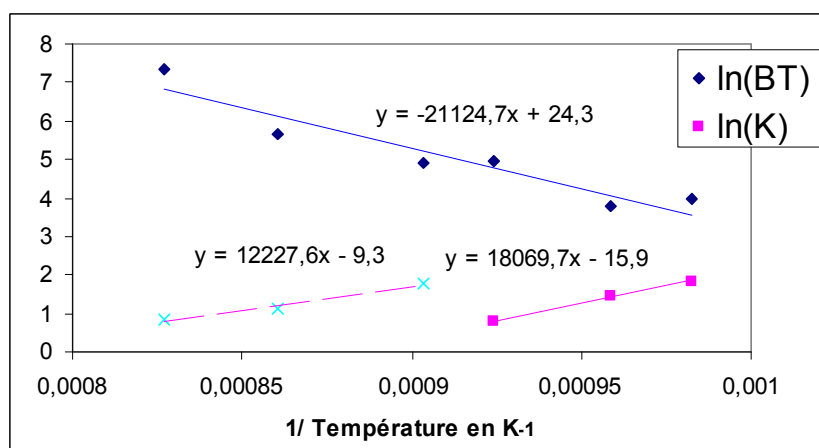


Figure 118 : Variations de $\ln(BT)$ et de $\ln(K)$ en fonction de $1/T$ pour la cellule C.

De la variation de $\log(BT)$ en fonction de $1/T$, peut être déduite l'énergie d'activation de la diffusion : $E_{diff} = 175 \text{ kJ / mol}$. La courbe, $\log(K)$, présente un décalage net entre 809° et 834°C . On retrouve ici le changement de mécanisme attendu dans ce domaine de température. De ces deux segments, seul celui à basse température a une signification physique, pour $\alpha \leq$

$\frac{1}{2}$, puisque pour ce modèle $\ln(\sigma T)$ varie comme $\ln\left(\frac{\sqrt{KP}}{(1 + \sqrt{KP})^2}\right)$ et on ne peut pas obtenir de

valeur de $\alpha > \frac{1}{2}$ (la valeur $\frac{1}{2}$ étant la plus forte lorsque $\sqrt{KP} \ll 1$). On en déduit pour ce domaine de température, les valeurs des variations d'enthalpie (à partir de la pente des courbes) et d'entropie (à partir de l'ordonnée extrapolée à l'origine) de l'étape d'adsorption (Figure 119, Tableau 20).

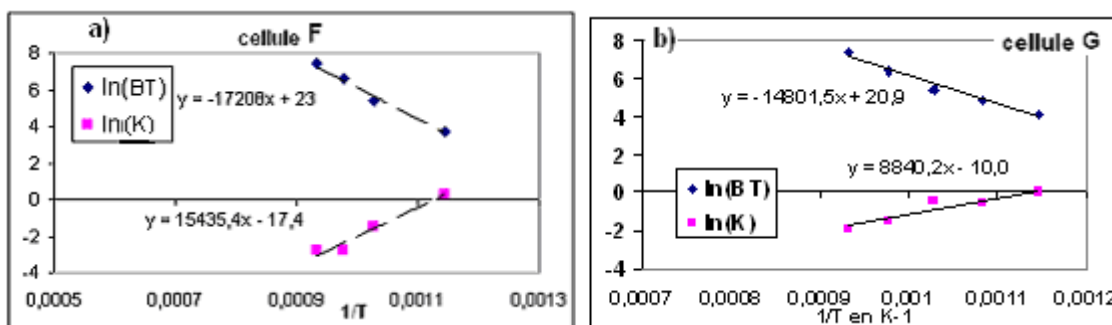


Figure 119 : Variation de $\ln(BT)$ et $\ln(K)$ en fonction de $1/T$ pour $T \leq 800^\circ\text{C}$: a) cellule F ; b) cellule G.

cellule	E_a diffusion	$\Delta H^\circ_{\text{adsorption}}$	$\Delta S^\circ_{\text{adsorption}}$
C	175 kJ/mol	-150 kJ/mol	-132 J/mol
F	143 kJ/mol	-128 kJ/mol	-145 J/mol
G	123 kJ/mol	-73 kJ/mol	-83 J/mol

Tableau 20 : Récapitulatif des valeurs obtenues pour toutes les cellules testées.

D'après le Tableau 20, un bon accord de $E_{a\text{diff}}$, $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ est obtenu entre les cellules C et F, par contre la cellule G semble différente des deux autres. L'origine de cette différence peut être liée au contexte expérimental d'acquisition des spectres. En effet pour la cellule G, le spectre exploité correspond à la première mesure, faite à l'abandon, d'un cycle de mesures sous polarisation réalisé à chaque point de pression/température. Aussi la cellule G, au cours de l'acquisition des données a été systématiquement soumise à une polarisation allant jusqu'à -250 mV pendant une dizaine de minutes. Cette polarisation peut avoir influencé durablement les propriétés de la cellule G. Les cellules C et F, au contraire, n'ont pas été soumises à des traitements sous polarisation au cours de toute la série de mesure, ce qui explique sans doute une meilleure cohérence des résultats. Pour ces raisons, nous retiendrons comme valeurs les plus fiables, celles des cellules C et F.

II.A.1.b Interprétation

Pour une température inférieure ou égale à 800°C , un mécanisme prédominant de cas pur de diffusion permet d'avoir une bonne représentation de la réalité. Les expériences sont en assez bon accord avec la loi de variation de la conductivité en fonction de la pression. Les

grandeurs thermodynamiques alors obtenues sont cohérentes mais il faut souligner les conséquences importantes de la polarisation sur les propriétés de l'électrode (cf. cellule G).

Par ailleurs, comme le montre le Tableau 20, $|\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}| \sim E_{\text{a,diff}}$, ce qui permet de supposer qu'il s'agit bien d'une diffusion de surface par saut d'un site d'adsorption à un autre. Effectivement, dans la littérature, on retrouve fréquemment cette loi (équation (II-1)). Par exemple, l'énergie d'activation de la contribution basse fréquence de l'impédance obtenue par Jiang et al. [Jia02] (293 kJ.mol^{-1}) est de l'ordre de celle de la diffusion des oxygènes traceurs ($\sim 250\text{-}300 \text{ kJ/mol}$ [Yas96]). C'est pourquoi ils suggèrent que le mécanisme de transport d'oxygène met en jeu des lacunes d'oxygène de surface de LSM. Cependant on pourrait s'attendre à une énergie d'activation inférieure. La valeur de $E_{\text{a,diff}}$ obtenue dans nos expériences est de l'ordre de 150 kJ.mol^{-1} ; cela peut donc correspondre à une diffusion d'oxygène adsorbé, ou éventuellement de lacune d'oxygène de surface.

Par ailleurs, le même traitement des données issues de l'étude des cellules SE1 et SE2 avant et après un fort traitement thermique ($>1000^{\circ}\text{C}$), exploitées selon un cas pur de diffusion, a permis de mettre en évidence une baisse de l'énergie d'activation de diffusion et une augmentation de l'enthalpie d'adsorption (Figure 120). Une interprétation possible est liée à la présence de la phase pyrochlore, suite à la réactivité chimique entre LSM et YSZ à ces températures.

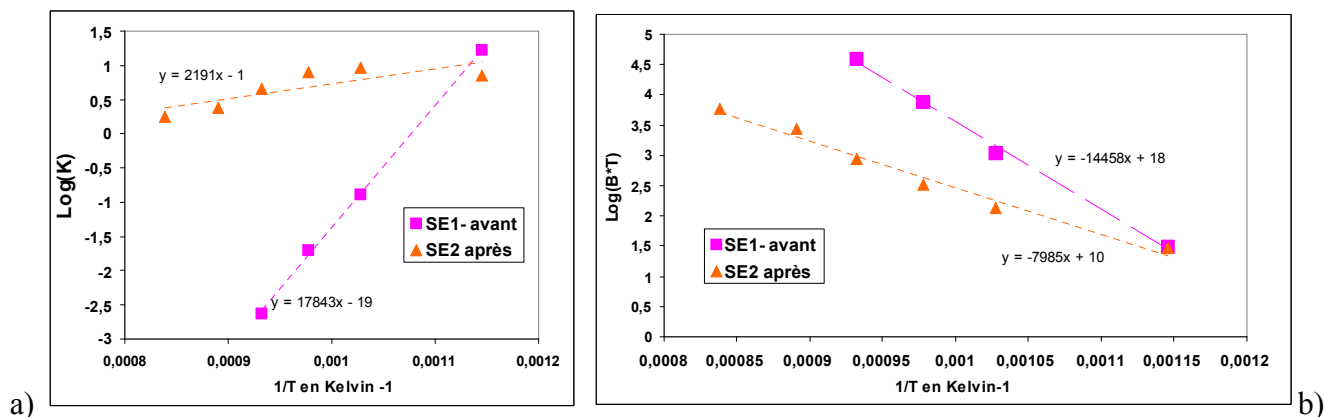


Figure 120 : Evolution des paramètres d'exploitation selon un cas pur de diffusion de surface avant et après un fort traitement thermique a) $\log(K)$, b) $\log(BT)$.

II.A.2 Domaine des fortes températures ($T > 800^{\circ}\text{C}$)

Dans ce domaine, on doit scinder en deux domaines de pression, suite à l'observation sur les valeurs de α (Figure 109).

II.A.2.a Domaine des faibles pressions : $PO_2 < 100\text{mb}$

II.A.2.a.1 Cas mixte d'adsorption/diffusion de surface

Pour expliquer que dans ce domaine les valeurs de α sont supérieures à $\frac{1}{2}$ (Figure 109), il est possible d'envisager un mécanisme limité par un cas mixte d'adsorption/diffusion de surface (cf. chapitre 1 Tableau 3, page 26). La conductivité s'écrit alors:

$$\sigma_G = \frac{1}{Rp} = \frac{4F^2\Gamma^{3/2}l\sqrt{Dk_{des}}}{RT} \theta_{eq}^{3/2} (1 - \theta_{eq})^{1/2} \quad (\text{II-4})$$

soit dans l'hypothèse d'une isotherme de Langmuir avec adsorption dissociative :

$$\sigma_G = B' \frac{(\sqrt{K'P})^{3/2}}{(1 + \sqrt{K'P})^2} \quad (\text{II-5})$$

$$\text{avec } B' = \frac{4F^2\Gamma^{3/2}l\sqrt{Dk_{des}}}{RT} = \frac{b^{\circ'}}{T} \exp\left(\frac{-(E_{adiff}' + E_{ades}')}{2RT}\right) \text{ et } K' = K^{\circ'} \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}'}{RT}\right) \quad (\text{II-6})$$

L'expression de l'impédance est celle d'une impédance de Gerischer. Il faut donc retraiter tous les graphes avec le circuit électrique équivalent représenté sur la Figure 121:

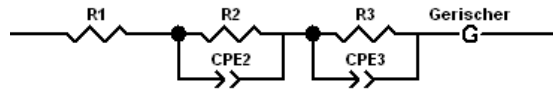


Figure 121 : Circuit électrique équivalent pour un cas mixte d'adsorption/diffusion de surface limitant.

La décomposition des diagrammes d'impédance selon ce circuit électrique se fait assez facilement dans ce domaine de température et de pression (Figure 122). Il est plus difficile de l'appliquer aux faibles températures (en particulier sous faibles pressions) et à haute température, haute pression. On a observé, en effet, une importante dispersion des valeurs pour $P > 0,1 \text{ atm}$, comme montré sur la Figure 123 (ceci correspond justement à la limite des deux domaines de pression que l'on a mis en évidence à l'aide de l'étude sous polarisation).

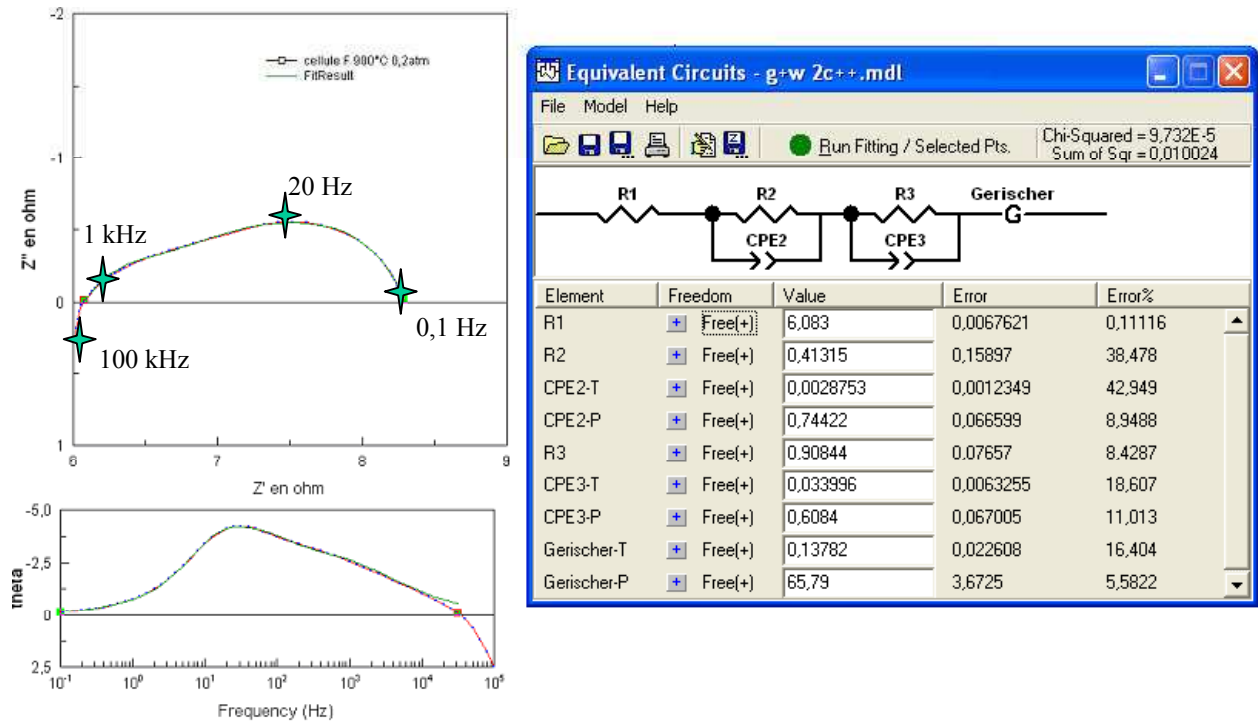


Figure 122 : Exemple d'ajustement du diagramme d'impédance à 900°C sur la cellule F à 0,2 atm d'oxygène avec un élément de Gerischer à partir du logiciel Zview2.

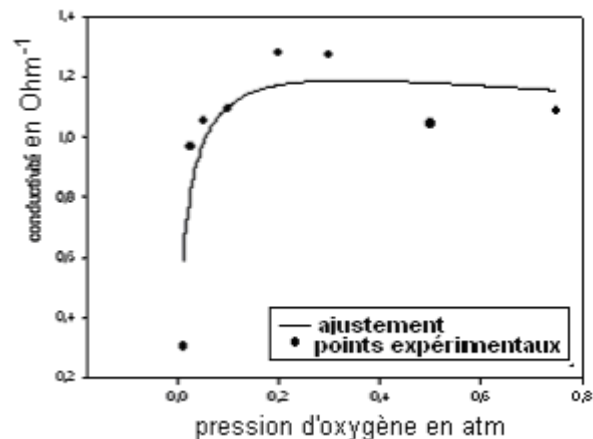


Figure 123 : Exemple de variation de la conductivité d'électrode obtenue avec un Gerischer en fonction de PO_2 et ajustement correspondant selon l'équation (II-5) à 900°C sur tout le domaine de pression pour la cellule F.

II.A.2.a.2 d'électrode

Ajustement des variations de la conductivité

Seules deux séries de données sont exploitables : cellules C et F (ce sont les séries de mesures pour lesquelles on dispose de trois températures au dessus de 800°C et d'au moins quatre points de pression en-dessous de 0,1 atm) (Figure 124).

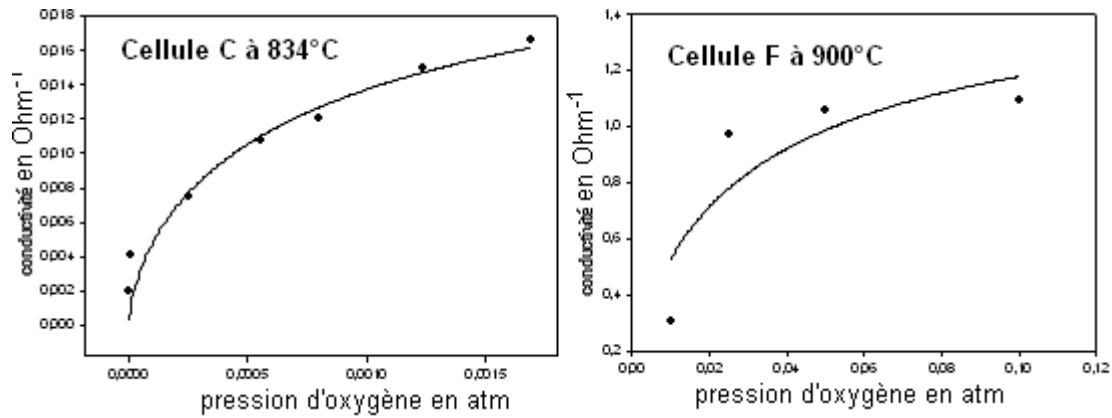


Figure 124 : Exemples d'ajustement de la conductivité d'électrode selon l'équation (II-5) d'un cas mixte adsorption /diffusion en fonction de la pression pour les cellules C à 834°C (a) et F à 900°C (b).

A partir des ajustements ainsi obtenus (exemples : Figure 124a et b) les évolutions des deux paramètres d'ajustement B' et K' sont tracées, en fonction de l'inverse de la température, sur la Figure 125.

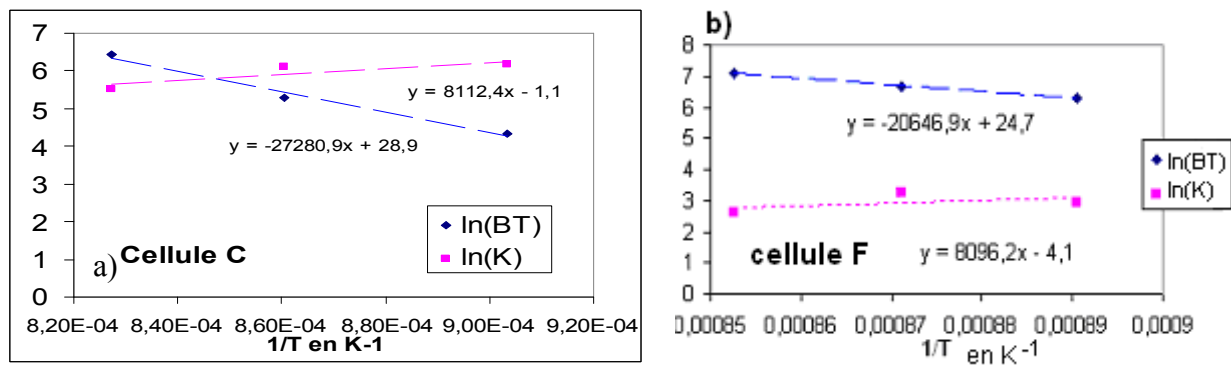


Figure 125 : Variations de $\ln(B'T)$ et de $\ln(K')$ en fonction de $1/T$ pour la cellule C (a) et F (b).

De l'observation de ces graphes, il ressort que l'évolution de la constante d'adsorption, K' , avec la température reste cohérente (pente positive). La modélisation avec un cas mixte d'adsorption/diffusion de surface est donc encore satisfaisante. Les valeurs de $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ et de $\Delta S^\circ_{\text{adsorption}}$ déterminées à partir des courbes de la Figure 125 sont données dans le Tableau 21. Pour comparaison, nous avons indiqué en vert les valeurs déterminées dans le domaine des basses températures. On constate que les valeurs obtenues à haute température sont très inférieures à celles obtenues à basse température (cf. Tableau 20). Cela indique que les espèces de surface mises en jeu à haute température et à basse température sont différentes, point qui sera développé par la suite.

cellule	E_a diffusion + E_a désorption	ΔH° adsorption	ΔH° adsorption $T < 800^\circ$	ΔS° adsorption	ΔS° adsorption $T < 800^\circ$
C	453,6 kJ/mol	-67,4 kJ/mol	-128 kJ/mol	-9 J/mol	-145 J/mol
F	342 kJ/mol	-67,3 kJ/mol	-150 kJ/mol	-34 J/mol	-130 J/mol

Tableau 21 : Comparaison des valeurs obtenues pour les cellules C et F.

Remarques :

- Le modèle ne peut pas convenir pour la cellule G. En effet pour cette cellule on trouve un coefficient $\alpha > 0,75$. Or le modèle de cas mixte adsorption/diffusion ne permet d'obtenir des résultats valables que pour $\alpha < 0,75$. Comme nous l'avons signalé, cette différence de comportement est probablement liée aux cycles de polarisation subits par la cellule (cf. II.A.1.a.2).
- Concernant les valeurs de $E_{a_{diff}} + E_{a_{dés}}$, le fait qu'elles soient très supérieures à celles obtenues aux basses températures paraît tout à fait normal compte tenu de la somme des deux énergies d'activation.

II.A.2.a.3 (Co-)Existence de différentes espèces d'oxygène adsorbées en surface

Jusque là nous avons trouvé, à partir de notre mécanisme de surface, des interprétations cohérentes pour le domaine des basses températures avec le cas pur de diffusion, ainsi que pour le domaine à haute température/ basse pression avec le cas mixte adsorption/diffusion. Ces deux résultats sont rassemblés sur la Figure 126. La rupture de pente que l'on observe dans les courbes peut être expliquée par l'existence de deux espèces oxygène distinctes en surface selon le domaine de température envisagé.

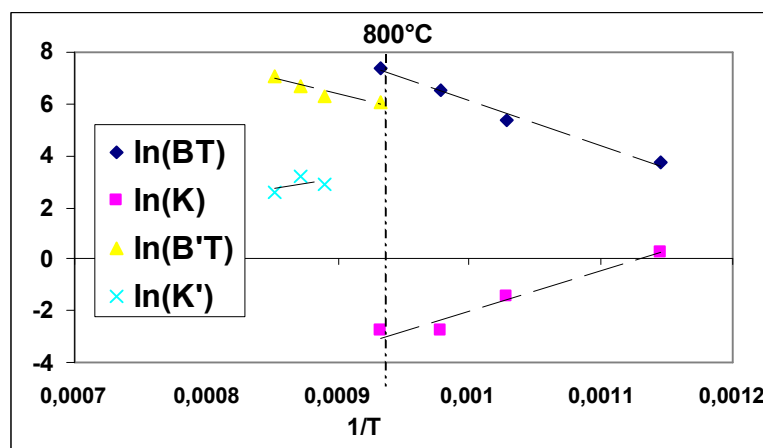


Figure 126 : Cellule F, superposition des exploitations avec un cas pur et un cas mixte sur tout le domaine de température.

L'introduction d'une deuxième espèce d'oxygène adsorbée en surface dans le mécanisme est corroborée par les observations en TPD et en calorimétrie¹ (chapitre 2) qui ont permis de mettre en évidence la présence de plusieurs espèces d'oxygène adsorbé en surface de la poudre LSM.

Tout en considérant les mêmes hypothèses de mécanisme dans les deux cas, mais avec des étapes limitantes différentes du fait d'espèces oxygène différentes (indiquées par une flèche), l'interprétation proposée est représentée schématiquement sur la Figure 127. L'adsorption dissociative d'oxygène conduit à des espèces notées (O-s)₁ à des températures inférieures à 800°C et au-delà à des espèces notées (O-s)₂.

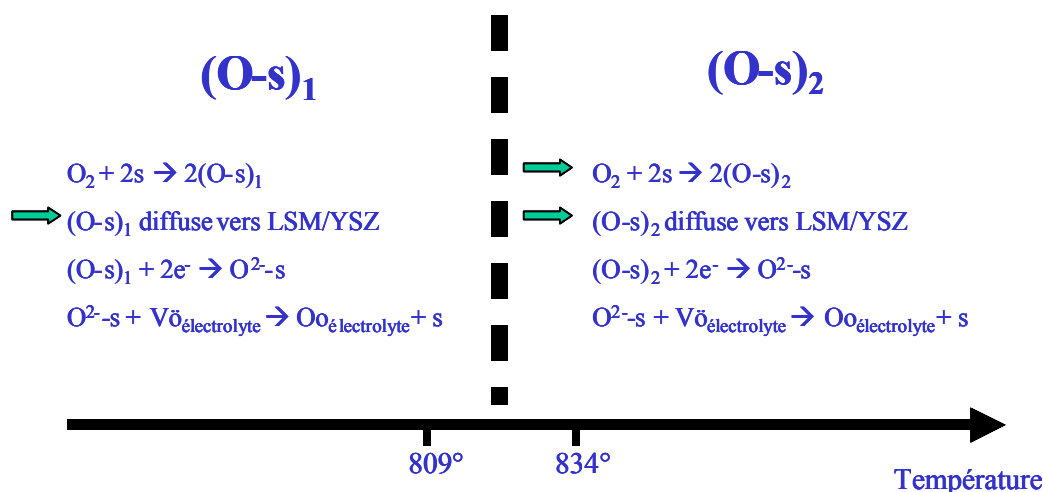


Figure 127 : Interprétation possible des résultats selon le domaine de température.

Il est alors possible d'envisager deux cas selon qu'il existe une compétition entre les sites d'adsorption ou non :

- dans le cas d'une adsorption des deux espèces sur les mêmes sites d'adsorption alors, autour de 800°C, la conductivité d'électrode a une expression trop complexe (calculée à partir d'une même surtension). Aussi cette hypothèse ne sera pas développée davantage.
- dans le cas où les sites d'adsorption seraient différents, alors deux possibilités sont envisageables :

1^{ère} possibilité : pour $T < 800^\circ\text{C}$: seul (O-s)₁ existe.
pour $T > 800^\circ\text{C}$: seul (O-s)₂ existe

¹ La calorimétrie avait permis de révéler qu'à haute température, le terme lié à la chaleur d'adsorption devenait plus élevé. Comme ΔH^{ads} trouvé à haute température est plus faible en valeur absolue que celui à basse température, il faut admettre que la quantité d'oxygène adsorbé (Γ_{O}) est plus élevée à haute température.

Cette hypothèse correspond au modèle d'exploitation présenté précédemment. Elle peut être de plus considérée conforme aux résultats de thermodésorption sur LSM. On observe en effet deux pics de désorption à 800°C et 870°C (voir chapitre 2-**IV.B.3**) ; de plus :

- si l'adsorption se fait à 800°C, il existe un seul pic de désorption autour de 900°C
- mais si l'adsorption a lieu à une température inférieure à 800°C, il existe deux pics, l'un vers 800°C et l'autre à 900°C.

Il est donc possible d'imaginer qu'il y a, lors du départ de l'espèce $(O-s)_1$, transformation partielle de celle-ci en $(O-s)_2$, comme schématisé sur la Figure 128.

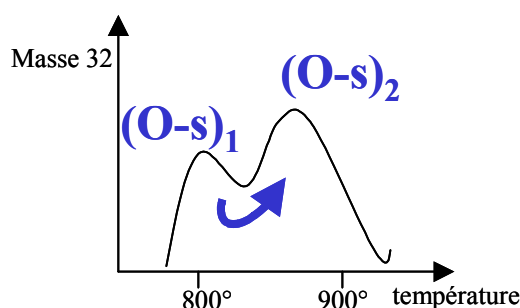


Figure 128 : Schéma d'un thermogramme de désorption des espèces $(O-s)_1$ et $(O-s)_2$.

On remarquera, pour conforter ce point, que la brusque rupture de pente de la courbe d'Arrhenius de la constante d'équilibre d'adsorption milite pour cette hypothèse.

2^{ème} possibilité : $(O-s)_1$ et $(O-s)_2$ coexistent dans un certain domaine de température.

Elle nécessite de prendre en compte la juxtaposition des deux mécanismes en parallèle pour modéliser les données. C'est ce que nous nous proposons de faire dans le paragraphe suivant.

II.A.2.a.4

Exploitation du modèle des chemins parallèles

Nous avons vu qu'il est intéressant de vérifier si la juxtaposition de deux mécanismes en parallèle permet de modéliser les données. On peut en effet espérer une meilleure interprétation des résultats dans le domaine des hautes températures, basse pression.

L'écriture d'un modèle de deux chemins en parallèle revient à supposer que l'on a, dans le domaine à haute température, les deux espèces oxygène qui coexistent et participent à la réaction.

II.A.2.a.4.1 Séparation des différentes contributions

Pour espérer identifier ces deux chemins, il est nécessaire de séparer leur contribution électrique. Pour cela on propose de procéder par extrapolation mathématique à partir des données obtenues à basse température.

Cette extrapolation est réalisée avec l'hypothèse que l'impédance, aux faibles températures, est essentiellement constituée de la contribution de l'espèce $(O-s)_1$. Ceci signifie que le cas pur de diffusion de surface avec $(O-s)_1$ est bien le régime limitant à basse température et la contribution du mécanisme avec $(O-s)_2$ est négligeable.

La procédure est la suivante :

- après exploitation des spectres d'impédance selon le circuit électrique avec un élément de Warburg seul, les courbes de conductivité d'électrode en fonction de la pression ont été exploitées selon le modèle du cas pur de diffusion. A partir des paramètres d'ajustement (effectué jusqu'à 800°C environ), les valeurs de la constante d'équilibre et du coefficient de diffusion ont pu être déduits aux températures supérieures à 800°C. Cette extrapolation permet alors d'obtenir une valeur prévisionnelle de la contribution de ce chemin via les espèces $(O-s)_1$ (à $T > 800^\circ\text{C}$). Cette contribution à la conductivité d'électrode sera notée σ_1 .
- La contribution à la conductivité d'électrode restante, notée σ_2 , est ensuite obtenue par soustraction de σ_1 , à la valeur totale mesurée σ ($\sigma = 1/R$), puisque pour des mécanismes parallèles $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$.

Les résultats sont présentés sur la Figure 129 pour la cellule F et sur la Figure 130 pour la cellule C. Sur les graphes, $1/R$ correspond à la conductivité d'électrode totale de la dernière contribution (les résultats sont similaires quel que soit le circuit utilisé) ; σ_W et σ_G (obtenues par décomposition W//G) seront détaillées par la suite ; σ_1 et σ_2 sont les conductivités d'électrode extrapolée et résultante, respectivement.

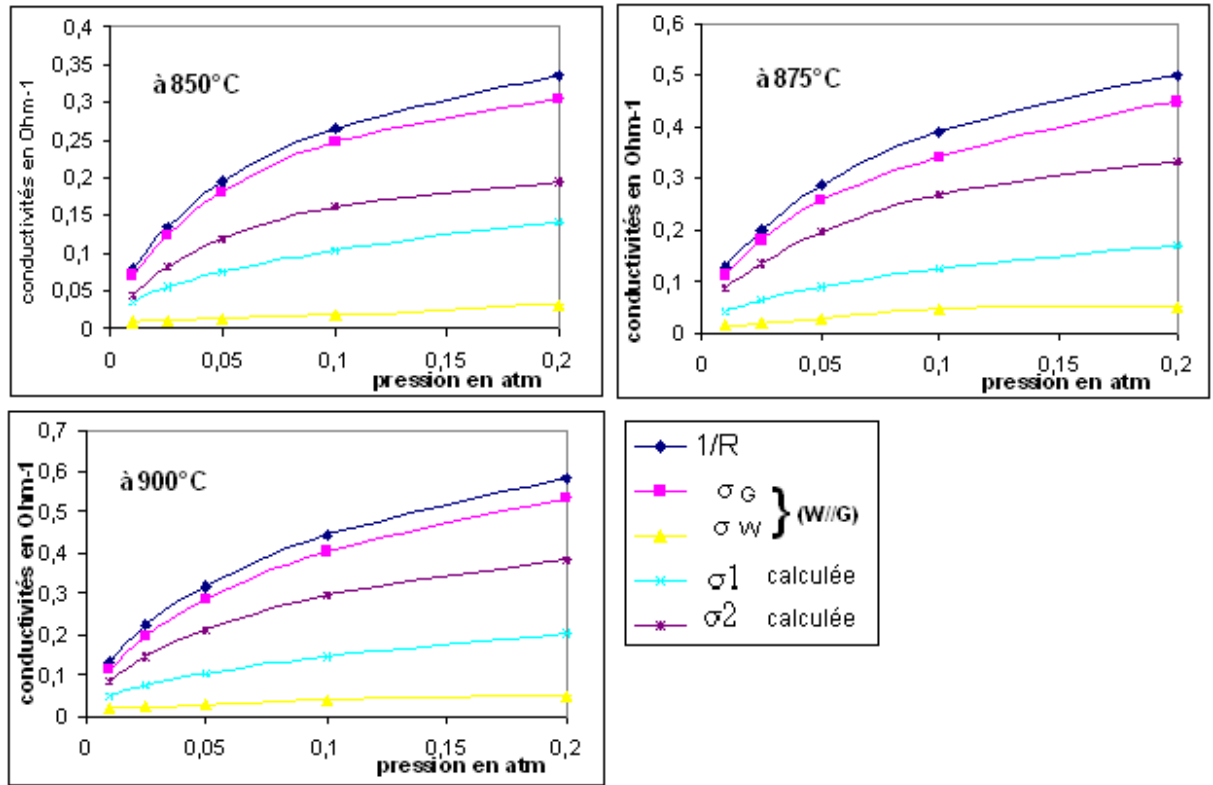


Figure 129 : Répartition des différentes contributions selon les deux techniques d'exploitation avec la cellule F.

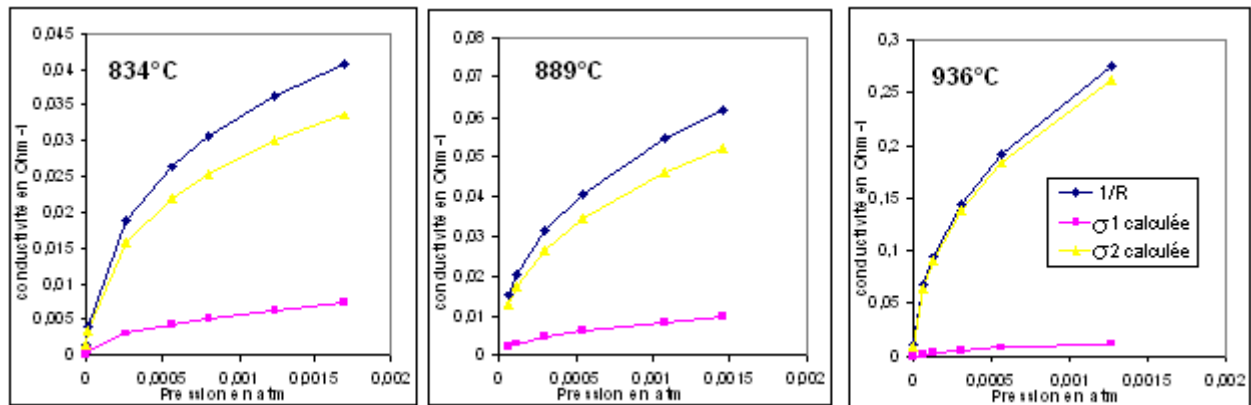


Figure 130 : Répartition de la conductivité d'électrode, à 834, 889 et 936°C, sur la cellule C, de σ_1 extrapolée et σ_2 par rapport à la valeur totale.

L'étude réalisée nous montre que la valeur de σ_1 extrapolée n'est pas négligeable par rapport à la conductivité d'électrode totale (sauf à 936°C, cellule C, où le mécanisme semble être très majoritairement selon (O-s)₂). Il est donc nécessaire de la prendre en compte lors de la modélisation dans ce domaine haute température/basse pression.

II.A.2.a.4.2 Interprétation de la contribution σ_2

D'après les variations de la contribution σ_2 avec PO_2 , on remarque que la valeur de la pente α est encore supérieure à $\frac{1}{2}$ (cf. Figure 134, page 156). Il est donc possible de modéliser σ_2 selon un cas mixte d'adsorption - diffusion de surface (impédance de Gerischer). Une démarche similaire à celle déjà développée est donc entreprise sur cette contribution σ_2 pour les cellules C et F (la cellule G ne présente pas suffisamment de points).

Pour la cellule C (cf. Figure 131), et la cellule F (cf. Figure 132), les résultats d'exploitation sont satisfaisants. Les valeurs de $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ et de $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ sont présentées dans le tableau joint à la Figure 132.

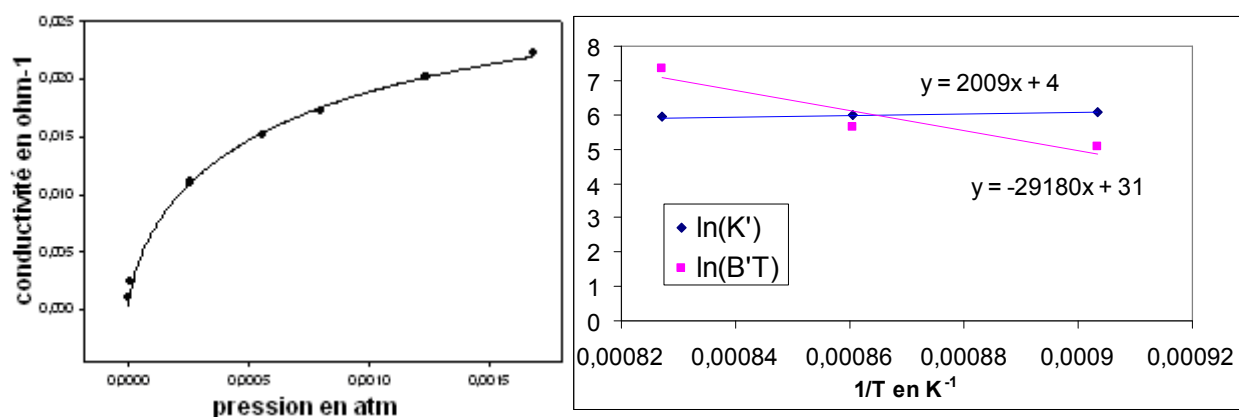
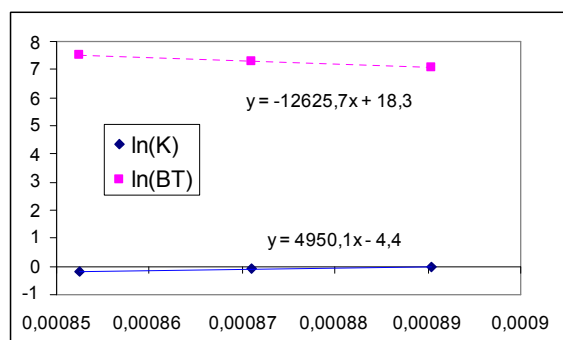


Figure 131 : a) Exemple d'ajustement des courbes de conductivité de la contribution restante σ_2 selon un cas mixte adsorption/diffusion, à 834°C ; b) variations de $\ln(B'T)$ et de $\ln(K')$ en fonction de $1/T$ pour la conductivité restante, σ_2 , obtenue par calcul, pour la cellule C.



Cellule	$\Delta H^\circ_{\text{ads}}$	$\Delta S^\circ_{\text{ads}}$
C	-16,7 kJ/mol	+ 35,7 J/mol
F	- 41,2 kJ/mol	- 36,6 J/mol

Figure 132 : Variations de $\ln(B'T)$ et de $\ln(K')$ en fonction de $1/T$ pour la conductivité restante, σ_2 , obtenue par calcul, de la cellule F. Tableau récapitulatif des valeurs obtenues.

On obtient ainsi, grâce à l'exploitation d'un chemin en parallèle à haute température, un modèle de cas mixte adsorption/diffusion de surface assez satisfaisant, en parallèle avec le chemin limité par un cas pur de diffusion de surface déjà existant à base température. Les valeurs de la variation d'enthalpie de l'adsorption qui en résultent sont inférieures à celles

précédemment obtenues mais elles restent cependant du même ordre de grandeur (Tableau 21). Notons toutefois que les valeurs obtenues pour la cellule C semblent moins fiables (notamment la valeur positive de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$), ceci s'explique par la mauvaise répartition en pression des points de mesure qui ne permettent pas d'avoir des ajustements robustes. Les valeurs déduites de ces calculs ne sont à prendre que semi quantitativement car on dispose de peu de points expérimentaux, mais elles se distinguent très clairement de celles obtenues selon le chemin 1 (basse température)(cf. Tableau 20).

II.A.2.a.4.3 Circuit électrique équivalent

Puisqu'il semble que les chemins en parallèle permettent de relativement bien modéliser la cinétique basse pression/haute température, on a cherché à retrouver ce résultat par l'intermédiaire du circuit électrique équivalent.

La décomposition des diagrammes d'impédance consiste à séparer la réponse de chacun des chemins selon le circuit équivalent de la Figure 133 :

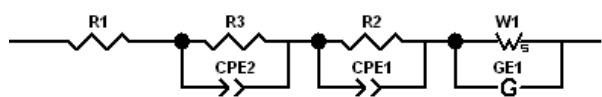


Figure 133 : Circuit électrique équivalent pour deux mécanismes en parallèle.

Les raisons du choix du circuit et les modalités du travail de décomposition sont détaillées en annexe III.

Sur la Figure 129, sont présentées les évolutions des contributions σ_W et σ_G ainsi obtenues. Il est intéressant de voir qu'il est possible de séparer de cette manière deux chemins cohérents de réactions.

Toutefois, la contribution du 'Warburg' est assez différente selon qu'elle est estimée par décomposition ($W//G$), σ_W , ou qu'elle est issue du calcul : σ_1 . On trouve pour σ_1 des valeurs bien plus importantes que pour σ_W , surtout à basse température. On observe que le 'Warburg', σ_W atteint rapidement un palier lorsque la pression augmente. Inversement, par la méthode de calcul, c'est la contribution restante σ_2 , qui atteint rapidement un palier. Du fait de ces différences majeures, il est nécessaire de prendre avec précaution les valeurs obtenues à partir du circuit électrique équivalent car le nombre de paramètres à ajuster avec le logiciel est très important (12).

La représentation en coordonnées log-log de la conductivité d'électrode en fonction de la pression à 900°C, portée sur la Figure 134, montre que l'on a conservé la rupture de pente

vers 100 mb pour la contribution électrique σ_G . Inversement, σ_W conserve une même pente sur toute la gamme de pression ($\sim 0,3$). Le résultat est le même pour la décomposition selon σ_1 et σ_2 . On constate pareillement la rupture de pente pour la contribution σ_2 , mettant en jeu l'espèce $(O-s)_2$ et la continuité pour la contribution σ_1 . Ces observations nous confortent dans notre démarche de décomposition en deux chemins réactionnels parallèles dans le domaine haute température.

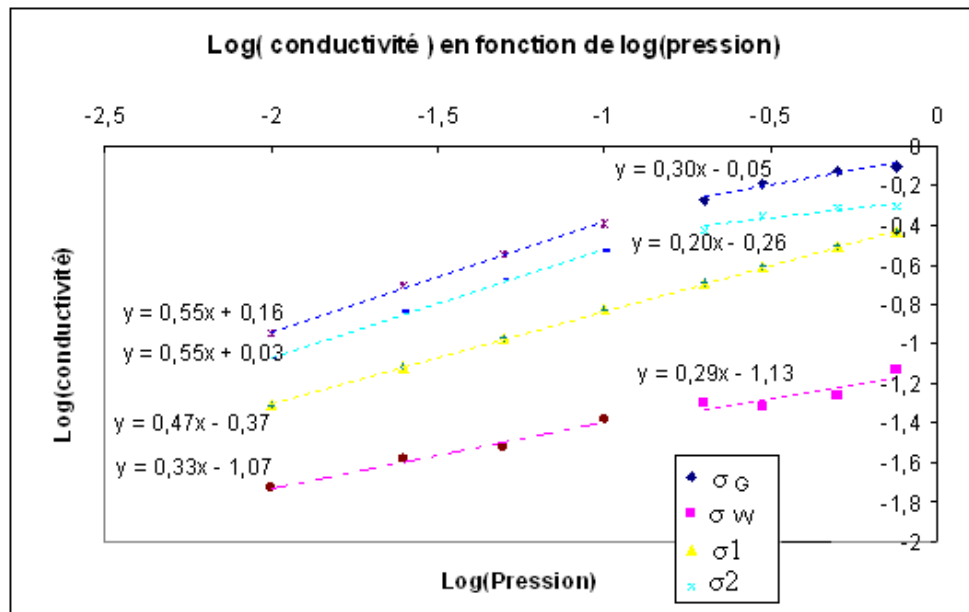


Figure 134 : Courbe de la conductivité en fonction de la pression à 900°C des chemins exploités en parallèle.

II.A.2.a.4.4

Bilan pour le domaine des basses pressions

Au final, malgré les écarts entre les valeurs obtenues selon les deux approches présentées, on trouve des évolutions cohérentes de résultats en terme de continuité dans les domaines de température, pression et polarisation (voir en annexe **III**) étudiés. S'il apparaît inutile de superposer un deuxième chemin dans le domaine à basse température ($T < 800^\circ\text{C}$), à haute température, néanmoins, l'exploitation de deux chemins réactionnels en parallèle est nécessaire et c'est un résultat qu'il est intéressant de continuer à développer.

On obtient ainsi, grâce à l'exploitation de deux chemins en parallèle à haute température et basse pression, des résultats satisfaisants.

II.A.2.b A haute pression

L'interprétation des courbes de conductivité est plus complexe dans ce domaine de pression. On a obtenu un coefficient α inférieur à $\frac{1}{2}$, mais le comportement sous polarisation n'est pas facile à interpréter. Si on considère uniquement le premier point de polarisation (-0,05 mV), on ne voit clairement ni activation, ni affaiblissement de la résistance de polarisation (cf. premier point au voisinage de l'équilibre, Figure 135).

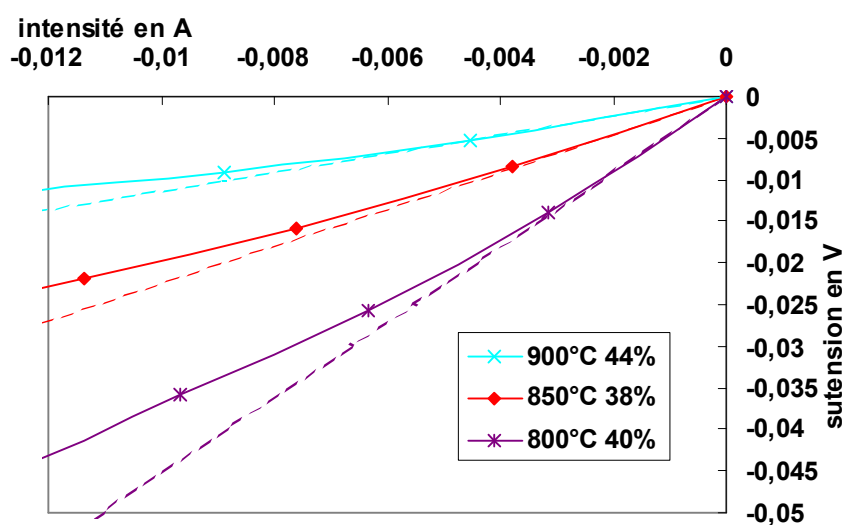


Figure 135 : Courbes de polarisation proches de l'équilibre à haute-pression, haute température pour la cellule G (comparaison avec les droites de référence en pointillé).

Suite à l'exploitation réalisée dans le domaine basse pression, on peut réaliser une extrapolation des chemins de réaction conduisant à σ_1 et σ_2 dans le domaine des hautes pressions. On en déduit une troisième contribution, notée σ_3 , après soustraction de σ_1 et σ_2 à la valeur totale. Seule la cellule F présente le nombre de points expérimentaux nécessaire à cette exploitation (Figure 136).

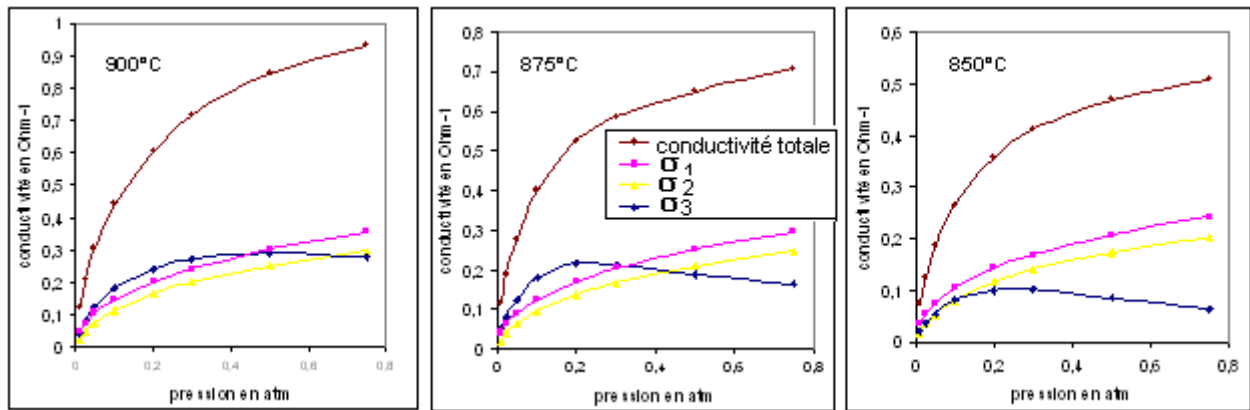


Figure 136 : Courbe de conductivité des différentes contributions à haute-pression, haute température (cellule F).

Il est ici particulièrement intéressant de remarquer que la contribution σ_3 contrairement au deux autres, dans le domaine haute pression qui nous intéresse, évolue de manière très différente avec la pression.

On pourrait envisager pour σ_3 , par exemple, un mécanisme de transfert électronique (relation de Butler-Volmer) qui expliquerait l'activation par la polarisation (concavité dirigée vers le haut de la courbe de polarisation, Figure 135) mais l'évolution en fonction de PO_2 devrait conduire à une valeur de α de l'ordre de $+\frac{1}{4}$. Or d'après les courbes de la Figure 136, la valeur de α est visiblement négative.

Ceci suggère davantage un mécanisme de volume pour lequel la conductivité doit varier en $P^{-1/2}$ (cf. Tableau 3 chapitre 1). On ne retrouve pas pour autant, pour σ_3 , la dépendance en $\frac{1}{\sqrt{P}}$ sur toute la gamme de pression. Mais puisque c'est bien à haute pression, haute température que l'on voit une inversion de comportement de la conductivité avec la pression, on peut en effet penser que cette contribution y correspond.

Il reste cependant à expliquer pourquoi ce chemin de volume apparaît seulement à haute pression et pas à basse pression. Pour cela il faut se référer à la concentration en lacunes d'oxygène dans le matériaux, $[\text{V}_\text{O}]$. Or si cette concentration est inversement proportionnelle à la pression, elle peut aussi dépendre de la concentration en défauts (intrinsèques ou extrinsèques) dans le matériau.

En fait, on a pu mettre en évidence, grâce à des caractérisations par XPS, d'importants phénomènes de ségrégation de surface sur LSM en fonction des conditions de température et d'atmosphère gazeuse. En particulier, une couche sérigraphiée vieillie pendant une semaine sous air à 800°C présente un rapport quasi-stœchiométrique de La/Sr (= 4,2) alors qu'une

couche après une nuit à 900°C, sous seulement 1% d'oxygène, présente un rapport La/Sr égale à 2,6. Notons que ces importantes ségrégations de surface ont par ailleurs déjà été observées dans la littérature [Duf97, Pon00, Wu05]. Au chapitre 2, nous avons mentionné ce phénomène, en particulier sur nos couches après recuit à 1200°C sous air. De plus nous avons observé que l'enrichissement en strontium après vieillissement à 950°C sous air était relativement faible ($\text{La/Sr} = 3,6$) par rapport à celui à 1200°C ($\text{La/Sr} = 2,4$) (cf. chapitre 2 Tableau 15).

On peut donc proposer l'interprétation suivante : à faible PO_2 dans le domaine des hautes températures, la surface des grains de LSM est très riche en strontium, il est même possible d'envisager la formation de SrO [Wu05]. Ainsi dans ces conditions, la diffusion d'oxygène via les lacunes de LSM n'est pas possible ou minime. Comme la ségrégation en strontium est défavorisée sous air, lorsque la pression d'oxygène augmente, le chemin de volume devient important.

On peut par ailleurs imaginer que liée à la présence fluctuante en strontium en surface, la concentration en lacunes d'oxygène évolue de telle sorte qu'elle permette, à partir d'une certaine pression seuil, une diffusion en volume. Cette concentration en lacunes étant cantonnée à la périphérie des grains de LSM, cette diffusion 'de volume' ne se ferait en réalité que sur une faible distance par rapport à la surface. Elle aurait pour conséquence d'élargir la zone de réactivité du point triple.

II.A.3 Conclusion sur le mécanisme à l'abandon

Notre étude menée à l'abandon, conduit finalement à distinguer trois domaines de pression et de température. Grâce à l'extrapolation successive des contributions résistives connues, nous avons pu proposer pour chacun des domaines un modèle résumé dans la Figure 137.

L'idée de partager la réaction entre deux, voire trois chemins parallèles est une idée originale qui permet de faire, de manière satisfaisante, le lien entre les domaines.

On peut donc imaginer que le modèle complet comprend trois chemins parallèles avec un mécanisme de diffusion de surface d'une espèce $(\text{O-s})_1$ limitante à basse température sur lequel vient se greffer un mécanisme d'adsorption+diffusion limitante aux hautes températures faisant intervenir une autre espèce adsorbée $(\text{O-s})_2$. L'existence de plusieurs espèces a été montrée dans le chapitre 2. L'exploitation des données ainsi obtenues montre qu'à haute pression et haute température, apparaît une troisième contribution que l'on

interprète comme l'apparition d'un chemin de conduction de volume de LSM, près de la surface des grains. Cette dernière contribution pourrait être liée à la disparition de la ségrégation en strontium qui se manifeste surtout à haute température et faible PO_2 .

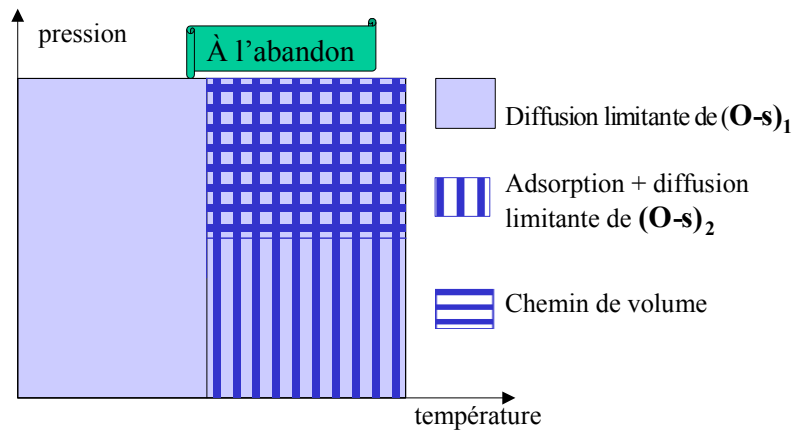


Figure 137 : Découpage schématique des trois domaines à l'abandon.

On peut aussi remarquer que l'ajustement des diagrammes d'impédance à l'aide du circuit électrique de la Figure 133 a permis d'obtenir des résultats intéressants. Il est ainsi possible de décomposer en deux phénomènes de Warburg et de Gerischer. Cette technique reste encore assez approximative puisqu'elle n'aboutit pas aux mêmes valeurs numériques, mais elle présente des similitudes de comportement et conduit à des conclusions similaires sur le mécanisme.

II.B Sous polarisation

II.B.1 Données expérimentales

Les résultats présentés dans cette partie ne se basent que sur une seule série d'expériences faites avec la cellule G, où nous avons fait varier la pression, la température et la polarisation.

Le 'vécu' de la cellule ayant un certain effet sur les performances de la cellule, il est important de préciser l'ordre dans lequel les acquisitions ont été faites. Après une première vérification du montage à 600°C, pour chaque température testée (dans l'ordre 700°, 800°, 600°, 650°, 750°, 850° puis 900°C), différentes pressions d'oxygène ont été fixées. A chacune de ces pressions, un cycle de polarisation a été lancé. Un cycle consiste en une première acquisition d'un spectre d'impédance à l'abandon suivi de l'acquisition de spectres à -50, -100, -150, -200, -250 mV, précédé à chaque fois de 5min de stabilisation à chacune des tensions appliquées.

Sur la Figure 138, par exemple, sont rassemblés les spectres de trois cycles de polarisation à 800°C pour trois pressions d'oxygène afin de comparer l'impact de la polarisation à celui de la pression.

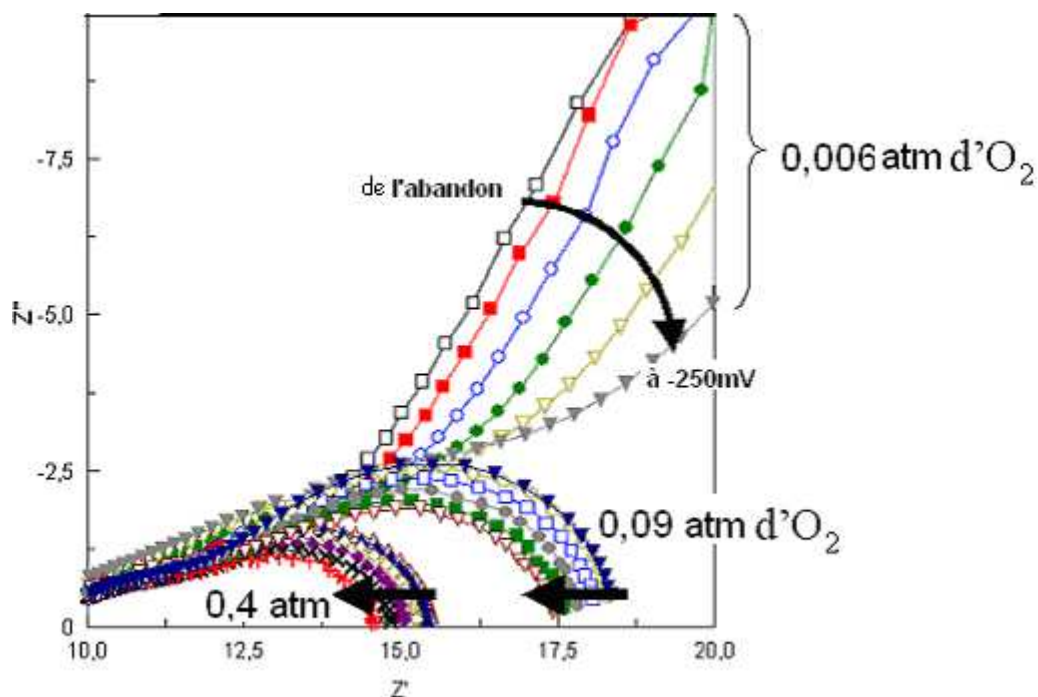


Figure 138 : Allure des spectres d'impédances à 800°C pour trois pressions différentes (0,6%, 9% et 40% de O₂ par rapport à P_{atm}) et pour des tensions appliquées allant de 0 à -250mV.

Chaque spectre a été exploité avec le circuit équivalent représenté à la Figure 139.

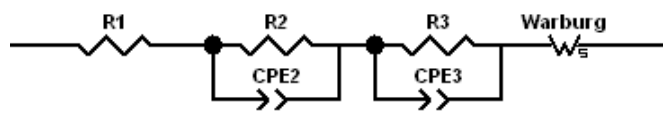


Figure 139 : Circuit d'exploitation de spectres d'impédance sous polarisation.

On voit, sur la Figure 140, une évolution de l'allure générale des courbes de la résistance de la dernière contribution (R_w) en fonction de la polarisation aux différentes températures pour une pression en oxygène autour de 20% (comprise entre 28 et 19%). Alors qu'aux faibles températures ($T < 800^\circ\text{C}$) on observe une augmentation sous faible polarisation et un net revirement vers une activation par la polarisation, à forte température la cellule semble quasiment insensible à la polarisation.

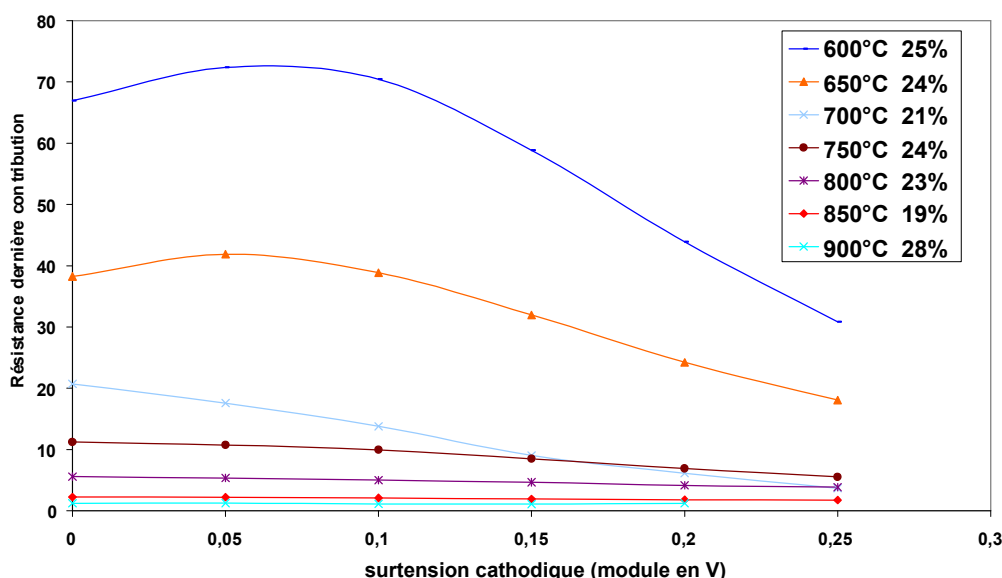


Figure 140 : Evolution de la résistance de la dernière contribution à différentes températures pour PO_2 autour de 20% en fonction de la tension appliquée.

Si on étudie le comportement à différentes pressions d'oxygène, comme montré sur la Figure 141, on peut ainsi distinguer les domaines où les conductions des chemins de surface sont prédominantes des domaines où la conduction volumique prend le dessus (par rapport au point d'inflexion). Ceci est nettement visible à basse température, quelle que soit la pression d'oxygène, mais l'est beaucoup moins aux faibles pressions lorsque la température s'élève.

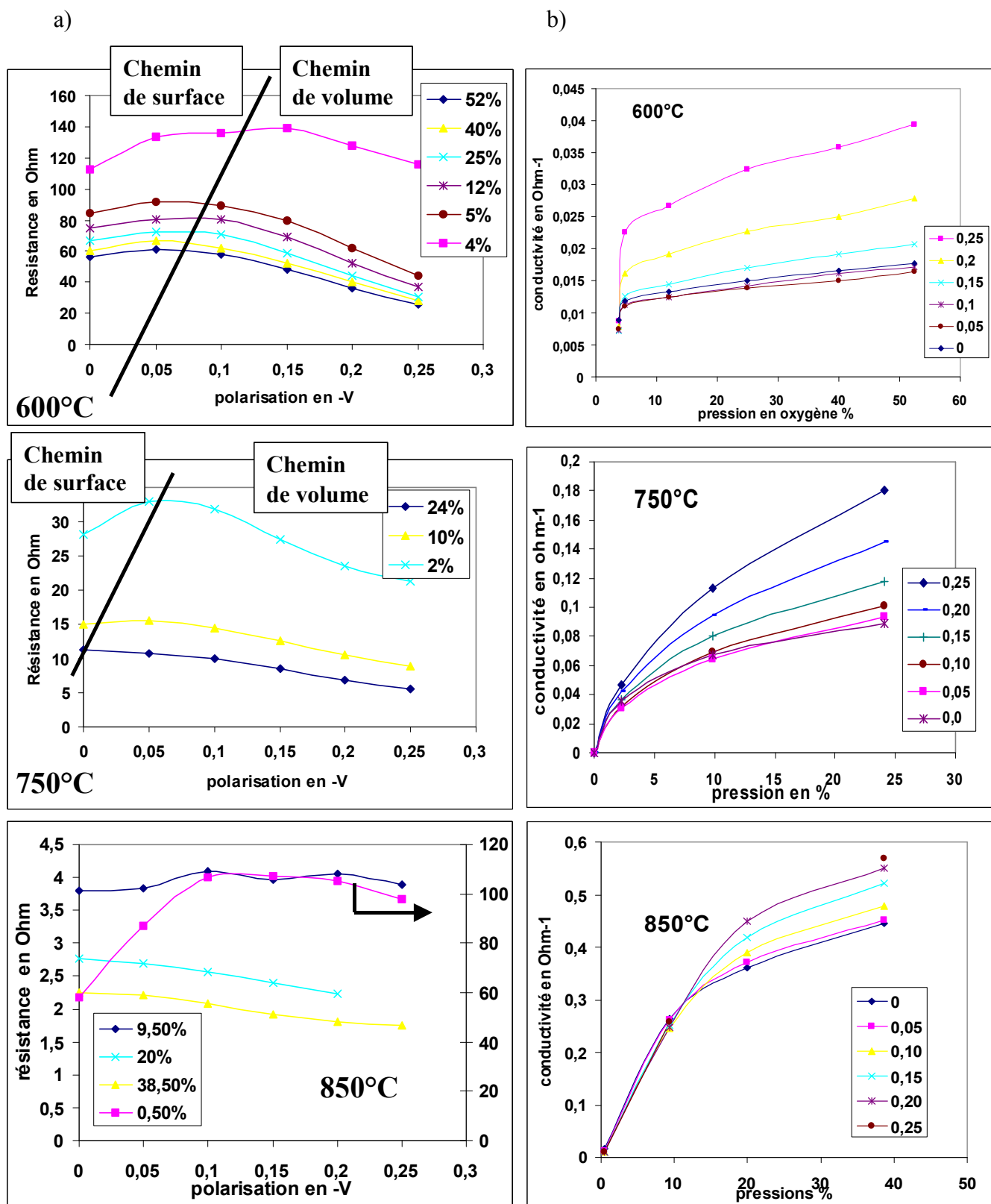


Figure 141 : Variations avec la polarisation à 600°, 750° et 850°C : a) de la résistance de la dernière contribution en fonction de la polarisation cathodique à différentes PO_2 ; b) de la conductivité en fonction de PO_2 pour différentes tensions appliquées.

II.B.2 Modèle cinétique qualitatif

II.B.2.a Aux basses températures ($T < 800^{\circ}\text{C}$)

L'évolution de la conduction par le chemin 1 (diffusion de surface limitante) sous polarisation peut être estimée si l'on considère que l'équation de Nernst est toujours valable (même sous polarisation). En effet on peut alors, à partir de l'équation de Nernst, calculer l'activité en oxygène au point triple et ainsi connaître le taux de recouvrement pour une polarisation donnée. De là, il est possible d'en déduire la résistance de la dernière contribution.

Toutefois le calcul réalisé sur la cellule G à 600°C , présenté sur la Figure 142, montre que l'on ne peut pas modéliser de manière satisfaisante, selon cette approximation, même sous faible polarisation. On ne constate qu'une cohérence qualitative.

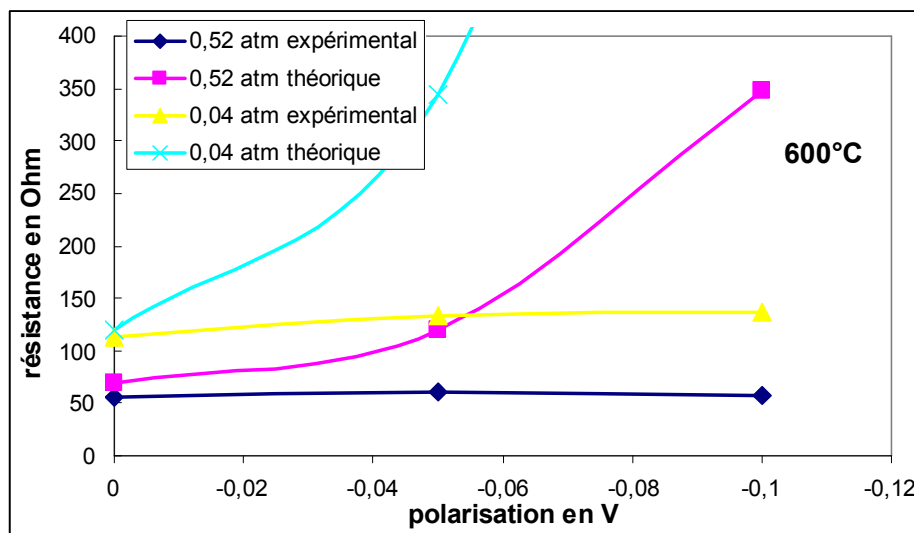


Figure 142 : Comparaison des valeurs de la résistance (du 'Warburg') expérimentale et calculée pour deux pressions à 600°C en fonction de la tension appliquée.

Cela n'est pas surprenant, on conçoit aisément en effet que la polarisation puisse jouer un rôle sur tout l'environnement des espèces d'oxygène adsorbé et donc sur les valeurs du coefficient de diffusion et sur les constantes d'adsorption, etc..., entraînant ainsi une meilleure conductivité que celle calculée.

Aussi au vu de la complexité du système sous polarisation, cette partie ne fera pas l'objet d'une étude approfondie.

Il est toutefois possible de rassembler des informations qualitatives à partir des courbes de $\log(\sigma)$ en fonction de $\log(\text{PO}_2)$. Dans le domaine des basses températures, il existe,

sous polarisation, un large domaine de pression où il n'y a pas de rupture de pente. On peut donc s'attendre pour ce domaine de pression supérieure à 5% à trouver un seul modèle cinétique.

A 600°C, le modèle cinétique envisagé à l'abandon doit pouvoir correspondre aussi à la réaction sous polarisation, puisque l'on trouve quasiment la même pente (Figure 143a). La loi de variation avec la pression ne semble donc pas affectée par la polarisation. Par contre, l'évolution de la résistance avec la polarisation (Figure 141a) indique un changement de cinétique suivant le domaine de polarisation. Le modèle doit donc satisfaire un changement de cinétique avec la polarisation tout en gardant une même loi de variation avec la pression d'oxygène.

A 750°C, la pente à l'abandon est légèrement plus faible ($\alpha=0,4$) que celle sous forte polarisation ($\alpha=0,6$) (Figure 143b). On franchit justement le seuil de $\alpha=0,5$ qui est le seuil utilisé précédemment pour délimiter le domaine de validité de notre modèle de diffusion pur de surface au voisinage de l'abandon. Celui-ci est donc fonction, à la fois, de la polarisation et de la température.

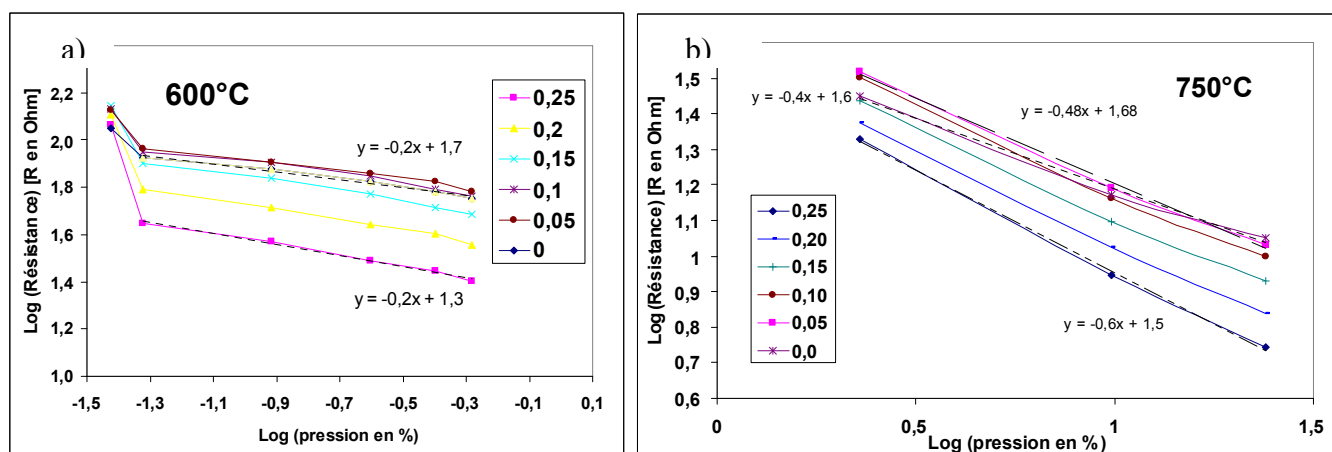


Figure 143 : Courbe $\log(\sigma)$ - $\log(\text{PO}_2)$ à 600°C (a) et 750°C (b) pour différentes valeurs de tension cathodique appliquée (en V) (PO_2 en % par rapport à P_{atm}).

II.B.2.b Tendence à 800°C

La décomposition à 800°C des spectres selon le circuit W//G permet d'avoir une idée de l'évolution des deux chemins réactionnels sous polarisation. Alors que l'une des contributions augmente continûment avec la pression, on retrouve, comme à l'abandon, mais dès 800°C cette fois, que la deuxième contribution se stabilise, c'est à dire qu'à haute pression la valeur de α fléchit (Figure 144).

On peut donc en conclure que sous polarisation, on observe un abaissement de la température pour laquelle le chemin de volume apparaît. Ceci est en accord avec notre interprétation qui relie le chemin de volume à un phénomène de ségrégation. En effet, en annexe I.B.4.f.3 page 238, des travaux sont détaillés sur l'évolution des ségrégation sous l'effet de la polarisation et vont dans ce sens.

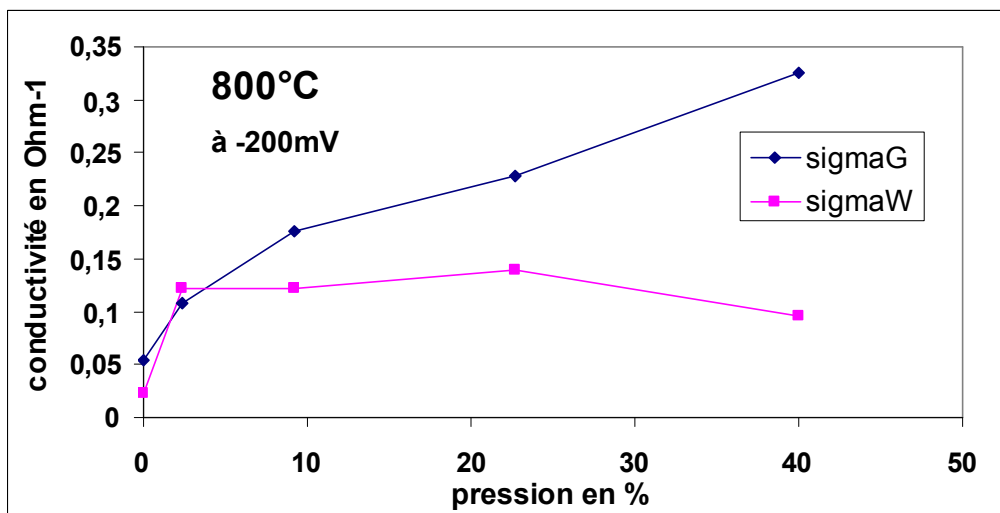


Figure 144 : Comportement des conductivités des contributions découplées, en fonction de la pression (% par rapport à P_{atm}), à 800°C, sous -200mV de tension appliquée, de la cellule G.

II.B.2.c Aux hautes températures ($T > 800^\circ\text{C}$)

A haute température, la rupture de pente de la courbe log-log se produit toujours, au milieu du domaine de pression étudié (Figure 145).

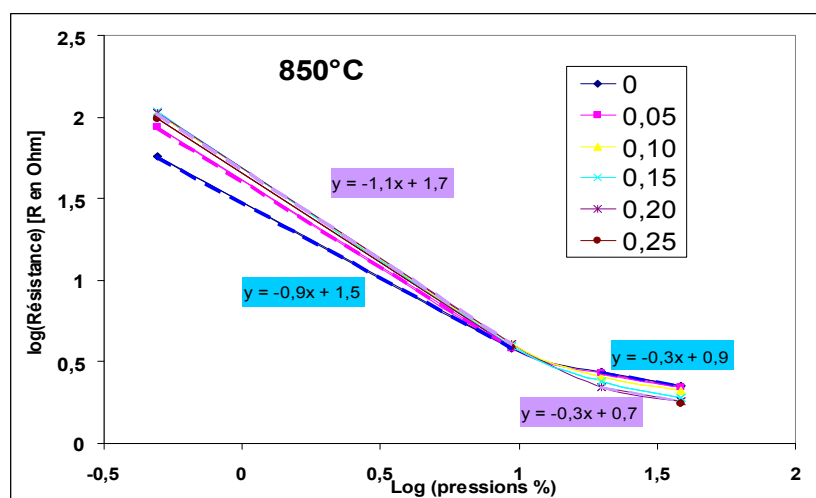


Figure 145 : Courbe $\log(R)$ - $\log(P_{O_2})$ (% par rapport à P_{atm}) à 850°C pour différentes polarisation cathodique (en V).

Il nous faut donc encore distinguer entre deux domaines :

- le domaine des faibles pressions (à 850°C, pour $\text{PO}_2 < 10\%$) où la pente est nettement supérieure à 0,5 (elle évolue avec la polarisation de 0,93 à 1,11 à 850°C), et pour lequel l'évolution de la résistance indique une étape de surface limitante aux faibles polarisations et une étape électrochimiquement activée limitante aux fortes polarisations,
- le domaine des hautes pressions (à 850°C, pour $\text{PO}_2 > 10\%$) où la pente est inférieure à 0,5 (quelle que soit la polarisation). L'évolution de la résistance avec la polarisation n'est pas aussi nette. Elle semblerait néanmoins indiquer pour les fortes surtensions que l'on arrive à un courant limite. Celui-ci se voit bien sur la Figure 115a.

II.B.3 Conclusions

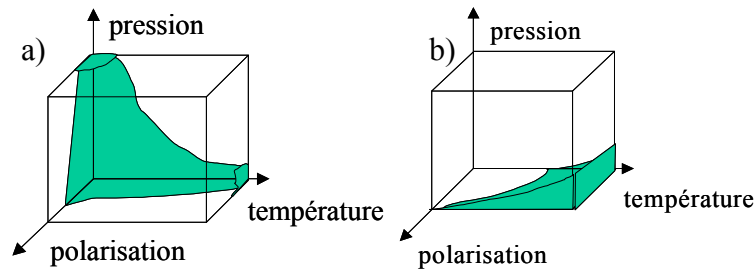


Figure 146 : Représentation schématique en 3D : (a) domaine où l'étape de surface est limitante ; (b) domaine où le coefficient α est supérieur à 0,5.

Une représentation très schématique en trois dimensions du domaine (en couleur) où l'étape de surface est limitante et où le coefficient α est supérieur à 0,5 est présentée sur la Figure 146. Il n'y a pas nécessairement de correspondance entre les deux propriétés. Une conception possible de l'évolution des domaines proches de l'abandon est indiquée sur la Figure 147

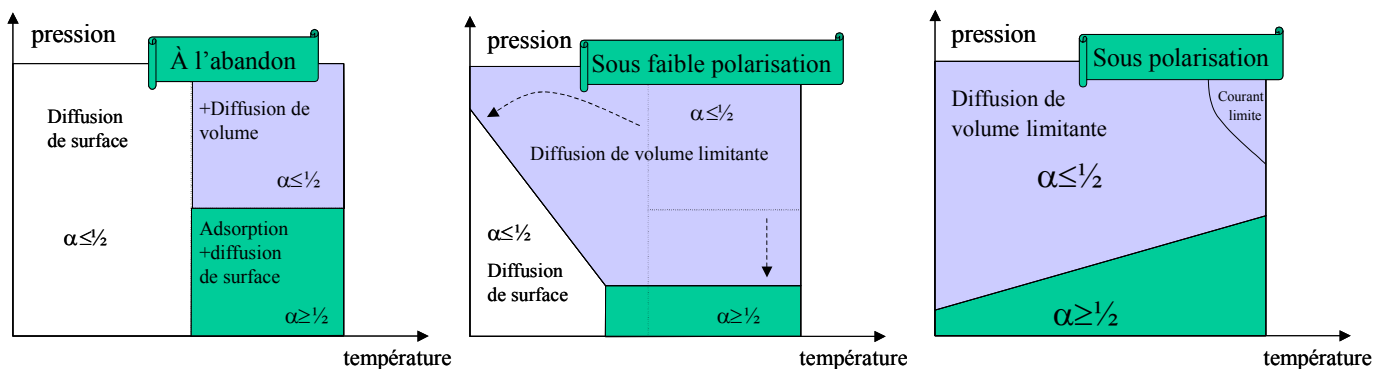


Figure 147 : Evolution schématique à polarisation constante.

Chapitre 4 : Influence de la vapeur d'eau

I Introduction

Dans une pile SOFC, côté cathodique, la vapeur d'eau n'est pas un élément présent de manière significative, puisque l'eau est formée côté anodique. Toutefois si l'utilisation de l'air atmosphérique est envisagée pour faire fonctionner la pile, la vapeur d'eau peut être présente en quantité non négligeable. Or très peu d'études ont été faites sur l'influence de ce gaz sur le fonctionnement général de la cathode.

Dans le laboratoire, l'effet catalytique de la vapeur d'eau sur le grossissement de grains d'une poudre à haute température a déjà été étudié sur différents oxydes métalliques [Val96]. Cet effet a été expliqué à l'aide d'un mécanisme faisant intervenir la diffusion d'espèces OH superficielles. En effet, suite à l'adsorption dissociative des molécules d'eau, c'est la diffusion de ces espèces qui assure le transport d'oxygène. C'est ce qui nous a amenés à réaliser cette étude de l'influence de la vapeur d'eau sur les mécanismes à la cathode. Nous nous intéressons à l'influence en terme de performances électrochimiques, d'un point de vue de la cinétique de réaction cathodique mais aussi en tenant compte du comportement microstructural de la couche.

Il existe très peu d'études publiées jusqu'ici. Sakai et al. [Sak01, Sak03, Yok04] ont étudié l'influence de la vapeur d'eau sur la réaction cathodique dans les SOFC mais ils attribuent les gains de performances uniquement à une accélération de la diffusion d'espèces oxygène adsorbées en surface de l'électrolyte et non pas sur le matériau d'électrode (cf. annexe I.B.4.b).

Afin de caractériser l'interaction entre la vapeur d'eau et LSM, nous avons effectué trois types d'expériences :

- co-adsorption de O_2 et H_2O : suivi par TPD et calorimétrie,
- pré-adsorption de O_2 puis adsorption de H_2O : suivi par TAG,
- vieillissement en présence ou non de vapeur d'eau (XPS, BET, porosimétrie par intrusion de mercure) et sous polarisation (XPS).

Enfin des études électrochimiques par spectrométrie d'impédance ont été réalisées sur les couches sérigraphiées LSM/YSZ, en présence de vapeur d'eau et d'oxygène, d'abord à l'abandon puis sous polarisation.

II Interaction entre LSM et vapeur d'eau

II.A Co-adsorption

II.A.1 TPD

Les essais de thermodésorption ont été réalisés dans le but de caractériser la co-adsorption d'oxygène et de vapeur d'eau, en comparant les thermogrammes de désorption de l'oxygène (masse 32) à différentes températures d'adsorption (600°, 700°, 800°C), pour des durées variables (de 2 à 120 minutes). Pour tous ces essais, nous n'avons pas soustrait de thermogramme « blanc ». Les échantillons se présentent sous forme de poudre LSM "Superconductive" préalablement dégazée (cf. procédure décrite au chapitre 2-IV.B).

- Influence de la température

La Figure 148a montre que la présence de vapeur d'eau lors de l'adsorption d'oxygène à 600°C, a pour effet d'augmenter l'intensité des pics de thermodésorption d'oxygène, sans modifier l'allure générale du thermogramme. Le suivi de la masse 18 (Figure 148b) révèle l'absence de pics de thermodésorption de l'eau dans ce domaine de température, quelle que soit la température d'adsorption.

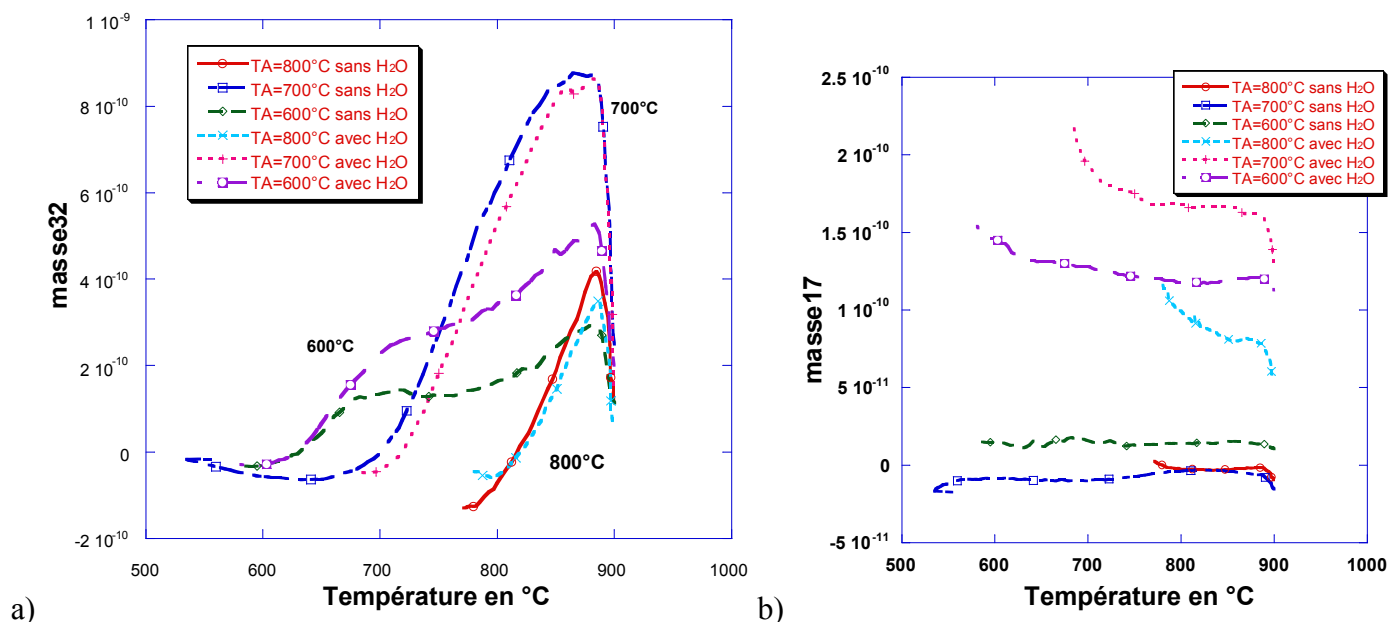


Figure 148 : Thermogrammes de la masse 32 (a) et 17 (b) pour 3 températures d'adsorption de 50mb d'oxygène pendant 30 min avec et sans vapeur d'eau.

Quand l'adsorption est réalisée à 700°C et 800°C, on n'observe pas d'effet de la présence d'eau, quelle que soit la durée de l'adsorption ou la pression de vapeur d'eau. Ceci est illustré sur la Figure 149, qui représente la hauteur du pic de désorption à 870°C après adsorption à 700°C, en fonction de la pression de vapeur d'eau, pour 2 et 30 minutes d'adsorption.

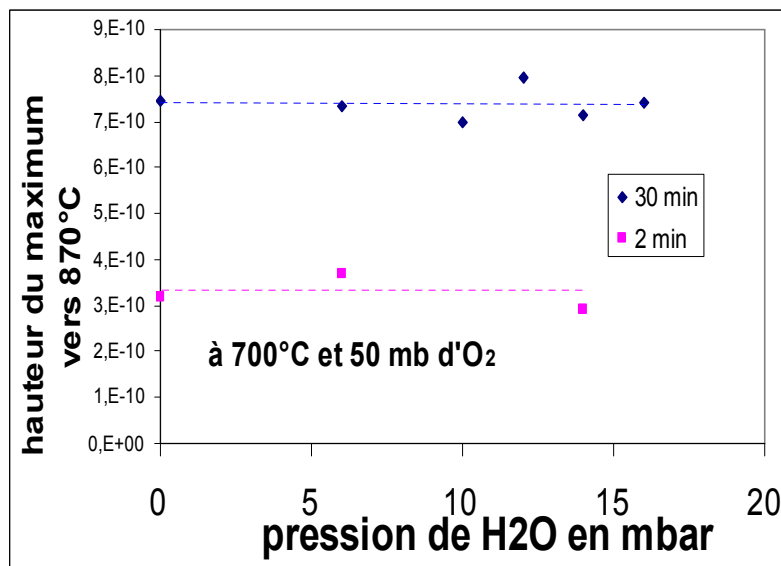


Figure 149 : Quantité d'oxygène désorbé en 30 min et 2 min d'adsorption en fonction de la pression en vapeur d'eau.

- Influence de la durée

Les thermogrammes de la masse 32 obtenus après adsorption d'oxygène (50 mb) à 600°C et de vapeur d'eau (13 mb) pendant 4, 30, 60 et 120 minutes sont représentés à la Figure 150. La durée du contact a un effet net à 30 et 60 minutes, mais ceci avait déjà été observé avec l'oxygène seul (cf. chapitre 2-**Figure 56**). On constate ici que pour une durée de 4 minutes seulement, la vapeur d'eau n'a pas d'influence sur l'adsorption d'oxygène.

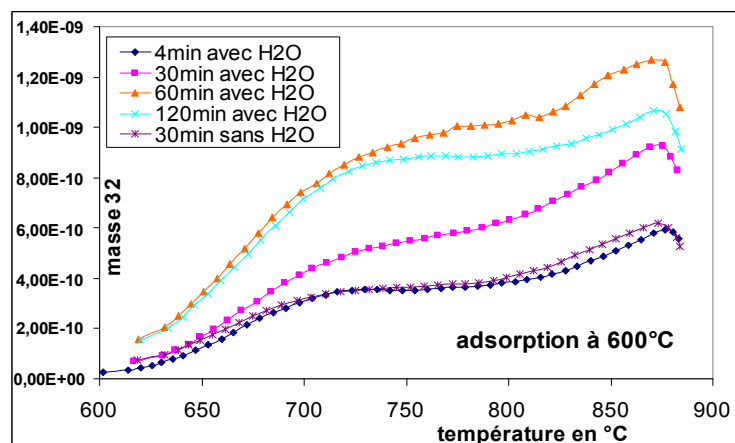


Figure 150 : Thermogrammes de la masse 32 pour différentes durées d'adsorption à 600°C.

En conséquence, par thermodésorption, nous mettons en évidence que la présence de vapeur d'eau pendant l'adsorption d'oxygène à 600°C a pour effet d'accroître la quantité d'oxygène adsorbé.

Remarque : ces expériences ayant été réalisées successivement, elles ont pu engendrer une ségrégation croissante en strontium en surface (cf. chapitre 3-II.B.2.c)

II.A.2 Calorimétrie

Les expériences ont été réalisées sur des couches sérigraphiées laissées longtemps (~2-3 semaines) à 800°C sous vide, donc probablement avec une forte ségrégation en strontium en surface (cf. chapitre 3-II.B.2.c). Nous avons suivi le signal calorimétrique en fonction du temps lors de cycles « d'introduction / évacuation » d'oxygène, de vapeur d'eau, et de mélanges vapeur d'eau / oxygène. La Figure 151 montre les courbes obtenues à 800°C dans les trois cas (le vide avant et après introduction du gaz est de l'ordre de 1 mbar).

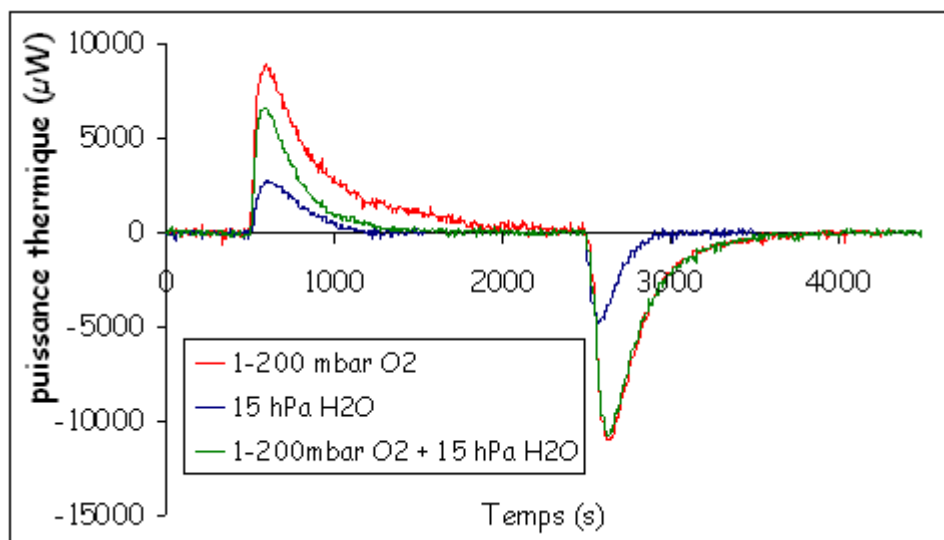


Figure 151 : Signal calorimétrique à 800°C lors de l'injection et du pompage de différentes atmosphères gazeuses sur LSM.

On constate tout d'abord que l'adsorption d'oxygène donne les signaux les plus intenses. Les aires sous les courbes d'adsorption et de désorption sont identiques. Avec la vapeur d'eau seule, nous obtenons des signaux beaucoup plus faibles qu'avec l'oxygène seul, là encore, les aires sous les courbes sont identiques, montrant que l'adsorption d'eau seule est également un phénomène renversable. En ce qui concerne l'adsorption du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, on constate que le signal lors de l'introduction est intermédiaire entre les deux signaux précédents, mais que le signal lors de l'évacuation est parfaitement superposé à celui obtenu avec l'oxygène seul. Ce phénomène a été observé également à d'autres températures d'expérience (700°C, 750°C, 800° et 830°C) et pour d'autres pressions d'oxygène. La Figure 152 représente les valeurs de la chaleur dissipée obtenues par intégration des aires sous les courbes. On voit ainsi que les quantités de chaleur mises en jeu sont les mêmes à l'adsorption et à la désorption pour l'oxygène seul et lors du pompage avec le mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. On observe par ailleurs que le signal lors du pompage est pratiquement superposable avec ou sans vapeur d'eau.

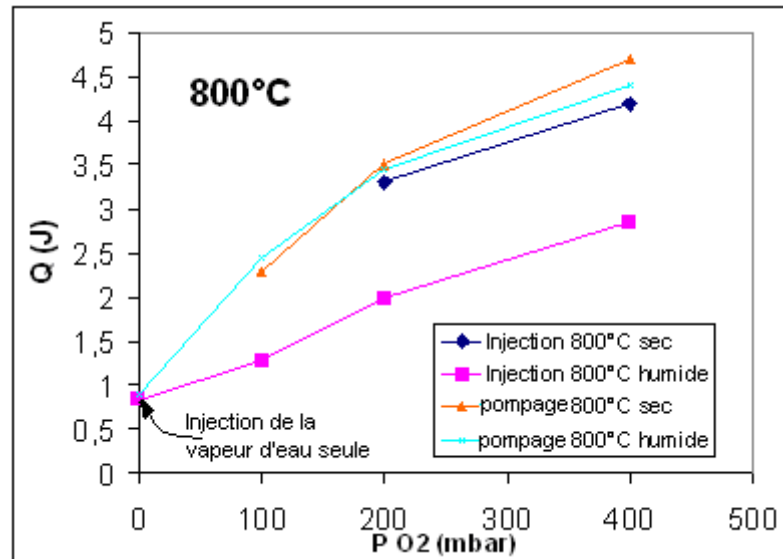


Figure 152 : Chaleur dissipée à 800°C lors de l'injection et du pompage de différentes atmosphères gazeuses sur LSM.

Ces expériences nous ont permis de mettre en évidence la non renversabilité du phénomène d'adsorption en présence de $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Il semblerait que l'on ait le même comportement, tout du moins du point de vue cinétique et énergétique, pour la désorption d'oxygène que l'on considère l'adsorption de O_2 ou la co-adsorption de $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Ceci nous amène donc à penser que seul l'oxygène est désorbé lors du pompage.

Par ailleurs, si on introduit d'abord la vapeur d'eau, puis de l'oxygène (au lieu d'injecter simultanément les deux gaz) alors on obtient à 700°C les signaux de la Figure 153. La quantité de chaleur mesurée au pompage est supérieure à la somme des quantités de chaleur mesurées lors des adsorptions successives (les valeurs sont du même ordre de grandeur).

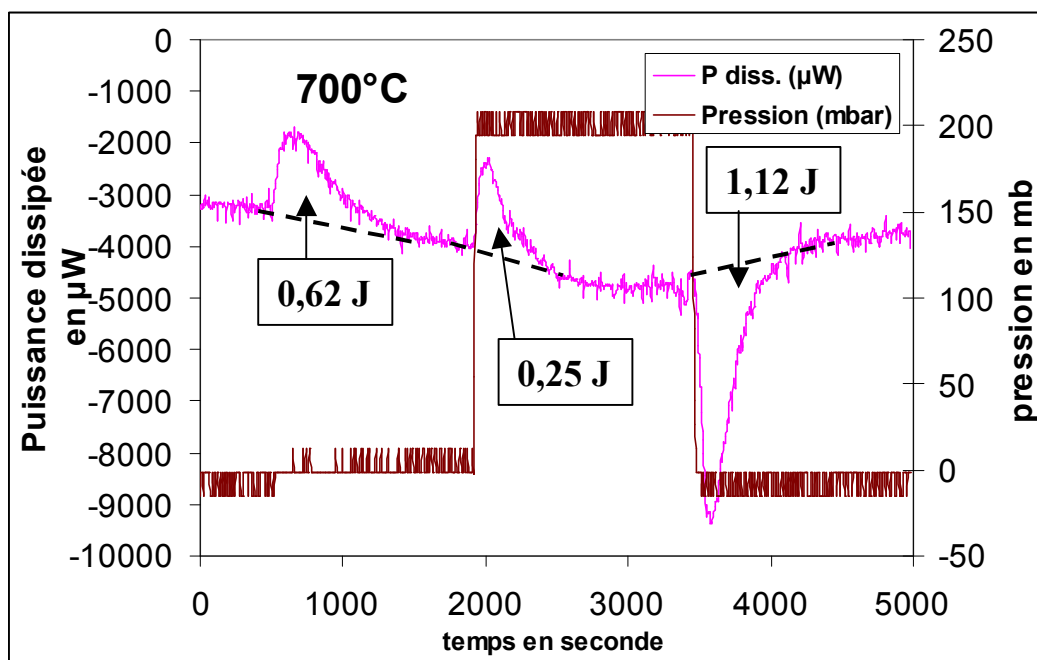


Figure 153 : Signal calorimétrique à 700°C lors de l'injection d'eau (12mb) suivi de l'injection d'oxygène (200mb) puis du pompage sur LSM.

Ces résultats illustrent la complexité de la co-adsorption de ces deux gaz. Ils montrent bien que les deux gaz s'adsorbent, cependant des réarrangements entre les espèces adsorbées conduisent à la seule désorption d'oxygène.

II.B Pré-adsorption d'oxygène puis adsorption de H₂O (par TAG)

Les expériences ont été réalisées à 600°, 700°, 800° et 900°C, comme suit : l'échantillon de poudre superconductive est d'abord traité sous hélium lors d'une montée linéaire de température jusqu'à 1000°C puis, après stabilisation de sa masse sous oxygène (50% d'O₂ dans l'hélium, 2 L/h), la vapeur d'eau est introduite (17 mbar d'eau) dans le mélange gazeux. Les variations de la masse enregistrées au cours du temps sont représentées sur la Figure 154. On observe à 700, 800 et 900°C une perte de masse suivie d'une prise de masse jusqu'à un palier de stabilisation. La durée de l'évolution diminue quand la température augmente.

A 600°C, les variations de la masse sont trop faibles pour être détectées. Le tableau inséré dans la Figure 154 récapitule les variations de masse lors des différentes étapes : perte de masse (étape 1), prise de masse (étape 2). Dans les trois cas, la masse finale est inférieure à

la masse initiale, mais un retour sous mélange oxygène-hélium permet de restaurer la masse initiale.

Cette évolution de la masse de LSM lors de l'introduction de la vapeur d'eau peut s'expliquer par les deux étapes successives suivantes :

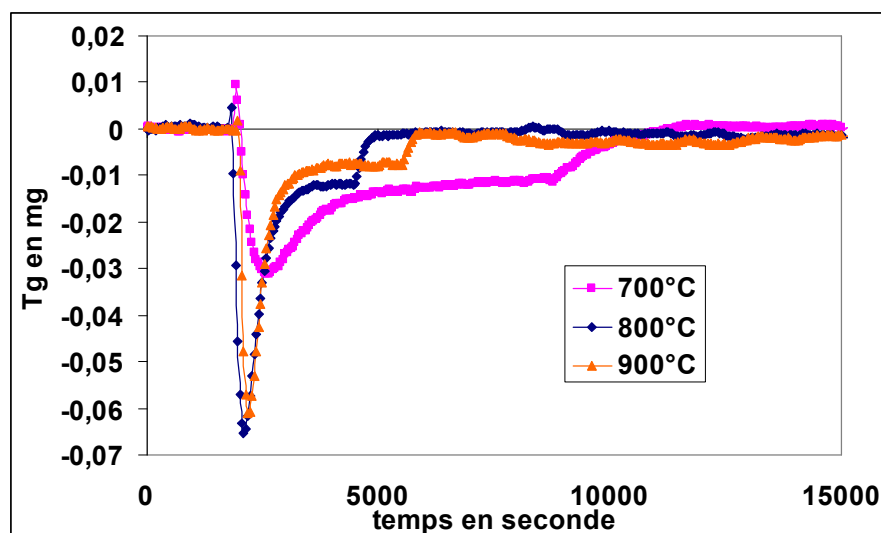
- d'abord, l'adsorption d'eau chasse une partie de l'oxygène préalablement adsorbé (étape1), ce qui induit une perte de masse ; à ces températures, les molécules d'eau ne s'adsorbent pas sous forme moléculaire mais se dissocient donnant des espèces OH[°] de surface,
- ensuite, (étape2), l'oxygène se ré-adsorbe sur de nouveaux sites, probablement créés à l'issue de la première étape.

Cette interprétation ne représente qu'une description possible de la réalité ; elle traduit une modification chimique des sites superficiels par action de la vapeur d'eau. En effet les groupements hydroxyles peuvent se re-combiner en s'accompagnant d'une désorption d'eau, favorisant ainsi l'apparition de sites d'adsorption différents, comme par exemple avec les étapes suivantes, dans lesquelles les nouveaux sites sont des lacunes d'oxygène de surface :

- pré-adsorption d'oxygène : $O_2 + s \rightarrow O_2-s$
- adsorption d'eau et désorption de O₂ : $H_2O + O_2-s \rightarrow O_2 + H_2O-s$
- ré-adsorption d'oxygène : $H_2O-s + V^{\bullet\bullet}_{O_{surf}} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow OH^{\circ}_{O_{surf}} + OH^{-}-s + 2h^{\circ}$
 - o $2 OH^{\circ}_{O_{surf}} \rightarrow H_2O + O^x_{O_{surf}} + V^{\bullet\bullet}_{O_{surf}}$
 - o $2 OH^{-}-s \rightarrow H_2O + O^{2-}-s + s$

Le bilan se traduit par : $O_2-s + V^{\bullet\bullet}_{O_{surf}} \rightarrow O^x_{O_{surf}} + O^{2-}-s + 4h^{\circ}$

La vapeur d'eau joue ici un rôle au niveau de la dissociation de l'oxygène, en faisant apparaître de nouveaux sites d'adsorption d'oxygène.



T (°C)	Étape 1 (mg)	Étape 2 (mg)	Durée (min)
600	Signal trop faible		
700	-0,03	0,02	80
800	-0,065	0,05	60-30
900	-0,06	0,05	30

Figure 154 : Signal ATG à 700, 800 et 900°C lors de l'introduction et la suppression de vapeur d'eau pour 0,5 g de LSM dans 50% d'oxygène. Tableau récapitulatif des variations de masse après stabilisation du signal.

Lorsque la même expérience est réalisée avec une poudre de LSM préalablement traitée à 1200°C (2h), on obtient à 800°C la courbe de la Figure 155. La courbe présente d'abord une prise de masse, puis une perte de masse suivie d'une reprise de masse. La durée des variations de masse est environ 3 fois plus grande qu'à 800°C avec LSM « Superconductive ». On constate donc un processus d'adsorption de l'eau (1^{ère} prise de masse) ce qui n'était pas observé avec l'échantillon de LSM non traité¹. Les différences entre les deux poudres qui pourraient être à l'origine des différents comportements sont d'une part la surface spécifique (LSM « Superconductive » dégazée : 3,4 m²/g ; LSM 1200°C (2h) : 1 m²/g) et d'autre part la ségrégation superficielle en strontium.

¹ En fait, l'eau s'adsorbe bien dans chaque expérience, mais la vitesse de variation de masse traduisant le bilan des vitesses d'adsorption et de désorption ne permet pas nécessairement d'observer la première prise de masse.

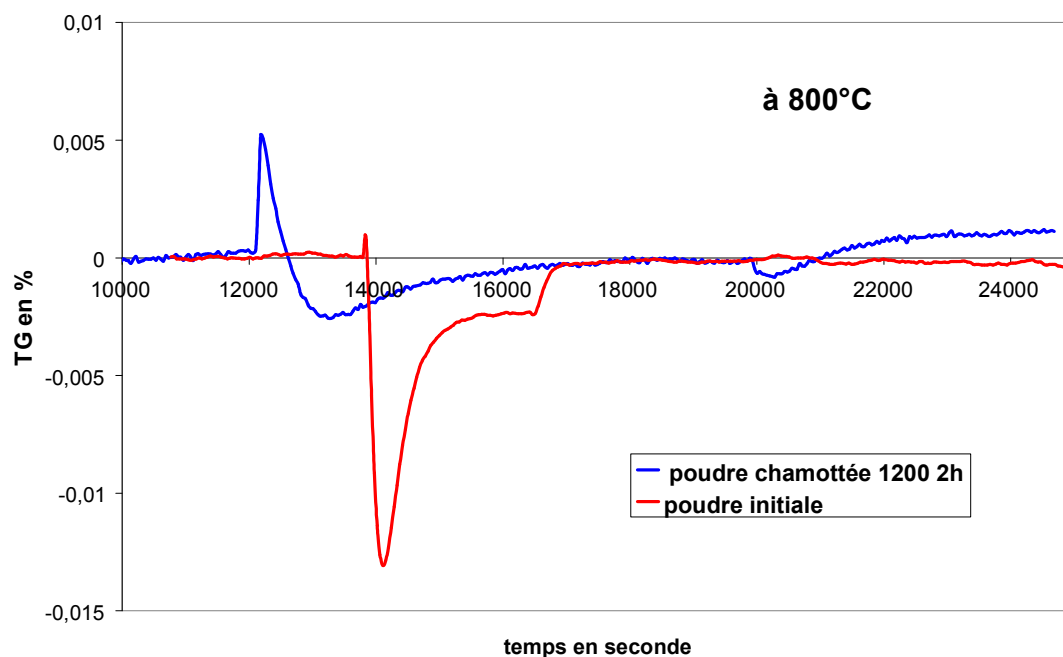


Figure 155 : Signal ATG à 800°C lors de l'introduction et la suppression de vapeur d'eau sur la poudre de LSM dégazé à 1000°C pendant 2h et la poudre LSM chamottée à 1200°C pendant 2h.

Pour expliquer une vitesse d'adsorption et/ou de désorption plus faible dans le cas de la poudre de LSM traitée 1200°C (2h), il faut envisager une modification des sites superficiels mis en jeu dans l'interaction H₂O/LSM. En effet, un facteur 3,4 dans les valeurs des surfaces spécifiques entraîne une variation de la masse dans le même rapport (ce qui est à peu près observé) mais pas sur la durée du phénomène (ni sur la vitesse ramenée à l'unité de surface). En conséquence, les analyses thermogravimétriques révèlent (comme la calorimétrie) une interaction complexe entre la vapeur d'eau et l'oxygène adsorbé, laissant suggérer une modification des sites d'adsorption de l'oxygène, phénomène vraisemblablement modifié par une ségrégation en strontium.

Remarque : une autre étude réalisée sur des poudres vieilles pendant 4 jours à 800°C, sous atmosphère sèche ou humide, n'a par contre pas permis de mettre en évidence une quelconque influence de la vapeur d'eau.

II.C Vieillessement

II.C.1 XPS

L'étude XPS a mis en évidence un fort taux de strontium en surface de nos couches sérigraphiées. L'étude présentée ici, pour vérifier l'impact de la vapeur d'eau sur le vieillissement des couches, montre qu'une couche vieillie sous flux d'air sec (800°C pendant 1 semaine) perd son enrichissement de surface en strontium alors que la couche vieillie sous flux d'air humide (800°C pendant 1 semaine, 17mb d'eau) le conserve. Une abrasion de la surface permet par ailleurs de vérifier la composition dans les couches plus profondes mettant ainsi en évidence le gradient de concentration en strontium pour l'échantillon vieilli sous air humide. Les valeurs correspondantes des rapports stœchiométriques La/Sr sont données dans le Tableau 20.

rapport	En théorie	Sur poudre	Sur couche	Vieillessement sous air sec		Vieillessement sous air humide		Cellule témoin	Cellule pola cathod.	Cellule pola anod.
				Avant abrasion	Après abrasion	Avant abrasion	Après abrasion			
La/Mn	0,8	1,2 ± 0,1	1,7 ± 0,4	1,9 ± 0,6	1,5 ± 0,6	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,4	2,0 ± 0,5	2,0 ± 0,3	1,9 ± 0,1
La/Sr	4	4,3 ± 0,5	2,4 ± 0,5	4,2 ± 0,4	4,7 ± 1,3	2,9 ± 0,3	6,0 ± 1,3	2,9 ± 0,5	2,6 ± 0,3	3,2 ± 0,1
La/O	0,27	0,20 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,03	0,29 ± 0,09	0,25 ± 0,03	0,28 ± 0,06	0,21 ± 0,04	0,17 ± 0,01	0,23 ± 0,01

Tableau 22 : Rapports stœchiométriques obtenus par XPS.

Par ailleurs, nous avons caractérisé des couches LSM ayant servi pour l'étude électrochimique afin de déceler des variations de stœchiométrie induites par la polarisation. Un fragment d'une cellule a été passé en XPS comme témoin tandis que sur un autre fragment, un fort courant électrique a été appliqué à 800°C, polarisant ainsi un côté en anodique et l'autre en cathodique. Les trois dernières colonnes du tableau contiennent les valeurs obtenues pour les couches non polarisées et polarisées. L'analyse XPS a permis de mettre en évidence un enrichissement en strontium du côté cathodique et un appauvrissement côté anodique.

II.C.2 Etude texturale

L'étude de la microstructure des couches vieilleses sous air sec et sous air humide (cf. paragraphe précédent), n'a pas permis de mettre en évidence une très significative modification structurale. La Figure 156 représente les courbes de distribution poreuse

obtenues pour trois échantillons (une couche sérigraphiée standard, une couche vieillie sous air sec et l'autre sous air humide = 17 mb). Les mesures de surface spécifique sont similaires ainsi que les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure. On constate toutefois pour les couches vieilles la disparition des petits pores (de 300 à 600 nm de diamètre), et ce de manière plus significative pour les couches vieilles sous air sec que pour celles vieilles sous air humide.

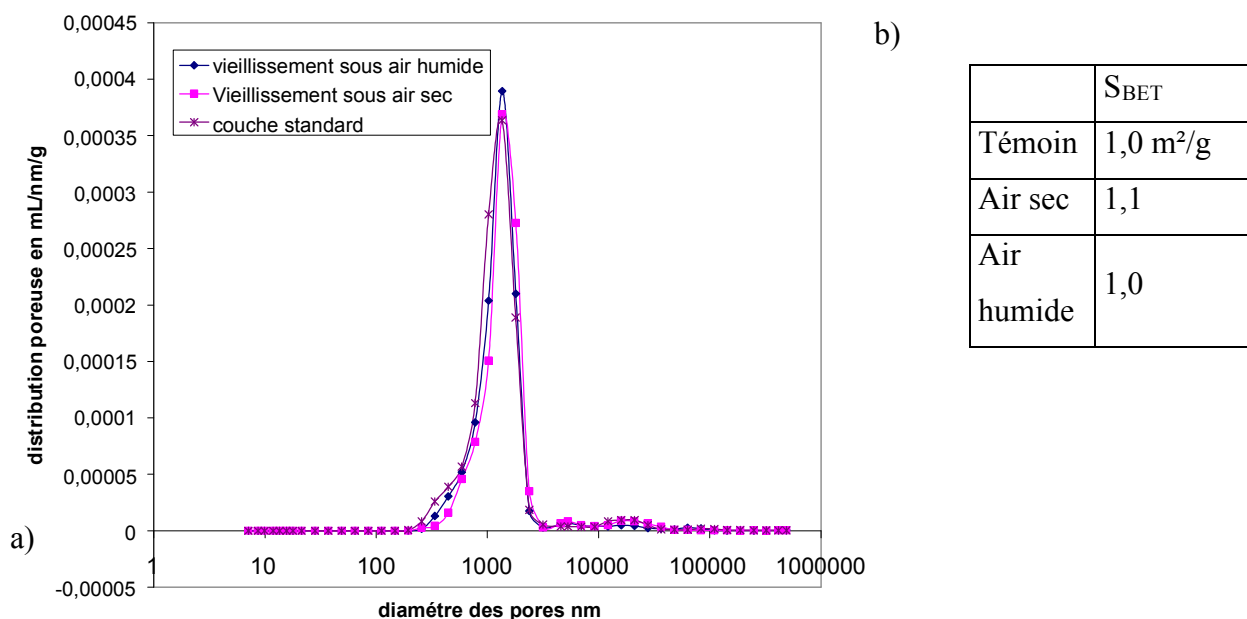


Figure 156 : a) Distribution poreuse sur couches vieilles sous air sec et humide par porosimétrie mercure, b) Résultats de mesures de surface spécifique par adsorption/désorption de krypton.

II.D Conclusions

Dans le cas de la co-adsorption à 700° et 800°C, les expériences de calorimétrie et de TPD sont en bon accord et montrent que la vapeur d'eau ne modifie pas le processus de désorption des espèces d'oxygène adsorbées. Néanmoins, les molécules d'eau s'adsorbent et réagissent en surface pour conduire à des espèces oxygénées qui désorbent comme celles issues de l'adsorption d'oxygène seul. A 600°C cependant, la vapeur d'eau a pour effet d'augmenter la quantité d'oxygène qui désorbe.

Quand l'adsorption de molécules d'eau est réalisée sur une surface préalablement exposée à l'oxygène (700°-800°C), alors il se produit des modifications importantes à la surface que nous avons interprétées comme une désorption de l'oxygène pré-adsorbé ('l'eau

chasse l'oxygène adsorbé'), suivie d'une ré-adsorption d'oxygène¹. Ceci peut paraître en désaccord avec les résultats des expériences de co-adsorption, mais les processus mis en jeu étant non-renversables, il n'est pas certain que les états de surface obtenus soient identiques dans les deux types d'expériences.

Enfin ces phénomènes semblent être modifiés, tout du moins d'un point de vue cinétique, par l'existence d'une ségrégation superficielle en strontium.

III Comportement électrochimique en présence de vapeur d'eau

Nous avons testé l'effet de la vapeur d'eau dans différentes conditions de température, pressions de vapeur d'eau et d'oxygène, à l'abandon et sous polarisation, avec différentes cellules (la plupart des cellules ayant subi antérieurement des cycles d'analyses particuliers, elles ont donc « vécu une histoire » qui leur est propre avant d'effectuer les expériences).

Le Tableau 23 répertorie les cellules étudiées, les conditions de tests, ainsi que les données sur les observations effectuées (« résultat, amplitude et retour à sec ») qui seront discutées par la suite.

Cellule	C	E	SE1	G	H	I
Lieu	Grenoble	Grenoble	St Etienne	St Etienne	St Etienne	St Etienne
Température	804°C	600°-900°C	~800°C	600° - 900°C	600° - 900°C	600° - 900°C
Pressions d'O ₂	20%	20%	1%	8%	20%	20%
Pressions d'H ₂ O	Sec → Bain à 40°C	Bain à 25°C	Bain à 15°C	→100%	Bain à 15°C	Bain à 15°C
Polarisation	0CV ²	0CV	0CV	0 à -250mV	0 à -250mV	0 à -250mV
Vécu	oui	oui	oui (>1000°C)	oui (-250mV à 900°C)	non puis oui	non
Tests	Différentes P _{H2O}	Durée + Température	Transitoire	Différentes polarisations	Vieillessement	Vérification
Résultat	positif	positif	positif	très positif	Initialement aucun puis positif	Aucun, voir négatif
Amplitude	12 Ω à 804°C	20 Ω à 600°C	2 Ω à 700°C	70 Ω à 600°C	25 Ω à 600°C	0 Ω
Retour à sec	amélioration	idem		amélioration	amélioration	idem

Tableau 23 : Récapitulatif des cellules et tests réalisés sous vapeur d'eau.

¹ Nous envisageons que cette ré-adsorption se produise sur des sites différents de ceux de la surface initiale. Il est difficile de concevoir que l'oxygène pré-adsorbé devienne « instable » sous l'effet de la vapeur d'eau puis réapparaisse sous la même forme, alors que la vapeur d'eau est toujours présente dans l'atmosphère gazeuse.

² OCV : Open Circuit Voltage

III.A Résultats expérimentaux

Afin de tester l'influence de la vapeur d'eau, les gaz avant d'entrer dans l'enceinte de mesure des spectres d'impédance, traversent un ballon d'eau thermostaté permettant de fixer la pression partielle de vapeur d'eau entre 6 mb (à 0°C) et 72 mb (à 40°C).

Les résultats obtenus sont très variés. On observe généralement une diminution de la résistance de polarisation en présence de vapeur d'eau (cf. Tableau 23 « Résultat, Amplitude »). L'amplitude de cette amélioration n'est pour autant pas systématique. En effet, si pour certains essais on a observé une diminution pouvant aller jusqu'à 70 Ω de la résistance de polarisation, dans d'autres cas il n'y a pas, ou pratiquement pas, d'amélioration. Un point commun entre toutes les cellules qui ont présenté une amélioration en présence de vapeur d'eau est que toutes ces cellules avaient préalablement 'vieilli' (cf. Tableau 23 « Vécu »). Par vieillissement, on entend qu'elles ont subi une série de traitements préalables (en température et/ou sous polarisation) qui ont entraîné une dégradation de leur performance initiale. En effet, aucune amélioration n'a pu être constatée avec la cellule I qui n'avait jamais été utilisée auparavant, ni la cellule H excepté après de nombreux traitements à haute température.

L'effet de la vapeur d'eau est donc probablement à corréliser avec celui du vécu de la cellule. La série de résultats présentée par la suite détaille certaines expériences pour mieux cerner la réponse du système et l'impact de différents paramètres. On revient ainsi sur les résultats obtenus sous différentes pressions de vapeur d'eau, à différentes températures et sous différentes polarisations. Enfin une tentative d'interprétation de l'effet de la vapeur d'eau est proposée dans une discussion générale.

III.A.1 Réponse du système

Un exemple de l'amélioration du signal lors de l'introduction de vapeur d'eau à la cathode peut être visualisé à l'aide de la Figure 157 dans le cas de la cellule E. La Figure 157a montre le déplacement des spectres d'impédance à 800°C sous air humide à l'abandon : le gain du signal n'est ici que de quelques ohms. Sur la Figure 157b sont représentés les déplacements des spectres obtenus après différents traitements en température et sous polarisation sous air sec. La comparaison des deux amplitudes de déplacement (H_2O : 2 Ω , vécu : 5 Ω) permet de voir que l'influence de la vapeur d'eau n'est dans ce cas pas très significative.

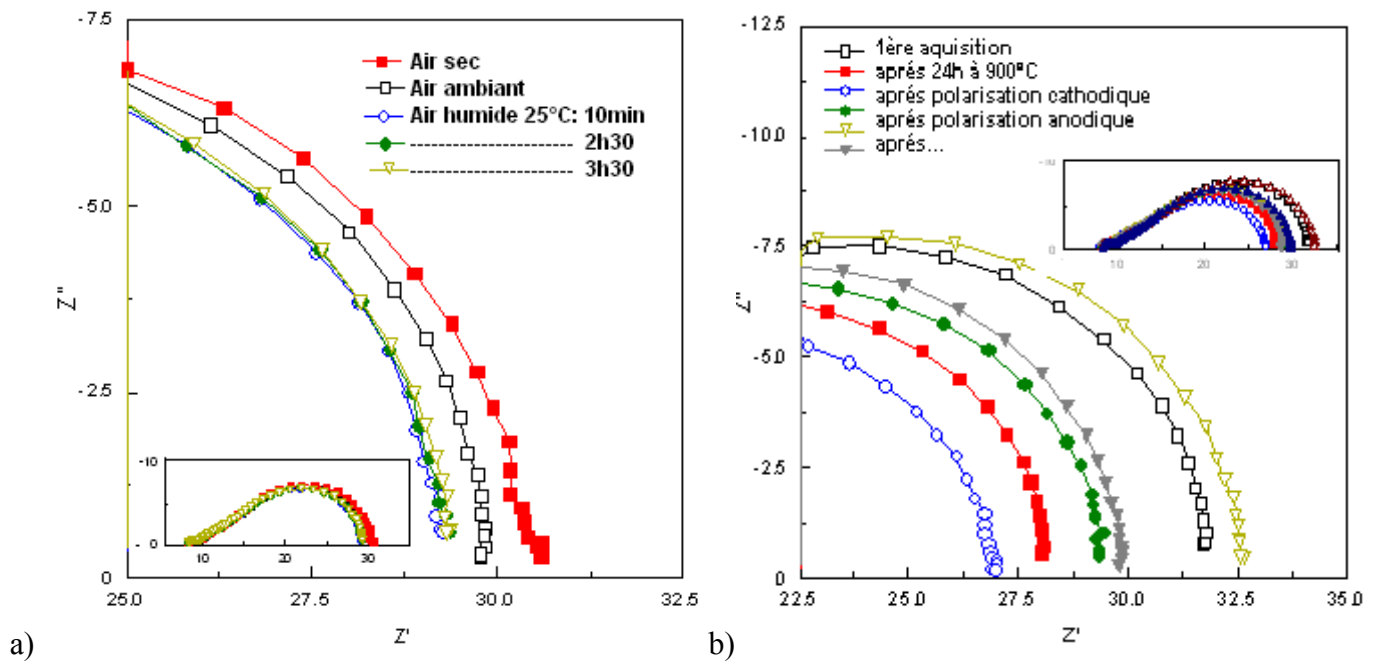


Figure 157 : a) Spectres d'impédance sous air sec et humide (31 mb de H₂O) obtenus sur la cellule E à 800°C, b) Spectres d'impédance reflétant le vécu de la cellule E sous air sec.

Deux aspects de la réponse électrique sous vapeur d'eau sont intéressants par ailleurs:

- la stabilité dans le temps :

Contrairement aux résultats obtenus par Sakai et al. [Sak04], pour qui les bénéfices apportés par la vapeur d'eau disparaissent en un peu plus d'une heure, dans notre cas, la Figure 157 affiche un signal stable durant plusieurs heures.

- le retour sous air sec :

Lors du retour sous air sec, différents comportements ont pu être observés. Pour la cellule C par exemple, l'effet bénéfique est diminué, mais il perdure, alors que pour la cellule E, on retrouve un signal similaire à celui du début. Pour cette deuxième cellule, on notera que l'électrode est réalisée à base de poudre de l'IEM, pour laquelle on a pu constater une réactivité et un vieillissement plus importants.

Dans le cas d'un effet bénéfique persistant, on peut supposer que la vapeur d'eau agit d'une part sur la microstructure de l'électrode, et que d'autre part l'eau induit des modifications de surfaces responsables d'une accélération de la vitesse de réaction. Les caractérisations microstructurales ont seulement mis en évidence une disparition moindre des petits pores lors du vieillissement sous vapeur d'eau. Mais de manière plus significative, les résultats XPS ont permis de mettre en avant une importante différence de teneur en strontium de surface sur les échantillons vieillis sous air sec et sous air humide.

Par ailleurs l'absence d'effet durable sur la cellule E à base d'une poudre de chimie différente, laisse suggérer qu'il s'agit en effet d'une interaction chimique entre LSM et la vapeur d'eau.

III.A.2 Influence de la pression de vapeur d'eau

La Figure 158 représente les spectres d'impédance de la cellule C à 800°C, sous air sec et sous différentes pressions partielles de vapeur d'eau dans l'air. On constate qu'en augmentant la pression de vapeur d'eau, il se produit une diminution de l'impédance de la cellule.

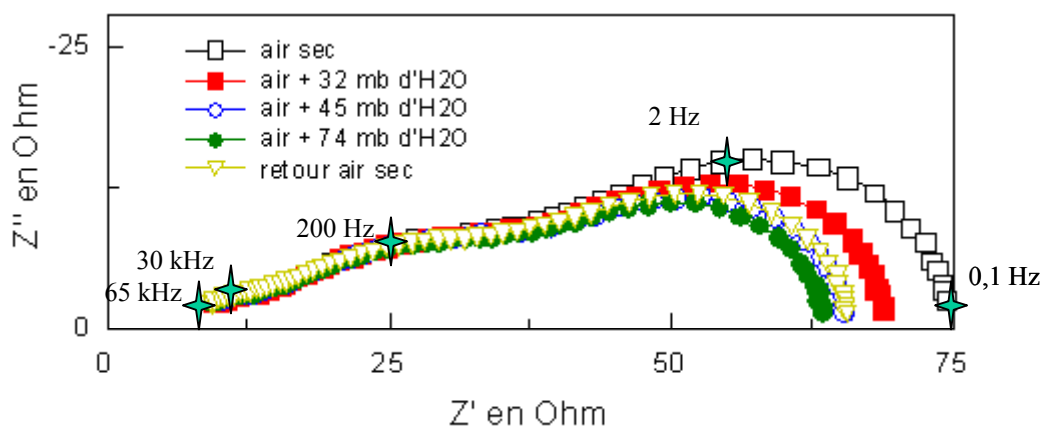


Figure 158 : Spectres d'impédance sous air sec et différentes pressions de vapeur d'eau sur la cellule C à 804°C, à l'abandon.

L'exploitation des diagrammes d'impédance à l'aide du circuit électrique équivalent donné sur la **Figure 80** permet de voir que seule la dernière contribution basse fréquence de l'impédance (R_w) est sensible à ce paramètre (Figure 159).

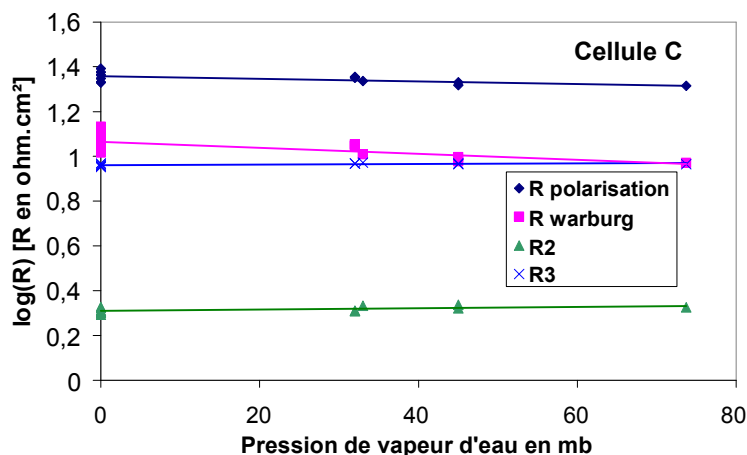


Figure 159 : Evolution des contributions résistives sous air et pour différentes pressions de vapeur d'eau sur la cellule C à 804°C, à l'abandon.

III.A.3 Influence de la température

La Figure 160 présente les variations de $\log(1/R_w)$ en fonction de $1/T$, sous air sec, air ambiant (~ 15 mb) et air humide (~ 25 mb). Ceci permet de montrer que la présence de la vapeur d'eau ne modifie pas l'énergie d'activation apparente du 'Warburg' ($E_a = 58$ kJ/mol).

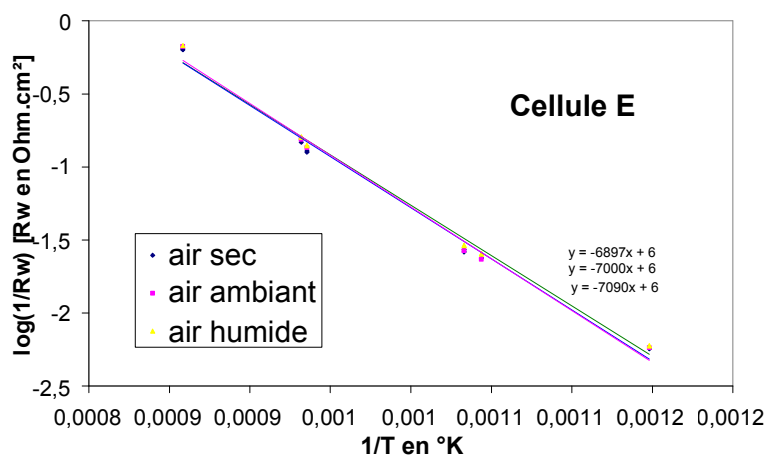


Figure 160 : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité d'électrode sous air, à différentes pressions de vapeur d'eau, sur la cellule E, à l'abandon.

Par ailleurs l'étude en température a permis d'observer que l'amélioration est d'autant plus marquée que la température est faible (Figure 161). Mais si l'on tient compte de l'amplitude du signal à ces différentes températures, alors on constate sur la Figure 161 ($\Delta R_w/R_w$ en %) qu'il semble y avoir un maximum vers 700°C-800°C.

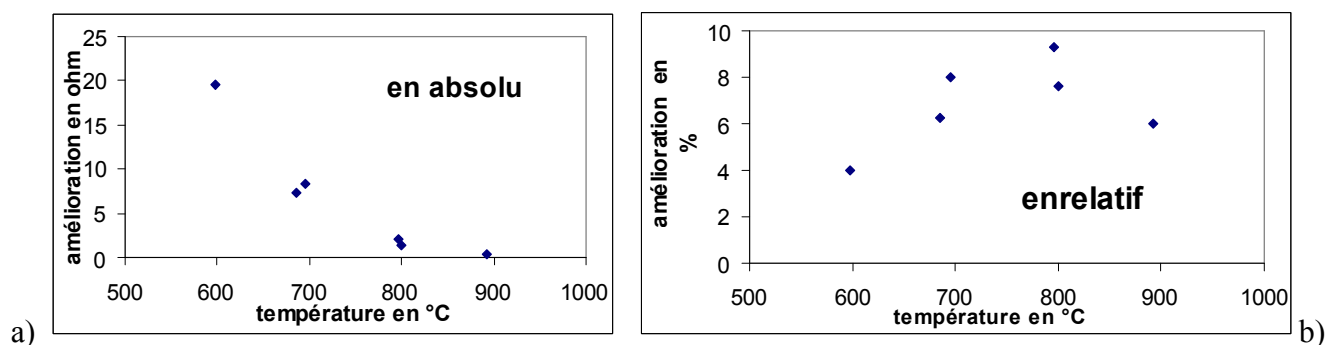


Figure 161 : Amélioration a) absolue en Ω et b) relative de la résistance de « Warburg » sur la cellule E en fonction de la température.

III.A.4 Régime transitoire

Suite aux essais de thermogravimétrie, nous avons voulu suivre l'évolution du signal électrochimique lors de l'introduction de la vapeur d'eau. Un régime transitoire a pu être mis en évidence en se plaçant à une fréquence fixée à 1 Hz, ainsi que le montre la Figure 162a, pour la cellule SE1 à 800°C. La Figure 162b montre la variation au cours du temps de la composante résistive Z' mesurée à 1 Hz à 700° et 800°C suite à l'introduction de la vapeur d'eau.

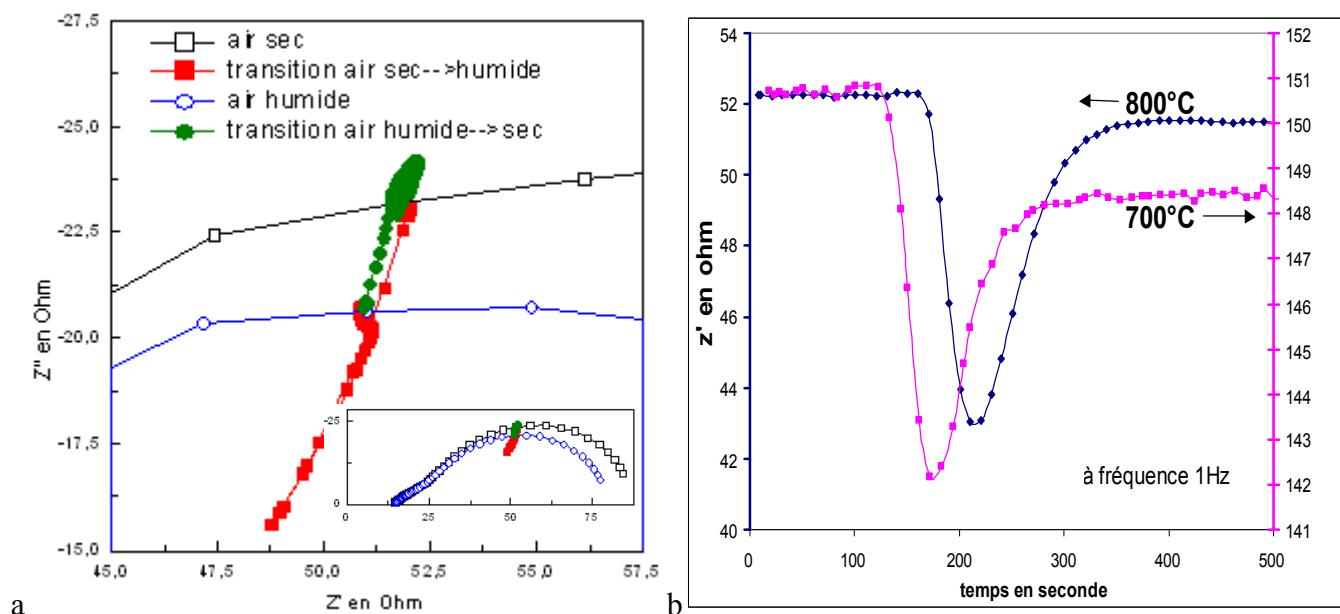


Figure 162 : (a) Zoom sur l'évolution de l'impédance, de la cellule SE1, pour une fréquence fixée à 1 Hz, à 800°C, lors de l'introduction et de la suppression de vapeur d'eau, à l'abandon. (b) évolution de la résistance à 1 Hz ainsi obtenu au cours du temps à 800°C et 700°C.

On observe ainsi que l'introduction d'eau engendre une première baisse importante de la résistance suivie d'une augmentation à une valeur inférieure à celle sous air sec.

III.A.5 Influence de la polarisation

L'influence couplée de la polarisation et de la vapeur d'eau est particulièrement intéressante. Dans les essais décrits ci-dessous, nous avons fait des mesures comme suit :

- à l'abandon pendant environ 20h,
- un premier cycle de polarisation jusqu'à -250 mV puis retour à l'abandon et stabilisation du signal,
- des cycles successifs de polarisation espacés dans le temps jusqu'à environ 50h (cellule H) et 20h (cellule G).

Ainsi on a pu observer sur la cellule H (Figure 163a) et sur la cellule G (Figure 163b), un phénomène d'activation causé par les cycles successifs de polarisation. Alors qu'en présence de vapeur d'eau seule, aucun changement ne se produit sur l'impédance de la cellule H, lorsque l'on réalise des cycles de polarisation, on active une lente diminution de la résistance sur une trentaine d'heures, quelle que soit la polarisation (0 ; 0,05 ; ... ; 0,25 V).

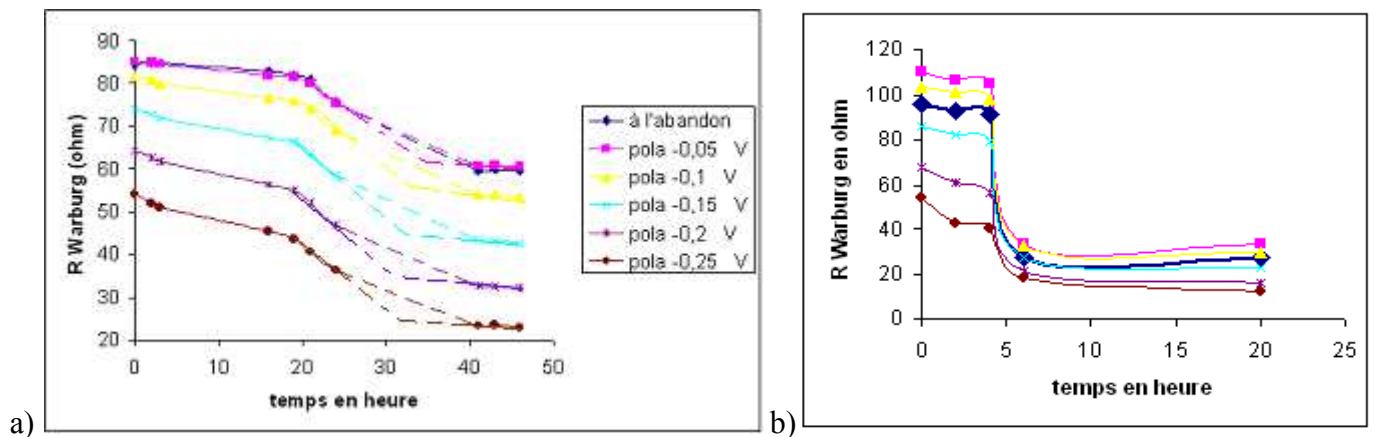


Figure 163 : Evolution de la résistance du Warburg à 600°C au cours du temps, à différentes polarisations, sur la cellule H (a) et sur la cellule G (b)

Le comportement de la cellule G, est assez similaire, mais il est plus ample et plus brutal. Il est important de noter que cette cellule a fait, précédemment, l'objet de nombreux tests:

- analyses sous air sec de 600°C à 900°C sous polarisation,
- analyses sous H₂O et polarisation (au cours d'une expérience, cette cellule a subi un traitement sous très forte pression partielle de vapeur d'eau).

On a par ailleurs observé qu'un traitement de ces cellules à 900°C sous air sec pendant une dizaine d'heures permet d'annuler ces effets bénéfiques qui autrement persistent lors du retour sous air sec à 600°C.

III.B Discussion

D'après l'ensemble des résultats obtenus en électrochimie, nous pouvons tirer les observations suivantes sur l'effet bénéfique de la vapeur d'eau :

- il est pratiquement toujours observé (avec 5 cellules sur les 6 testées),
- il est d'autant plus important que la cellule a été soumise à des conditions favorisant la ségrégation superficielle en strontium (haute température, vieillissement sous vapeur d'eau, polarisation),
- il ne semble pas être dû à un changement d'étape limitante ou de mécanisme (même énergie d'activation apparente de R_w sous air sec ou humide),
- il semble être maximal vers 700°-800°C,
- il disparaît lors d'un traitement qui rétablit la stoechiométrie La/Sr à sa valeur initiale, avant ségrégation,
- il s'établit suite à un régime transitoire lors de l'introduction de la vapeur d'eau,
- l'effet est nettement amélioré lors de cycles de polarisation et ceci semble se produire de manière rapide après quelques heures.

Lors de la présentation des différents résultats de caractérisation, nous avons remarqué que, quand la vapeur d'eau est adsorbée suite à l'adsorption d'oxygène, la surface de LSM est modifiée. En effet, la vapeur d'eau 'chasse' l'oxygène adsorbé et de nouveaux sites d'adsorption d'oxygène sont formés. Ce phénomène se produit aussi quand il existe une ségrégation en strontium (poudre traitée 1200°C, 2h), mais sa vitesse est plus lente.

Cependant les résultats d'électrochimie indiquent clairement que le mécanisme réactionnel à la cathode ne semble pas être modifié (tout au moins le régime cinétique), c'est donc que l'augmentation de la vitesse du processus limitant a une autre origine. Dans nos conditions d'expérience sur cellules, nous avons observé que l'effet de la vapeur d'eau se produit nettement dans le domaine dit 'des basses températures' ainsi que défini au chapitre 3. Dans ce domaine, sous air sec, le mécanisme réactionnel fait intervenir les espèces adsorbées

O-s₁ et la vitesse est imposée par la diffusion de ces espèces. Dans ce cas la conduction d'électrode s'écrit :

$$\sigma_w = \frac{1}{R_w} = \frac{4F^2\Gamma l D \theta_{eq}(1 - \theta_{eq})}{RT\delta} \quad (\text{III-1})$$

Comme l'effet semble fortement corrélé à l'existence d'une ségrégation en strontium en surface, on peut envisager les différentes possibilités :

- la quantité d'espèces O-s₁ peut être plus élevée que sous air sec car il existe de nouveaux sites d'adsorption pour O-s₁ (augmentation de Γ)
- le chemin de diffusion est plus court, du fait de la présence de sites préférentiels d'adsorption liés à la ségrégation en strontium au voisinage de l'électrolyte (diminution de δ)
- la zone de contact triple est accrue du fait de la ségrégation en strontium (augmentation de l) mais ceci est en contradiction avec les conclusions du chapitre 3 relatives au domaine des hautes températures (chapitre 3-II.A.2).

Il est difficile de conclure sur l'une ou l'autre des deux premières possibilités. A ce stade, nous pouvons proposer une explication unifiée de nos résultats au moyen de l'effet « ségrégation en strontium » comme le montre le schéma ci-dessous :

- une couche sérigraphiée présente au départ une ségrégation en strontium qui **sous air sec** disparaît à haute température, réapparaît sous polarisation et redisparsait au retour à l'abandon (chemin A),
- une couche sérigraphiée ayant perdu la ségrégation en strontium ('vécu') va avoir un enrichissement en strontium sous polarisation et va le conserver sous air humide (chemin B),
- une couche sérigraphiée initialement enrichie en strontium en surface conserve cet enrichissement sous vapeur d'eau, sous polarisation et au retour à l'abandon (chemin C).

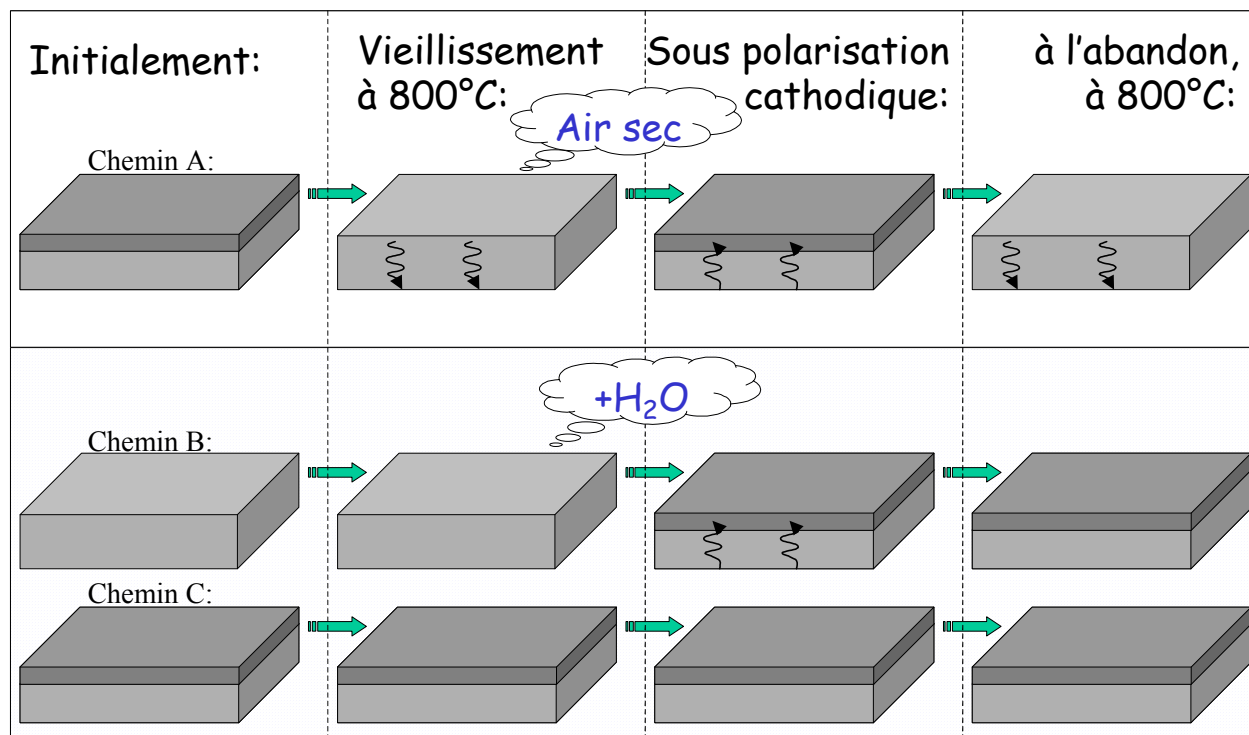


Figure 164 : Interprétation de l'effet de ségrégation en strontium couplé ou non à celui de la vapeur d'eau.

L'effet de la vapeur d'eau aurait donc plus un effet stabilisant de la ségrégation en strontium plutôt qu'un effet direct sur le transport d'oxygène.

Lors des cycles de polarisation, on favorise la ségrégation de surface du strontium comme on a pu le vérifier par analyses XPS, aussi si l'on couple ce phénomène de ségrégation avec l'effet stabilisateur de la vapeur d'eau, on explique les diminutions de l'impédance des cellule G et H.

Le fait que sur une cellule non vieillie, la vapeur d'eau n'ait pas d'effet peut s'expliquer par le fait que le taux de strontium est déjà à son maximum. La vapeur d'eau pourrait alors intervenir uniquement sur une cellule 'vieillie' (c'est-à-dire qui aurait perdu leur excès de strontium de surface).

IV Conclusion du chapitre 4

Cette étude sur l'effet de la vapeur d'eau a permis de mettre en évidence les propriétés potentiellement très intéressantes de ce paramètre. Si l'interprétation de son impact sur le mécanisme à la cathode est encore floue, il s'avère que son ajout est toujours bénéfique sur des cellules vieilles, ce qui peut contribuer à l'amélioration de la longévité des cellules.

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude de la cathode sérigraphiée de LSM sur support d'électrolyte YSZ. Il était composé de trois volets : *l'élaboration, la caractérisation et la modélisation*.

Un *état de l'art* préalable a révélé une certaine confusion sur les mécanismes proposés pour interpréter les réactions à la cathode. Cette confusion peut s'expliquer par le grand nombre de paramètres influents au cours de l'élaboration des cathodes étudiées, en particulier la microstructure de la cathode et les impuretés ou ségrégations présentes aux zones réactionnelles. La confusion s'explique aussi par les disparités des mesures électrochimiques. La spectroscopie d'impédance est une technique dont l'interprétation des résultats est délicate. Nous avons ainsi pris conscience de la nécessité de travailler sur des électrodes bien caractérisées et de réaliser des mesures électrochimiques dans les règles de l'art. Au cours de ce premier chapitre, nous avons par ailleurs détaillé les différents modèles et exposé les lois correspondant aux régimes cinétiques possibles.

L'aspect *élaboration* a été réalisé dans une optique de transfert rapide des connaissances au monde industriel, en utilisant notamment les compétences technologiques du département MICC (Microsystèmes, Instrumentation et Capteurs Chimiques) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, habitué à concevoir des dispositifs en couches épaisses pour des applications dans l'industrie. La sérigraphie, bien adaptée à ce type de développement, nous a permis par ailleurs d'obtenir des couches reproductibles, stables dans le temps et avec la microstructure souhaitée.

Le travail de *caractérisation* physico-chimique a permis de bien connaître la poudre LSM de notre étude et de comprendre la réponse des couches aux différentes conditions expérimentales. Les analyses microstructurales, chimiques et électrochimiques ont servi à la caractérisation de l'état de surface de l'électrode, particulièrement au niveau de l'interaction entre l'oxygène gazeux et la surface des grains de LSM, ce qui a permis de suivre et d'appréhender la réactivité en fonction des conditions opératoires. Plusieurs espèces oxygène adsorbées ont ainsi pu être mises en évidence. Il a été possible ensuite de réaliser des cellules électrochimiques dont l'allure des spectres d'impédance a permis de bien séparer les différentes contributions résistives de la cathode.

Le chapitre *modélisation* a abouti sur un modèle satisfaisant et cohérent qui a permis d'expliquer les différents comportements de nos cellules, plus particulièrement à l'abandon. Ainsi trois domaines de pression / température ont pu être mis en évidence, pour le processus près de l'abandon, et sont représentés schématiquement ci-dessous :

- dans un premier domaine *basse température* ($T < 800^\circ\text{C}$), un mécanisme dont l'étape limitante est une diffusion de surface,
- dans le domaine *haute température* ($T > 800^\circ\text{C}$) et *basse pression* ($P_{\text{O}_2} < 0,1 \text{ atm}$), au premier mécanisme vient se superposer un deuxième mécanisme de surface limité par un cas mixte adsorption / diffusion de surface,
- dans le domaine *haute température* ($T > 800^\circ\text{C}$) et *haute pression* ($P_{\text{O}_2} > 0,1 \text{ atm}$), un troisième mécanisme vient s'ajouter en parallèle aux deux premiers : il s'agit cette fois d'un mécanisme limité par la diffusion en volume.

La distinction entre ces trois domaines s'est basée sur le fait que les espèces mises en jeu dans le transport de l'oxygène ne sont pas les mêmes selon les mécanismes et les domaines considérés (Figure 165b)

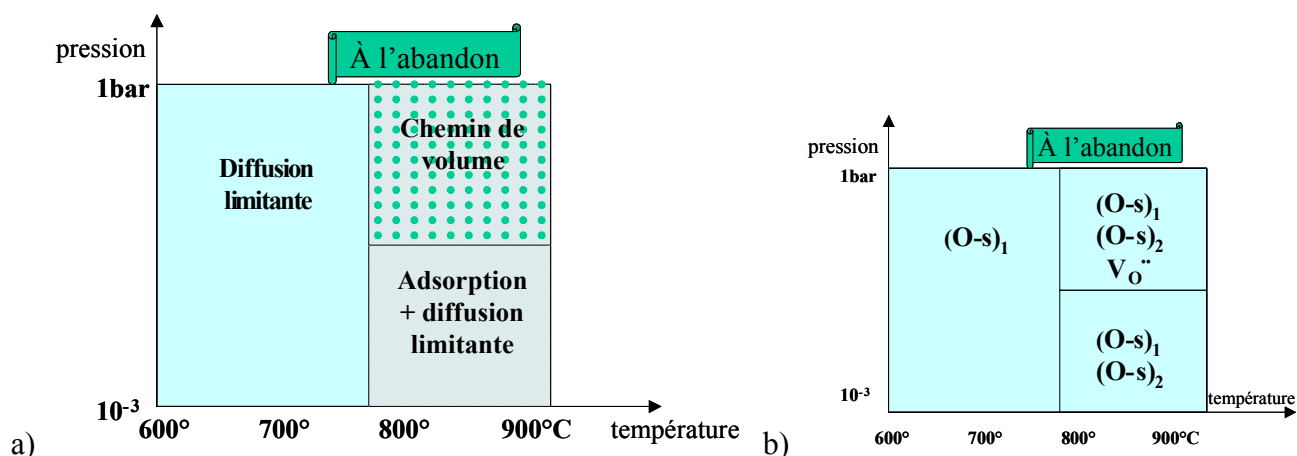


Figure 165 : a) Schéma du modèle développé dans la thèse ; b) domaines des différentes espèces mises en jeu.

Enfin une étude de l'influence de la vapeur d'eau sur les mécanismes à la cathode a été effectuée comparativement à l'oxygène seul. Il s'est avéré que l'interaction entre la vapeur d'eau et la surface de LSM permet d'améliorer les performances électrochimiques. L'explication proposée d'après les différents tests (à l'abandon, sous polarisation, en température et pression partielle de O_2 et H_2O) est qu'il ne s'agit pas d'un effet catalytique direct de la vapeur d'eau, mais plutôt d'un effet indirect sur les espèces oxygène adsorbées et les phénomènes de ségrégation du strontium à la surface des grains de LSM (ceux-ci jouant un rôle notable au niveau du fonctionnement sous forte polarisation).

Pour le futur, dans un premier temps, il serait intéressant d'approfondir la compréhension des mécanismes pour l'électrode en fonctionnement, c'est-à-dire sous polarisation. Les difficultés de modélisation qu'il faudrait surmonter sont liées principalement à la ségrégation du strontium en surface qu'il faudrait maîtriser et à la superposition de mécanismes de volume en parallèle qu'il faudrait valider.

Une deuxième piste de travail pourrait être l'intégration des paramètres microstructuraux de l'électrode dans la modélisation. Ceci nécessite de poursuivre notre étude des conditions d'élaboration avec des poudres de surfaces spécifiques différentes mais de même chimie.

Il serait ensuite intéressant de s'appuyer sur les résultats obtenus pour améliorer la compréhension des mécanismes sur des cathodes « optimisées », c'est-à-dire constituées de matériaux plus performants que LSM (en particulier pour les applications à température modérée, IT-SOFC), sur des électrodes composites, et avec des matériaux d'électrolyte autres que YSZ.

Références Bibliographiques

- (Adl96) S.B.Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele, *Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes*, Journal of the Electrochemical Society 143, 11, 3554-3564, 1996
- (Adl00) S.B.Adler, Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, Solid State Ionics 135, 603-612, 2000
- (App03) F.Donadey, A.Bertrand, B.Leroy, *Caractérisation de la surface de matériaux par méthode de physisorption*, Rapport d'Appex, 2003
- (Aud03) <http://perso.wanadoo.fr/nicolas.audinot>
- (Bad01) S.P.Badwal, S.P.Jiang, J.love, J.Nowotny, M.Rekas,E.R.Vance, *Chemical diffusion in perovskite cathodes of SOFC: the Sr doped $\text{LaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Co,Fe}$) systems*, Ceramics International, 27, 419-429, 2001
- (Bar98) K.Barthel, S.Rambert, *Thermal spraying and performance of graded composite cathodes as SOFC-component*, 5th International Symposium on Functionally Graded Materials, Dresden, Germany, 1998
- (Bar02) A.Barbucci, R.Bozzo, G.Cerisola, P.Costamagna, *Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy. Analysis of Pt/YSZ and LSM/YSZ electrodes*, Electrochimica Acta 47, 2183-2188, 2002
- (Ber91) E.Bergsmark, S.Furuset, O.Dyrillie, T.Norby, P.Kofstad, *On the stability of LSM*, Proceedings of the 2nd International Symposium on SOFCs, 473-478, Athens-Greece, 2-5 July 1991
- (Bes84) Jean Besson, *Précis de thermodynamique & cinétique électrochimiques*, Ellipses, Paris, 1984
- (Bra00) M.C.Brant, L.Dessemond, *Electrical degradation of LSM-YSZ interface*, Solid State Ionics 138, 1-17, 2000
- (Bri02) V.Brichzin, J.Fleig, H.-U.Habermeier, G.Cistiani, J.Maier, *The geometry dependence of the polarization resistance of Sr-doped LaMnO_3 microelectrodes on YSZ*, Solid State Ionics 152-153, 499-507, 2002
- (Bro04) D.I.Bronin, I.Yu.Yaroslavtsev, H.Näfe, F.Aldinger, *Identification of the reaction mechanism of the $\text{Pt, O}_2/\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_{3-x}$ electrode system*, Electrochimica Acta, 49, 2435-2441, 2004
- (Bru95) C.Brugnoni, U.Ducati, M.Scagliotti, *SOFC cathode/electrolyte interface. Part I: Reactivity between LSM and YSZ*, Solid State Ionics 76, 177-182, 1995
- (Car97) A.F.Carley, P.R.Davies, *Oxygen States at metal surfaces*, Interfacial Science, M.W.Roberts, IUPAC, Oxford, UK, 1997
- (Cha01) S.H.Chan, K.A.Khor, Z.T.Xia, *A Complete polarization model of a SOFC and its sensitivity to the change of cell component thickness*, Journal of Power Sources 93, 130-140, 2001

- (Che83) M.Che, A.J.Tench, *Molecular oxygen species on oxide surfaces*, Advances in Catalysis, Academic press 32, 1983
- (Che05) C.Chervin, R.S.Glass, S.M.Kauzlarich, *Chemical degradation of LSM/YSZ composite cathodes in the presence of current collector pastes*, Solid State Ionics 176, 17-23, 2005
- (Cho00) Jin H.Choi, Jong H.Jang, Ji H.Ryu, Seung M.Oh, *Microstructure and cathodic performance of LSM electrodes according to particle size of starting powder*, Journal of Power Sources 87, 92-100, 2000
- (Cho01) Jin H.Choi, Jong H.Jang, Seung M.Oh, *Microstructure and cathodic performance of LSM/YSZ composite electrodes*, Electrochimica Acta 46, 867-874, 2001
- (Cof03) G.W.Coffey, L.R.Pederson, P.C.Rieke, *Competition between bulk and surface pathways in MIEC oxygen electrodes*, Journal of the Electrochemical Society 150, 8, A1139-A1151, 2003
- (Cos98) P.Costamagna, P.Costa, V.Antonucci, *Micro-modelling of SOFC electrodes*, Electrochimica Acta 43, 375-394, 1998
- (Cos02) P.Costamagna, M.Panizza, G.Cerisola, A.Barbucci, *Effect of composition on the performance of cermet electrodes. Experimental and theoretical approach*, Electrochimica Acta 47, 1079-1089, 2002
- (Cor66) A.Cornu, R.Massot, *Compilation of mass spectral data*, Heyden & Son Limited, 1966
- (Dep94) C.Deportes, M.Duclot, P.Fabry, J.Fouletier, A.Hammou, M.Kleitz, E.Siebert, J.L.Souquet, *Electrochimie des solides*, Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- (Des92) L.Dessemond, *Spectroscopie d'impédance des fissures dans la zircone cubique*, Thèse, UJF Grenoble, 1992
- (DeS98) R.A.De Souza, J.A.Kilner, *Oxygen transport in $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO_{3\pm\delta}$ perovskites, Part I*, Solid State Ionics 106, 175-187, 1998
- (DeS99) R.A.De Souza, J.A.Kilner, *Oxygen transport in $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO_{3\pm\delta}$ perovskites, Part II*, Solid State Ionics 126, 153-161, 1999
- (DeS00) R.A.De Souza, J.A.Kilner, J.F.Walker *A SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$* , Materials Letters 43, 43-52, 2000
- (Des03) J.Deseure, *Modélisation de cathodes de piles à combustible SOFC*, Thèse, INP Grenoble, 2003
- (Duf97) L.C.Dufour, G.L.Bertrand, G.Caboche, P.Decrose, A.EL Anssari, A.Poirson, M.Vareille, *Fundamental and technological aspects of the surface properties and reactivity of some metal oxides*, Solid State Ionics 101-103, 661-666, 1997
- (Fle02) J.Fleig, *On the width of the electrochemically active region in mixed conducting SOFC cathodes*, Journal of Power Sources 105, 228-238, 2002
- (Fög99) K.Föger, R.Donelson, R.Ratnaraj, *Demonstration of anode supported cell technology in kW class stack*, Proceedings of the 6th International Symposium on SOFCs, p95, Honolulu, 17-22 October 1999
- (Fuk96) H.Fukunaga, M.Ihara, K.Sakaki, K.Yamada, *The relationship between overpotential and the three phase boundary length*, Solid State Ionics 86-88, 1179-1185, 1996

- (Göd96) M.Gödicke, K.Sasaki, L.J.Gauckler, I.Riess, *Perovskite cathodes for SOFC based on ceria electrolytes*, Solid State Ionics 86-88, 691-701, 1996
- (Goo00) J.B.Goodenough, *Ceramic technology: Oxide-ion conductors by design*, Nature, Volume 404 (6780), 821-823, April 20, 2000
- (Gru91) A.N.Grundy, B.Hallstedt, L.J.Gauckler, *Assessment of the La-Sr-Mn-O system*, Computer Coupling of the Phase Diagrams and Thermochemistry 28, 191-201, 2004
- (Gui01) N.Guillet, *Etude d'un capteur de gaz potentiométrique influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique*, Thèse, Ecole des mines de Saint Etienne, 2001
- (Gun96) N.Gunasekaran, S.Saddawi, J.J.Carberry, *Effect of surface area on the oxidation of methane over solid oxide solution catalyst LSM*, Journal of Catalysis 159, 107-111, 1996
- (Ham89) A.Hammouche, E.Siebert, M.Kleitz, A.Hammou, *Oxygen reduction at the LSM/Zirconia electrode*, Proceedings of the 1st International Symposium on SOFCs, p265, Ibaraki-Japan, 3-8 June 1989
- (Ham91) A.Hammouche, E.Siebert, A.Hammou, M.Kleitz, *Electrocatalytic properties and nonstoichiometry of the high temperature air electrode LSM*, Journal of the Electrochemical Society 138, 5, 1212-1216, 1991
- (Hay97) K.Hayashi, M.Hosokawa, T.Yoshida, Y.Ohya, Y.Takahashi, O.Yamamoto, H.Minoura, *LSM-YSZ composite film electrodes prepared by MOD for SOFC*, Materials Science and Engineering B49, 239-242, 1997
- (Hor00) T.Horita, K.Yamaji, N.Sakai, H.Yokokawa, T.Kawada, T.Kato, *Oxygen reduction sites and diffusion paths at LSM/YSZ interface for different cathodic overvoltages by secondary-ion mass spectrometry*, Solid State Ionics 127, 55-65, 2000
- (Hor02) T.Horita, K.Yamaji, N.Sakai, Y.Xiong, T.Kato, H.Yokokawa, T.Kawada, *Imaging of oxygen transport at SOFC cathode/electrolyte interfaces by a novel technique*, Journal of Power Sources 4635, 1-7, 2002
- (Ima04) N.Imanishi, T.Matsumura, Y.Sumiya, K.Yoshimura, A.Hirano, Y.Takeda, D.Mori, R.Kanno, *Impedance spectroscopy of perovskite air electrodes for SOFC prepared by laser ablation method*, Solid State Ionics 174, 245-252, 2004
- (Isl96) M.Islam, M.Cherry, C.R.A.Catlow, *Oxygen diffusion in LaMnO_3 and LaCoO_3 perovskite-type oxides: a molecular dynamics study*, Journal of Solid State Chemistry 124, 230-237, 1996
- (Jac01) T.Jacobsen, B.Zachau-Christiansen, L.Bay, M.Juhl Jørgensen, *Hysteresis in the SOFC cathode reaction*, Electrochimica Acta 46, 1019-1024, 2001
- (Ji05) Y.Ji, J.A.Kilner, M.F.Carolan, *Electrical properties and oxygen diffusion in YSZ-LSM composites*, Solid State Ionics 176, 937-943, 2005
- (Jia99) S.P.Jiang, J.G.Love, J.P.Zhang, M.Hoang, Y.Ramprakash, A.E.Hughes, S.P.S.Badwal, *The electrochemical performance of LSM/zirconia-yttria interface as a function of a-site non-stoichiometry and cathodic current treatment*, Solid State Ionics 121, 1-10, 1999
- (Jia01) S.P.Jiang, J.G.Love, *Origin of the initial polarization behaviour of LSM for O_2 reduction in SOFCs*, Solid State Ionics 138, 183-190, 2001
- (Jia02) S.P.Jiang, *A comparison of O_2 reduction reactions on porous $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ electrodes*, Solid State Ionics 146, 1-22, 2002

- (Jia02b) S.P.Jiang, J.G.Love, Y.Ramprakash, *Electrode behaviour at LSM/YSZ interface by electrochemical impedance spectroscopy*, Journal of Power Sources 110, 201-208, 2002
- (Jia03a) S.P.Jiang, *Issues on development of LSM cathodes for SOFCs*, Journal of Power Sources 124, 390-402, 2003
- (Jia03) S.P.Jiang, J.G.Love, L.Apateanu, *Observation of structural change induced by cathodic polarization on LSM electrodes of SOFCs*, Solid State Ionics 158, 45-53, 2003
- (Jia03b) S.P.Jiang, J.G.Love, L.Apateanu, *Effect of contact between electrode and current collector on the performance of SOFC*, Solid State Ionics 160, 15-26, 2003
- (Jia05) S.P.Jiang, W.Wang, *Sintering and grain growth of (La,Sr)MnO₃ electrodes of SOFCs under polarization*, Solid State Ionics 176, 1185-1191, 2005
- (Jor99) M.J. Jorgensen, S. Primdahl, M. Morgensen, *Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy*, Electrochimica Acta 44, 4195-4201, 1999
- (Jor01) M.J. Jorgensen, S. Primdahl, C.Bagger, M. Morgensen, *Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM-YSZ composite cathodes*, Solid State Ionics 139, 1-11, 2001
- (Juh96) M.Juhl, S. Primdahl, C.Manons, M. Morgensen, *Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes*, Journal of Power Sources 61, 173-181, 1996
- (Jul04) Anne Julbe, *communication personnelle*, 2004
- (Kam84) N.Kamegashira, Y.Miyazaki, H.Yamamoto, *Oxygen pressures over LaMnO_{3+x}*, Materials Chemistry and Physics 11, 187-194, 1984
- (Kam98) H.Kamata, A.Hosaka, J.Mizusaki, H.Tagawa, *High temperature electrocatalytic properties of the SOFC air electrode LSM/YSZ*, Solid State Ionics 106, 237-245, 1998
- (Ken02) T.Kenjo, Y.Kanehira, *Influence of the local variation of the polarization resistance on SOFC electrodes*, Solid State Ionics 148, 1-14, 2002
- (Ken03) T.Kenjo, H.Tanabe, Y.Hoshiba, *Polarizations reduction by a highly resistant electrolyte film in SOFC oxygen electrodes*, Solid State Ionics 159, 197-207, 2003
- (Ken04) T.Kenjo, D.Nojiri, *Non-uniform polarizations in SOFC oxygen electrodes*, Electrochimica Acta 50, 995-1004, 2004
- (Ken04b) B.Kenney, K.Karan, *Mathematical micro-model of a SOFC composite cathode*, Proceedings-Hydrogen and Fuel Cells, Toronto-Canada, 2004
- (Kia04) W.Kiatkittipong, T.Tagawa, S.Goto, S.Assabumrungrat, P.Praserthdam, *TPD study in LSM/YSZ/LaAlO system for the use of fuel cell type reactor*, Solid State Ionics 166, 127-136, 2004
- (Kim00) J.Kim, G.Kim, J.Moon, H.Lee, K.Lee, C.Kim, *The effect of percolation on electrochemical performance*, Solid State Ionics 133, 67-77, 2000
- (Kim01) J.D.Kim, G.D.Kim, J.W.Moon, Y.Park, H.W.Lee, K.Kobayashi, M.Nagai, C-E.Kim, *Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy*, Solid State Ionics 143, 379-389, 2001

- (Kle68) M.Kleitz, *Réactions d'électrode dans les oxydes électrolytes solides*, Thèse, Grenoble, 1968
- (Kle96) M.Kleitz, F.Petitbon, *Optimized SOFC electrode microstructure*, Solid State Ionics 92, 65-74, 1996
- (Kuo89) J.H.Kuo, H.U.Anderson, D.M.Sparling, *Oxidation-reduction behaviour of undoped and Sr-doped LaMnO₃ nonstoichiometry and defect structure*, Journal of Solid State Chemistry 83, 52-60, 1989
- (Kuz90) B.L.Kuzin, M.A.Komarov, *Adsorption of O₂ at Pt and kinetics of the oxygen reaction at a porous Pt electrode in contact with a solid oxide electrolyte*, Solid State Ionics 39, 163-172, 1990
- (Kuz98) M.Kuznecov, P.Otschik, K.Eichler, W.Schaffrath, *Structure and electrochemical properties of the cathode/electrolyte interface in the planar SOFC*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem 102, 1410-1417, 1998
- (Kuz03) M.Kuznecov, P.Otschik, P.Obenaus, K.Eichler, W.Schaffrath, *Diffusion controlled oxygen transport and stability at the perovskite/electrolyte interface*, Solid State Ionics 157, 371-378, 2003
- (Lau96) H.Lauret, A.Hammou, *Localization of Oxygen cathodic reduction zone at LaMnO₃/Zirconia interface*, Journal of the European Ceramic Society 16, 447-451, 1996
- (Lee95) H.Y.Lee, W.S.Cho, S.M.Oh, *Active reaction sites for oxygen reduction in LSM/YSZ electrodes*, Journal of the Electrochemical Society 142, 2659-2664, 1995
- (Lee96) H.Y.Lee, S.M.Oh, *Origin of cathodic degradation and new phase formation at the LSM/YSZ interface*, Solid State Ionics 90, 133-140, 1996
- (Lee03) Y.K.Lee, J.Y.Kim, Y.K.Lee, I.Kim, H.S.Moon, J.W.Park, J & S Visco, *Conditioning effects on LSM/YSZ electrodes for thin-film SOFC*, Journal of Power Sources 115, 219-228, 2003
- (Li93) Z.Li, M.Behrzi, L.Fuerst, D.Stöver, *Crystalline structure and electrical conductivity of bulk-sintered and plasma-sprayed*, Proceedings of the 3rd International Symposium on SOFCs, 171-179, Honolulu, 17-22 October 1993
- (Li01) J.Q.Li, P.Xiao, *Fabrication and characterisation of LSM/metal interfaces for application in SOFCs*, Journal of the European Ceramic Society 21, 659-668, 2001
- (Liu98) M.Liu, Z.Wu, *Significance of interfaces in solid-state cells with porous electrodes of MIEC*, Solid State Ionics 107, 105-110, 1998
- (Liu98b) M.Liu, *Equivalent circuit approximation to porous MIEC electrodes in SOFC*, Journal of the Electrochemical Society 145, 1, 142-154, 1998
- (Man97) P.S.Manning, J.D.Sirman, R.A.De Souza, J.A.Kilner, *The kinetic of oxygen transport in 9.5 mol% single crystal yttria stabilised zirconia*, Solid State Ionics 100, 1-10, 1997
- (Mar98) L.Marchetti, L.Forni, *Catalytic combustion of methane over perovskites*, Applied Catalysis B: Environmental 15, 179-187, 1998
- (Mau03) F.Mauvy, J.M.Bassat, E.Boehm, J.P.Manaud, P.Dordor, J.C.Grenier, *Oxygen electrode reaction on Nd₂NiO_{4+δ} cathode materials: impedance spectroscopy study*, Solid State Ionics 158, 17-28, 2003

- (Mei02) D.L.Meixner, R.A.Cutler, *sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite*, Solid State Ionics 146, 273-284, 2002
- (Min93) N.Q.Minh, *Ceramic fuel cells*, Journal of the American Ceramic Society 76, 563-88, 1993
- (Miy02) S.Miyoshi, J-O.Hong, K.Yashiro, A.Kaimai, Y.Nigara, K.Kawamura, T.Kawada, J.Mizusaki, *Lattice creation and annihilation of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ caused by nonstoichiometry change*, Solid State Ionics 154-155, 257-263, 2002
- (Miy03) S.Miyoshi, J-O.Hong, K.Yashiro, A.Kaimai, Y.Nigara, K.Kawamura, T.Kawada, J.Mizusaki, *Lattice expansion upon reduction of perovskite-type $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ with oxygen-deficit nonstoichiometry*, Solid State Ionics 161, 209-217, 2003
- (Mit98) A.Mitterdorfer, L.J.Gauckler, *$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formation and oxygen reduction kinetics of the LSM, $\text{O}_2(\text{g})$ /YSZ system*, Solid State Ionics 111, 185-218, 1998
- (Miz87) J.Mizusaki, K.Amano, S.Yamauchi, K.Fueki, *Electrode reaction at Pt, O_2 /YSZ interfaces, Part I*, Solid State Ionics 22,313-322; *Part II*, Solid State Ionics 22, 323-330, 1987
- (Miz91) J.Mizusaki, H.Tagawa, K.Tsuneyoshi, A.Sawata, *Reaction kinetics and microstructure of the SOFC air electrode $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$* , Journal of the Electrochemical Society 138, 1867-1873, 1991
- (Miz96) J.Mizusaki, T.Saito, H.Tagawa, *A chemical diffusion-controlled electrode reaction at the compact LSM/YSZ Interface in oxygen Atmospheres*, Journal of the Electrochemical Society 143, 3065-3073, 1996
- (Miz00) J.Mizusaki, N.Mori, H.Takai, Y.Yonemura, H.Minamiue, H.Tagawa, M.Dokiya, H.inaba, K.Naraya, T.Sasamoto, T.Hashimoto, *Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$* , Solid State Ionics 129, 163-177, 2000
- (Miz00b) J.Mizusaki, H.Yonemura, H.Kamata, K.Ohyama, N.Mori, H.Takai, H.Tagawa, M.Dokiya, K.Naraya, T.Sasamoto, H.inaba, T.Hashimoto, *Electronic conductivity Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$* , Solid State Ionics 132, 167-180, 2000
- (Mog96) M.Mogensen, S.Skaarup, *Kinetic and geometric aspects of SOFC electrodes*, Solid State Ionics 86-88, 1151-1160, 1996
- (Mog02) M.Mogensen, K.Vels Jensen, M.Juhl Jorgensen, S.Primdahl, *Process in understanding SOFC electrodes*, Solid State Ionics 150, 123-129, 2002
- (Mur98) E.P.Murray, T.Tsai, S.A.Barnett, *Oxygen transfer processes in LSM/YSZ cathodes: an impedance spectroscopy study*, Solid State Ionics 110, 235-243, 1998
- (Ost93) M. Østergård, M.Mogensen, *ac Impedance study of the oxygen reduction mechanism on the oxygen reduction mechanism on LSM in SOFC*, Electrochimica Acta 38, 2015-2020, 1993
- (Ost95) M. Østergård, C.Clausen, C.Bagger, M.Mogensen, *Manganite-Zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composite*, Electrochimica Acta 40, 1971-1981, 1995
- (Par91) K.Park, D.R.Olander, *Oxygen Diffusion in single-crystal tetragonal zirconia*, Journal of the Electrochemical Society 138, 1154-1159, 1991
- (Pec67) M.P.Pechini, US patent 3,330,697, 1967

- (Pet03) M.Petitjean, *Propriétés et réactivité de ferromanganites de lanthane strontium, cathodes de piles à combustible SOFC*, Thèse, Université de Bourgogne, 2003
- (Pon00) S.Ponce, M.A.Peña, J.L.G.Fierro, *Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites*, Applied Catalysis B: Environmental 24, 193-205, 2000
- (Riv04) Béatrice Rivière, *Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse*, Thèse, Ecole des mines de Saint-Étienne, 2004
- (Rob90) N.L.Robertson, J.N.Michaels, *Oxygen exchange on platinum electrodes in zirconia cells: location of electrochemical reaction sites*, Journal of the Electrochemical Society 137, 129-135, 1990
- (Rot05) David Rotureau, *Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie*, Thèse, Ecole des mines de Saint-Etienne, 2005
- (Rot05b) David Rotureau, J.P.Viricelle, C.Pijolat, N.Caillol, M.Pijolat *Development of a planar SOFC device using screen-printing technology*, Journal of the European Ceramic Society 25, 2633-2636, 2005
- (Sak01) N.Sakai, K.Yamaji, H.Negishi, T.Horita, Y.P.Xiong, H.Yokokawa, *Effect of water vapour on cathode reactions in SOFC*, Electrochemical Society Proceedings 16, 511-520, 2001
- (Sak03) N.Sakai, K.Yamaji, T.Horita, Y.P Xiong, H.Kishimoto, H.Yokokawa, *Effect of water on oxygen transport properties on electrolyte surface in SOFCs*, Journal of the Electrochemical Society 150, A689-A694, 2003
- (Sak04) N.Sakai, K.Yamaji, T.Horita, Y.P Xiong, H.Kishimoto, M.E.Brito, H.Yokokawa, *Effect of water on electrochemical oxygen reduction at the interface between fluorite-type oxide-ion conductors and various types of electrodes*, Solid State Ionics 174,103-109, 2004
- (Sas95) K.Sasaki, J.P.Wurth, M.Gödicke, A.Mitterdorfer, L.J.Gauckler, *Processing-microstructure-property relations of SOFC cathodes*, Proceedings of the 4th International Symposium on SOFCs, 625-636, Yokohama-Japan, 18-23 Juin 1995
- (Sas96) K.Sasaki, J.-P.Wurth, R.Gschwend, M.Gödicke and L.J.Gauckler, *Microstructure-property relations of SOFC cathodes and current collectors*, Journal of the Electrochemical Society 143, N°2, February 1996
- (Sar00) P.Sarrazin, A.Galerie, J.Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche*, EDP Sciences les Ulis, 2000
- (Sco76) J.H.Scofield, *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*, Journal of the Electron Spectroscopy and Related Phenomena 8, 129-137, 1976
- (Ski01) S.J.Skinner, *Recent advances in Perovskite-type materials for SOFC cathodes*, International Journal of Inorganic Materials 3, 113-121, 2001
- (Sie95) E.Siebert, A.Hammouche, M.Kleitz, *Impedance spectroscopy analysis of LSM-YSZ electrode Kinetics*, Electrochimica Acta 40, 1741-1753, 1995
- (Ste96) M.C.Steil, *Apport de la spectroscopie d'impédance à l'étude des propriétés électriques des matériaux hétérogènes: céramiques à base de zircon cubique*, Thèse Lyon, Ecole des mines de Saint-Etienne, 1996

- (Ste97) B.C.H.Steele, *Behaviour of porous cathodes in high temperature fuel cells*, Solid State Ionics 94, 239-248, 1997
- (Ste00) B.C.H.Steele, K.M.Hori, S.Uchino, *Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes*, Solid State Ionics 135, 445-450, 2000
- (Tak87) Y.Takeda, R.Kanno, M.Noda, Y.Tomida, O.Yamamoto, *Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with YSZ*, Journal of the Electrochemical Society 134, N°11, 2656-2661, 1987
- (Thi85) J.C.Le Thiesse, *Détermination de la nature des différentes espèces formées par adsorption d'oxygène ou de dioxyde de soufre à la surface de l'oxyde de nickel*, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, INPG, avril 1985
- (Tof74) B.C.Tofield, W.R.Scott, *Oxidative Nonstoichiometry in Perovskites, an experimental survey; the defect structure of an oxidized lanthanum manganite by powder neutron diffraction*, Journal of Solid State Chemistry 10, 183-194, 1974
- (Tsa97) T. Tsai, S.A. Barnett, *Effect of LSM-YSZ cathodes on thin electrolyte SOFC performance*, Solid State Ionics 93, 207-217, 1997
- (Tup02) Marc Tupin, *Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau.*, Thèse, Ecole des mines de Saint-Etienne, 2002
- (Tu04) H.Tu, U.Stimming, *Advances, aging mechanisms and lifetime in SOFC*, Journal of Power Sources 127, 284-293, 2004
- (Ull00) H.Ullmann, N.Trofimenko, F.Tietz, D.Stöver, A.Ahmad-Khanlousai, *Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes*, Solid State Ionics 138, 79-90, 2000
- (Uch99) H.Uchida, M.Yoshida, M.Watanabe, *Effect of ionic conductivity of zirconia electrolytes on the polarization behaviour of various cathodes in SOFC*, Journal of the Electrochemical Society 146, N°1, 1-7, 1999
- (Val96) F.Valdivieso, M.Pijolat, C.Magnier, M.Soustelle, *Kinetic study and modelling of coarsening in a BaTiO₃ powder at 850°C*, Solid State Ionics 83, 283-292, 1996
- (Van58) L.J. van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Review 20, 220-224, 1958
- (Van93) B.van Hassel, T.Kawada, N.Sakai, H.Yokokawa, M.Dokiya, H.Bouwmeester, *Oxygen permeation modelling of perovskites*, Solid State Ionics 66, 295-305, 1993
- (Van96) J.van Herle, A.J.Mc Evoy, K.Ravindranathan Thampi, *A study on the LSM oxygen cathode*, Electrochimica Acta 41, 1447-1454, 1996
- (Van97) F.H.van Heuveln, H.J.M.Bouwmeester, *Electrode properties of Sr-doped LaMnO₃ on YSZ,I & II*, Journal of the Electrochemical Society 144, N°1, 126-144, 1997
- (Ver83) M.J.Verkerk, M.W.J.Hammik, A.J.Burggraaf, *Oxygen transfer on substituted ZrO₂, Bi₂O₃ and CeO₂ electrolytes with Pt electrodes,I & II*, Journal of the Electrochemical Society 130, N°1, 70-84, January 1983
- (Wan98) S.Wang, Y.Jiang, Y.Zhang, J.Yan, W.Li, *Promoting effect of YSZ on the electrochemical performance of YSZ+LSM composite electrodes*, Solid State Ionics 113-115, 291-303, 1998

- (Wan02) S.Wang, X.Lu, M.Liu, *Electrocatalytic properties of LSM-based electrodes for oxygen reduction*, Journal of Solid State Electrochemistry 6, 384-390, 2002
- (Web00) A.Weber, D.Herbstritt, A.Müller, E.Ivers-Tiffée, *Electronic, Ionic & mixed type conductors in SOFC*, Materials Week in Munich, 2000
- (Wu05) Q-H.Wu, M.Liu, W.Jaegermann, *X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$* , Materials Letters, 2005
- (Yam92) H.Yamamura, *Mechanism of reaction between lanthanum manganite & YSZ*, Journal of the American Ceramic Society 75, 401-405, 1992
- (Yas96) I.Yasuda, K.Ogasawara, M.Hishinuma, T.Kawada, M.Dokiya, *Oxygen tracer diffusion coefficient of LSM*, Solid State Ionics 86-88, 1197-1201, 1996
- (Yas01) K.Yasumoto, N.Mori, J.Mizusaki, H.Tagawa, M.Dokiya, *Effect of oxygen nonstoichiometry on electrode activity of LSM Cathode*, Journal of the Electrochemical Society 148, A105-A111, 2001
- (Yas02) K.Yasumoto, N.Mori, J.Mizusaki, H.Tagawa, M.Dokiya, *Effect of oxygen nonstoichiometry on a LSM Cathode under a polarized state*, Journal of the Electrochemical Society 149, A531-A536, 2002
- (Yas03) K.Yasumoto, J.Mizusaki, H.Itoh, Swang, H.Tagawa, M.Dokiya, *Electrode reaction kinetics at LSM/YSZ interface*, Electrochemical Society Proceedings, 458-469, July 2003
- (Yok91) H. Yokokawa, N.Sakai, T.Kawada, M.Dokiya, *Chemical thermodynamic compatibility of SOFC material*, Proceedings of the 2nd International Symposium on SOFCs, 663-671, Athens-Greece, 2-5 July 1991
- (Yok04) H. Yokokawa, T.Horita, N.Sakai, K.Yamaji, M.E.Brito, Y.P.Xiong, H.Kishimoto, *Protons in ceria and their roles in SOFC electrode reactions from thermodynamic and SIMS analyses*, Solid State Ionics 174, 205-221, 2004
- (You93) G.E.Youngblood, A.S.Rupaal, L.R.Perderson, J.L.Bates, *Oxygen reduction at a stabilised zirconia interface with $\text{Y}_{1-x}\text{CaMnO}_3$ or LSM cathode materials*, Proceedings of the 3rd International Symposium on SOFCs, 585-597, Honolulu, 17-22 October 1993
- (Zha05) F.Zhao, A.Virkar, *Dependence of polarization in anode-supported SOFCs on various cell parameters*, Proceedings of the 3rd International Symposium on SOFCs, 585-597, Honolulu, 17-22 October 1993

Annexe

I annexe bibliographie - état de l'art

I.A Le composé LSM

I.A.1 Les modes de synthèses

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de LSM. On distingue :

- La méthode de Pechini : les sels de nitrate de La, Sr, et Mn sont dissous dans de l'eau dans des proportions 8:2:10, puis des quantités équimolaires de glycol d'éthylène et d'acide citrique sont ajoutées à la solution d'ions métalliques. Après polymérisation à 130°C pendant 30 min, le résidu est carbonisé à 300°C et calciné à 800°C [Cho00].
- La méthode par citrate : à partir de la même solution de nitrates métalliques on ajoute de l'acide citrique, 1,2 fois le contenu total en métal. Le gel précurseur est réalisé en séchant la solution à 70°C sous aspiration. Il est ensuite broyé, carbonisé à 300°C sous air et calciné à 1000°C, 6h [Cho00].
- La réaction à l'état solide : elle est réalisée en calcinant un mélange de SrCO_3 , MnCO_3 et La_2O_3 dans les bonnes proportions à 1400°C pendant 2 ou 4h (au LEPMI par exemple), suivi d'un broyage par galets de céramique.
- La pyrolyse de spray

Concernant les électrodes composites, les mélanges de poudres peuvent se faire par voie sèche ou humide.

- Par voie humide : un mélange LSM-YSZ dans les proportions souhaitées est dispersé dans un solvant (par exemple : de l'isopropanol avec 2% massique de dispersant, ou tout simplement de l'éthanol, ou encore de l'alcool polyvinyle avec un surfactant [Tsa97]). Le mélange est agité puis séché par aspiration (environ 3h à 137 mbar) puis dans un four, 24h. D'autres techniques sont rencontrées et comparées dans l'article de Tsai et al. avec un processus à chaud où le mélange des poudres et des additifs a été séché à ~ 60°C et un processus à froid où la solution a été lyophilisée [Tsa97].

La poudre est ensuite broyée dans un mortier et passée à travers un tamis (on trouve de 100 à 400 mesh selon les publications).

- Par voie sèche : il s'agit d'un mélange mécanique plus ou moins intensif des différentes poudres. Mélangeur à tambour chaotique (Turbula) et broyeur sont envisageables.

Afin de modifier la stœchiométrie du LSM il est possible de mélanger la poudre de LSM avec du carbonate de manganèse MnCO_3 puis de calciner le mélange à 900°C pendant 1h [Tsa97]. On peut ainsi obtenir du $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3$ avec $y < 1$.

I.A.2 La structure cristalline

La Figure 166a présente la structure fluorite de l'électrolyte YSZ : les oxydes avec cette structure ont une bonne conductivité ionique quand le cation hôte (Zr^{4+}) est remplacé par un cation de plus petite valence (ex : Y^{3+}). La charge manquante est compensée par la formation de lacunes d'oxygène dans le sous-réseau d'ions oxyde, ce qui conduit à une forte conductivité ionique [Goo00] ($10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 807°C).

La structure pérovskite de LSM, notée ABO_3 , présente idéalement une maille cubique (Figure 166b).

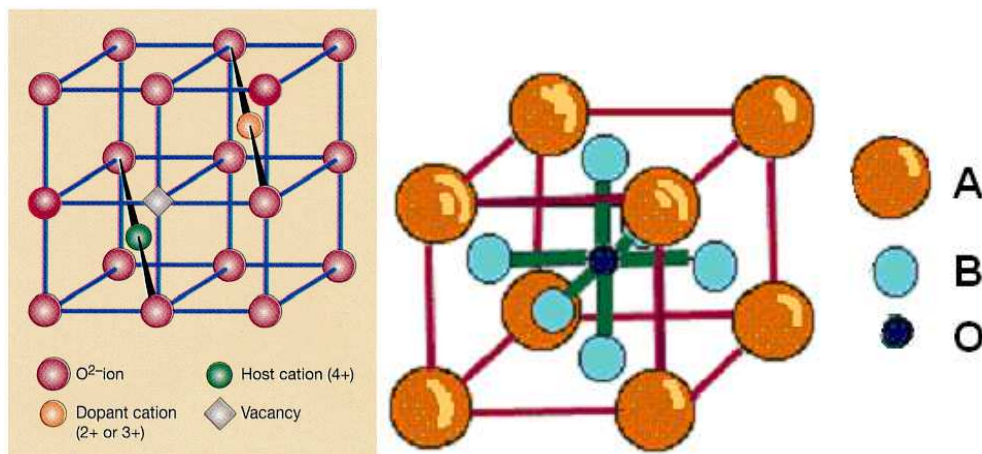


Figure 166 : a) Fluorite b) Pérovskite.

Des variations du rapport A/B, le dopage ou la non-stœchiométrie en oxygène induisent des modifications de structure selon une déformation quadratique, orthorhombique, hexagonale-rhomboédrique ou monoclinique, ainsi que le montre la Figure 167 [Pet03].

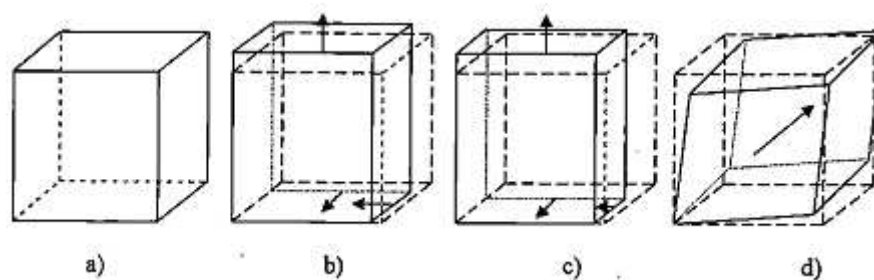


Figure 167 : Représentation schématique des structures déformées de la maille élémentaire ABO_3 [Pet03].

- a) Etat cubique, pérovskite non déformée
- b) Déformation quadratique
- c) Déformation orthorombique
- d) Déformation rhomboédrique

Par exemple, pour un dopage en strontium compris entre $0 < x < 0.35$, la poudre et un fritté de LSM présentent une structure rhomboédrique. Pour des taux plus forts en strontium, ils peuvent prendre une structure tétragonale ou cubique [Li93].

I.A.3 La non-stœchiométrie du matériau

Le manganite de lanthane, dopé ou non au strontium, présente un comportement renversible face à l'oxydation et à la réduction. Ces pérovskites peuvent être stœchiométriques, sur- ou sous-stœchiométriques en oxygène selon les conditions expérimentales. Cette large gamme de non-stœchiométrie de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (comparée à d'autres pérovskites de type LaBO_3) est le résultat de l'importante réduction du rayon ionique entre Mn^{3+} et Mn^{4+} par rapport aux autres cations [Tof74].

Sur la Figure 168 sont représentés des résultats d'analyses thermogravimétriques réalisées sur LSM. Pour chaque isotherme, le dernier point correspond à la plus faible pression d'oxygène avant décomposition de l'oxyde. Les lignes dessinées ont été calculées.

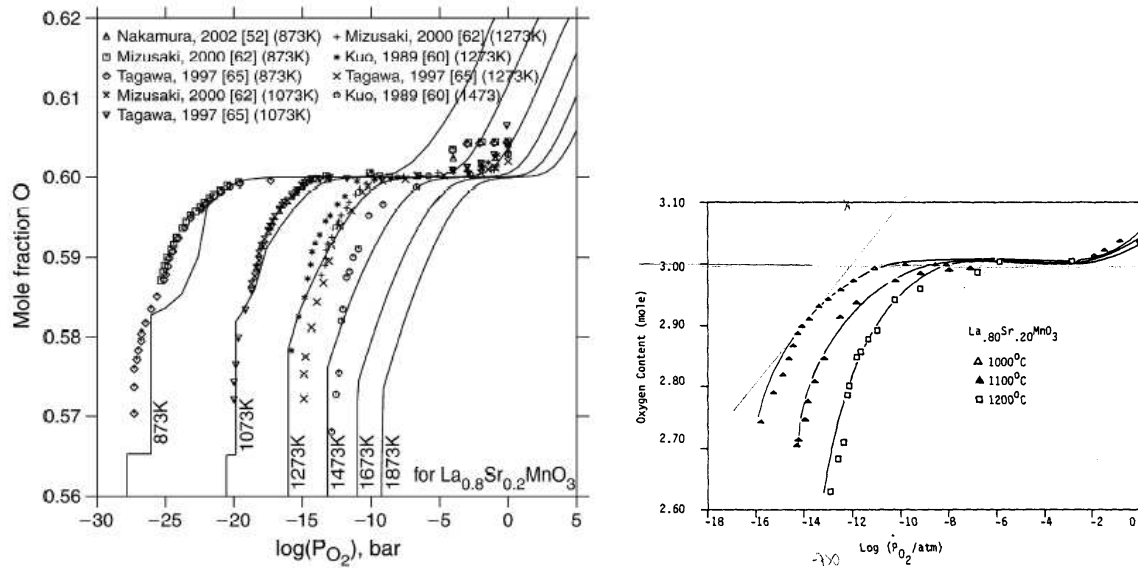


Figure 168 : a) Fraction molaire de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ en fonction de $\log P_{\text{O}_2}$ à différentes températures [Gru04]. b) Mêmes résultats en nombre de moles d'oxygène par mole de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ [Kuo89].

La structure de LSM est composée d'anions (O^{2-}) et de cations (La^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} ou Mn^{2+}). En notation de Kröger ce sont :

- o des espèces neutres : $\text{O}_\text{O}^\times$, $\text{Mn}_{\text{Mn}}^\times$, $\text{La}_{\text{La}}^\times$
- o des espèces chargées : Sr'_{La} , $\text{Mn}_{\text{Mn}}^\bullet$, (Mn'_{Mn})
- o des lacunes : $V_\text{O}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{Mn}}^{\bullet\bullet\bullet}$, $V_{\text{La}}^{\bullet\bullet\bullet}$

Aucun défaut interstitiel n'a été mis en avant dans la bibliographie que nous avons étudiée. Tofield et Scott sont d'avis qu'il n'y a pas d'oxygène interstitiel, suite à une étude par diffraction neutronique sur poudre [Tof74]. Ils optent pour des lacunes métalliques en défauts prédominants. Par la suite c'est sur cette base que les auteurs ont construit leur modèle de défauts ponctuels [Kam84, Kuo89 et Ham91].

Plus récemment, Miyoshi et al. ont vérifié, suite à des mesures de dilatation isothermique, que dans le domaine où LaMnO_3 est sur-stœchiométrique en oxygène, ce sont bien les lacunes cationiques qui sont le défaut majoritaire [Miy02]. Dans le domaine où LaMnO_3 est sous-stœchiométrique en oxygène [Miy03], l'expansion mesurée de l'échantillon est attribuée à l'augmentation de taille du site cationique B qui accompagne la compensation de charge, suite à la formation des lacunes d'oxygène [Miz00].

Les hypothèses suivantes sont également avancées [Ham91]:

1. le dopage en strontium est compensé par l'oxydation des ions manganèse de telle façon que : $[Sr'_{La}] = [Mn_{Mn}^{\cdot}]$;

2. les défauts ponctuels responsables de la sur-stœchiométrie ($\delta > 0$) en oxygène sont les lacunes cationiques ainsi que l'espèce Mn(IV) avec les relations :

$$[Mn_{Mn}^{\cdot}] = [Sr'_{La}] + 3[V_{La}^{'''}] + 3[V_{Mn}^{'''}] \text{ et } 2\delta = 3([V_{La}^{'''}] + [V_{Mn}^{'''}])$$

3. les défauts ponctuels responsables de la sous-stœchiométrie ($\delta < 0$) en oxygène sont les lacunes d'oxygène. Cette création de lacunes est compensée par la réduction des espèces Mn(IV) en Mn(III) et Mn(II). La condition d'électroneutralité correspondante est alors : $[Sr'_{La}] + [Mn_{Mn}'] = [Mn_{Mn}^{\cdot}] + 2[V_O^{\cdot\cdot}]$ avec : $|\delta| = [V_O^{\cdot\cdot}]$

Dans des conditions très réductrices, LSM se décompose en de nouvelles phases. Plus LSM est fortement dopé et plus la décomposition se produit tôt, à “forte” activité en oxygène [Kuo89].

Anderson, d'après une étude des diagrammes de Brouwer pour l'ensemble de la famille des $La_{1-x}Sr_xMO_{3\pm\delta}$, distingue 5 régimes, identifiés par 5 conditions d'électroneutralité différentes. Ceci permet d'identifier les défauts majoritaires comme l'illustre la Figure 169a. Ils sont présentés dans le schéma reprises par De Souza et al. et complétés par les valeurs de PO_2 obtenues pour $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ [DeS98].

Sans rentrer d'avantage dans les détails, signalons que les nombreuses études menées sur la non- stœchiométrie de la pérovskite ou autres comportements thermodynamiques des phases à base de La-Sr-Mn-O sont repris dans la publication de Grundy et al [Gru04]. La Figure 169b présente un graphe mettant en valeur les fractions des différentes sites pour différentes PO_2 . On remarque que, par la présence de Sr^{2+} , il y a une augmentation en Mn^{4+} à forte PO_2 et en lacune d'oxygène (notée ici V_{AO}) à faible PO_2 . On remarque également que pour $-10 < \log(PO_2) < 0$, la fraction de Mn^{3+} subit une dismutation en Mn^{4+} et Mn^{2+} .

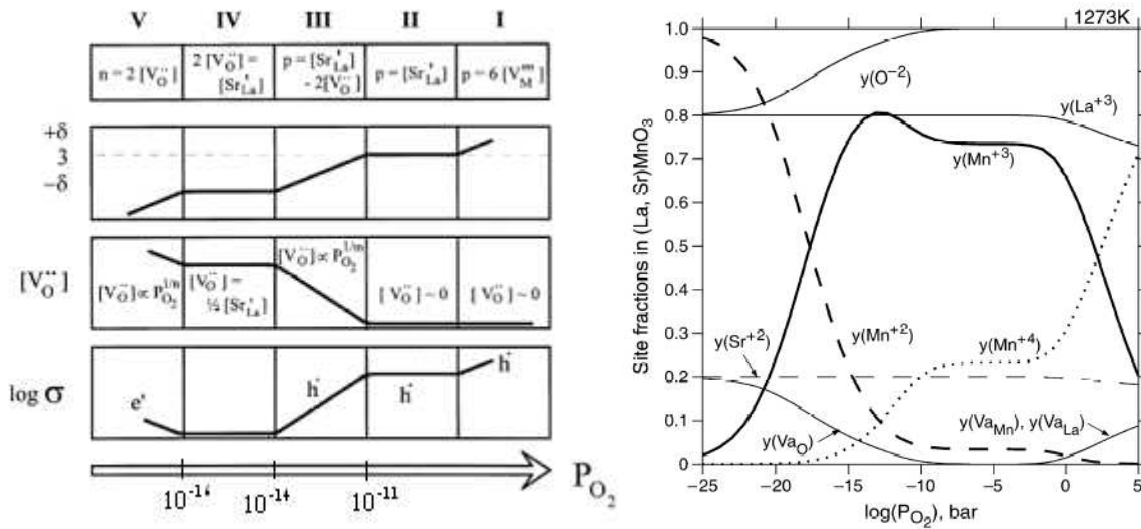
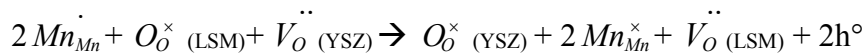


Figure 169 : a) Interprétation en 5 régimes d'Anderson b) fraction de chaque site dans $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ à 1273 K en fonction de la pression partielle en oxygène [Gru04].

Yasumoto et al. ont montré que la non-stœchiométrie en oxygène a une influence sur le volume de la maille LSM [Yas03]. Ils proposent alors de relier le volume de maille aux nombres de sites actifs de l'électrode.

En terme d'association de défauts, on rencontre un ternaire dans le travail de van Hassel et al [Van93]. Ils utilisent l'association de défauts $\langle Mn_{Mn}^{\bullet} - V_O^{\bullet\bullet} - Mn_{Mn}^{\bullet} \rangle$ pour modéliser le comportement à faible P_{O_2} de LSM.

Ces études ont toutes été effectuées pour le matériau à l'équilibre, mais on peut penser que la non-stœchiométrie sous polarisation à l'état stationnaire peut s'avérer différente. Dans les échantillons réduits, sous l'effet d'une polarisation cathodique par exemple, comme la mobilité des lacunes d'oxygène est importante, un processus de conduction additionnel se produit selon les réactions [Ham89]:



Les lacunes d'oxygène consommées par la réaction proviennent de l'interface YSZ/LSM et traversent le volume de l'électrode pour réagir à l'interface gaz/électrode.

I.A.4 Le Frittage

La température de frittage est une donnée importante pour contrôler la microstructure finale de l'électrode. Cette température est spécifique à chaque poudre, car elle varie selon la granulométrie ou la chimie de la poudre préparée. Plusieurs études portent sur l'influence du

rapport A/B sur le frittage des pérovskites. Ainsi un déficit en site A améliore grandement le frittage alors qu'un déficit en site B le dégrade [Mei02, Jia05]. Par ailleurs un déficit en site A freine la formation de la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ce qui est bénéfique [Jia99].

I.A.5 La Réactivité chimique

I.A.5.a Avec l'électrolyte

La réactivité chimique de LSM avec la zircone yttrée a fait l'objet de plusieurs travaux. M.C. Brant en fait une synthèse dans son introduction [Bra00]. L'étude thermodynamique de Yokokawa et al. (dont [Yok91]), détaille la réactivité chimique entre les deux matériaux.

Des diagrammes de potentiel chimique ont été réalisés, comme celui de La-Mn-Zr-O à 1300°C (Figure 170). Il tient compte de la dissolution de La et de Mn dans YSZ ainsi que de la sous stœchiométrie en lanthane qui a un effet bénéfique (en réduisant la réactivité entre les deux matériaux). Il indique qu'avec une composition La_yMnO_3 , la formation de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se produit pour $y > 0,86$, mais que la dissolution de Mn est significative pour $y < 0,86$. Lors de la formation du zirconate, il y a consommation de lanthane, y diminue.

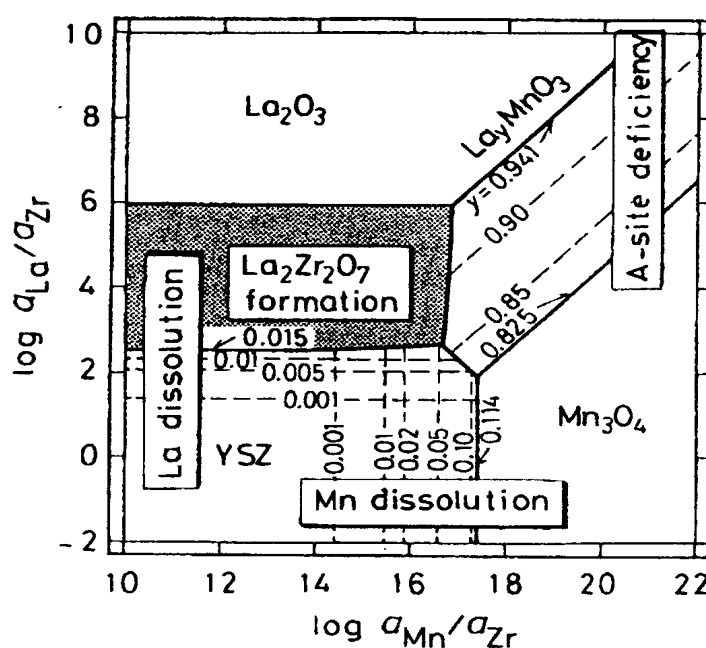


Figure 170 : Diagramme de stabilité du potentiel chimique du système La-Mn-Zr-O à 1300°C sous air réalisé par Yokokawa[Yok91].

Lors d'un dopage par le strontium, LSM peut être en équilibre avec $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrZrO_3 , selon les compositions. L'interaction entre LSM et YSZ provient de la diffusion unidirectionnelle des cations de LSM vers YSZ. Les mécanismes proposés suggèrent essentiellement la diffusion du manganèse [Yam92]. L'ajout de dopant réduit cette migration du manganèse vers YSZ. Mais en trop grande quantité, le dopant entraîne la formation de nouvelles phases, comme SrZrO_3 pour le strontium (Figure 171b). D'autres études concluent sur la diffusion du lanthane ([Bru95] par exemple).

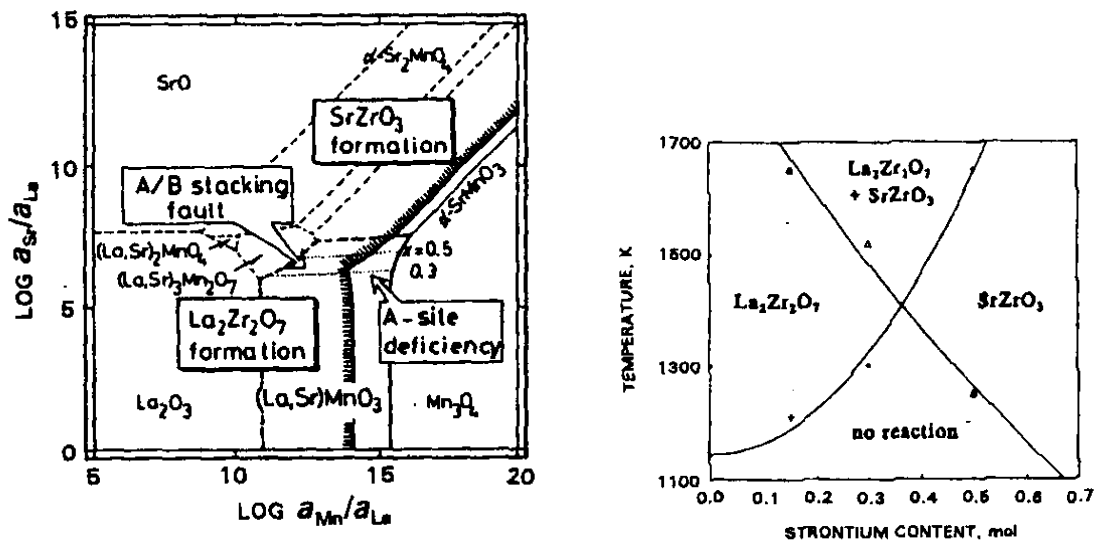


Figure 171 : a) Diagramme potentiel chimique du système La-Sr-Mn-Zr-O à 1300°C; b) diagramme montrant les produits formés lors des réactions LSM-YSZ à différentes températures [Min93].

En résumé, une électrode à base de $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3$ réagira avec YSZ pour des températures généralement supérieures à 1300°C, pour donner :

- Si $y = 1$
 - Pour $x < 0.3$: formation de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
 - Pour $0.3 < x < 0.5$: formation de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et de SrZrO_3
 - Pour $x > 0.5$: formation de SrZrO_3 majoritairement
- Si $y < 1$, l'activité en manganèse augmente, on observe alors une diminution de réactivité.

La formation des phases par réaction avec la zircone est très gênante pour les piles SOFC car ces phases sont isolantes. Aussi pour réduire la réactivité entre LSM et YSZ, Mitterdorfer et al. suggèrent de baisser la température de frittage à 1373 K et de doper LSM avec un excès de manganèse [Mit98]. Ils font aussi remarquer que sous polarisation, le

potentiel chimique de l'oxygène de YSZ est modifié et qu'il est possible de faire disparaître au moins partiellement la phase pyrochlore dans ces conditions.

I.A.5.b Avec le collecteur

La réactivité de LSM avec les métaux des collecteurs de courant a fait l'objet de nombreuses études. Pour ce qui est du platine, aucune réaction ni couche d'oxydation n'a été observée [Li01]. Si toutefois de la laque de platine est utilisée, celle-ci peut présenter un fondant à base de bismuth. Celui-ci peut favoriser la formation de la phase pyrochlore entre LSM et YSZ [Che05].

I.A.5.c Avec la phase gazeuse

La réactivité qui nous intéresse plus particulièrement concerne l'oxygène. En effet pour ne pas être limité par la réaction d'adsorption, il est important de favoriser cette réactivité [Kle96].

De Souza et Kilner ont mesuré par SIMS un coefficient d'échange de traceur ^{18}O , k^* avec $\Delta H_k = 128 \pm 21 \text{ kJ/mol}$ et $\log(k_0 \text{ cm/s}) = -2,1 \pm 1$ pour $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ [DeS99]. Ils soulignent par ailleurs l'importance des lacunes d'oxygène dans le processus d'échange surfacique sans toutefois proposer clairement un mécanisme. De plus, il existe une corrélation entre le coefficient de diffusion des traceurs, D^* , et k^* ; celle-ci est fonction du rapport σ_{ionique} sur $\sigma_{\text{électronique}}$. La même idée a été développée par Steele. Il définit une longueur caractéristique $L_c = (D^*/k)$ qui permet de caractériser le passage d'un mécanisme de volume à un mécanisme de surface [Ste97].

Pour une électrode composite LSM/YSZ, Ji et al [Ji05] ont obtenu un meilleur coefficient de diffusion par rapport à LSM seul, mais légèrement moins bon que pour YSZ seul. Le coefficient d'échange est, lui, nettement amélioré par rapport à celui de YSZ seul. Ceci conforte l'idée que la disponibilité d'électrons limite la réaction d'échange de surface de l'oxygène sur YSZ seul.

Des études de thermodésorption permettent de connaître mieux les espèces oxygène mises en jeux [Gun96, Mar98]. Mais ces études, réalisées dans le cadre de la catalyse par LSM de la combustion du méthane, ne s'intéressent qu'au pic de désorption de l'oxygène à basse température ($< 600^\circ\text{C}$).

I.A.6 Coefficient de dilatation

Avec des valeurs variant de $11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour LaMnO_3 à $12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour un taux de strontium de 30 %, les coefficients de dilatation des manganites de lanthane ne sont que très légèrement supérieurs à ceux de YSZ ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [Min93]. (cf. Tableau 24)

Composition	Coefficient de dilatation ($10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
$\text{La}_{0,99}\text{MnO}_3$	11,2
$\text{La}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_3$	11,7
$\text{La}_{0,89}\text{Sr}_{0,10}\text{MnO}_3$	12,0
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$	12,4
$\text{La}_{0,69}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	12,8

Tableau 24 : Coefficient de dilatation de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ entre 25 et 1100°C [Min93].

I.A.7 Conductivité

I.A.7.a Conductivité électrique

La littérature donne une conductivité intrinsèque de LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) d'une centaine de Scm^{-1} autour de 1000°C : entre $175 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Min93] et $293 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Li93]. C'est une conduction de type p, liée à la présence des lacunes cationiques.

Elle s'effectue en suivant le mécanisme de conduction par petit polaron [Min93]. L'expérience permet de retrouver la droite caractéristique de ce mécanisme pour $\ln(\sigma T)$ fonction de $1/T$, étant donné la relation entre la conductivité et la température :

$$\sigma = \left(\frac{A}{T} \right) \exp \left(- \frac{Ea}{kT} \right)$$

La conduction électrique principale est liée au saut d'électron sur le niveau d'énergie $e_g \uparrow$ (niveau d'énergie haut des orbitales atomiques de type d) des ions manganèse [Miz00b]. Autrement dit, la conductivité électronique provient de la valence mixte du manganèse, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Son énergie d'activation est décroissante de 18,3 à 4,5 kJ/mol à taux de strontium croissant (cf. Figure 172). La conduction peut passer de semi-conducteur à métallique pour certains taux de dopage (50 à 60% molaire de strontium) et à basse température [Min93].

Dopant (MO)	Composition (%molaire MO)	Conductivité à 1000°C ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Energie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
SrO	10	130	15,4
SrO	20	175	8,7
SrO	50	296	4,5
CaO	25	165	11,6
CaO	45	240	7,9
NiO	20	100	18,6
SrO, Cr ₂ O ₃	10, 20	25	13,5
SrO, Co ₂ O ₃	20, 20	150	-

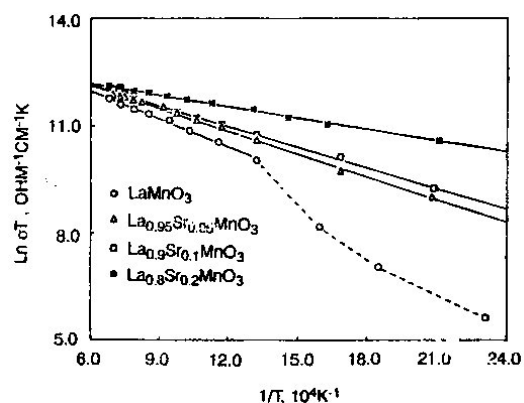


Figure 172 : Tableau de valeur de la conductivité σ et courbe $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1/T$ selon différents dopages [Min93].

Elle est peu dépendante de la pression partielle en oxygène dans le domaine des fortes pressions partielles. Mais dans le domaine des faibles pressions partielles, la conductivité décroît selon la racine quatrième de la pression en oxygène (Figure 173). La décomposition de LaMnO_3 se produit dès que la pression est inférieure à la pression partielle critique : à 1100°C, elle vaut entre 10^{-14} et 10^{-15} atm [Min93].

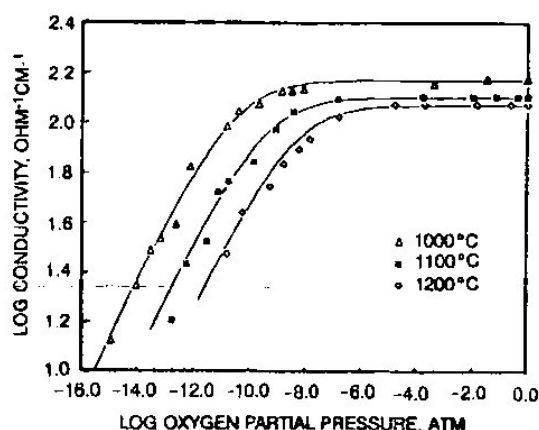


Figure 173 : Conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène pour $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ [Min93].

I.A.7.b Conductivité ionique

La conductivité ionique de LSM a été évaluée dans plusieurs travaux. Ce sont les ions O^{2-} qui diffusent grâce à la présence de lacunes $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. On ne trouve pas d'oxygène interstitiel [Tof74]. La conductivité est donc fonction de la non-stœchiométrie du matériau.

Lors d'une étude SIMS, le coefficient de diffusion de l'oxygène traceur, D^* , est le produit du coefficient de diffusion des lacunes dans le matériau, D_V , par la concentration en lacunes, C_V , et un facteur de corrélation [DeS00]. L'énergie d'activation de D^* est alors la

somme de l'enthalpie de migration des lacunes, ΔH_m , et de l'enthalpie associée à la création de lacunes d'oxygènes, ΔH_c . Pour $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, avec une valeur de ΔH_m de 60-80 kJ/mol [Isl96] et pour ΔH_c d'environ 200 kJ/mol on obtient typiquement une énergie d'activation de diffusion en volume de 270 kJ/mol [DeS00].

Le coefficient de diffusion chimique de l'oxygène pour $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0,2 < x < 0,5$) est de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-6} cm²/s autour de 700°-860°C [Min93]. Ceci correspond à un transport rapide de l'oxygène. Mais le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène, indiqué par Steele [Ste00], pour LSM est de l'ordre de $9 \cdot 10^{-14}$ cm²/s à 900°C et autour de $3 \cdot 10^{-16}$ cm²/s à 700°C. C'est très faible comparé à celui de YSZ qui est de $2 \cdot 10^{-7}$ cm²/s à 900°C.

Cela signifie donc que la migration sur des grandes distances d'ions oxygène est peu significative par rapport à la performance de l'électrode. Alors que sa conductivité ionique est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, sa conductivité électronique tourne autour de $300 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Yas96]. Pour comparaison la conductivité ionique de YSZ est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Toutefois il est possible d'imaginer que les propriétés de conduction de LSM peuvent être différentes lorsque l'on considère l'électrode en fonctionnement [Bad01], néanmoins le matériau reste majoritairement conducteur électronique.

Le Tableau 25 regroupe les coefficients de diffusions mesurés qui sont selon la technique utilisée : D^* , le coefficient de diffusion des traceurs, D_{chim} qui correspond à la diffusion sous un gradient de concentration, D_a le coefficient d'auto-diffusion et D_v le coefficient de diffusion des lacunes¹.

Température	Coefficient de diffusion (cm ² /s)	technique	Energie d'activation	réf
700°C 900°C	$D^* = 3,1 \cdot 10^{-16}$ $D^* = 1,6 \cdot 10^{-13}$	SIMS	270 kJ/mol	[DeS00]
700-800°C 800°C	$D_{\text{chim}} \sim 10^{-8}$ - 10^{-6} $D_{\text{chim}} = 1,5 \cdot 10^{-8}$	- Simulation/calcul	- 70 kJ/mol	[Min93] [Isl96]
700°C 900°C	$D_a = 3,1 \cdot 10^{-16}$ $D_a = 9,1 \cdot 10^{-14}$	SIMS		[Ste00]
1000°C	$D_v = 3 \cdot 10^{-5}$			[DeS98]

Tableau 25 : Valeurs des coefficients de diffusion de la LSM.

¹ On retrouve leur définition dans la thèse de M. Tupin par exemple dans [Tup02]

I.B Les paramètres

Dans cette partie bibliographique, une synthèse des travaux publiés est proposée. Les conclusions présentées sont celles obtenues dans les cas de conditions expérimentales proches de celles qui nous intéressent. Comme il est difficile de faire un travail exhaustif, cet état de l'art se limite aux paramètres récurrents dans la littérature ou intervenant dans la thèse. Par conséquent certains paramètres sont seulement évoqués (comme ceux liés au choix des matériaux, puisque nous nous limitons à LSM).

I.B.1 Paramètres spécifiques de la poudre

I.B.1.a La température de calcination

La synthèse de LSM passe par une étape de calcination. D'après la Figure 174, il est préférable que celle-ci se fasse à la plus faible température possible, ainsi on obtient une poudre avec des cristallites plus petites, une plus grande surface spécifique et une meilleure frittabilité [Sas95].

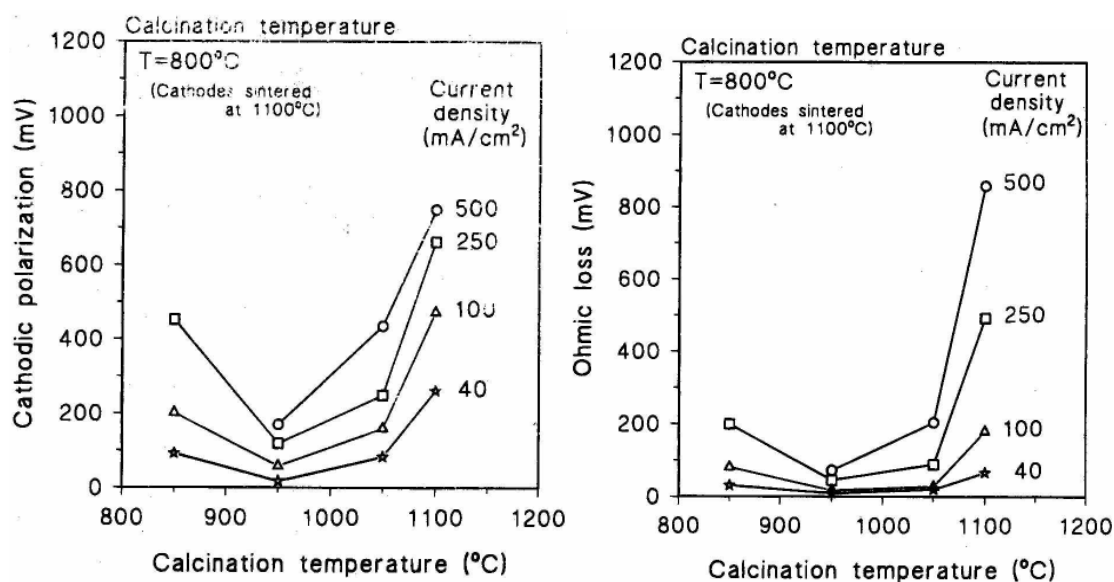


Figure 174 : Polarisation cathodique et chute ohmique en fonction de la température de calcination de la poudre initiale [Sas96].

Ce résultat peut être rapproché de celui de Tsai et al. [Tsa97]. Ils ont obtenu de meilleures performances de leurs électrodes lorsque les poudres sont élaborées par lyophilisation plutôt que par séchage lors de la réalisation des poudres composites.

De leur côté, Mizusaki et al. ont comparé les performances d'oxydes poreux avec des surfaces plus ou moins rugueuses [Miz91]. Cette rugosité dépend de la température de recuit de l'électrode mais aussi de la technique de synthèse des poudres (pyrolyse de spray ou méthode céramique). Plus la surface des grains est lisse, plus le courant limite est grand.

I.B.1.b Distribution granulométrique

Selon Sasaki et al. [Sas95], une distribution granulométrique étroite des particules de la poudre initiale, sans agglomération, entraîne dans des couches déposées par sérigraphie et recuites à 1100°C, pendant 2h, une microstructure poreuse homogène qui conduit à une plus faible polarisation cathodique. Par contre lorsqu'il y a agglomération des grains dans la poudre initiale, la microstructure après frittage est hétérogène avec des particules grosses et denses, ce qui se traduit par moins de contacts triples. Il est possible de réduire la quantité de gros grains en broyant la poudre initiale, ce qui permet de baisser significativement la polarisation cathodique.

Østergård et al. [Ost95] ont obtenu des résultats bien différents. Ils ont étudié des électrodes composites LSM/YSZ, déposées par spray coating, à 1000°C sous air. Ils ont constaté qu'un mélange de fines et de grosses particules de LSM est préférable à une poudre ne contenant qu'une seule des deux populations granulométriques.

Choi et al. [Cho00] ont étudié la microstructure et la performance de leurs électrodes LSM déposées par sérigraphie selon la taille des particules de la poudre initiale. La moyenne de la taille des grains pour les trois poudres est : 1,54 , 5,98 , 11,31 μm . Alors que l'électrode à base de poudre fine montre une très bonne activité initiale à 900°C, celle-ci décroît rapidement et s'accompagne d'un important grossissement de grains. Par contre l'électrode à base de la poudre plus grossière présente une activité assez faible mais quasiment constante sur la centaine d'heures de test. C'est la poudre intermédiaire qui présente le meilleur compromis en termes de performance initiale et de stabilité à long-terme.

I.B.2 Paramètres de mise en forme

I.B.2.a Liste des techniques de mise en forme

Parmi les différentes techniques pour la mise en forme d'une électrode à base d'oxydes tels que LSM, on distingue celles qui donnent des couches épaisses de celles qui donnent des films minces ($< 1000 \text{ \AA}$). Le schéma de la Figure 175, récapitule bien les performances des différents procédés disponibles [Dep94].

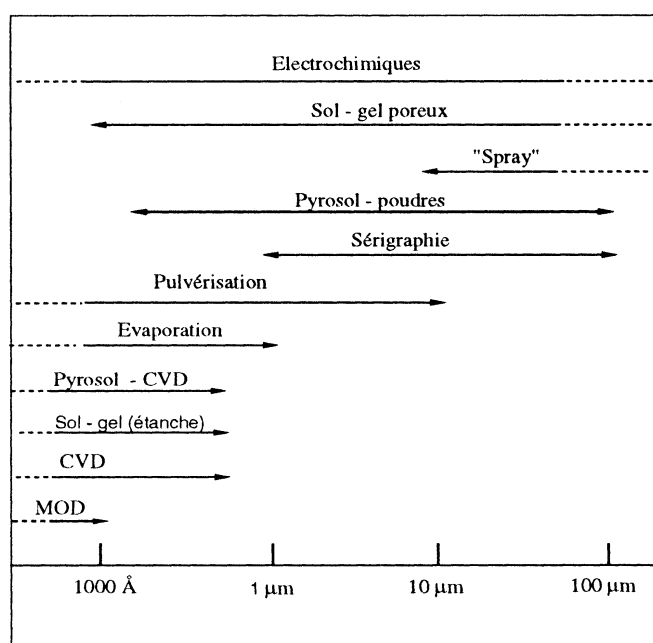


Figure 175 : Epaisseurs des films et couches obtenues par les différentes techniques de dépôt pour des durées raisonnables ($< 24\text{h}$) [Dep94] ; CVD : dépôt chimique en phase vapeur ; MOD : décomposition organométallique.

La technique que nous avons utilisée est la sérigraphie. Elle est détaillée dans le chapitre 2-II.A. Cette technique a été retenue pour plusieurs raisons. Dans l'optique d'une industrialisation future de la pile, ce procédé est tout à fait indiqué puisqu'il est issu du monde industriel, de bas coût et tout à fait reproductible. La reproductibilité des échantillons est un critère important pour notre étude. Par ailleurs, le savoir-faire acquis par l'équipe MICC de l'école des mines, à travers la thèse de Béatrice Rivière [Riv04], nous a été précieux.

I.B.2.b Les composites et le gradient de composition

Østergård et al., [Ost95], ont étudié des électrodes composites LSM/YSZ, déposées par ‘spray coating’, à 1000°C sous air. L’ajout de 20 % massique de YSZ leur a permis d’améliorer la résistance de polarisation de 2,7 à 0,65 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Il a également été remarqué qu’un excès de Mn dans LSM ne suffit pas à prévenir la formation de zirconate. Il est plus important de considérer le rapport Mn/Zr : plus on met de zircone plus il faut pouvoir doper LSM en manganèse pour compenser.

Murray et al. ont comparé trois types d’électrodes réalisées par spin coating : LSM seul, composite LSM-YSZ (50-50 vol %) et bicouche LSM/LSM-YSZ, sous P_{O_2} compris entre 10^{-3} et 1 atm, entre 550° et 850°C [Mur98]. Leur électrode composite présente une résistance d’interface globalement inférieure à celle de l’électrode LSM mais ils ont observé un nouvel arc dans leur diagramme d’impédance qu’ils ont attribué à un phénomène de résistance aux joints de grains de YSZ dans leur électrode composite. En effet, alors que la température de frittage de la zircone est aux alentours de 1350°C, la couche composite LSM/YSZ n’est ici recuite qu’à 1100°C, le contact entre grains de YSZ n’est donc pas bon. Si on envisage d’augmenter la température de frittage, il faut vérifier que l’on ne forme pas de phases isolantes. La marge de manœuvre est étroite.

On peut imaginer d’augmenter la proportion de YSZ dans le mélange pour faciliter la conduction ionique en créant plus de chemins de conduction ionique mais on risque alors de freiner la conduction électrique et de réduire ainsi la zone de point triple.

Quant à l’électrode bicouche, ses performances se situent entre celles des électrodes LSM et composite. Elle n’est donc pas très intéressante.

Le résultat est différent pour Barthel et al. [Bar98] qui, en déposant des électrodes composites, bicouche et à gradient par spray thermique, ont obtenu de meilleurs résultats avec leur électrode bicouche (Figure 176).

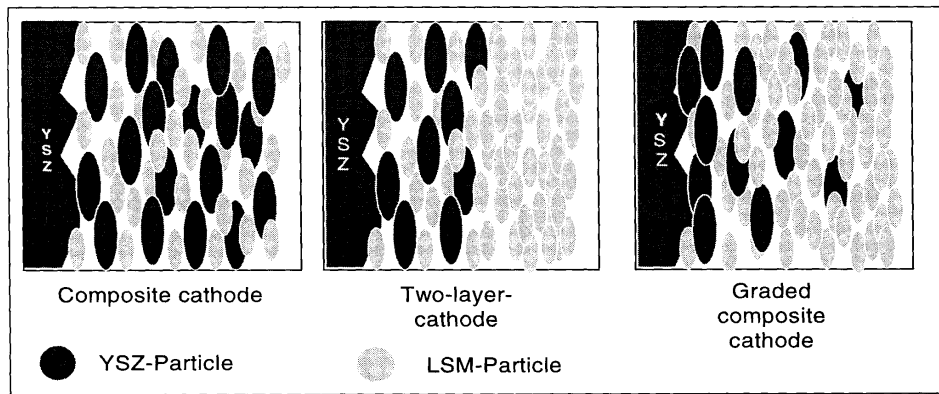


Figure 176 : Schéma des trois types de couches déposées par Barthel et al. [Bar98].

Choi et al. [Cho01] se sont intéressés au vieillissement des couches composites (50%LSM-50%YSZ) sérigraphiées et recuites à 1200°C pendant 2h. Ils ont regardé comment évoluent les trois résistances, identifiées à partir des diagrammes d'impédance et ils les ont comparées à celle de l'électrode LSM (Figure 177).

Comme on peut le voir sur la Figure 177a, la résistance R_1 de la contribution purement ohmique de l'électrolyte n'évolue pas sur la centaine d'heures de fonctionnement à 900°C sous air. La résistance est plus importante pour l'électrode composite que pour l'électrode pure. En effet, l'épaisseur de l'électrolyte augmente légèrement avec l'ajout de YSZ dans l'électrode.

La résistance R_2 , correspondant à l'interface LSM/YSZ, est bien plus faible pour l'électrode composite que pour l'électrode LSM (Figure 177b). Ceci est dû à la plus grande interface liée aux contacts intimes des grains de LSM et YSZ dans l'électrode composite.

La résistance R_3 , de transfert de charge, augmente rapidement avec le temps pour l'électrode de LSM pur (Figure 177c). Les auteurs l'expliquent par une diminution rapide de la TPB lorsque la pile est en fonctionnement à 900°C, suite au grossissement des grains de LSM. Par contre pour l'électrode composite, R_3 est moins importante dès le départ et n'évolue pas. Le phénomène de grossissement des grains de LSM est freiné par les grains de YSZ à proximité qui empêchent le transfert de matière entre les particules.

On constate donc que, non seulement l'ajout de YSZ dans le matériau d'électrode augmente la TPB, mais il freine aussi le grossissement de grains et donc le vieillissement de la pile [Hay97].

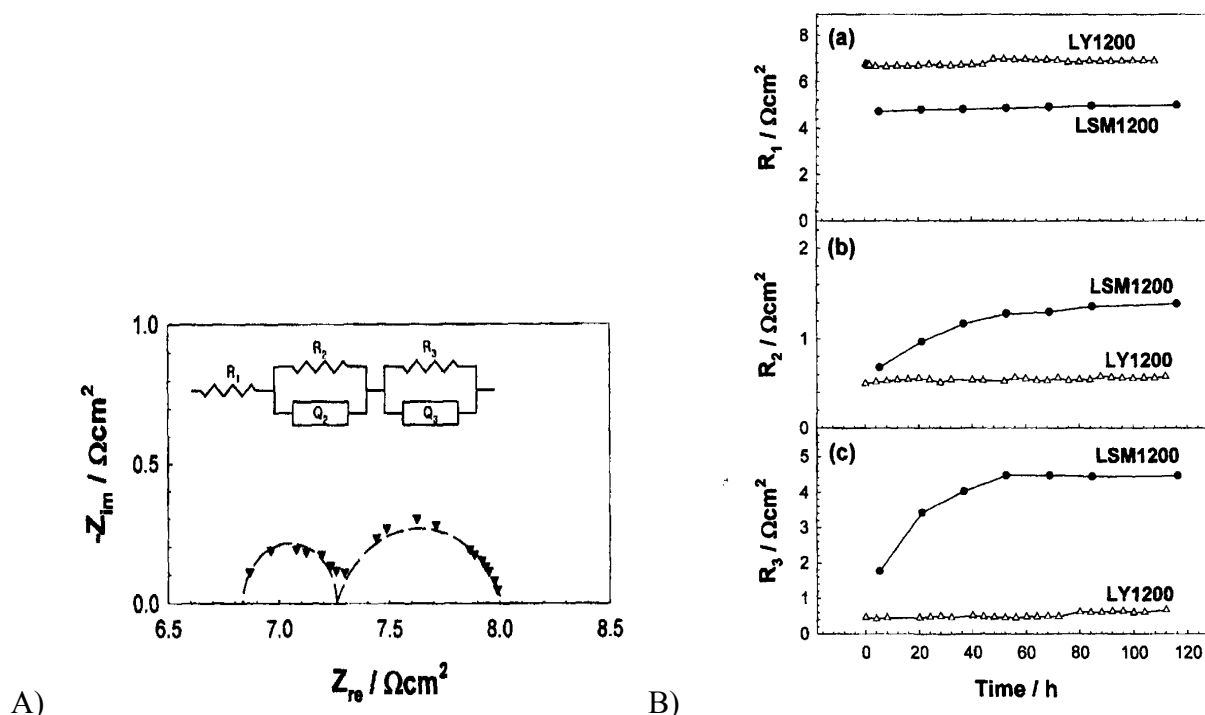


Figure 177 : Résultats de [Cho01] : (A) spectre d'impédance typique à 900°C sous air (B) évolutions des résistances dans le temps et comparaison entre LSM et le composite, LY.

Costamania et al. [Cos98, Cos02], ont étudié la composition optimale pour une électrode cermet qui est un mélange d'un conducteur électronique pur (Pt) et d'une phase conductrice ionique (YSZ). Ils concluent que le mélange optimal se situe très proche du seuil de percolation de la phase conductrice électronique.

Sur la Figure 178 sont présentées deux influences de la composition de l'électrode composite LSM-YSZ sur les performances, selon différents auteurs.

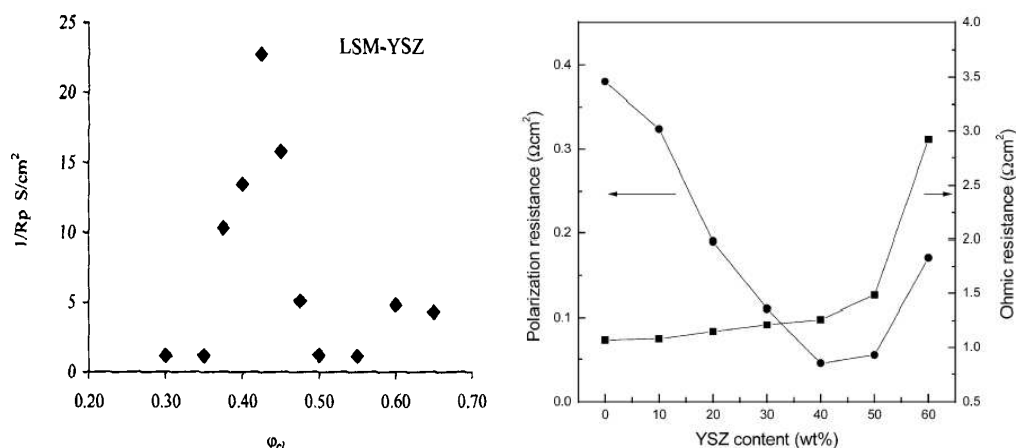


Figure 178 : a) Evolution de R_p^{-1} en fonction de la composition de l'électrode à 1173K avec $\phi_{el} = \%vol$ de LSM [Bar02] b) résistances de polarisation et ohmique pour une électrode LSM/YSZ en fonction de la fraction en YSZ [Kim01].

Barbucci et al. [Bar02], ont testé des électrodes composites, sérigraphiées et frittées à 1373 K pendant 2h (Figure 178a). L'optimum est obtenu pour 40 % vol de LSM. Par contre, Kim et al. l'ont obtenu pour 40 % massique en YSZ [Kim01] et Wang et al. pour 20 % [Wan98]. Kenjo et al. [Ken04] proposent 50 % vol de LSM et 50 % vol de YSZ en précisant 20 % de porosité dans la couche. On comprend dès lors que bien d'autres paramètres sont à prendre en compte pour conclure.

D'après la Figure 179, qui représente la résistance de polarisation en fonction de la température, une relation linéaire existe entre $\ln(R_p)$ et T^{-1} . Ceci signifie que la cinétique du processus à la cathode suit la loi d'Arrhenius. De plus l'énergie calculée d'environ 100 kJ mol⁻¹ ne semble pas varier avec la composition de l'électrode, indiquant que l'étape limitante ne change pas.

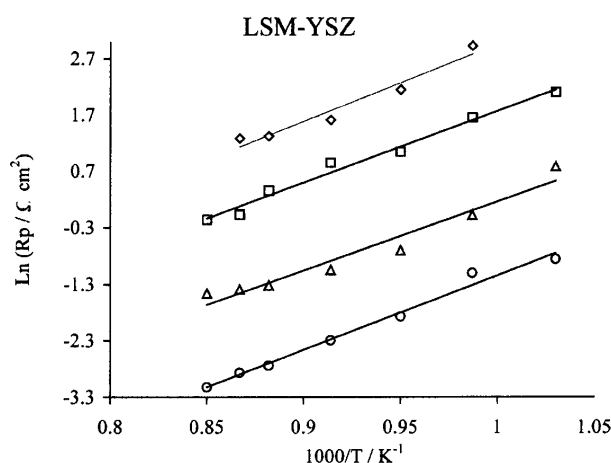


Figure 179 : Evolution de $\ln(R_p)$ en fonction de $1/T$: (◇) LSM pure ; (Δ) $\phi_{el}=0.65$; (○) $\phi_{el}=0.45$; (□) $\phi_{el}=0.3$; avec ϕ_{el} = %vol de LSM [Bar02].

Dans les travaux de Murray et al. [Mur98] et Wang et al. [Wan98], des études cinétiques par spectroscopie d'impédance comparent l'électrode LSM à l'électrode composite LSM/YSZ. L'étude de Kim et al. [Kim01], sur électrode composite LSM/YSZ, présente aussi de nombreuses similitudes.

Pour Murray et al., l'arc à moyenne fréquence, présente une faible dépendance en PO_2 (proportionnalité à $PO_2^{-1/6}$ pour LSM et $PO_2^{-0.3}$ pour LSM/YSZ) et une forte énergie d'activation ($\sim 1,6$ eV pour LSM et $\sim 1,5$ eV pour LSM/YSZ). C'est le même arc pour LSM et LSM/YSZ (en moins conséquent pour l'électrode composite). Ils l'attribuent à l'adsorption/dissociation de l'oxygène. On retrouve l'idée qu'il n'y a pas changement d'étape limitante suite à l'ajout de YSZ [Bar02], comme pour les travaux de Wang et al. [Wan98] (avec une dépendance en $PO_2^{-1/2}$ et une énergie d'activation $E_a \sim 2$ eV). Par contre, dans

[Kim01], l'arc vers 100 Hz, avec une proportionnalité à $\text{PO}_2^{-1/4}$, est associé à la diffusion de surface de l'espèce O^- .

Dans [Mur98], un arc haute fréquence, indépendant de PO_2 , apparaît avec l'électrode LSM/YSZ (absent avec LSM seul). Il est attribué à la conduction aux joints de grains de YSZ. Dans [Kim01] pour l'arc équivalent (vers 10 kHz), un lien de proportionnalité avec la TPB est souligné, les auteurs l'attribuent au transfert ionique (avec une capacité de 10^{-4}F/cm^2) comme dans [Wan98].

Un troisième arc basse fréquence apparaît seulement à faible PO_2 et à forte température, correspondant à de la diffusion en phase gazeuse (dépendance en PO_2^1). Celui-ci s'observe aussi dans l'étude de Kim et al. [Kim01] aux faibles PO_2 .

I.B.2.c Traitement thermique

Pour l'élaboration, tout le cycle de frittage est important à définir : vitesse de montée en température et paliers, durée du palier et vitesse de descente en température.

Sasaki et al. [Sas95] ont déterminé, pour les poudres de LSM utilisées dans leurs travaux, la température à laquelle commence la connexion des grains (1050°C), le grossissement de grains (1100°C) et la fermeture des pores (1200°C).

M.J. Jorgensen et al. [Jor01] ont vérifié que les couches présentent une microstructure moins dense et contiennent des grains plus petits lorsqu'on abaisse la température de frittage de 1300°C à 1150°C , ce qui augmente la ligne de point triple et diminue la résistance de polarisation. De 1000°C à 1050°C , l'augmentation de la résistance de polarisation est compensée par la diminution de la résistance en série correspondant à l'adhésion électrode/électrolyte. Il faut donc trouver la température optimale pour laquelle on a une bonne adhérence avec une ligne de point triple maximale. Par ailleurs, une microstructure grossière peut entraîner des constriction de lignes de champs [Jor01] .

Un autre aspect important est la qualité du vieillissement de l'électrode. Plus la température de frittage est élevée, plus l'électrode est stable dans le temps en fonctionnement.

Enfin la température de frittage doit être assez faible pour ne pas provoquer trop de diffusion de cations de LSM vers l'électrolyte YSZ ; ce qui se traduirait par la formation de zirconate de lanthane et autres phases isolantes à l'interface électrode/électrolyte. Ainsi, Lee et al. [Lee96], ont observé la présence de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à l'interface $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ après recuit à 1250°C pendant 6h. Cette phase croît continuellement, même à 900°C .

Concrètement on peut dire que lorsqu'on fritte à plus haute température, la taille des particules et leurs contacts sont augmentés. Ce qui résulte en une augmentation de la résistance de transfert de charge mais en une diminution de la résistance d'interface. Pour Choi et al. [Cho01] le meilleur compromis de frittage pour leurs électrodes composites (50%LSM- 50%YSZ) sérigraphiées se situe à 1100°C, alors que pour leur électrode de LSM il est à une température supérieure à 1200°C.

Pour Mizusaki et al. [Miz91], les différentes morphologies (engendrées par les différentes températures de recuit et/ou les techniques de synthèse) font varier la vitesse de réaction mais ne modifient pas l'étape limitante (au moins pour les faibles surtensions).

I.B.3 Paramètres microstructuraux

I.B.3.a La porosité

Pour Tsai et Barnett, la porosité optimale de la cathode est de l'ordre de 40 % [Tsa97] pour une cathode de 1 mm d'épaisseur réalisée par pressage uniaxial et servant de support à la cellule.

Certains laboratoires préconisent l'ajout de gros grains de matière organique qui partirait au recuit pour créer artificiellement de la porosité dans la couche. Cependant les tests effectués n'ont pas abouti car la porosité alors obtenue n'est pas optimale. De gros pores souvent fermés ne permettent pas d'accroître la ligne de point triple. Nous avons envisagé l'ajout d'un précurseur organométallique dans la même optique. En ajoutant des grains d'acétate de manganèse par exemple, on doit pouvoir doper en manganèse par la même occasion. Mais cela n'a pas été testé.

Pour optimiser la microstructure de l'électrode, il est intéressant de connaître le mécanisme. Kleitz et al. [Kle96] proposent de donner au processus le plus rapide une zone de réaction la plus large possible. Ainsi si la TPB est la zone la plus active, il faut l'élargir autant que possible en jouant sur la porosité (nombre et taille des pores). Si par contre la diffusion dans l'électrode est plus efficace, il faut minimiser l'épaisseur de la couche de diffusion, donc de l'électrode. Cette dernière remarque est contestable puisque, lors d'une diffusion de

volume limitante, il semble plus judicieux de réduire au maximum le chemin de diffusion et donc d'optimiser, là encore, la porosité (voir [Fle02]).

La porosité est souvent estimée à partir de micrographies MEB, mais on peut la mesurer précisément par porosimétrie par intrusion de mercure [Bru95].

I.B.3.b La percolation

La notion de constriction de lignes de champ ou de chemins de percolation est importante. Dans une électrode composite, il faut optimiser la composition, la taille des grains, la distribution granulométrique et la température de frittage pour arriver à concilier dans l'électrode aussi bien les chemins de percolation pour les ions que pour les électrons, le tout avec une zone de points triples la plus grande possible, et des joints de grains efficaces.

Kim. et al. [Kim00] ont travaillé, sur l'électrode composite LSM/YSZ, en jouant sur la composition et la taille des grains des composants. Pour des rapports de diamètres de grains de LSM et YSZ différents, ils se sont intéressés au pourcentage massique de YSZ nécessaire pour atteindre le seuil de percolation dans leurs couches déposées par sérigraphie et frittées à 1200°C. Ainsi pour un rapport $D_{\text{LSM}}/D_{\text{YSZ}} = 4$, ils considèrent qu'il leur faut atteindre 15 % massique de YSZ pour avoir un début de percolation, et plus de 20 % massique pour observer une baisse significative de la résistance de polarisation, R_2 , de l'arc à basse fréquence. Par contre, pour $D_{\text{LSM}}/D_{\text{YSZ}} = 16$, le réseau de YSZ apparaît dès 10 % massique entraînant simultanément une baisse de la résistance R_2 (Figure 180).

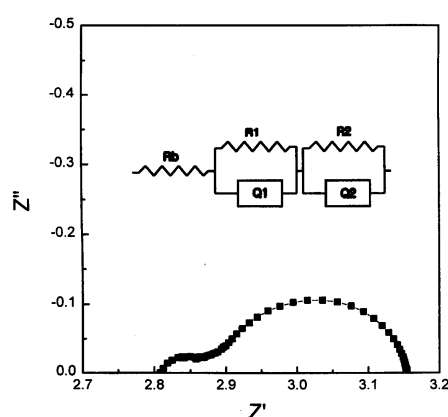


Fig. 10. AC impedance spectra of F-LSM 50 (LSM:YSZ=5:5) electrode measured at $T=800^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=0.2$ atm.

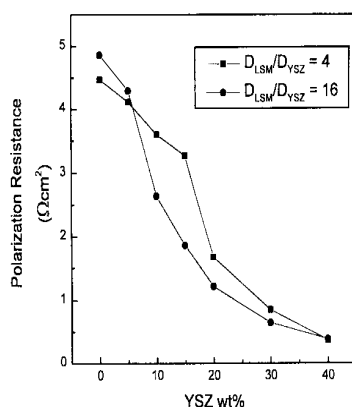


Fig. 11. Polarization resistance (R_2) of LSM-YSZ electrode measured at 800°C in air with $D_{\text{LSM}}/D_{\text{YSZ}}$ and YSZ content.

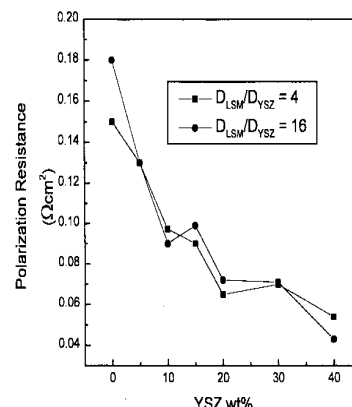


Fig. 12. Polarization resistance (R_1) of LSM-YSZ electrode measured at 800°C in air with $D_{\text{LSM}}/D_{\text{YSZ}}$ and YSZ content.

Figure 180 : Résultats expérimentaux obtenus par Kim et al. diagramme d'impédance typique, et évolution des résistances R_2 (basse fréquence) puis R_1 (haute fréquence) [Kim00].

Sasaki et al. [Sas96], ont traité le problème de la constriction de lignes de champ sur l'électrode LSM seul. Pour obtenir une distribution homogène de lignes de champ il faut jouer sur deux niveaux :

- au niveau microscopique, c'est à dire sur l'homogénéité de la couche poreuse
- au niveau macroscopique sur l'espacement du collecteur de courant (ceci est confirmé par Jiang et al.[Jia03b]).

Ceci est vérifié expérimentalement dans l'article cité. Le schéma ci-dessous résume le problème :

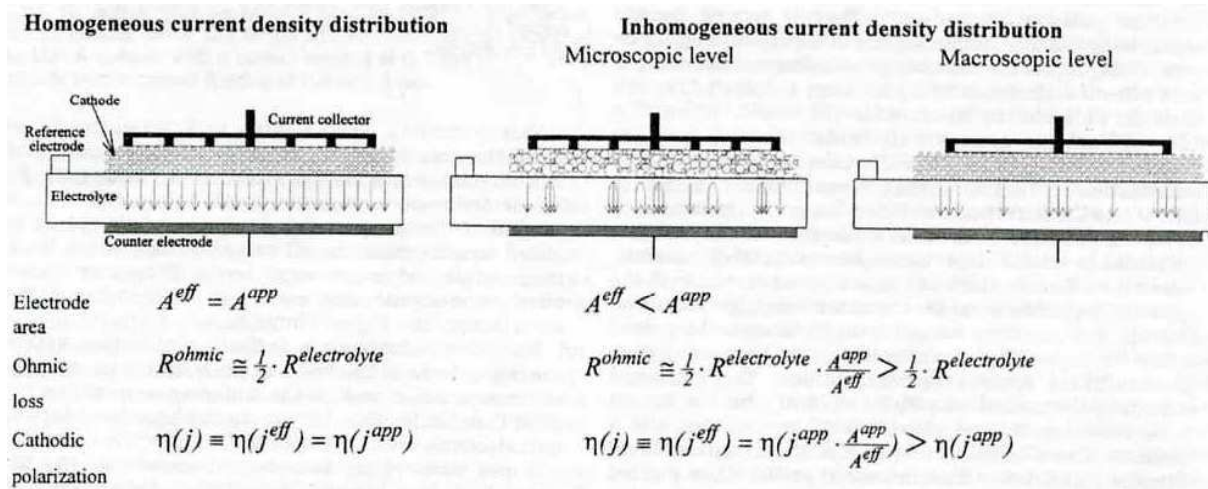


Figure 181 : Schéma de la répartition des densité de courant selon la micro/macro structure de la cathode A^{eff} , A^{app} sont les aires de l'électrode effective et apparente, $\eta(j)$ la polarisation cathodique mesurée, $\eta(j^{app})$, $\eta(j^{eff})$ la polarisation cathodique fonction de la densité de courant apparente, effective [Sas96].

I.B.3.c Les épaisseurs de couches

I.B.3.c.1

L'épaisseur de l'électrode

Elle se mesure par rugosimétrie (lorsque l'on caractérise l'état de surface), microscopie optique, MEB ou Palmer. Elle influe sur la polarisation de concentration et les phénomènes de percolation et de constriction que l'on retrouve dans la mesure de la résistance dans le plan de l'électrode.

L'étude menée par K. Sasaki et al.[Sas95] a montré que l'épaisseur de la cathode joue un rôle non négligeable. Les courbes de la chute ohmique et de la polarisation cathodique en fonction de l'épaisseur permettent dans les conditions de leurs travaux de dire qu'une épaisseur de 25 μm est optimale.

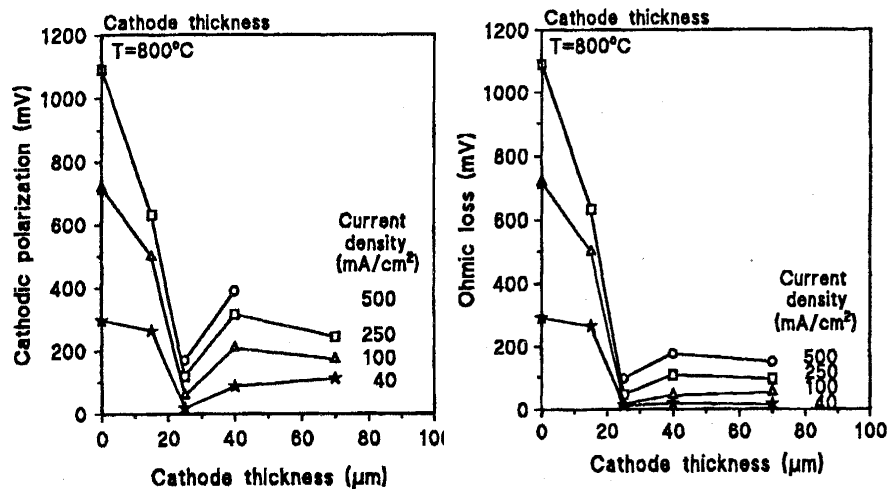


Figure 182 : Polarisation cathodique et chute ohmique en fonction de l'épaisseur de la cathode [Sas95].

Toutefois lors de l'optimisation de l'épaisseur de la cathode, il est important d'ajuster l'épaisseur à la porosité (ou à la densité) de la couche. Plus la couche est dense, plus l'épaisseur peut être faible. Il est nécessaire d'avoir une résistance dans le plan et une polarisation de concentration qui présentent le meilleur compromis [Kle96].

Une trop faible épaisseur, dans une couche poreuse, peut entraîner une densité de courant inhomogène dans l'électrode (constriction de lignes de champ et apparition d'une résistance dans le plan). Une trop grande épaisseur peut gêner la diffusion de l'oxygène gazeux à travers l'électrode jusqu'à la zone réactionnelle ou augmenter la résistance ohmique de l'électrode.

Dans les travaux de Juhl et al. [Juh96], les cathodes se composent de deux couches de compositions légèrement différentes déposées par 'spray coating' : la première est un composite (c'est la couche électrochimiquement active), la seconde joue le rôle de collecteur de courant. Dans le domaine d'épaisseur étudié (2-12μm), il est montré que plus on augmente l'épaisseur de la première couche, meilleures sont les performances.

I.B.3.c.2

L'épaisseur de l'électrolyte

L'épaisseur de l'électrolyte influe sur la chute ohmique. Plus elle est faible, et théoriquement meilleur ce sera, sauf qu'avec les épaisseurs nanométriques qu'il est aujourd'hui possible d'obtenir, on arrive aux limites de cette théorie car d'autres phénomènes viennent interférer, comme des problèmes de vieillissement importants sur des couches trop fines.

Lors de l'étude de prototypes sur pastille de YSZ comme électrolyte, Lee et al. ont observé qu'il est préférable d'utiliser une pastille bien plate, c'est-à-dire rectifiée pour supprimer toutes courbures (celle-ci pouvant entraîner un dépôt irrégulier et des décollements liés aux différences de dilatation) [Lee03]. De plus une surface abrasée est préférable car des impuretés en surface de pastille sont supprimées et une plus grande rugosité de la pastille assure une meilleure adhésion des électrodes et aussi une plus grande surface d'échange.

I.B.3.d La zone de transfert de charges

Cette zone est analogue à la longueur de point triple (TPB) dans le cas d'un mécanisme de surface et à l'aire de l'interface LSM/YSZ dans le cas d'un mécanisme de volume (2PB). Ou encore, selon le mécanisme réactionnel préconisé, c'est une bande plus ou moins large, centrée autour de la TPB. Elle est fonction de la microstructure des matériaux.

Pour la connaître, certains auteurs la calculent à partir d'images 2D de la section de l'interface [Miz91], d'autres la mesurent en décollant l'électrode dans un bain de HCl puis évaluent sa longueur par analyse d'image [Pet03].

Dans les travaux de Fukunaga et al. [Fuk96], la cathode est séparée par décollement de l'électrolyte, mais la mesure par analyse d'image de la longueur de TPB montre des résultats peu reproductibles. Il n'est donc pas facile de maîtriser soit l'élaboration, soit la technique d'estimation de la longueur de TPB.

Cette zone a cependant un rôle important sur les performances de la pile. On montre en effet que plus la longueur de TPB est grande, meilleures sont les performances. Elle influe sur la polarisation d'activation. L'optimisation de ce paramètre est importante. Mogensen et al ont passé en revue les articles qui le montrent [Mog96].

Dans les travaux de Weber et al. [Web00], un dépôt préalable sur l'électrolyte d'une couche sérigraphiée de YSZ a été expérimenté. Il permet une meilleure adhésion de l'électrode LSM sur l'électrolyte et augmente la TPB. Les résultats ont été concluants. Jhu et al. [Jhu96] ont montré un résultat similaire obtenu avec le dépôt de gros grain YSZ par spray coating sur l'électrolyte.

Selon Mogensen et al. [Mog02], c'est en liaison avec les impuretés présentes dans cette zone que l'on doit rechercher les raisons de la discordance des résultats publiés. La silice dans la poudre de départ, les impuretés environnantes liées aux étapes d'élaboration,

l'influence de la vapeur d'eau sur la conductivité et sur ses impuretés, les phénomènes de ségrégation aux interfaces ou de réactivité chimique sont mis en cause.

I.B.4 Les conditions d'expériences

I.B.4.a La pression partielle en oxygène

Siebert et al. [Sie95], au cours d'une série de mesures réalisée avec des électrodes à pointe de LSM pressées sur l'électrolyte, ont étudié l'influence de la pression d'oxygène sur la résistance d'électrode, R_p . Elle obéit à une équation de type : $R_p = kP_{O_2}^{-n}$

A l'équilibre ($\eta = 0$), pour les compositions $La_xSr_{1-x}MnO_3$ avec $x = 0,1$ à $0,4$, une dépendance en P_{O_2} de l'ordre de $-1/2$ est trouvée à $960^\circ C$. Un important effet capacitif est aussi observé, mais celui-ci reste à peu près constant en fonction de la pression. L'intérêt d'utiliser une électrode à pointe est de s'affranchir de toute influence de la microstructure. Cette technique permet donc de connaître précisément le comportement au point triple. Le rapport ligne de point triple sur surface de contact est alors relativement grand. On retrouve les caractéristiques des électrodes denses comme celle de l'effet capacitif par exemple.

Kamata et al. [Kam98] ont testé l'influence de la pression d'oxygène, entre 800° et $1000^\circ C$, sur des électrodes $O_2/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/YSZ$ réalisées par sérigraphie mais co-frittées avec l'électrolyte entre $1350^\circ C$ et $1500^\circ C$. Sous faible P_{O_2} , la conductivité σ_E est proportionnelle à P_{O_2} , la réaction est limitée par la diffusion d'oxygène gazeux. Sous forte pression, σ_E est presque proportionnel à $P_{O_2}^{1/2}$, c'est la diffusion surfacique des espèces oxygène adsorbées, O_{ad} , qui est considérée limitante.

Contrairement aux résultats obtenus sur l'électrode poreuse, Mizusaki et al. [Miz96] ont observé que la conductivité de l'électrode dense LSM sur YSZ diminue avec la pression en oxygène, ce qui fait penser à un mécanisme de diffusion de volume.

Lee et al. [Lee95] ont montré en voltampérométrie cyclique sur des systèmes LSM/YSZ/Pt des phénomènes d'hystérésis plus importants sous fort PO_2 (Figure 183). Ils l'expliquent par le fait qu'à faible PO_2 les sites d'oxygène du point triple sont les principaux sites réactionnels, alors qu'à fort PO_2 , les sites en surface de l'électrode participent également à la réaction, ce qui se traduit par une hystérésis plus importante.

Liée à la pression partielle en oxygène, la non stœchiométrie de LSM affecte la conductivité de l'électrode. C'est ce qu'ont mis en évidence Yasumoto et al. à l'abandon

[Yas01] et sous polarisation [Yas02]. Quand la teneur en oxygène de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ augmente, l'activité de l'électrode diminue (c'est-à-dire la conductivité de l'électrode s'écarte de la valeur attendue) (Figure 184). Ceci suggère que les lacunes cationiques interviennent dans le mécanisme réactionnel (puisque c'est vérifié dans le domaine sur-stœchiométrique en oxygène).

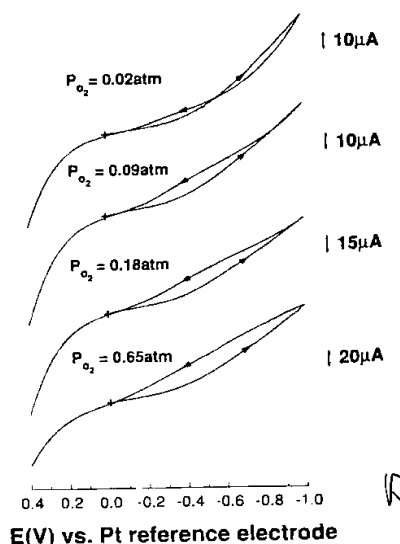


Figure 183 : Voltampérométrie cyclique à différentes pressions d'oxygène $T=700^\circ\text{C}$ vitesse de scan : 0.05mV/s sur $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{YSZ}/\text{Pt}$, [Lee95].

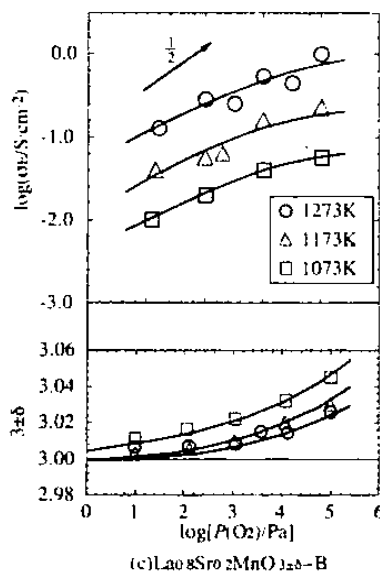


Figure 184 : Influence de la pression en oxygène sur la conductivité et sur $3\pm\delta$ pour un système $\text{O}_{2(\text{g})}, \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}/\text{YSZ}$ [Yas01].

I.B.4.b La pression partielle en vapeur d'eau

Bergsmark et al. [Ber91] se sont intéressés à la stabilité de LSM à l'ambiante, sous air, et ont constaté qu'une pastille de LSM frittée à 1400°C se fissure d'autant plus vite que l'air est humide. En effet il suffit d'une journée sous air humide pour voir une première fissure, alors qu'il faut de 18 à plus de 300 jours si l'air est asséché.

Sasaki et al. [Sak04] ont étudié les effets de la vapeur d'eau à l'interface entre l'électrolyte YSZ et différents types de cathodes (platine, or et LSM). Pour leur montage, ils ont utilisé une cellule à trois électrodes. Alors que leur contre-électrode et électrode de référence étaient toujours sous air sec, ils ont fait varier le taux d'humidité sur l'électrode de travail. Ils ont observé une amélioration lors de l'ajout de vapeur d'eau, suivi d'une dégradation dans le temps et, lors du retour à sec, une perte supplémentaire en conductivité. Le comportement entre les

trois électrodes est semblable, mais dans des proportions bien variables. Ils soulignent trois observations récurrentes:

- dans les conditions de circuit ouvert, la vapeur d'eau permet l'amélioration de la conductivité de l'interface, mais pas de la conductivité de volume (R électrolyte). Le phénomène est de grande ampleur et traduit certainement un changement dans le mécanisme réactionnel (Figure 185) ;
- l'amélioration de la conductivité, sur les trois électrodes confondues, en présence de vapeur d'eau, est plus significative encore à faible température et sur les électrodes moins bons catalyseurs de la réduction. Ils suggèrent alors que la vapeur d'eau joue sur l'étape de transfert de charge ;
- pour un traitement à long terme sous air humide, la dégradation de la conductivité peut s'expliquer :
 - soit par un effet bloquant de la vapeur d'eau sur la diffusion de surface sur l'électrode,
 - soit par une modification de la morphologie de la couche, accentuée en présence de vapeur d'eau.

Par ailleurs, on peut signaler que cette dégradation est plus importante aux fortes températures, alors que la quantité de vapeur d'eau adsorbée y est d'autant moins importante.

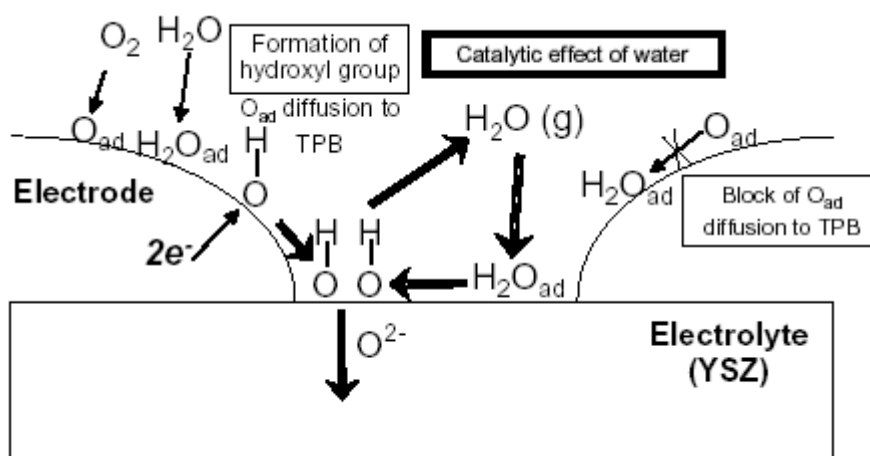


Figure 185 : Schéma de l'effet de l'eau sur la réaction cathodique [Sak04].

Une suggestion de mécanisme d'adsorption est donnée par Yokokawa et al. [Yok04]. Ces auteurs ont cherché à déterminer les raisons de la différence de comportement des électrolytes à base de cériine et ceux à base de zircone. La cériine étant un meilleur conducteur protonique que la zircone, ils ont étudié l'impact de la vapeur d'eau sur l'ensemble des

composants de la pile SOFC. Alors que pour l'électrolyte à base de cérine, la solubilité des protons dans le matériau est bonne, pour la zircone, les protons ne pénètrent pas.

Ils ont imaginé un mécanisme réactionnel entre la zircone et la vapeur d'eau (Figure 186). La vapeur d'eau vient occuper la lacune en oxygène située près de l'ion zirconium, les deux protons alors formés ont une plus grande affinité pour l'ion yttrium. Quand les deux protons se retrouvent proche du même ion oxyde, une molécule d'eau est ré-émise. La lacune d'oxygène a ainsi été déplacée du voisinage de l'ion Zr à celui de l'ion Y. Naturellement cette lacune rediffusera vers l'ion Zr mais durant sa présence proche de Y on peut penser que l'adsorption d'oxygène est favorisée.

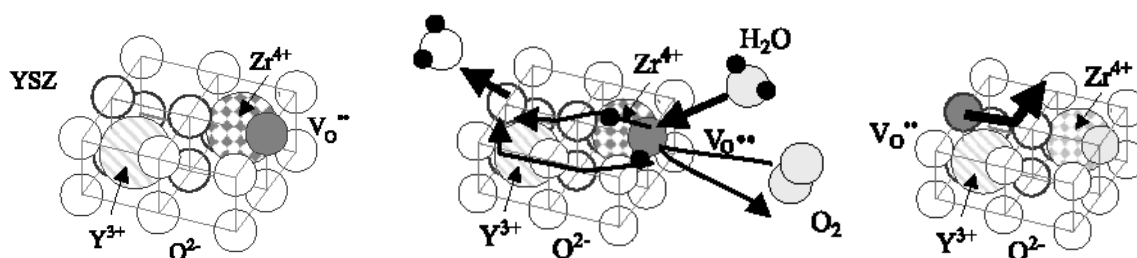


Figure 186 : Description schématique de la distribution de défauts dans YSZ et mécanisme possible [Yok04].

Côté cathodique, ces auteurs sont restés sur la proposition de N. Sakai indiquant que l'effet catalytique de la vapeur d'eau est dû à une extension de la zone de point triple sur la surface de l'électrolyte (Figure 187) [Sak01, Sak03].

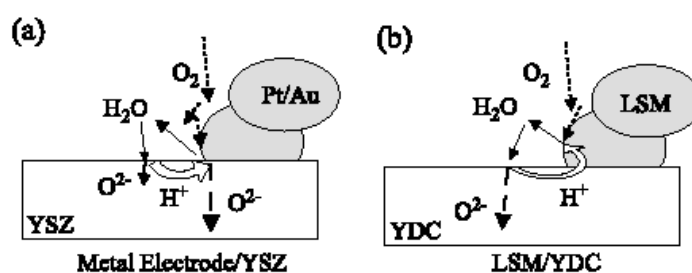


Figure 187 : Illustration schématique des transferts de masse associés à la réaction cathodique en présence de vapeur d'eau (a) pour une électrode métallique (b) pour une électrode oxyde [Yok04].

L'effet de la vapeur d'eau sur le transport d'oxygène dans des monocristaux de $YSZ_{(8\%)}$ a été étudié par Sakai et al. [Sak03]. Ils ont observé, à l'aide de $H_2^{18}O$ et de $^{18}O_2$, une nette amélioration de la vitesse d'échange de surface en présence de vapeur d'eau mais aucune influence sur le coefficient de diffusion de l'oxygène. Cet effet est d'autant plus marqué aux faibles températures ($< 800^\circ C$) et fortes pressions de vapeur d'eau.

Park et al. [Par91] ont travaillé sur la diffusion de l'oxygène dans la zircone. La méthode alors utilisée est une combinaison d'échange isotopique gaz-solide et de gravimétrie. Pour l'échange isotopique c'est H_2^{18}O qui est utilisé. Les tests effectués sous atmosphère d'hélium ou atmosphère d'hydrogène mettent en évidence que la présence d'hydrogène augmente le coefficient de diffusion d'oxygène de 10% environ.

I.B.4.c La température de fonctionnement

Au cours de la série de mesures déjà présentée, Siebert et al. [Sie95] notent l'influence de la température sur la résistance d'électrode. La variation de l'aire de contact de l'électrode ponctuelle avec la température est prise en compte.

Après déconvolution des diagrammes d'impédance, il est possible de déterminer une énergie d'activation pour chacune des contributions à partir de mesures en circuit ouvert. Le Tableau 26 rassemble quelques résultats de la littérature.

Electrode	Résistance basse fréquence	Résistance haute fréquence	R polarisation	Réf
Couche poreuse	$E_a = 293 \text{ kJ/mol}$	$E_a = 109 \text{ kJ/mol}$	$E_a = 214 \text{ kJ/mol}$	[Jia02]
Comprimé	$E_a \sim 170 \text{ kJ/mol}$	$E_a \sim 70 \text{ kJ/mol}$		[You93]
Pointe			$E_a \sim 174 \text{ kJ/mol}$	[Sie95]
Composite LSM/YSZ			$E_a \sim 121 \text{ kJ/mol}$	[Wan03]

Tableau 26 : Energies d'activation de cathodes LSM et LSM/YSZ (mesures à l'abandon).

I.B.4.d L'historique de la cellule

Il est important de connaître l'histoire de la cellule pour comprendre l'influence des paramètres. On trouve des auteurs qui effectuent des pré-traitements cathodiques pour améliorer les performances, des montées en température pour stabiliser l'électrode, etc...et tout ceci joue sur la sensibilité et la réponse de l'électrode aux sollicitations suivantes. Mais on trouve rarement l'historique des résultats présentés.

Lee et al. [Lee03] ont montré l'effet de la température selon que la mesure est faite en montée ou en descente en température. On remarque, Figure 188, que la montée en température améliore visiblement les performances de la cathode pour $T < 900^\circ\text{C}$.

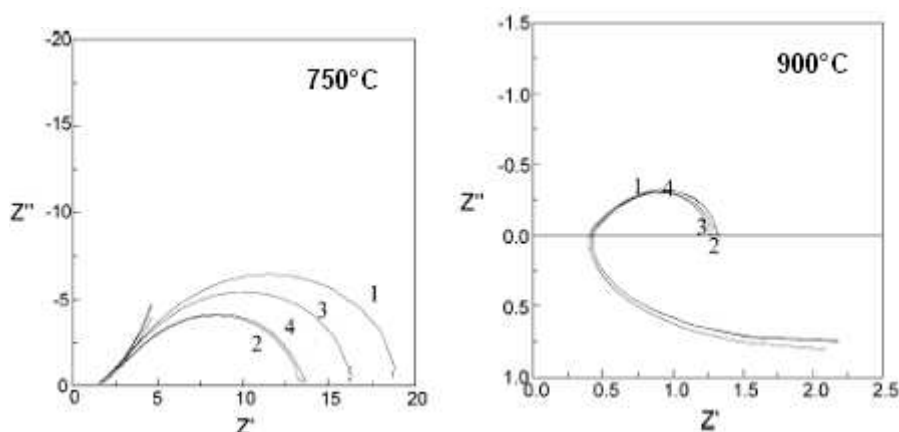


Figure 188 : Diagramme d'impédance pris à 750°C et 900°C : 1) en montée de température ; 2) en descente en température ; 3) en montée 1jour après ; 4) en descente 1jour après [Lee03].

De plus, des études menées sur les mécanismes de vieillissement de piles en fonctionnement ont montré des modifications microstructurales du côté cathodique (formations de pores à la TPB). En effet, en exposant un oxyde à lacunes cationiques à un gradient d'oxygène, les cations migrent vers les forts potentiels d'oxygène, alors que les lacunes vont dans l'autre direction. Ces pores ne sont pas apparus lors du vieillissement de la pile à l'abandon (2000 h, 1000°C sous air) [Tu04].

I.B.4.e L'électrolyte

Uchida et al. [Uch99] ont étudié comment la conductivité ionique de l'électrolyte affecte le transport de l'oxygène dans l'électrode. Avec une électrode en platine, la densité de courant d'échange, j_o , n'est pas influencée par la conductivité ionique de l'électrolyte, σ_{ion} , à 900°C et 1000°C. Par contre les performances d'électrode sont proportionnelles à σ_{ion} à 800°C. Avec une cathode LSM, j_o augmente proportionnellement avec σ_{ion} de 800°C à 1000°C.

Kleitz, en 1993, a remarqué l'influence de l'électrolyte pour une électrode avec transfert de charge à la TPB. Il écrit ensuite qu'une électrode limitée par de la diffusion volumique ne doit pas être sensible à la conductivité de l'électrolyte [Kle96].

Cependant l'étude de Liu et al. [Liu98] s'intéresse à l'influence de différents électrolytes sur les performances d'une électrode MIEC ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$) ; elle montre des résultats comparables à ceux présentés précédemment : plus la résistance de l'électrolyte est grande plus celle de l'électrode (R_p) l'est aussi (de 650° à 750°C). De plus l'auteur fait remarquer que selon la nature de l'électrolyte, l'allure des diagrammes d'impédance varie

aussi. Wang et al. concluent même à un changement de mécanisme entre deux électrolytes (YSZ et LSGM) supports d'une même cathode LSM [Wan02].

Dans ses travaux [Ken02, Ken03 et Ken04], Kenjo a cherché à expliquer pourquoi la résistivité de l'électrolyte (ρ) intervient sur la résistance de polarisation de l'électrode (R_p) grâce à un modèle d'une électrode non-uniformément polarisée. En effet puisque l'électrode poreuse et l'électrolyte ont des contacts discrets, on peut concevoir l'interface comme un ensemble d'éléments d'électrode présentant des performances locales variables. Le raisonnement consiste à dire que lorsque ρ augmente, la distribution de courant est d'autant plus inhomogène, de même que la polarisation. R_p augmente donc, puisqu'elle dépend de la plus forte polarisation locale. Toutefois ce modèle validé avec une électrode d'argent ne convient pas à une électrode d'or. Il faudrait en plus, dans le cas de l'or (imperméable à l'oxygène), faire intervenir la grande concentration des lignes de champ aux points triples.

L'influence de l'orientation cristallographique de l'électrolyte est mise en évidence par Imanishi et al. [Ima04]. En utilisant un monocristal de YSZ et en déposant par ablation laser des couches minces de LSM, ils observent une différence au niveau de l'étape d'adsorption dissociative ainsi que pour l'étape de transfert ionique entre les plans (111) et (110). Une explication proposée est un meilleur ajustement entre la pérovskite et le cristal YSZ (111) qu'avec YSZ (110).

I.B.4.f La polarisation cathodique, η

Elle est donnée par l'équation suivante:

$$\eta(I) = E - E_{eq}$$

dans laquelle E est le potentiel de l'électrode sous polarisation corrigé de la chute ohmique. Si la chute ohmique est négligeable, $E = E_{imposé}$, sinon il faut corriger de la chute ohmique RI .

I.B.4.f.1 Effet sur la courbe de polarisation

L'influence de la surtension cathodique sur la résistance d'électrode a été étudiée par Siebert et al., au cours de la série de mesures déjà présentée [Sie95].

Sous faible polarisation, la courbe de polarisation, montrée sur la Figure 18, obéit à l'équation :

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{I}{I_l} \right).$$

La résistance d'électrode s'écrit alors : $R_p = \frac{d\eta}{dI} = \frac{RT}{2F} \frac{1}{I_l - I}$.

R_p augmente avec la surtension cathodique. On a un comportement similaire à celui des électrodes métalliques. Ceci peut être relié à une étape d'adsorption d'oxygène limitant dans la zone de contact triple.

Sous plus forte polarisation, on observe un saut de courant, la transition a lieu autour de -150 mV, pour $P_{O_2} = 10^{-3} atm$, à $960^\circ C$ et pour une composition $x = 0,3$. On voit alors s'amorcer le processus électrocatalytique qui pourrait être lié à la création de lacunes d'oxygène dans le matériau d'électrode. Les diagrammes d'impédance laissent suggérer une étape de diffusion limitante qui est alors attribuée aux espèces oxygène dans l'électrode (ici dense).

I.B.4.f.2 Effet sur la distribution des lignes de champs

Classiquement, l'effet de la polarisation sur la distribution des lignes de champ est représenté comme sur la Figure 189. On distingue le comportement sous faible polarisation où l'essentiel du courant se concentre aux points triples et le comportement sous forte polarisation où on a une extension de la zone de réaction à l'interface LSM/YSZ [Lau96].

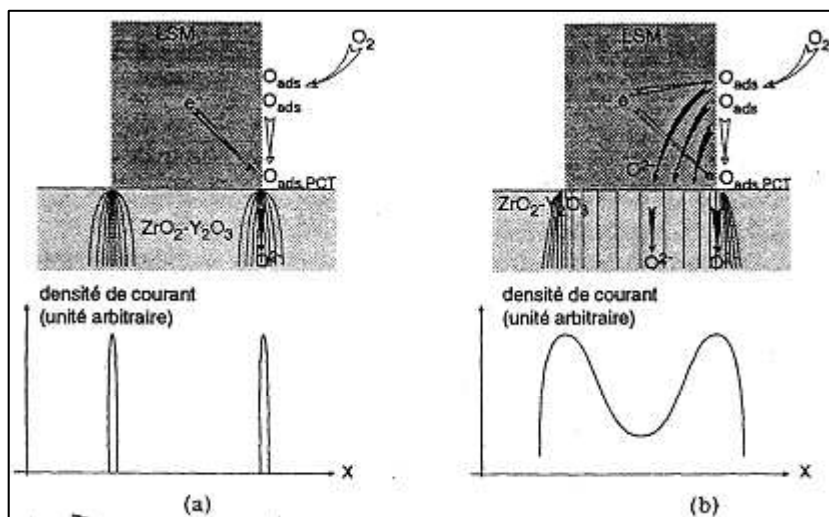


Figure 189 : Représentation schématic du chemin réactionnel de la réduction de l'oxygène sur LSM et distribution de la densité de courant le long de l'interface pour $\eta_c > -0.2V/\text{air}$ (a) et $\eta_c < -0.2V/\text{air}$ (b) [Lau96].

T. Horita et al. [Hor00] ont utilisé la méthode SIMS pour étudier l'influence de la surtension cathodique. Ils ont réalisé leurs expériences sur des cellules construites sur une pastille YSZ sur laquelle est déposé par pulvérisation cathodique RF un film mince et dense de LSM ($0.49\mu\text{m}$) découpé en mailles par photolithographie et gravure. Ils ont choisi d'observer l'isotope ^{18}O en fonction de la surtension imposée à la cellule. Pour une surtension cathodique de -0.336V , ^{18}O est détecté à l'intérieur de la maille de LSM mais pas pour -0.185V . Ceci signifie que l'oxygène peut diffuser dans l'électrode de LSM (dense) lorsqu'elle est soumise à une surtension importante. Ils observent la plus forte concentration en ^{18}O soit au niveau de la ligne de points triples ($\eta = -0.336\text{V}$) soit à l'interface LSM/YSZ ($\eta = -0.185\text{V}$).

La Figure 190 illustre les chemins de diffusion empruntés par l'oxygène à l'intérieur de l'électrolyte. Alors que sous faible polarisation, le chemin se présente sous la forme d'une large bande correspondant à la largeur de la maille, à forte polarisation, ^{18}O dans YSZ se concentre essentiellement dans le prolongement de la TPB (de part et d'autre de la maille).

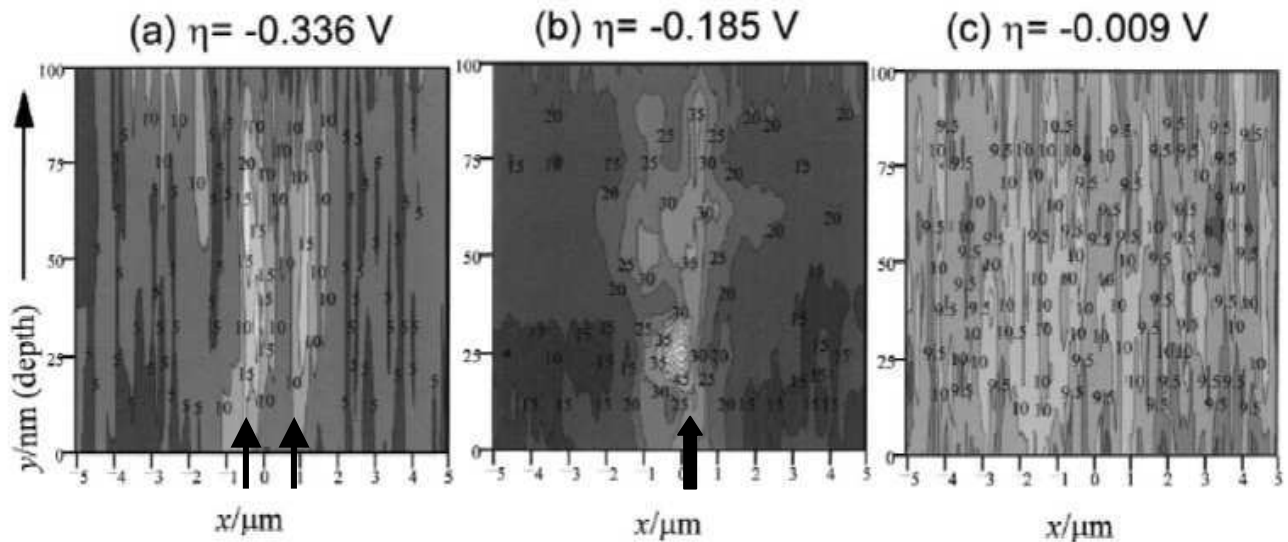


Figure 190 : Carte des contours de concentration ^{18}O en profondeur dans l'électrolyte YSZ, pour différentes polarisations cathodiques. Les numéros sur la carte sont les concentration $\times 1000$. L'abscisse est centrée sur une maille de LSM. L'ordonnée indique la profondeur de l'électrolyte sondée [Hor00].

La Figure 189a, présentée précédemment, mérite donc d'être révisée sous faible polarisation.

I.B.4.f.3 Effet de ségrégation

Badwall et al. [Bad01] ont étudié le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les cathodes de SOFC, en particulier sur LSM. Ils observent des variations de la vitesse de diffusion en oxydation et en réduction qu'ils considèrent en termes :

- d'effet de la non stœchiométrie et autres concentrations de défauts sur le transport,
- de phénomènes de ségrégation sur le transport de défauts chargés.

L'énergie d'activation de diffusion qu'ils trouvent est comprise entre 116 et 196 kJ/mol.

Liu et al. [Liu98] suspectent en effet que la polarisation puisse avoir une influence sur la distribution du champ électrique interne dans un MIEC, ainsi que sur la distribution des défauts en volume et aux interfaces MIEC/gaz. Ils parlent alors d'un impact sur la réaction d'adsorption qu'ils décrivent comme une étape de transfert de charge dans la mesure où la polarisation a un effet sur sa cinétique. Cette étape est communément considérée comme une réaction chimique.

Lee et al. [Lee95] ont montré grâce à des expériences en XPS in situ que les ions manganèse du réseau sont réduits en ions Mn^{2+} sous courant cathodique, ce qui entraîne la formation de lacunes d'oxygène en surface (Figure 191). Comme par ailleurs la polarisation

améliore la vitesse de réduction de l'oxygène, ils en concluent que les lacunes d'oxygène de surface et/ou de volume interviennent dans le mécanisme.

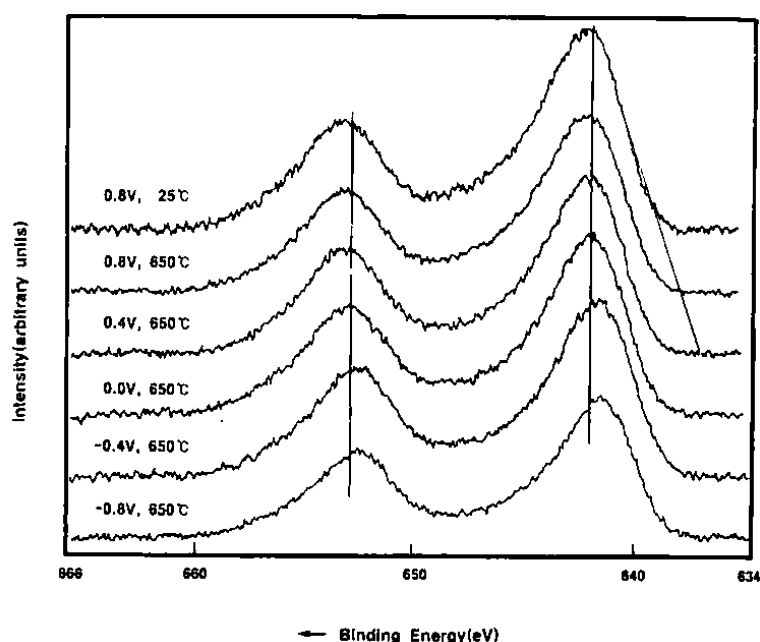


Figure 191 : Région $Mn2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du spectre XPS de LSM excité par Al K α à différents potentiels après 2h de pré-traitement [Lee95] .

I.B.4.f.4 Effets micro-structuraux

Des modifications structurales ont été mises en évidence suite à des traitements sous courant cathodique (500 mA.cm^{-2} à 1000°C pendant 3 heures sous air) [Jia03]. Sur la Figure 192 on constate que, avant la polarisation, l'électrode se caractérise par des structures planes composées elles-mêmes de grains sphériques agglomérés ; après la polarisation, la morphologie est davantage divisée en grains sphériques.

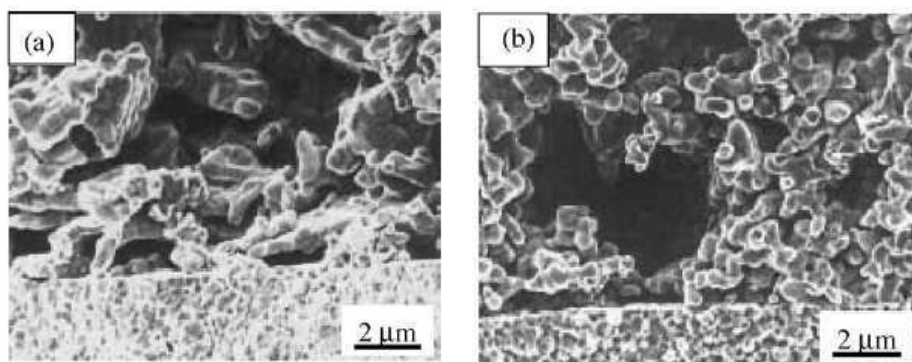


Figure 192 : Effet de la polarisation cathodique sur la microstructure à l'interface LSM/YSZ (a) avant (b) après passage du courant cathodique 500 mA/cm^2 , à 1000°C , 3h, sous air [Jia03].

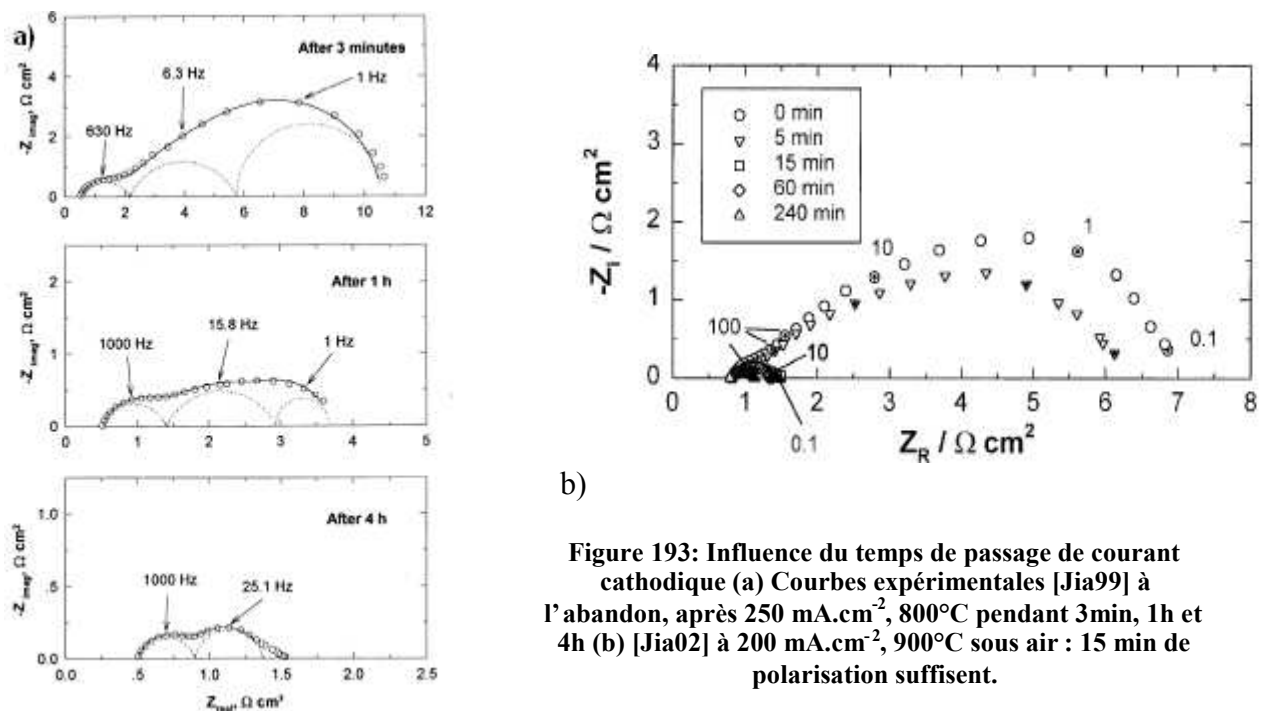
Par ailleurs, il a été observé que sous polarisation cathodique, le grossissement de grains est significativement ralenti (l'électrode est soumise à une densité de courant de 500 mA.cm^{-2} à 1000°C sous air) par rapport au grossissement en circuit ouvert (à 1000°C). Ceci va dans le sens de la stabilité des hautes performances de la pile en fonctionnement [Jia05].

Mizusaki et al. [Miz96] ont testé l'effet de la polarisation anodique ; ils ont observé l'apparition de petits trous de 2 à $10 \mu\text{m}$ sur une couche dense de LSM et un décollement de 10% de la surface en fragments de 50 à $100 \mu\text{m}$ (probablement lors du dégazage de l'oxygène formé à l'interface).

Un processus modifiant la structure d'interface Pt/YSZ et la longueur de point triple est aussi mis en cause pour expliquer l'activation par la polarisation des performances d'une électrode de Pt sur YSZ [Jac01].

I.B.4.f.5A propos du traitement cathodique

Un pré-traitement par courant cathodique est parfois effectué, il permet une baisse très significative de l'impédance ainsi que le montre la Figure 193 [Jia99]. Une explication proposée pour expliquer cet effet est l'élimination par la polarisation d'une couche passive à la surface de l'électrode (SrO , MnO_x sont suggérés dans [Jia01]). Cette couche se formerait lors de l'élaboration de l'électrode, elle serait due à un enrichissement en surface des grains de LSM en La et Sr. Le courant qui circule permet de rééquilibrer cette ségrégation de surface ce qui favorise l'adsorption d'oxygène.



Lee et al. [Lee95] se sont intéressés à l'évolution des diagrammes d'impédance pendant et après traitement de polarisation cathodique (-0.5V) à 800°C. Ils remarquent que le gain de performance affiché n'est pas durable (Figure 194 A).

Dans les travaux de Lee et al. [Lee03], comme l'a observé son homonyme avant lui, l'effet d'un courant cathodique de 1A/cm² pendant 24h à 900°C est visible à l'abandon, 4 min après le traitement ou 24h après. Les performances obtenues pour différentes compositions d'électrodes ne sont globalement pas aussi encourageantes que celles annoncées par Jiang [Jia99]. En effet sur le long terme seule la composition La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-YSZ semble bénéficier du traitement qui par ailleurs perd de son intérêt avec le temps, comme le montre la Figure 194 B (le décalage observé sur la résistance ohmique initiale n'est pas expliqué).

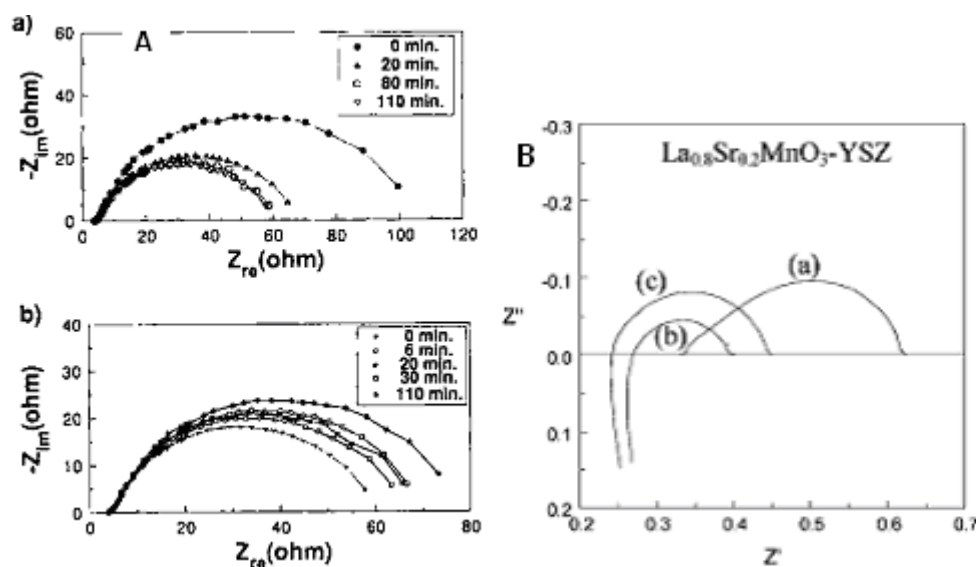


Figure 194: Influence du passage de courant cathodique dans A :[Lee95], (a) au cours du traitement à -0.5V à 800°C), (b) après le traitement à l'abandon, B:[Lee03], (a) avant traitement, (b) 4 min après 24h de traitement, (c) 24h après 24h de traitement

Van Heuveln et al. [Van97] ont remarqué une différence de comportement importante entre leurs deux séries de cellules à base de poudres broyées ou non. La Figure 195 montre l'évolution de l'impédance à l'abandon.

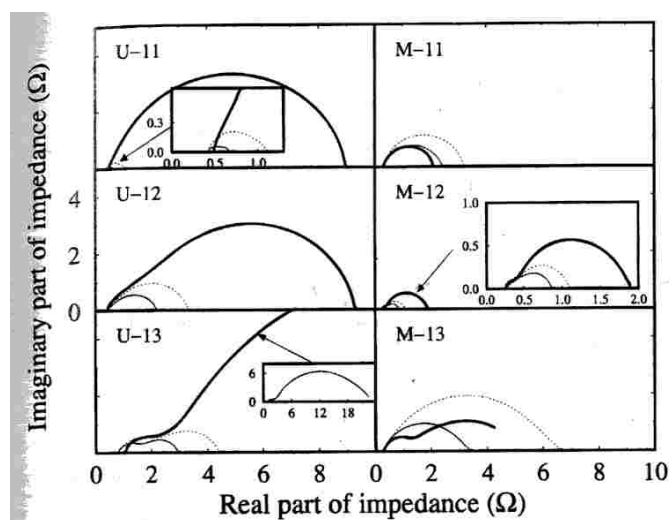


Figure 195: Influence du passage de courant cathodique avant —, 2 min après —, 30min après --- avoir passé 100mA/cm² pendant 30min à 945° : couches à base de poudre non broyée (U), et broyée (M). 11, 12 et 13 représente les température de recuits à 1100°C, 1200°, 1300° respectivement.

Quant à Wang et al., ils ont observé un comportement de relaxation de l'impédance d'interface LSM/électrolyte dépendant de la nature de l'électrolyte [Wan02]. Alors que sous polarisation, le courant augmente avec le temps pour LSM sur YSZ, il diminue pour LSM sur LSGM. Par ailleurs, après polarisation, la résistance a augmenté pour l'électrode LSM pure mais a diminué pour l'électrode composite LSM+YSZ [Wan98]. Ces auteurs suggèrent que la réaction limitante de l'électrode composite passe de l'étape de transfert ionique à l'adsorption dissociative après polarisation (évolution de la capacité de l'impédance) [Wan98].

II Annexe du chapitre 2:

II.A Analyses XPS sur YSZ

Le spectre d'analyse sur YSZ, nous permet de vérifier qu'il n'y a pas d'impureté majeure à la surface de nos échantillons hormis le carbone de pollution habituelle.

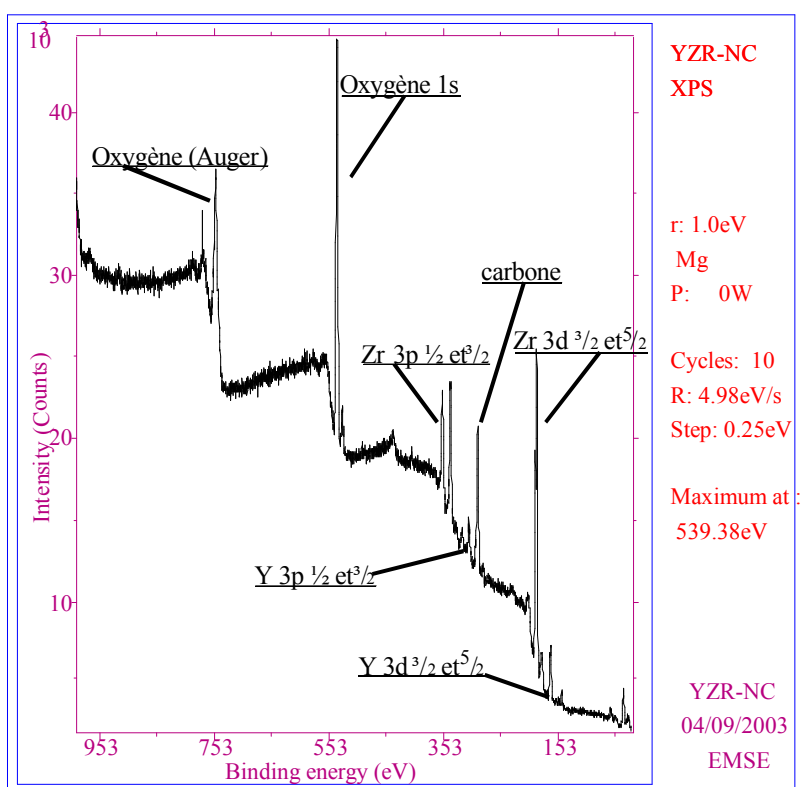


Figure 196 : Analyse XPS de la surface d'une pastille de zircone yttrée et comparaison des rapports de composition théoriques et calculés.

En calculant l'aire située sous les pics des différentes contributions des éléments, et connaissant leur section efficace (S_{eff}), il est possible de comparer les rapports stœchiométriques calculés des éléments entre eux, aux rapports attendus, par exemple :

$$\frac{I_Y}{I_{Zr}} = \frac{N_Y \cdot S_{eff}^Y}{N_{Zr} \cdot S_{eff}^{Zr}}$$

Rapport	Théorie	Pastille 1	Pastille 2	Pastille 2 abrasée
$\frac{N_Y}{N_{Zr}}$	0,17	0,25±0,05	0,22±0,06	0,24±0,06
$\frac{N_{Zr}}{N_O}$	0,44	0,26±0,02	0,21±0,06	0,31±0,06
$\frac{N_Y}{N_O}$	0,08	0,06±0,01	0,03±0,01	0,05±0,01

Tableau 27 : Rapports stœchiométriques en surface des échantillons YSZ.

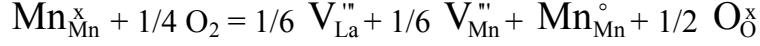
Le Tableau 3 donne les résultats obtenus pour les rapports N_Y/N_{Zr} , N_{Zr}/N_O et N_Y/N_O de deux pastilles frittées. On peut ainsi dire qu'en surface de la pastille, il existe une sur stœchiométrie en oxygène. Ceci peut se comprendre par un phénomène important d'adsorption d'oxygène de l'air à la surface. On observe par ailleurs plus d'yttrium que prévu.

II.B Sur-stœchiométrie en oxygène

Les éléments de structure à considérer dans LSM non-stœchiométrique (dans le domaine en excès d'oxygène) sont avec la notation de Kröger-Vink :



L'équilibre entre LSM et l'oxygène gazeux peut s'écrire :



La constante d'équilibre s'exprime suivant ($[\text{O}_{\text{O}}^{\times}]$ est constant) :

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{La}}'']^{1/6} [\text{V}_{\text{Mn}}'']^{1/6} [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}]}{P_{\text{O}_2}^{1/4} [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}]}$$

Soit δ l'excès d'oxygène par rapport à l'oxyde stœchiométrique. D'après l'équilibre ci-dessus, dans le cristal $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, il y a des lacunes de lanthane et de manganèse, et on fait l'hypothèse que $[\text{V}_{\text{La}}''] = [\text{V}_{\text{Mn}}'']$. Ainsi :

$$[\text{V}_{\text{La}}''] = [\text{V}_{\text{Mn}}''] = \frac{\delta}{3}$$

L'équation d'électroneutralité est :

$$[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}] = 3[\text{V}_{\text{La}}''] + 3[\text{V}_{\text{Mn}}''] + [\text{Sr}_{\text{La}}'] = 6[\text{V}_{\text{La}}''] + [\text{Sr}_{\text{La}}'] = 2\delta + x$$

en notant x la fraction cationique en strontium.

La conservation des sites 'Mn' s'écrit:

$$[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}] + [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}] + [\text{V}_{\text{Mn}}''] = 1$$

$$[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}] = 1 - (x + 2\delta) - \frac{\delta}{3} = 1 - x - \frac{7\delta}{3}$$

La constante d'équilibre K est donc :

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{La}}'']^{1/6} [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}]}{P_{\text{O}_2}^{1/4} [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}]} = \frac{\left(\frac{\delta}{3}\right)^{1/3} (2\delta + x)}{P_{\text{O}_2}^{1/4} \left(1 - x - \frac{7\delta}{3}\right)}$$

Il est possible de connaître K à différentes températures à partir des valeurs de sur-stœchiométrie, δ , obtenues pour différentes pressions partielles en oxygène. Le Tableau 28 récapitule des valeurs de δ de la littérature pour $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ et les valeurs de K correspondantes calculées à partir de l'équation ci-dessus.

x	Pression	Température	δ [Kuo89]	K	ΔH°	ΔS°
0,2	1 atm	1273 K	0,050	$1,12 \cdot 10^{-1}$	-25 kJ/mol	-38 J/mol
		1373 K	0,035	$8,52 \cdot 10^{-2}$		
		1473 K	0,033	$8,18 \cdot 10^{-2}$		

Tableau 28 : Valeurs de l'écart à la stœchiométrie en oxygène δ (d'après [Kuo89]) de LSM selon la température, et constantes d'équilibre K correspondantes.

Il est alors possible d'obtenir K, à d'autres températures à partir de l'abaque, donné sur la Figure 197, et de déterminer la valeur de δ correspondante pour des pressions partielles en oxygène données, Tableau 29. On arrive alors à la variation de masse correspondante en multipliant par la masse molaire de l'oxygène.

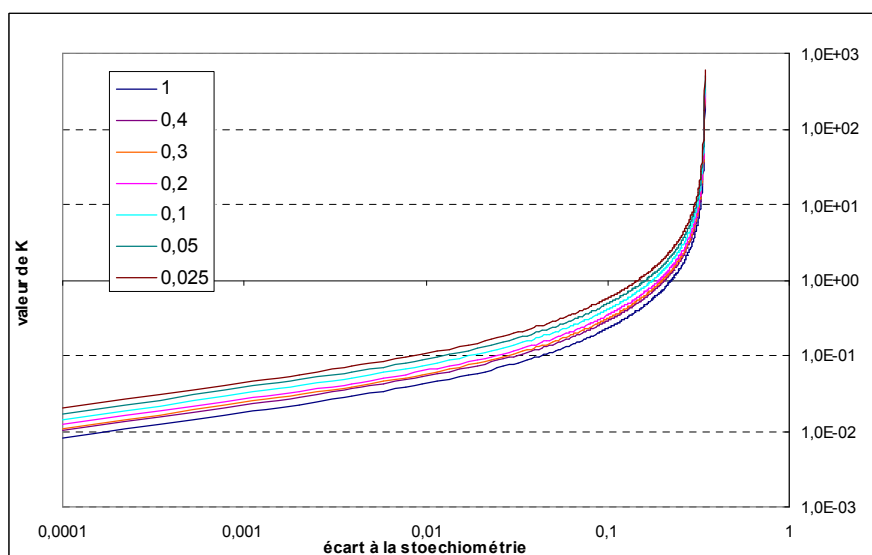


Figure 197 : Valeur de la constante d'équilibre K en fonction de l'écart à la stœchiométrie en oxygène δ pour $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

température	K	25 mbar	50 mbar	100 mbar	200 mbar	300 mbar	400 mbar
700°C	2,25E-01	0,037	0,046	0,058	0,069	0,076	0,08
750°C	1,93E-01	0,029	0,039	0,046	0,058	0,065	0,07
800°C	1,69E-01	0,023	0,031	0,041	0,05	0,056	0,06
830°C	1,56E-01	0,021	0,028	0,037	0,046	0,051	0,056
850°C	1,49E-01	0,02	0,026	0,034	0,043	0,049	0,053

Tableau 29 : Valeur de l'écart à la stœchiométrie en oxygène δ calculé de LSM en fonction des conditions (P_{O_2} , T°).

II.C La spectroscopie d'impédance

II.C.1 Principe de mesure

L'impédance, c'est l'inertie opposée par un système ou par un milieu, au passage d'un phénomène périodique. Elle s'écrit : $Z(\omega) = Z' + iZ''$, ce qui correspond au rapport de la tension sinusoïdale $U = U_0 \exp(i \omega t)$ au courant résultant $I = I_0 \exp(i\omega t + \phi)$.

Z' est la résistance, Z'' la réactance. Selon que le phénomène résultant est en avance ou en retard sur le phénomène initial, la réactance prend le nom soit d'inductance, soit de capacitance.

L'analyse par spectroscopie consiste à appliquer à une cellule électrochimique, une perturbation de faible amplitude, typiquement comprise entre 10 et 50 mV, autour d'un point de fonctionnement stationnaire (Figure 198). On enregistre alors le courant correspondant et on en déduit les composantes réelles et imaginaires de l'impédance en fonction de la fréquence du courant alternatif imposé. La réponse à cette perturbation est présentée graphiquement. Le plus souvent on trouve l'impédance représentée sous la forme d'un diagramme de Nyquist, $-\text{Im}(Z) = f[\text{Re}(Z)]$, qui fait apparaître des boucles et arcs de cercle à partir des coordonnées cartésiennes. On trouve aussi le diagramme de Bode qui présente les coordonnées polaires de l'impédance, son module $|Z|$ et sa phase Θ , en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).

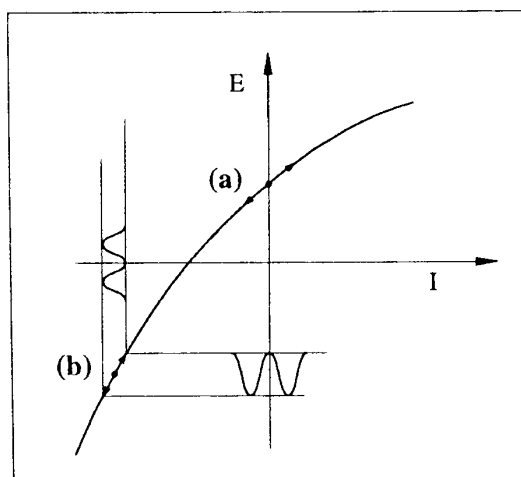


Figure 198 : Application de l'analyse fréquentielle sur une électrode en état stationnaire. (a) Montage à 2 électrodes : point de fonctionnement autour de $I=0$; (b) Montage à 3 électrodes : point de fonctionnement quelconque.

La spectroscopie d'impédance permet de faire apparaître séparément les différentes contributions résistives d'un matériau à l'étude. Lors de l'étude d'un électrolyte par exemple, les contributions résistives seront de différentes natures. On distingue essentiellement celles

liées à la structure interne du matériau (phénomènes intra-granulaires et phénomènes inter-granulaires de joints de grain) et celles liées aux phénomènes de transferts aux interfaces matériau-électrodes. Or les fréquences de relaxation f_0 (ou la pulsation de résonance ω_0), à laquelle la réponse du phénomène résistif est maximale, varient en fonction du mécanisme résistif en jeu.

Lorsque les phénomènes sont bien découplés (f_0 éloignées), les boucles sont bien séparées. Dans le domaine des très hautes fréquences, l'impédance mesurée correspond à des phénomènes électriques se produisant à l'intérieur des grains du matériau étudié, par contre plus on diminue en fréquence plus on s'intéresse aux phénomènes de joints de grains d'abord, puis d'interface (typiquement $<1\text{Hz}$). En effet plus la fréquence de mesure est basse, plus la perturbation du courant alternatif atteint l'électrode en profondeur (Figure 199).

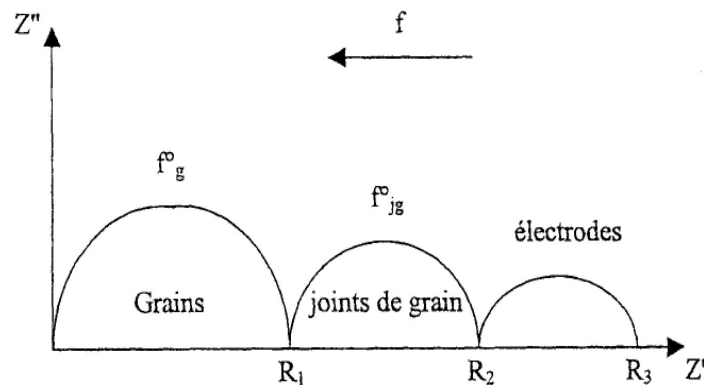


Figure 199 : Diagramme de Nyquist type d'une analyse par spectroscopie d'impédance complexe d'une céramique polycristalline

L'identification précise des différentes boucles se fait grâce à des essais faisant varier des paramètres expérimentaux comme : le facteur géométrique, la composition, la microstructure des échantillons, la pression partielle d'oxygène, la densité de courant... On rencontre souvent des problèmes pour isoler les différentes contributions résistives. En effet si les fréquences caractéristiques des phénomènes sont proches, les arcs vont se confondre et il est nécessaire de les décomposer avant de pouvoir les étudier.

II.C.2 Analyse et modélisation

II.C.2.a Polarisation d'activation

Le transport des porteurs de charge à l'intérieur d'un matériau constitué à partir de poudres conductrices frittées est un phénomène représenté par un circuit $R//C$, néanmoins il

est considéré comme un phénomène simplement résistif dans la mesure ou sa partie capacitive n'est visible qu'à très haute fréquence. Les défauts de structure, les joints de grains ou les discontinuités sont électriquement similaires à des circuits R//C successifs. Ceux-ci se traduisent graphiquement par des demi-cercles (Figure 200).

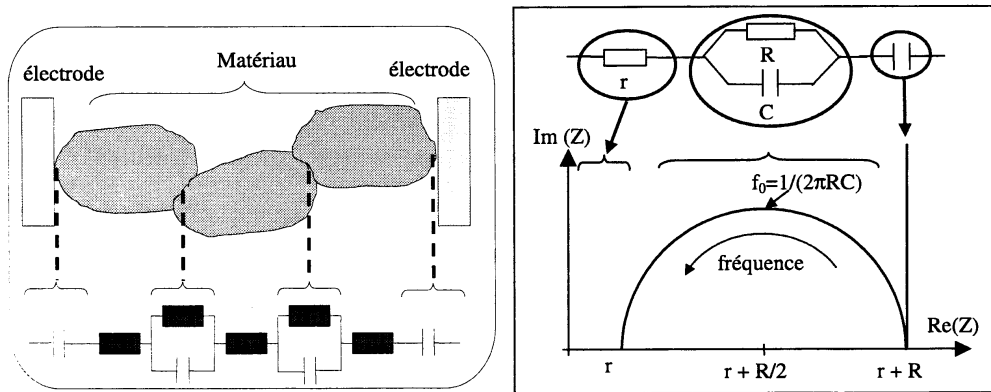


Figure 200 : (a) Illustration des phénomènes d'interfaces modélisables par des circuits électriques. (b) représentation de Nyquist du comportement d'un circuit électrique.

La distribution en fréquence des impédances d'un arc obéit à une équation du type :

$$Z = Z_i + \frac{R}{1 + \left(j \frac{f}{f_0} \right)^{1 - \frac{2\beta}{\pi}}}$$

avec Z_i , le point d'intersection haute fréquence du demi-cercle avec l'axe des réels ; R , le diamètre du demi-cercle ; f , la fréquence du signal alternatif de mesure ; f_0 , la fréquence de relaxation ; β , le paramètre angulaire de décentrage du demi-cercle.

La fréquence de relaxation, aussi appelée la fréquence au sommet ou fréquence caractéristique vérifie l'équation :

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi RC}$$

où ω_0 représente la pulsation de résonance et C est la capacité moyenne.

Lorsque l'on s'intéresse plus particulièrement aux comportements électriques de l'électrode de travail, ces arcs de cercles correspondent aux polarisations d'activation.

II.C.2.b Polarisation de concentration

Un autre phénomène à prendre en compte est la polarisation de concentration. Cette polarisation se traduit par une moindre concentration de l'espèce électro-active à proximité de

l'interface électrode/électrolyte. L'espèce électro-active peut être neutre ou chargée. Ce gradient de concentration de l'espèce est associé à un phénomène de diffusion limitante. Il se produit à basse fréquence. En effet, plus la fréquence de mesure est basse, plus la perturbation du courant alternatif atteint l'électrode en profondeur et amplifie le phénomène de polarisation de l'électrode. Le gradient de concentration est alors encore plus important ce qui se traduit par une augmentation de la résistance aux basses fréquences.

Selon le modèle cinétique considéré, la formulation de cette impédance s'exprime :

- soit selon l'expression d'un élément de Warburg :

$$Z(\omega) = R_{HF} + R \frac{\tanh(j\omega t)^P}{(j\omega t)^P}$$

avec comme paramètres:

R_{HF} : intersection avec l'axe des réels, déterminée à haute fréquence

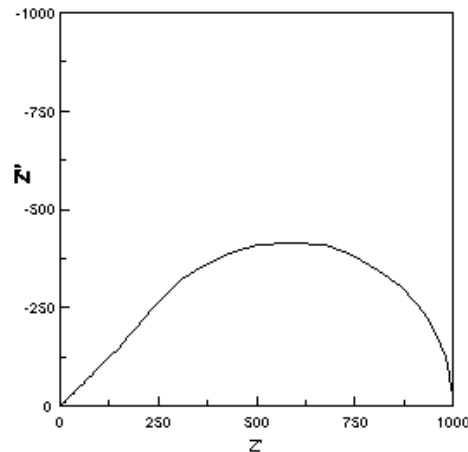
ω : pulsation du signal alternatif de mesure

R : résistance de la contribution notée Ws-R dans le logiciel

t : constante de temps notée Ws-T

P : 'décentrage' noté Ws-P

Cet élément est connu sous le nom d'« élément de Warburg fini généralisé » (en anglais 'Warburg short' : Ws. Il est défini pour une couche de diffusion limitée contrairement à un élément de 'Warburg open' défini pour une couche semi-infini). C'est une extension de l'élément de 'Warburg limité'. Ce dernier se caractérise par un $P = 0,5$ (exemple : Figure 201). C'est la solution théorique d'une équation de diffusion à une dimension d'une particule. Toutefois, en pratique lorsque l'on veut ajuster la théorie aux données expérimentales d'une mesure d'impédance, le fait d'avoir un décentrage modulable permet de masquer des phénomènes électriques parasites ; alors $0 < P < 1$.



**Figure 201 : Exemple de diagramme d'impédance d'un élément de 'Warburg limité', obtenu avec :
 $W_s-R = 1000$; $W_s-T = 0,1$; $W_s-P = 0,5$. La fréquence au sommet est: $w_max = 2,53 / W_s-T = 25,3$ rad/sec
 $= 4,03$ Hz**

L'interprétation des paramètres W_s-R et W_s-T se fait selon le modèle cinétique envisagé. Par exemple dans le cas d'un cas pur de diffusion de surface selon le contexte développé on trouve :

$$Z(\omega) = R_{HF} + \frac{RT}{4F^2} \frac{\delta_w}{C^0 DS} \frac{\tanh\left(\frac{j\omega(\delta_w)^2}{D}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{j\omega(\delta_w)^2}{D}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

avec R_{HF} : intersection avec l'axe des réels à haute fréquence déterminée à haute température

δ_w : épaisseur de la couche de diffusion

C^0 : concentration de l'espèce électroactive

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

S : surface de l'électrode volumique

La fréquence au sommet vérifie l'équation: $f_0 \approx 0,4D / \delta^2$ soit $f_0 \approx 0,4/W_s-T$.

- soit selon l'expression d'un élément de Gerischer :

$$Y = Y_0 \sqrt{Ka + i\omega}$$

avec deux paramètres d'ajustement : $GE-T = Y_0$ et $GE-P = Ka$, la fréquence au sommet.

L'admittance de la contribution s'écrit : $Y_{(\omega=0)} = Y_0 \sqrt{Ka}$.

Donc la résistance est : $Z_{(\omega=0)} = \frac{1}{Y_0 \sqrt{Ka}}$

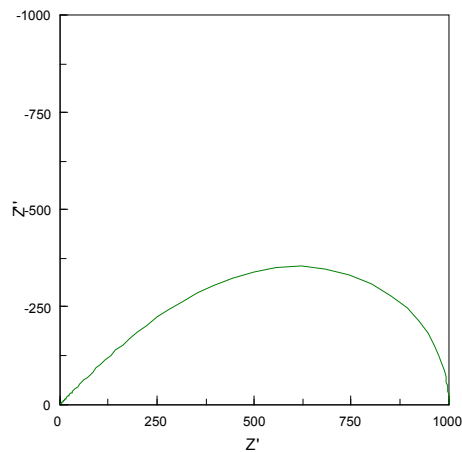


Figure 202 : Exemple de diagramme d'impédance d'un élément de Gerischer.

Le graphe obtenu pour : $GE-T=0,001$ et $GE-P = 1$ est représenté sur la Figure 202.

Une interprétation possible selon un modèle de cas mixte adsorption/diffusion de surface

$$\text{est : } Z(p) = R_{HF} + \frac{RT}{4F^2\Gamma l\sqrt{D}} \frac{1}{\theta_{eq}(1 - \theta_{eq})} \frac{1}{\left(\Gamma k_{des} \frac{\theta_{eq}}{1 - \theta_{eq}} + j\omega \right)^{1/2}}$$

avec R_{HF} : intersection avec l'axe des réels à haute fréquence déterminée à haute fréquence

l : longueur de la couche de diffusion

θ_{eq} : taux de recouvrement de l'espèce électroactive

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

Γ : nombre de sites d'adsorption totale de l'électrode volumique

k_{des} : constante cinétique de désorption de l'espèce électroactive

II.C.2.c Paramètres d'exploitation

Pour chaque contribution à l'impédance, on peut obtenir des paramètres caractéristiques grâce à l'ajustement d'un circuit électrique équivalent par l'intermédiaire du logiciel de modélisation Zview. Ces paramètres sont généralement : la résistance R , la fréquence de relaxation, f_0 , la capacitance moyenne C , et l'angle de décentrage, β .

- Le terme résistif, R , s'obtient simplement en effectuant la différence entre les valeurs des deux points d'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels.
- La fréquence de relaxation, f_0 , est déterminée au sommet de la contribution. Cette fréquence constitue une sorte de signature d'identification des phénomènes mesurés.

C'est ce qu'a pu mettre en évidence Schouler avec le diagramme ci-dessous pour la zircone yttrée (Figure 203).

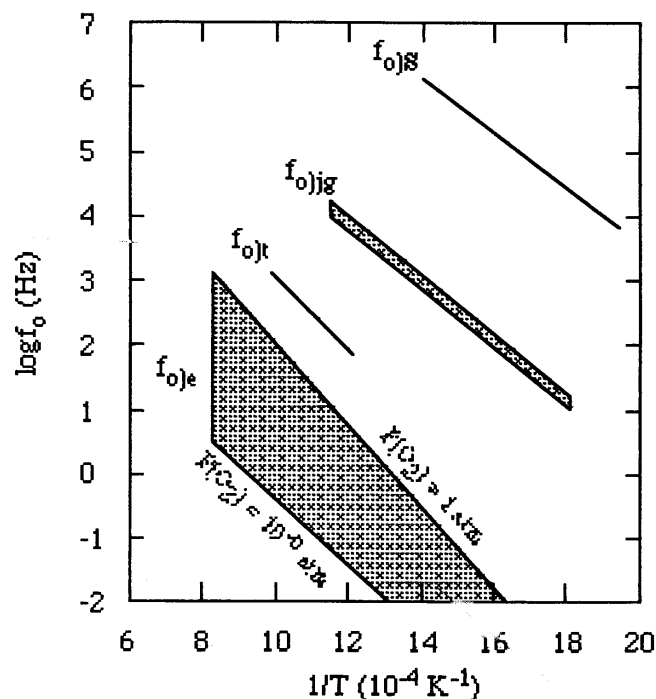


Figure 203 : Diagramme de Schouler des fréquences de relaxation des propriétés spécifiques de YSZ (f_{0s}) et de la réponse additionnelle associée aux joints de grains (f_{0jg}) d'une YSZ à 9 mol.% de Y_2O_3 . Les fréquences f_{0t} et f_{0e} correspondent aux phénomènes d'électrode haute fréquence (réaction de transfert de charge) et basse fréquence (surtension de concentration).

- La capacitance, C , peut aussi servir à l'identification des phénomènes analysés, en fonction de son ordre de grandeur. Ainsi une valeur de l'ordre de 10^{-12} Fcm^3 est représentative de la réponse de joints de grains dans un échantillon fritté alors qu'une capacitance supérieure à 10^{-7} Fcm^3 est caractéristique de processus interfaciaux aux électrodes.
- L'angle de décentrage, β , traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation étudiée. Il en traduit essentiellement l'hétérogénéité.

III La décomposition des spectres d'impédance du modèle des chemins parallèles : G//W

Pour décomposer les spectres d'impédance dans le cas de deux chemins parallèles, il est possible d'envisager la contribution d'une impédance de Warburg en parallèle avec celle d'un Gerischer. Le fait d'utiliser un 'Gerischer' plutôt qu'un deuxième 'Warburg' n'est pas anodin. Cela présuppose déjà d'un type de mécanisme. Mais cela est aussi le seul moyen dont on dispose pour décomposer les deux contributions. En effet il n'est pas possible de vouloir séparer mathématiquement deux expressions identiques (W//W).

Utiliser un tel circuit peut être délicat. Il faut ajuster douze paramètres. La décomposition de la dernière contribution (W//G) en particulier se fait avec cinq paramètres, dont la validité est sujette à caution. Cependant, les données obtenues présentent une cohérence qualitative qu'il paraît intéressant de mettre en avant (Figure 204).

La bonne attribution des valeurs des paramètres dépend, en partie, de la justesse des valeurs initiales rentrées, en particulier d'un point de vue de la répartition des contributions sur la gamme de fréquence.

Afin de vérifier la cohérence des résultats, certains critères indicatifs ont été relevés pour pouvoir apprécier la cohérence d'une série de paramètres. Ainsi :

- il est indispensable d'avoir la fréquence au sommet de la dernière contribution pour obtenir des données exploitables. C'est pourquoi la gamme de fréquence d'étude initialement de 0,1 Hz a été abaissée à 0,03Hz pour des acquisitions à 600°C,
- il est important de vérifier les paramètres W-T et G-P (définis précédemment) pour savoir où ont été situés le 'Warburg' et le 'Gerischer'. La valeur du paramètre de déphasage W-P indique que le 'Warburg' n'est pas trop déformé (pour W-P=0,5),
- des informations sur les barres d'erreurs sont aussi à prendre en compte pour évaluer le crédit que l'on peut donner aux valeurs trouvées.

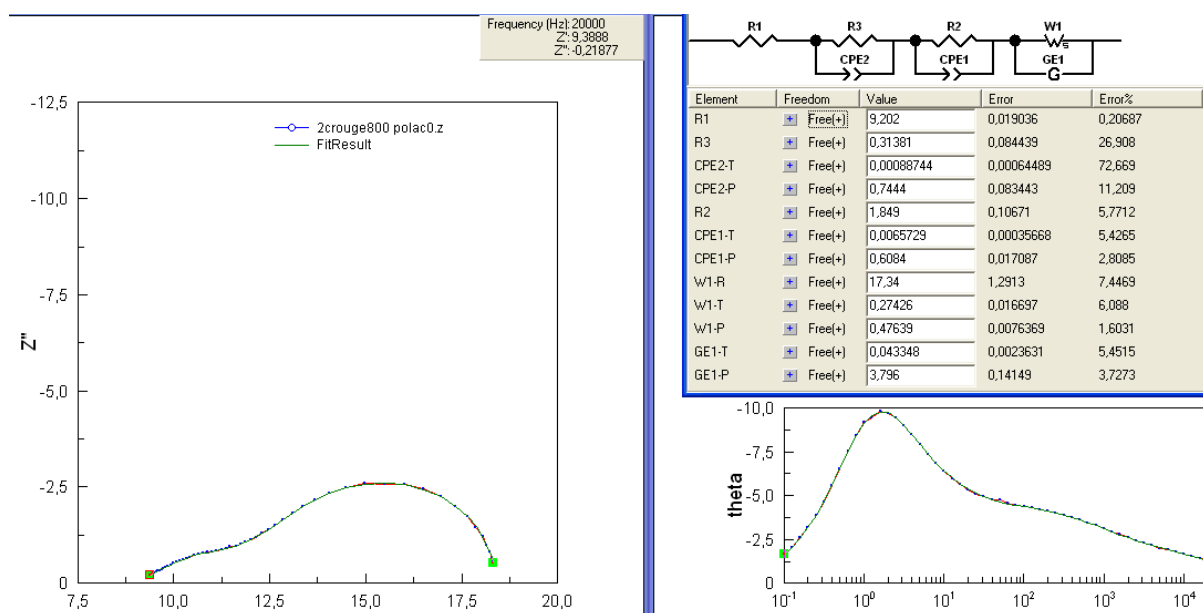


Figure 204 : Illustration de l'exploitation selon le circuit électrique équivalent présenté de l'ajustement d'un diagramme d'impédance (courbes expérimentale et ajustée parfaitement superposées).

- Résultats en pression/température

Les résultats sont présentés sur la Figure 205 pour la cellule F entre 600° et 900°C. Les notations sont les suivantes :

- 1/R : la conductivité totale de la dernière contribution. On trouve des résultats similaires quel que soit le circuit utilisé.
- σ_W : la conductivité de 'Warburg' obtenue par décomposition (W//G)
- σ_G : la conductivité de 'Gerischer' obtenue par décomposition (W//G)
- σ_1 : la conductivité d'électrode calculée 'du Warburg' : σ_1
- σ_2 : la conductivité d'électrode calculée résultant : σ_2

Sur les figures, nous avons représenté à titre de comparaison, les courbes obtenues à partir de la contribution du Warburg dans le domaine basse pression, σ_1 (courbes extrapolées à haute pression) et les courbes correspondant à la contribution σ_2 déduite du calcul ($\sigma_2 = 1/R - \sigma_1$).

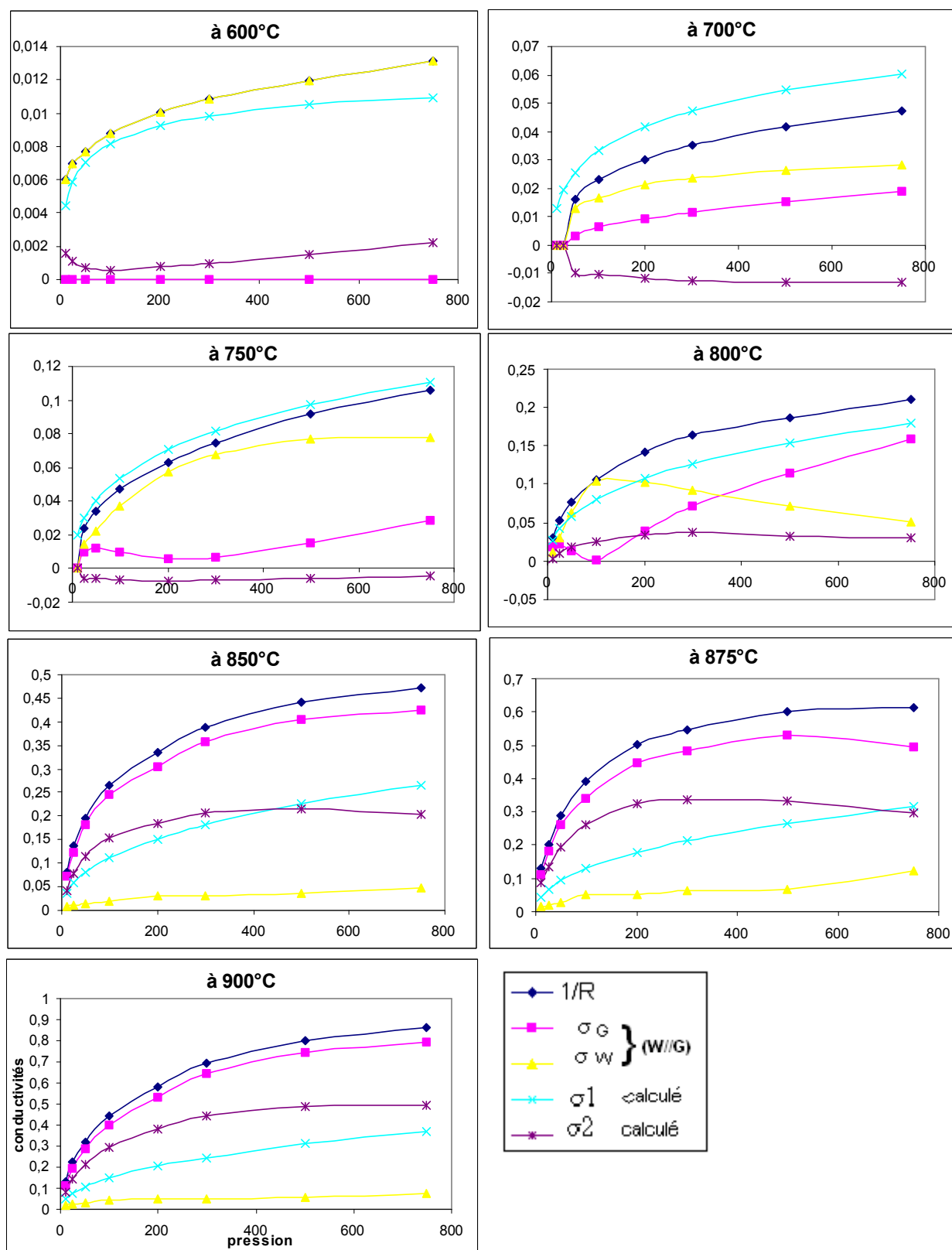


Figure 205 : Répartition des différentes contributions impédantes selon les deux techniques d'exploitation avec la cellule F (voir notations dans le texte).

Remarque :

- Aux faibles pressions, la conductivité calculée σ_1 peut être, dans certain cas, supérieure à la conductivité expérimentale ; ceci se traduit par les valeurs négatives obtenues pour la conductivité calculée restante σ_2 . Ce comportement n'est pas systématique et s'explique par l'erreur sur la détermination des paramètres d'extrapolation.

L'exploitation sur les cellules F et G a montré la difficulté qu'il y a parfois à utiliser ce circuit d'exploitation W//G, pour les températures inférieures à 800°C. Le comportement aléatoire de la part du 'Gerischer' de la cellule F, pour $T < 800^\circ\text{C}$ et aux faibles pressions, en témoigne. Il est néanmoins satisfaisant de voir que les deux chemins en parallèle ne sont pas nécessaires (même ils sont gênants...) à l'exploitation à basse température : nous confirmons ainsi que le modèle de diffusion de surface limitante suffit à modéliser les données. On ne s'attendait donc pas à trouver une contribution parallèle à ces températures. Ceci permet par ailleurs de valider notre hypothèse faite pour l'extrapolation.

La contribution de la partie du 'Warburg' est assez différente selon qu'elle est estimée par décomposition (W//G), σ_w , ou qu'elle est issue du calcul, σ_1 . On trouve une valeur pour σ_1 bien plus importante que ce qui est trouvé par décomposition. On observe pour le « Warburg » que σ_w arrive rapidement à un palier lorsque la pression augmente. Inversement par la méthode de calcul, c'est la contribution restante σ_2 , qui atteint rapidement un palier. Du fait de ces différences majeures, il est nécessaire de remettre en question les valeurs obtenues par la décomposition des diagrammes selon (W//G) dont la maîtrise est délicate. Les résultats sont néanmoins très intéressants au niveau qualitatif.

Dans le cas de la cellule F, il est par ailleurs intéressant d'observer une légère baisse de la conductivité σ_2 pour les fortes pressions et aux fortes températures. Ceci pourrait correspondre au comportement attendu avec la pression d'oxygène d'un mécanisme de diffusion de volume (cf. chapitre 3-II.A.2.b).

- Résultats sous polarisation

Sous polarisation, l'hypothèse de deux chemins réactionnels a été testée grâce au circuit W//G à 800°C pour les différentes pressions sur la cellule G, comme montré sur la Figure 206.

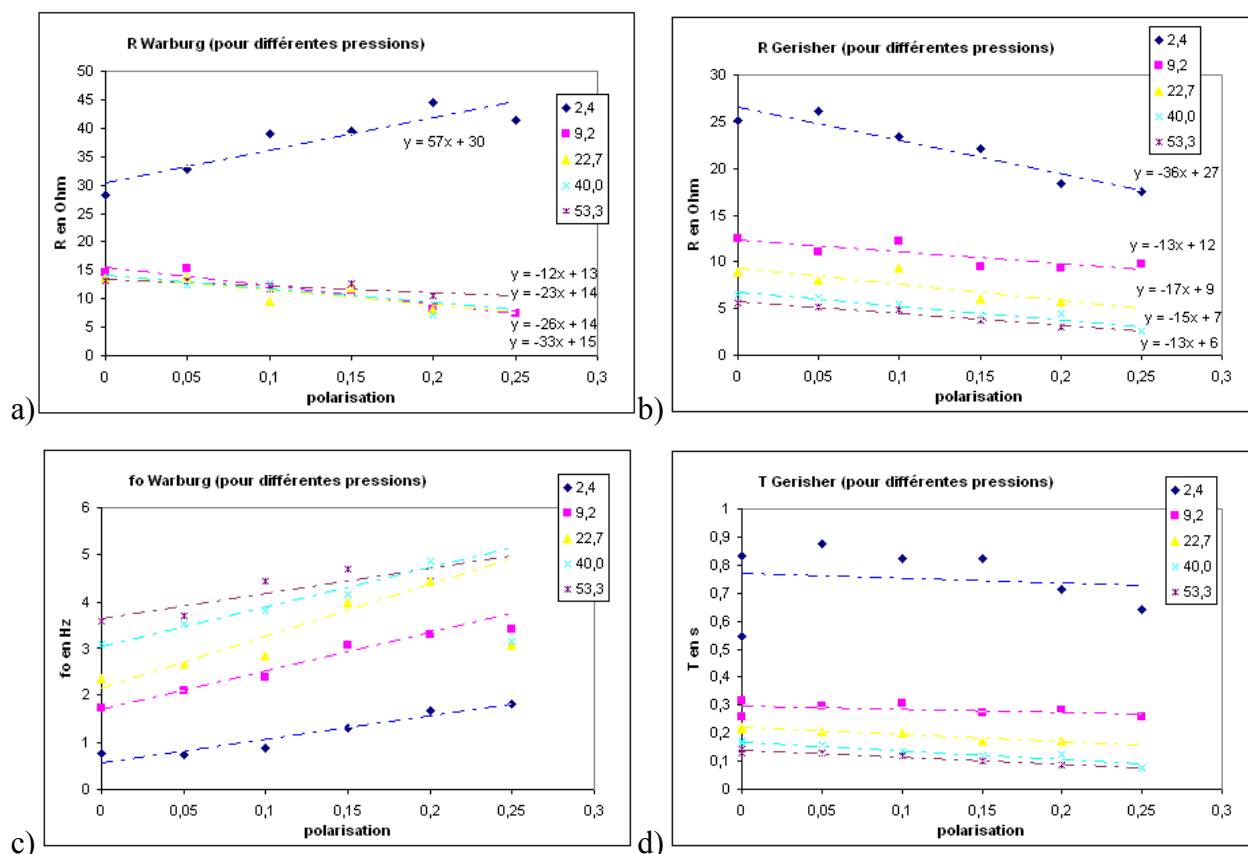


Figure 206 : Evolutions de la résistance du Warburg (a), du Gerischer (b), de la fréquence de relaxation du Warburg (c) et du temps caractéristique du Gerischer (d) en fonction de la polarisation cathodique pour différentes pressions d'oxygène (légende en %d'O₂) pour la cellule G

Le découplage est cohérent pour décrire deux phénomènes se comportant très différemment avec la polarisation, particulièrement à basse pression. En effet pour 2,4% de O₂, l'augmentation de la polarisation fait croître l'impédance du 'Warburg' et diminuer celle du 'Gerischer'. On comprend dès lors que la polarisation n'aura pas le même effet selon la pression en oxygène du milieu.

A partir de la Figure 206 (c et d), on remarque que la polarisation fait évoluer la fréquence au sommet de la contribution du Warburg, mais que le temps caractéristique du Gerischer est relativement insensible à la polarisation. C'est-à-dire que des deux phénomènes, le 'Warburg' aura tendance à voir son étape limitante évoluer avec la polarisation alors que pour le 'Gerischer', l'évolution est faible.

Remarque : il n'est pas possible de procéder à l'extrapolation mathématique puisque celle-ci requiert de connaître la cinétique basse température de la réaction aux différentes polarisations.

N° d'ordre : 404GP

Name : Noémie CAILLOL

Title: Elaboration, characterisation and modelling of screen-printed $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathodes for Solid Oxide Fuel Cell

Speciality: Process engineering

Keywords: LSM/YSZ interface
Mechanism
Adsorption
Water vapour
Impedance spectroscopy

Electrode
Oxygen
Kinetic
Screen-printing

Summary:

The properties of LSM screen-printed cathodes on YSZ electrolytes and the modelling of oxygen reduction have been studied.

A bibliographic review of published works on LSM and LSM/YSZ interface reveals the lack of consensus over the mechanism proposed between oxygen and LSM. The different theoretic models possible and their associated kinetic laws are presented to serve as the basis for the kinetic modelling.

Microstructural characterisations proved the adaptability of the screen-printing technique for making electrodes. The layers are stable in time and well reproducible. Their microstructure is homogenous and regular with a porosity of 0.6.

Physico-chemical characterisations were carried out. Infra-red spectrometry analysis and thermo-programmed desorptions have shown the existence of different kinds of oxygen-adsorbed species on LSM powder. A calorimetric study has revealed a change in the quantity of heat released during oxygen adsorption as a function of temperature. By XPS analysis on screen-printed layers, important strontium segregation was observed depending on pressure, temperature and polarisation conditions.

From electrochemical characterisations made by impedance spectroscopy, three resistive contributions have been identified. Only the low frequency contribution, which is the only pressure sensitive contribution, was considered to correspond to an electrode phenomenon. Following a methodical study of the different modelling hypothesis, a mechanism for the cathodic reaction was obtained. The proposed model is complex. It is composed of three conductivity paths running in parallel (two surface paths and one bulk path). These paths involve two different oxygen species and their preponderance depends on pressure, temperature and polarisation conditions.

A study of water vapour influence completes this work, to understand its impact on the cathode electrical performance. The benefits brought by water vapour are not linked to a direct catalytic effect, as it does not affect the apparent activation energy of the cathode's process. The experiments seem to indicate that the benefits are linked to the strontium segregation at the surface of grains. It seems water vapour helps maintain and regenerate the initial properties of the layer.

N° d'ordre : 404GP

Prénom Nom : Noémie CAILLOL

Titre de la thèse : Elaboration, caractérisation et modélisation de cathode sérigraphiée, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, pour pile à combustible SOFC

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs :	Interface LSM/YSZ	Electrode
	Mécanisme	Oxygène
	Adsorption	Cinétique
	Vapeur d'eau	Sérigraphie
	Spectroscopie d'impédance	

Résumé :

Le travail porte sur l'étude des propriétés de cathodes à base de LSM, élaborées par sérigraphie sur électrolyte YSZ et sur la modélisation de la réduction de l'oxygène.

Une revue bibliographique des nombreux travaux publiés sur LSM et l'interface LSM/YSZ, met en exergue le manque de consensus sur les mécanismes de l'interaction LSM/oxygène. Les différents modèles théoriques possibles et les lois cinétiques associées sont présentés afin de servir de base à la modélisation cinétique.

Des caractérisations microstructurales ont permis de vérifier la bonne adaptabilité de la technique d'élaboration pour notre étude et pour la réalisation de cellules en général. Les couches d'épaisseur de l'ordre de 15 à 100 μm sont stables dans le temps et reproductibles. Leur microstructure est homogène et régulière avec une porosité d'environ 0,6.

Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées par diverses techniques. Les analyses par spectrométrie infra-rouge et thermodésorption sur poudre ont permis d'observer différentes espèces oxygène adsorbées. Une étude calorimétrique a mis en évidence une modification des quantités de chaleur dégagées lors de l'adsorption d'oxygène à différentes températures. Les analyses par XPS de la surface des couches ont révélé d'important phénomènes de ségrégation du strontium en surface, selon les conditions de pression, de température et de polarisation.

A partir des caractérisations électrochimiques réalisées par spectroscopie d'impédance, trois contributions résistives ont été identifiées. Seule la contribution basse fréquence de cette impédance, qui est sensible aux variations de pression, est attribuée à un phénomène d'électrode. Suite à l'étude méthodique des différentes hypothèses de modélisation, il a été possible de remonter à un mécanisme réactionnel. Le modèle proposé est assez complexe. Il est composé de trois chemins de conduction parallèles (deux en surface et un en volume), impliquant deux espèces oxygènes adsorbées différentes et dont la prépondérance les uns par rapport aux autres est fonction des conditions de pression, de température et de polarisation.

Une étude de l'influence de la vapeur d'eau vient compléter ce travail afin de comprendre son impact sur les performances de la cathode. L'effet bénéfique de la vapeur d'eau n'est pas dû à un effet catalytique direct puisqu'il ne modifie pas l'énergie d'activation apparente du processus à la cathode. Les expériences semblent indiquer qu'il est relié aux phénomènes de ségrégation en strontium en surface des grains. Il permettrait de conserver et de régénérer les propriétés initiales de la couche.