



HAL
open science

Sur de nouveaux oxydes conducteurs mixtes pour cathodes de piles à combustible SOFC

Jean-Nicolas Audinot

► **To cite this version:**

Jean-Nicolas Audinot. Sur de nouveaux oxydes conducteurs mixtes pour cathodes de piles à combustible SOFC. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1999. Français. NNT : 1999BOR10592 . tel-00733738

HAL Id: tel-00733738

<https://theses.hal.science/tel-00733738v1>

Submitted on 19 Sep 2012

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 : 2122

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Jean-Nicolas AUDINOT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

Sur de nouveaux oxydes conducteurs mixtes pour cathodes de piles à combustible SOFC

Soutenue le 21 Octobre 1999

Après avis de : MM.	J. Fouletier	Professeur	Rapporteurs
	G. Mairesse	Professeur	

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	J. Etourneau	Professeur	Président Examineurs
	M. Pouchard	Professeur	
	M. J. P. Loup	Professeur	
	N. Mermilliod	CEA Grenoble	
	J. C. Grenier	Directeur de recherche	
	J. M. Bassat	Chargé de recherche	

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux grâce au soutien financier du Ministère de la Recherche, que je tiens à remercier vivement ici.

Je remercie Mr. Le Professeur J. Etourneau, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueilli au laboratoire, et pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Mr. Le Professeur G. Mairesse pour avoir bien voulu consacrer une partie de son temps à juger ce travail et participer à ce jury de thèse. Je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

J'adresse mes respectueux remerciements à Mr. Le Professeur J. Fouletier pour avoir accepté de juger ce manuscrit et de participer à ce jury de thèse. Je le remercie également pour les discussions très enrichissantes que nous avons eues.

Ma gratitude va également à Mme. N. Mermilliod, Commissariat à l'Energie Atomique Grenoble, pour avoir pris sur son temps un moment afin d'évaluer ce manuscrit et de participer à ce jury. Je la remercie vivement.

Je tiens également à remercier Messieurs J. M. Bassat et J. C. Grenier pour avoir accepté d'être responsables de cette thèse et participé au jugement de ce travail. Je leur adresse également mes remerciements pour le temps qu'ils ont bien voulu accorder à la correction de ce manuscrit, ainsi que les discussions que nous avons eues.

Je tiens également à remercier Mr. Le Professeur M. Pouchard pour avoir participé à ce travail et pour les discussions au cours desquelles j'ai pu bénéficier de ses conseils et de son expérience très enrichissante. Qu'il trouve ici le témoignage de mon plus grand respect et de ma sympathie.

J'adresse également mes remerciements à J. P. Doumerc et M. Onillon qui m'ont fait bénéficier de leurs connaissances dans les propriétés de transport et le temps qu'il ont su m'accorder.

Je remercie vivement P. Dordor, A. Marquestaut et E. Ciracq, du service des mesures électriques ainsi que L. Rabardel, D. Denux et J. Villot du service des mesures thermiques pour leur participation à ce sujet, me permettant d'acquérir de nombreuses données expérimentales cruciales à ce travail.

J'associe à ces remerciements A. Wattiaux, J. M. Heintz, E. Sellier, A. Villesuzanne et F. Mauvy (et son effort pédagogique) qui ont eu la gentillesse de participer activement à ce travail.

C. Armand, Ingénieur à l'INSA, a participé par spectroscopie SIMS à la poursuite de l'oxygène ^{18}O que j'avais fait diffuser dans mes céramiques. Je le remercie vivement pour ces fructueuses journées de chasse passées à Toulouse.

Je suis très reconnaissant de l'aide apportée par les membres de l'Institut et plus particulièrement J. P. Cazorla, E. Lebraud et S. Toulin. Un grand merci à F. Castex pour le prêt de son ordinateur (quand il fonctionne) et de ses imprimantes ainsi que pour le dopage en chewing gum fourni pendant ces 3 années.

C. Sebillaut et A.M Castagnos ont également participé à ce travail durant leur stage.

Enfin je tiens beaucoup à remercier les jeunes chercheurs et stagiaires pour leurs conseils et pour avoir su entretenir une atmosphère de bonne humeur au sein du laboratoire.

Merci à la grande équipe de sportifs Christelle, Bruno, Corine, Virginie, Guillaume, Martine et Stéphane pour m'avoir permis de maintenir ma forme physique et morale.

A mes parents, mes grands-parents

A Muriel

A ma sœur et toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Tables des matières

INTRODUCTION.....	5
-------------------	---

CHAPITRE I- ETAT DE L'ART DES PILES À COMBUSTIBLE.....	7
--	---

1- UNE SOURCE D'ÉNERGIE IDÉALE.....	8
1.1- Principe d'une pile à combustible.....	8
1.2- Tension délivrée par une pile.....	10
1.3- Rendement énergétique.....	11
2- LES DIFFÉRENTS TYPES DE PILES À COMBUSTIBLE.....	13
2.1- Les piles alcalines, AFC.....	14
2.2- Les piles à membrane polymère, PEMFC.....	15
2.3- Les piles à acide phosphorique, PAFC.....	15
2.4- Les piles à carbonates fondus, MCFC.....	16
2.5- Les piles à électrolyte solide, SOFC.....	16
3- LES SOFC, PILES À HAUTE TEMPÉRATURE.....	17
3.1- La technologie des SOFC actuelles.....	17
3.2- Les matériaux actuels des SOFC haute température (900-1000°C).....	19
3.3- Critères de résistivité des électrodes d'une SOFC en fonctionnement.....	21
3.4- Le problème des SOFC: la température de fonctionnement.....	21
3.5- Adaptation des électrodes par l'utilisation d'un conducteur mixte.....	23
3.6- Etude bibliographique des matériaux pour cathode de piles à combustible.....	25
3.7- Nos objectifs : concevoir de nouveaux matériaux à conductivité mixte.....	27

CHAPITRE II- GÉNÉRALITÉS SUR LES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DANS LES CONDUCTEURS MIXTES.....	31
--	----

1- CONDUCTEURS ÉLECTRONIQUES ET IONIQUES :	
CONDUCTEURS MIXTES.....	32
1.1- Conductivité électronique.....	32

1.2- Conductivité ionique.....	37
1.3- Conductivité mixte.....	38
2- MESURES DU TRANSPORT IONIQUE DANS LES CONDUCTEURS IONIQUES.....	39
2.1- L'impédance complexe.....	39
2.2- La perméation de l'oxygène.....	39
2.3- Conception d'une cellule de perméation.....	41
2.4- Echange isotopique de l'oxygène.....	42
3- MESURE DE LA DIFFUSION DE L'OXYGÈNE PAR TRACEUR ^{18}O	42
3.1- Principe de la mesure.....	42
3.2- Echange isotopique.....	42
3.3- Détermination de la concentration de ^{18}O par SIMS.....	43
3.4- Détermination du coefficient de diffusion du traceur.....	46
3.5- Corrélation diffusion ionique et conductivité ionique.....	49
3.6- Diffusion sous pO_2 variable, mise en évidence des mécanismes de diffusion.....	51
3.6.a- Effet de la pression partielle d'oxygène sur le coefficient d'échange de surface k	51
3.6.b- Effet de la pression partielle d'oxygène sur le coefficient de diffusion D^*	53
4- EXEMPLE DANS LE CAS D'UN COMPOSÉ CONDUCTEUR IONIQUE $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$	54
5- CONCLUSIONS.....	55

CHAPITRE III- NOUVEAUX MATÉRIAUX CONDUCTEURS MIXTES.....	59
--	----

1- RAPPEL DE LA STRUCTURE PEROVSKITE.....	60
1.1- Structure.....	60
1.2- Lacunes dans la structure perovskite.....	60
1.2.a- Lacunes cationiques :.....	60
1.2.b- Lacunes anioniques :.....	61
2- MATÉRIAUX ÉTUDIÉS.....	61
2.1- Matériau dérivé de $(\text{La},\text{Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$ - $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$	61

2.2- Matériau dérivé de (La,Sr)FeO _{3-δ} - (La,Sr)NiO _{3-δ}	62
2.3- Solution solide entre LaGaO ₃ et LaNiO _{3-δ}	63
3- PRÉPARATION, MISE EN FORME ET CARACTÉRISATIONS	
DES MATÉRIAUX.....	63
3.1- Elaboration des matériaux.....	63
3.2- Mise en forme et frittage des céramiques :.....	64
3.3- Etude de la composition chimique de 20 à 1000°C :.....	67
3.4- Etude structurale des oxydes:.....	70
4- MESURES DU COEFFICIENT DE DILATATION DES OXYDES	
LSFC, LSFN ET LGN.....	72
5- PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT	73
5.1- Etude de la conductivité	
électronique.....	73
5.2- Etude du transport ionique.....	78
5.2.a- Mesure de la diffusion ionique dans LSFC.....	78
5.2.b- Détermination des propriétés de transport ionique dans de nouveaux oxydes.....	82
5.2.c- Calcul de la conductivité ionique σ_i	87
6- CONCLUSIONS	90

CHAPITRE IV- VERS DE NOUVELLES CATHODES PLUS PERFORMANTES.....	93
---	-----------

1- CORRÉLATIONS CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	-
PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT.....	94
1.1- Relation structure - propriétés de transports.....	94
1.2- Relation sous-stœchiométrie – propriétés de transports.....	98
2- OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORTS	99
2.1- Facteurs modulables ; application.....	99
2.2- Résultats expérimentaux.....	100
2.2.a- Composition chimique.....	100
2.2.b- Etude structurale.....	101
2.2.c- Propriétés de transport électronique.....	102
2.2.d- Propriétés de transport ionique.....	103

2.3- Conclusions.....	109
3- LIMITE DE LA DIFFUSION PAR LES RÉACTIONS DE SURFACE.....	109
3.1- Critère de limite du flux d'oxygène à travers une céramique ; Lc.....	109
3.2- Flux d'oxygène dans les conducteurs mixtes.....	112
4- AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DE CATHODES À OXYGÈNE, PERSPECTIVES.....	116
4.1- Propriétés catalytiques de cathodes à oxygène.....	116
4.2- Augmentation de la réactivité des électrodes.....	116
5- CONCLUSIONS.....	121

CONCLUSION GENERALE.....	125
--------------------------	-----

ANNEXE I - V

Introduction

Introduction

Si le procédé de fonctionnement d'une pile à combustible date de plus d'un siècle, son développement a été plus cyclique. Mise en avant lors de la conquête spatiale (notamment lors des vols Apollo), ce n'est que récemment que leur application commerciale a pu être envisagée avec leur introduction dans des véhicules électriques comme la Mercedes Classe A (Daimler Benz) ou le bus de la Sté Ballard (Chap. I).

Une pile à combustible permet la conversion directe en énergie électrique de l'enthalpie libre de la réaction chimique entre un combustible (H_2 , CH_4) et un comburant (air, oxygène). Cette réaction peut se dérouler à différentes températures qui dépendent de la nature de la pile à combustible.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), dites piles de haute température, fonctionnant entre 900 et 1000°C. Envisagées pour des applications stationnaires, leur intérêt, outre un rendement élevé, est la possibilité d'utiliser comme combustible du méthane réformé *in situ* sur l'anode. Ceci fait par ailleurs l'objet de nombreuses recherches dont les principaux acteurs sont les producteurs de Gaz (GDF, Tokyo Gas, ...).

De conception tout solide, les matériaux constituant ces piles (la cathode, l'anode, l'électrolyte et les interconnecteurs,) actuellement utilisés sont des oxydes de structures perovskite et fluorine. Cependant, le fonctionnement à haute température pénalise leur développement du fait de l'utilisation de matériaux onéreux et de la réactivité entre les oxydes entraînant une dégradation trop rapide. Leur application commerciale à grande échelle nécessite impérieusement un abaissement de la température de fonctionnement autour de 650-750°C, température pour laquelle on envisage même l'utilisation directe du méthane (Chap. I).

Ceci suppose la mise au point de nouvelles électrodes, tant du point de vue de leur composition chimique que de leur mise en forme (couches minces ou épaisses de quelques μm).

Côté anodique, des travaux sont encore en cours pour améliorer les propriétés catalytiques des électrodes. Des études de faisabilité ont récemment démontré que l'utilisation directe du méthane comme combustible était possible..

Côté cathodique, la réduction de l'oxygène en ions O^{2-} est limitée par l'existence d'un

triple contact entre le gaz, l'électrode et l'électrolyte limitant la cinétique de réaction. La solution alors envisagée dans ce travail est une cathode *conductrice électronique* (collectrice de charges) et *conductrice ionique* (transport des ions O^{2-}) afin d'améliorer les *propriétés électrocatalytiques* de ces électrodes. Ceci définit le matériau comme étant un *conducteur mixte* (Chap. I).

Cette double fonctionnalité peut être obtenue notamment dans les oxydes de structure perovskite, structure que nous avons choisie pour les matériaux qui feront l'objet de ce mémoire.

Seule une étude des propriétés de transport à haute température permet de caractériser une électrode du point de vue de ses performances. Au début de ce travail, aucune des deux conductivités (ionique ou électronique) ne pouvait être mesurée au laboratoire, dans le domaine de température souhaité. En collaboration avec le service des mesures électriques une nouvelle cellule de mesure de la conductivité électronique à haute température (20-1100°C) a été développée. Pour la détermination de la conductivité ionique, deux méthodes indirectes de caractérisation connues par des travaux antérieurs ont été développées : la mesure de perméation de l'oxygène et celle du coefficient de diffusion de l'isotope ^{18}O (Chap. II).

La caractérisation de quelques matériaux décrits dans la littérature pour leurs propriétés remarquables, et de nouveaux matériaux que nous avons préparés par les techniques classiques de la chimie du solide, nous permettront de donner une direction de recherche pour la conception de nouveaux matériaux conducteurs mixtes (Chap. III).

Ceci sera étayé par quelques exemples présentés dans le Chapitre IV.

Chapitre I-Etat de l'art des piles à combustible

1-Une source d'énergie idéale

La diminution inéluctable des ressources fossiles de la planète, la pression environnementale face aux émissions atmosphériques et sonores massives, encouragent fortement l'utilisation d'énergies propres comme celles produites par les piles à combustible. Au cours de ces dernières années, les recherches sur ces systèmes se sont multipliées.

1.1-Principe d'une pile à combustible

Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé Sir W. Grove expérimente en 1839 la première pile à combustible (acide phosphorique) produisant de l'électricité et de l'eau [1].

Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'interconnecteurs (ou plaques bi-polaires) formant ainsi un « stack » (ou module) (Fig. I-1).

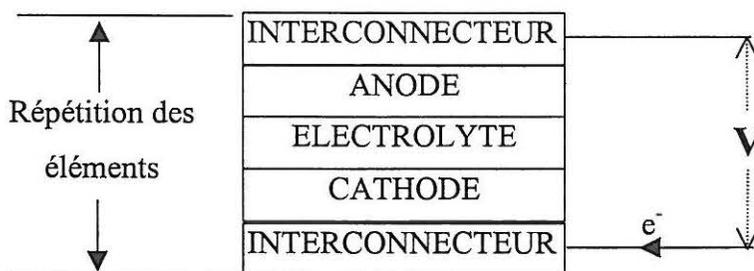


Fig. I-1 Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

Dans la pratique, la pile est constituée d'un grand nombre de ces modules qui sont raccordés électriquement en parallèle ou en série. Les gaz doivent être alors distribués à chacun de ces modules selon le schéma de principe montré à la Fig. I-2.

Le principe de fonctionnement d'un module dans le cas d'un électrolyte conducteur ionique O^{2-} est illustré sur la Fig. I-3.

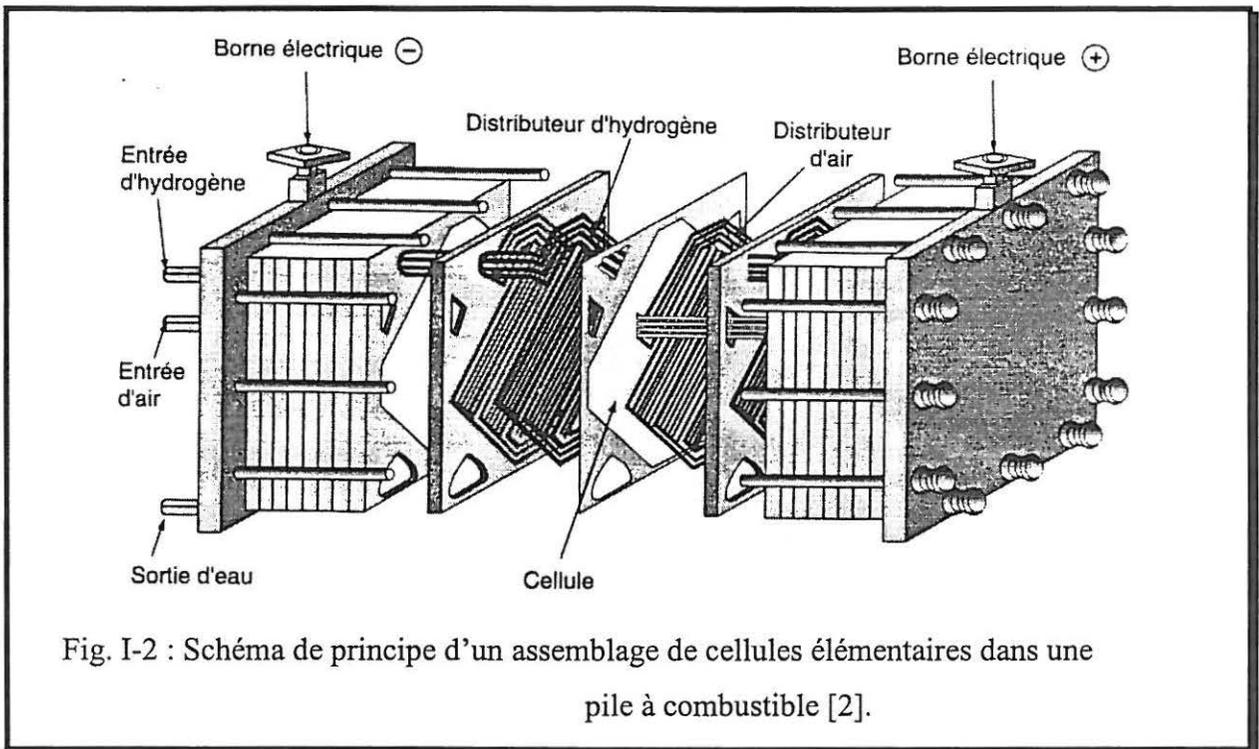


Fig. I-2 : Schéma de principe d'un assemblage de cellules élémentaires dans une pile à combustible [2].

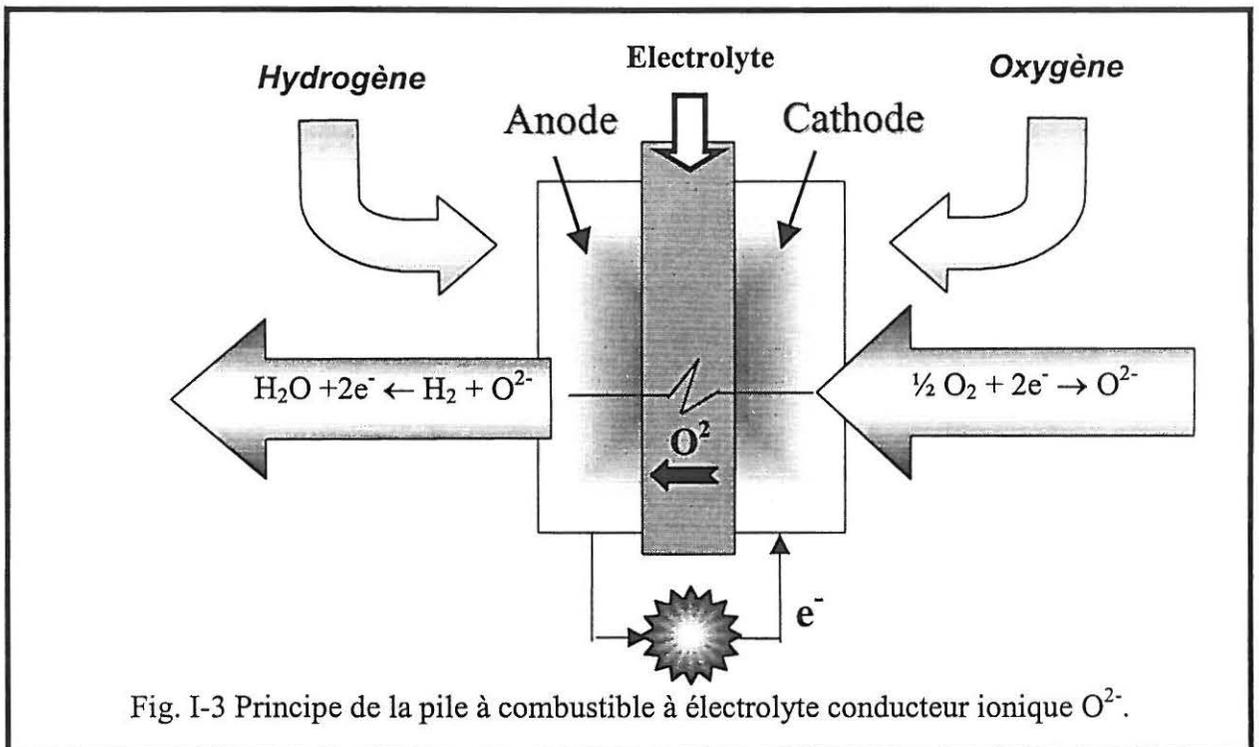
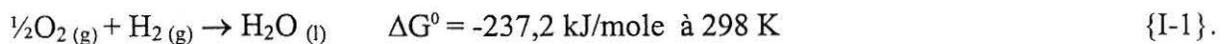


Fig. I-3 Principe de la pile à combustible à électrolyte conducteur ionique O^{2-} .

Le comburant, côté cathodique, est réduit par les électrons provenant de l'anode et le combustible est oxydé côté anodique. Suivant le type de pile, un des deux ions formés traverse l'électrolyte pour réagir avec l'autre et former ainsi de l'eau. La réaction globale s'écrit :



Le rendement de cette réaction n'étant pas de 100%, une partie de l'enthalpie libre de la réaction est libérée sous forme de chaleur ce qui permet de maintenir la pile en température (Tableau I-1). Dans les piles dites "haute température", l'excédent de chaleur peut être récupéré pour le chauffage (cogénération), voire même pour entraîner une turbine générant à son tour de l'électricité. Dans les piles dites "basse température", cet excédent de chaleur est inutilisable pour une application bien au contraire, il est nécessaire de l'évacuer à l'aide de systèmes annexes de refroidissement.

Dans une pile à combustible, l'hydrogène (combustible) peut provenir d'un réservoir sous pression ou cryogénique. Il est aussi possible de l'obtenir après reformage d'un hydrocarbure comme le méthane ou d'un dérivé comme le méthanol.

L'oxygène provient généralement de l'air qui, selon les piles, doit être purifié (décarbonatation, ...) afin de ne pas empoisonner l'électrolyte ou les catalyseurs de certaines piles (KOH, platine, ...). Si les premières piles ont été utilisées lors de la conquête spatiale (satellites et navettes américaines), les récents progrès dans les céramiques, les polymères et les catalyseurs les rendent aujourd'hui accessibles aux applications industrielles.

1.2-Tension délivrée par une pile

Les électrons apportés à l'anode et ceux consommés à la cathode sont à l'origine de la différence de potentiel que l'on peut retrouver aux bornes de la pile en fonctionnement (Fig. I-4).

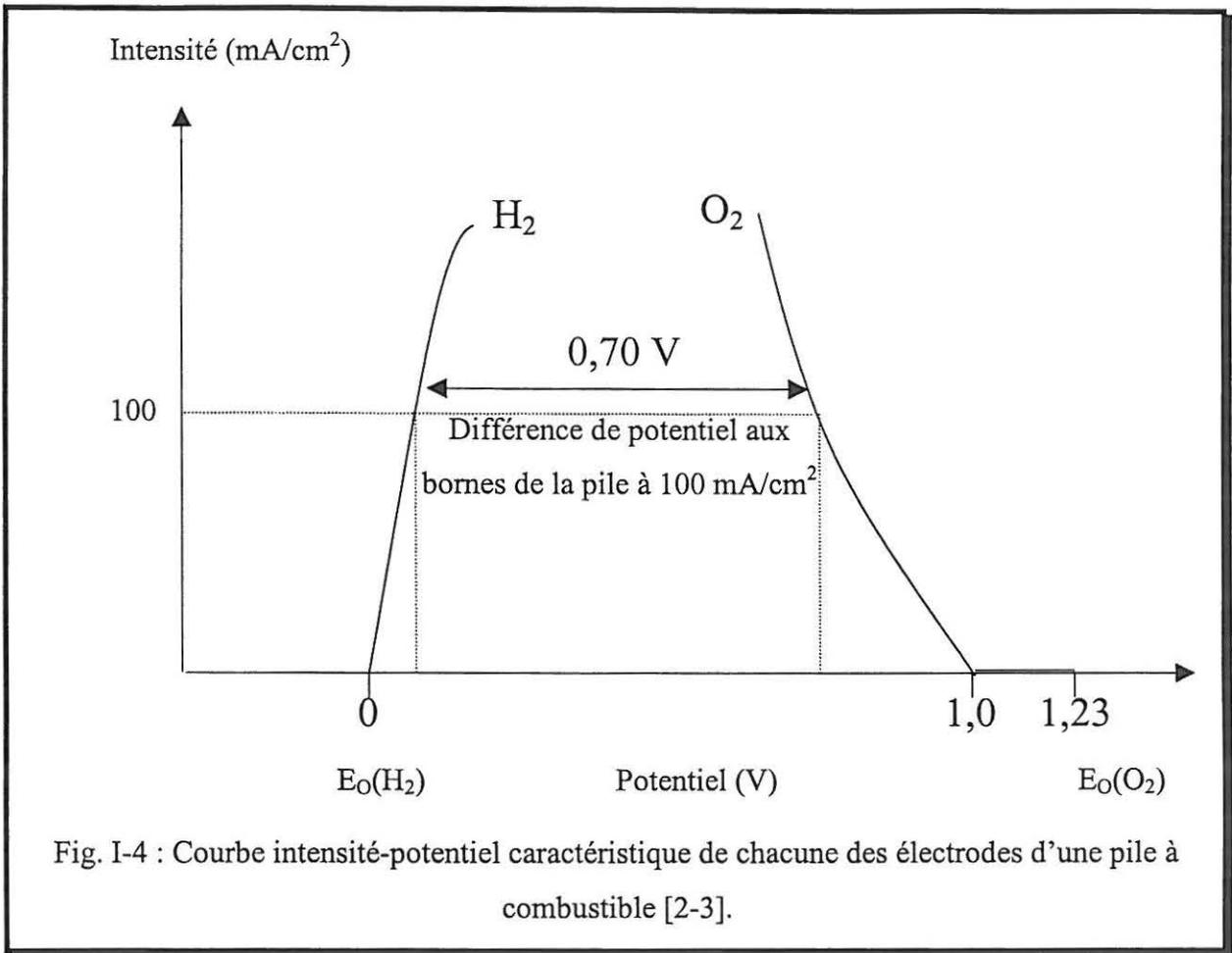


Fig. I-4 : Courbe intensité-potential caractéristique de chacune des électrodes d'une pile à combustible [2-3].

La différence de potentiel théorique entre le potentiel d'une électrode à oxygène et celui d'une électrode à hydrogène est de 1,23 V en circuit ouvert (1,18 V pour la formation d'eau gazeuse) à 298 K. Cependant, cette différence de potentiel en circuit fermé est abaissée. Ceci est dû en partie à la cinétique des réactions électrochimiques et aux chutes ohmiques. Par exemple sous un courant de 100 mA/cm², à 80°C, on constate en général pour les piles alcalines de type ZEVCO que la tension délivrée n'est plus que de 0,70 V (Fig. I-4) abaissant le rendement Γ_{pile} de la pile.

1.3-Rendement énergétique

Non soumis aux limitations du cycle de Carnot, leur rendement théorique énergétique peut atteindre en théorie 1. Il correspond au rapport de l'enthalpie libre de la formation de l'eau ΔG° {I-1} sur l'énergie thermique ΔH° délivrée par la réaction.

$$\Gamma_{\text{max}} = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ$$

En réalité ce rendement est de 83% lors de la formation de l'eau liquide ($\Delta H^\circ = -283\text{kJ/mol}$) et 95% pour l'eau gazeuse ($\Delta H^\circ = -242\text{kJ/mol}$) et ceci à 25°C. A des températures plus élevées (1000°C), ce rendement descend à 74%.

Ceci est un rendement énergétique maximal ne tenant pas compte de l'abaissement de la tension délivrée par la pile en circuit fermé (Chap. I.1.2-).

La différence entre la tension en circuit ouvert E_0 et fermé $E(I)$ est la somme des surtensions η aux électrodes (η_a à l'anode et η_c à la cathode) ainsi que les chutes ohmiques des différents composants de la pile (cathode R_C , électrolyte R_E , anode R_a , collecteur de courant R_{CC}).

Elle peut s'écrire comme étant [4] :

$$E(I) = E_0 - (R_C + R_E + R_a + R_{CC})I - \eta_a - \eta_c$$

Le rendement potentiel devient $\Gamma_E = E(I)/E_0$

En plus des polarisations d'électrodes, d'autres causes viennent abaisser le rendement global comme le rendement faradique Γ_f . Il est relatif au nombre d'électrons effectivement obtenu par les réactions électrochimiques. En général le rendement Γ_f est de 1 avec le dihydrogène qui délivre 2 électrons. Mais dans le cas du méthanol (6 électrons en théorie) si l'oxydation s'arrête au formaldéhyde (2 électrons échangés) ou à l'acide formique (4 électrons) le rendement faradique est abaissé du même rapport. Du côté cathodique, dans certain cas, la formation d'eau oxygénée limite l'échange à 2 au lieu de 4 électrons.

Ce rendement faradique peut être affecté aussi par la présence d'une conductivité électronique au cœur de la pile parfois observée dans celle à électrolyte solide (coté anodique de l'électrolyte).

D'autres rendements doivent être comptabilisés comme le rendement matière Γ_m qui tient compte du taux réel d'utilisation des réactifs.

Le rendement système Γ_s tient compte des périphériques et de leur fonctionnement (compresseur, ...). Ils utilisent l'énergie délivrée par la pile.

Le rendement global est donc le produit de ces rendements :

$$\Gamma_{\text{pile}} = \Gamma_{\text{max}} \cdot \Gamma_E \cdot \Gamma_f \cdot \Gamma_m \cdot \Gamma_s$$

Par exemple [2], une pile fonctionnant à 25°C sous 0,7 V, rejetant de l'eau gazeuse, utilise 90% de l'hydrogène admis et 20% de son énergie est autoconsommée par ses périphériques. Son rendement global est de :

$$\Gamma_{\text{pile}} = 0,95 \times 0,7 / 1,18 \times 1 \times 0,9 \times 0,8 = 40 \%$$

A titre de comparaison, le rendement des moteurs thermiques actuels est de 25 %.

2-Les différents types de piles à combustible

Une pile à combustible comporte deux électrodes séparées par l'électrolyte isolant électronique qui peut être soit liquide, soit solide au travers duquel s'effectue l'échange ionique. Il existe cinq types de piles à combustible qui, suivant l'électrolyte, fonctionnent à différentes températures. Leurs caractéristiques sont rappelées dans le Tableau I-1.

Type de piles à combustible	T° de Fonctionnement	Rendement Total [5]	Description Electrolyte/ électrode	Combustible Comburant
<i>AFC</i> Alkaline Fuel Cell	80°C	~ 35%	<ul style="list-style-type: none"> • KOH concentré • Electrodes carbone dopées Pt, Ag. 	<ul style="list-style-type: none"> • H₂ pur • Air ou O₂ pur
<i>PEMFC</i> Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell	80°C	~ 35%	<ul style="list-style-type: none"> • Nafion® • Electrodes dopées Pt 	<ul style="list-style-type: none"> • H₂ pur • Air ou O₂ pur
<i>PAFC</i> Phosphoric Acid Fuel Cell	~ 200°C	~ 40%	<ul style="list-style-type: none"> • H₃PO₄ concentré • Electrodes dopées Pt 	<ul style="list-style-type: none"> • H₂, CH₄, CH₃OH • Air
<i>MCFC</i> Molten Carbonate Fuel Cell	~ 650°C	~ 50%	<ul style="list-style-type: none"> • Sels fondus, Li₂CO₃/Na₂CO₃ • Electrodes en nickel 	<ul style="list-style-type: none"> • H₂, CH₄, • Air
<i>SOFC</i> Solid Oxide Fuel Cell	~ 1000°C	~ 55% et 70% en cogénération	<ul style="list-style-type: none"> • Céramique oxyde solide • Electrodes en nickel et céramique oxyde solide 	<ul style="list-style-type: none"> • H₂, CH₄, CH₃OH • Air

Tableau I-1 Description technologique des piles à combustible

Les piles alcalines et polymères sont qualifiées de piles à basse température du fait de leur fonctionnement en dessous de 100°C. Ceci leur permet d'être envisagées comme piles à combustible embarquées dans un véhicule électrique. Cependant elles doivent satisfaire à un cahier des charges poids/puissance plus strict que pour des applications stationnaires[6, 7, 8].

A 200°C se situent les piles avec un électrolyte à acide orthophosphorique. Puis de 600 à 700°C, les piles à carbonates fondus et enfin de 850 à 1000°C les piles à électrolyte solide.

Au Tableau I-2 sont rassemblées les réactions électrochimiques qui se déroulent aux électrodes des différentes piles. Ainsi, apparaît la réaction de la formation d'eau qui selon les cas se produit à la cathode ou à l'anode.

<i>Type de piles à combustible</i>	<i>Réaction à l'anode</i>	<i>Espèce mobile dans l'électrolyte</i>	<i>Réaction à la cathode</i>
<i>AFC</i> Alkaline Fuel Cell	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	OH^-	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
<i>PEMFC</i> Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H_3O^+	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
<i>PAFC</i> Phosphoric Acid Fuel Cell	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H_3O^+	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
<i>MCFC</i> Molten Carbonate Fuel Cell	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	CO_3^{2-}	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
<i>SOFC</i> Solid Oxide Fuel Cell	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	O^{2-}	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Tableau I-2 : Réactions électrochimiques dans les piles à combustible

2.1-Les piles alcalines. AFC

Les piles AFC ont été utilisées intensivement dans la technologie spatiale (piles Apollo) et les applications militaires (sous-marins et véhicules armés).

La pile est sensible au dioxyde de carbone provenant du combustible (d'où la nécessité d'hydrogène pur) ou du comburant utilisé (oxygène). Par ailleurs, comme pour les piles PEMFC et PAFC, le catalyseur utilisé est le platine (~90 FF/g), rendant onéreux ces systèmes. Mais depuis quelques temps de nouveaux catalyseurs à base de nickel (nickel de Raney) ou de cobalt côté anodique ainsi que de charbon actif (cathode) relancent l'intérêt pour ces piles.

L'utilisation de la potasse KOH (30 à 45%) comme électrolyte qui doit circuler est un écueil pour une exploitation commerciale. La puissance délivrée est de l'ordre de 100 mW/cm².

Il n'existe actuellement qu'un seul constructeur, l'anglais Zevco (ex Elenco), avec une technologie mature et des procédés de fabrication simples (pressage à froid), qui

commercialise des modules de 2,5 à 10 kW [9].

2.2-Les piles à membrane polymère. PEMFC

Ce sont les piles actuellement les plus médiatisées en raison de leur application comme pile embarquée dans les véhicules tels le van Mercedes NocarII, (Daimler-Benz sous licence Ballard, 50 kW) roulant jusqu'à 110 km/h avec une autonomie de 250 km et dernièrement Nocar III et IV (Mercedes classe A, 50 kW) avec une autonomie de 400 km.

Ces piles sont plus tolérantes au CO₂. Il est possible d'utiliser de l'hydrogène ou du combustible préalablement réformé. Cependant ce type de pile (outre le catalyseur platine, ~ 0,15-4 mg/cm²) possède une membrane généralement onéreuse (type Nafion, 2 à 3000 FF/m²). De nombreux problèmes d'évacuation d'eau viennent aussi pénaliser son fonctionnement qui permet de délivrer 200 à 350 mW/cm².

Deux constructeurs proposent des modules, le canadien Ballard et l'italien De Nora [10]. Benz, Ford, Chrysler et Alsthom [11] avec des modules d'une puissance de 50 à 205 kW utilisent des piles canadiennes. Renault [12], Peugeot-Citroën, Nissan et Toyota (5 kW) ont débuté récemment avec des piles italiennes.

Une étude de l'US Department of Energy (US DOE) envisage un prix de revient de 50 \$/kW pour permettre une production de masse (contre 1200 \$/kW actuellement) [6].

Il existe des piles à électrolyte polymère qui peuvent utiliser directement du méthanol comme combustible. Dans ce cas elles sont dites Pile directe à méthanol (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell) [13].

2.3-Les piles à acide phosphorique. PAFC

Cette filière est la plus avancée technologiquement, utilisant comme électrolyte l'acide phosphorique qui est stable mais impose l'emploi de platine dans les électrodes (~ 0,5 mg/cm²). Cependant, en milieu corrosif (électrolyte) et en présence de monoxyde de carbone, le catalyseur platine est empoisonné. Les performances obtenues sont de l'ordre de 100 à 300 mW/cm². Ce type de pile, d'utilisation stationnaire, est exploité essentiellement au Japon par Mitsubishi Electric Corporation (MELCO) qui par exemple a réalisé des piles de 200 kW (Hôtel Plaza à Osaka), Kansai Electric Power Co, Tokyo-Bay (5 MW), Goî (10 MW) [14], et aux Etats Unis avec des sites de 200 kW (Intl. Fuel Cells Corps)....

Depuis début 1999, EDF-GDF fait fonctionner une pile de 200 kW alimentée au gaz

naturel et reliée au réseau EDF à Chelles (Seine et Marne) [15].

Cependant le prix du kilowatt est de l'ordre de 2500 à 5000 \$ US et la plus optimiste des prévisions ne permet pas de descendre en deçà de 1500-2000 \$ [6].

2.4-Les piles à carbonates fondus, MCFC

Les piles MCFC diffèrent des piles précédentes par l'utilisation comme électrolyte de carbonate fondu ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$). Fonctionnant à 650°C dans un milieu très corrosif, les électrodes sont en nickel à l'anode et en oxyde de nickel à la cathode, sans métaux précieux. Les problèmes majeurs sont surtout d'ordre technologique : l'étanchéité des cellules à haute température et la corrosion. Cependant, à cette température, le combustible peut être directement réformé sur l'anode. Les performances sont de 100 à 300 mW/cm^2 .

Des unités de 2 MW (Santa-Clara, Californie, alimentant 2 000 foyers) ont été testées, ainsi qu'une de 250 kW en Allemagne (1998) et une autre de 1 MW à Kawagoe (Japon). Les industriels présents dans ce secteur sont MC Power, IFCC (USA), BCN (Pays Bas), Deutche Aerospace, Ansaldo (Italie), Hitachi, Mitsubishi et Tokyo Gas.

2.5-Les piles à électrolyte solide, SOFC

Entièrement tout solide, une pile SOFC présente l'avantage de ne mettre en présence que des milieux gazeux et solide atténuant ainsi les problèmes d'étanchéité. Son fonctionnement à haute température ($900\text{-}1000^\circ\text{C}$) permet tout comme pour les MCFC, le vaporéformage du méthane in situ. L'évacuation de la chaleur produite par la pile permet un couplage à une turbine à gaz, ou en mode cogénération (eau chauffée) des rendements plus élevés de 70%.

Si les performances peuvent atteindre 2 W/cm^2 (3 A/cm^2 !!) [16], la valeur recherchée est plutôt de l'ordre de 0,2 à $0,5 \text{ W/cm}^2$.

Si actuellement aucune pile de ce type n'est commercialisée, de grands groupes comme Gec-Alsthom (10 kW), Mitsubishi [14], Siemens - Westinghouse (25 kW), Zteck, Risoe (Danemark) ou Sulzer-Hexis (2 kW) proposent des prototypes très avancés [17]. Les projets futurs sont de plus grande taille (200 à 500 MW). Le prix de la commercialisation de ce type de pile est estimé à 500 \$/kW pour « le stack » et 1000 \$/kW pour l'ensemble [18, 19].

Le cœur d'une pile à combustible de type SOFC fonctionnant actuellement, est constitué uniquement d'oxydes qui sont de structure fluorine (l'électrolyte et l'anode à base d'oxyde de zirconium) ou perovskite (l'interconnecteur LaCrO_3 ou la cathode LaMnO_3) [17,].

Ces matériaux à base d'oxydes ont été largement étudiés par le groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs. Devant les problèmes rencontrés dans ce type de pile (que nous exposerons plus loin), nous avons voulu apporter nos compétences de chimiste du solide au niveau des matériaux de la pile, notamment de la cathode.

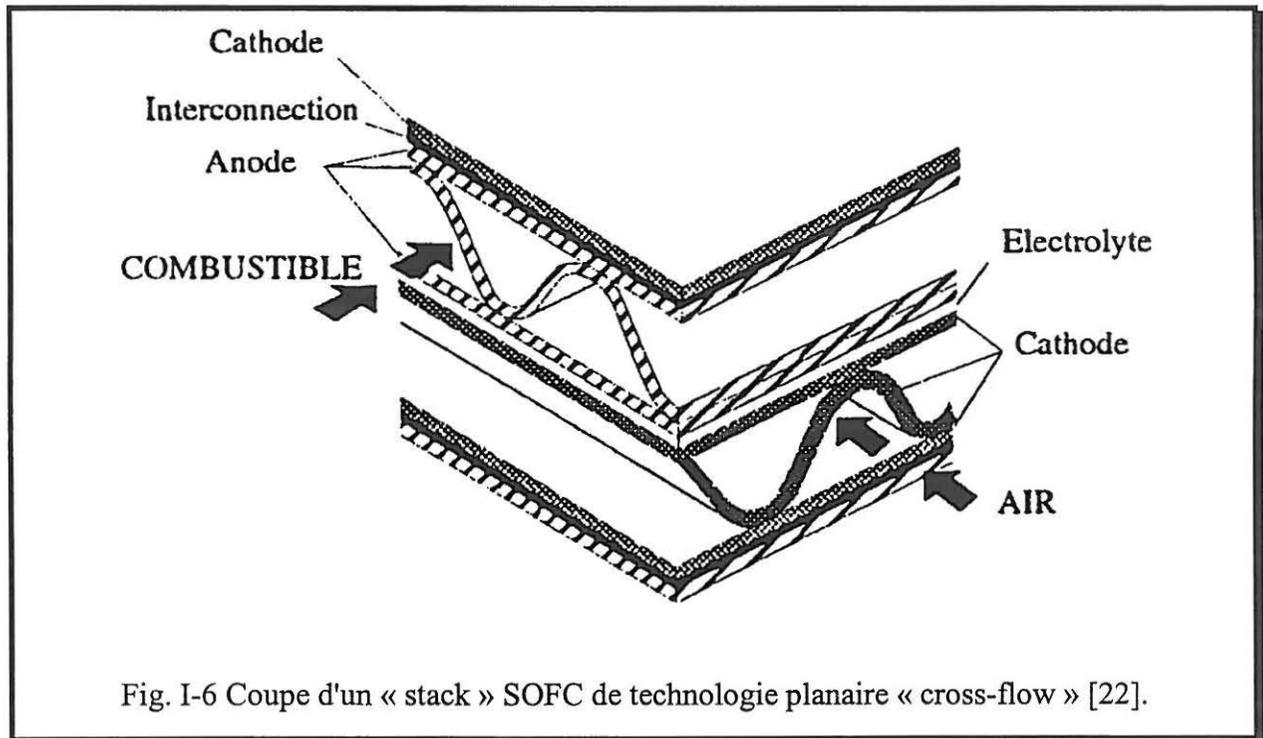
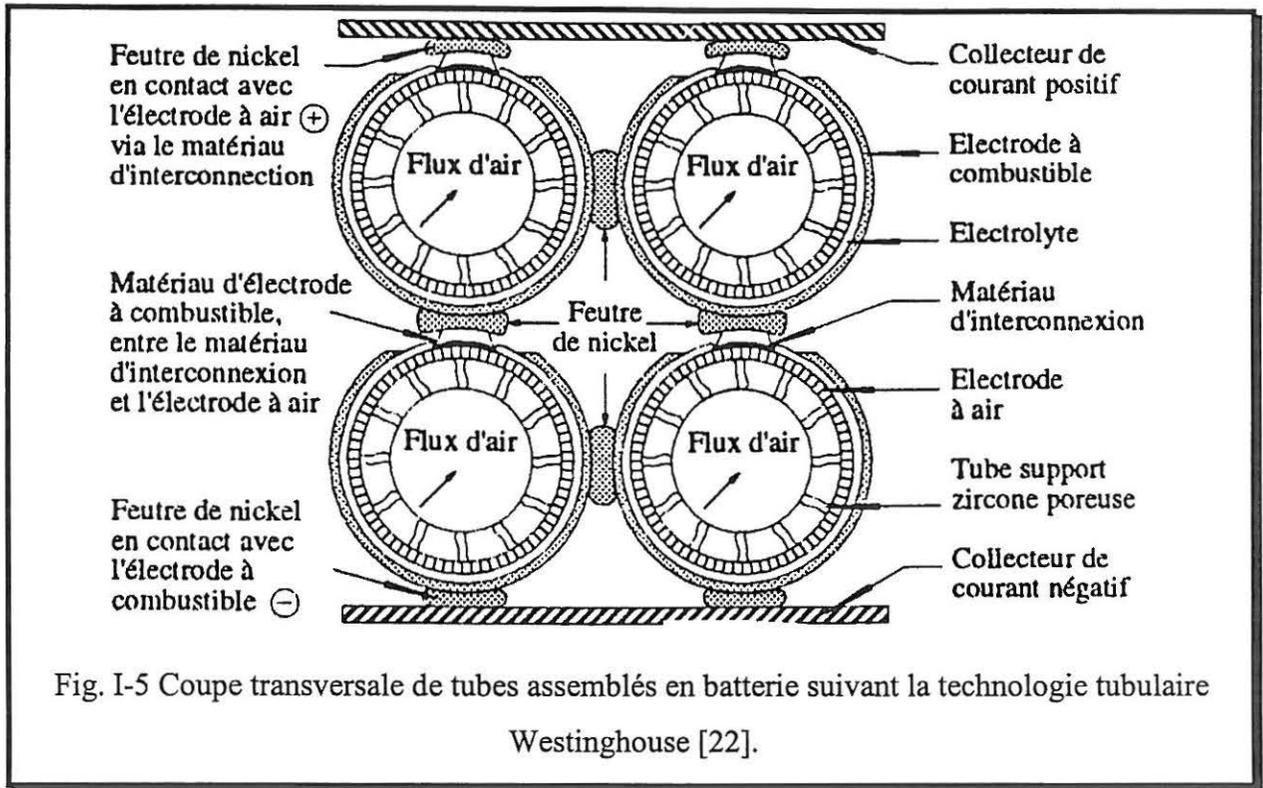
3-Les SOFC, piles à haute température

3.1-La technologie des SOFC actuelles

Deux technologies s'affrontent: l'une tubulaire développée par Westinghouse et l'autre planaire utilisée par Siemens et Sulzer. Cependant il semblerait qu'actuellement la fusion Siemens- Westinghouse dans le domaine des SOFC aille vers le choix tubulaire.

Dans ces deux types de technologie, la tension recherchée aux bornes de la pile doit être de l'ordre de 0,7 V et délivrer une densité de courant de $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, donnant une puissance de $0,2 \text{ W.cm}^{-2}$ pour un rendement de combustion du combustible de 85% [20].

La technologie de Westinghouse utilise des tubes de 1,5 m de long et 22 mm de diamètre, se connectant en batterie (Fig. I-5) et produisant 25 kW. Avec ce procédé, la cathode formée par extrusion-frittage est au centre du tube (d'épaisseur $2200 \mu\text{m}$) et joue le rôle de support poreux (de porosité 20-40 %). L'électrolyte (ZrO_2 dopé), qui doit être étanche, est déposé par CVD. Il est alors dit supporté ($40 \mu\text{m}$). L'anode ($100 \mu\text{m}$) est déposée par CVD ou spray et présente une porosité élevée (20-40%). L'interconnecteur ($85 \mu\text{m}$) dans ce cas joue le rôle de collecteur de charges entre les tubes [21]. Dans cette technologie, le courant ionique (O^{2-}) s'établit de l'intérieur du tube où circule l'air vers la périphérie, l'hydrogène (ou méthane) étant à l'extérieur.

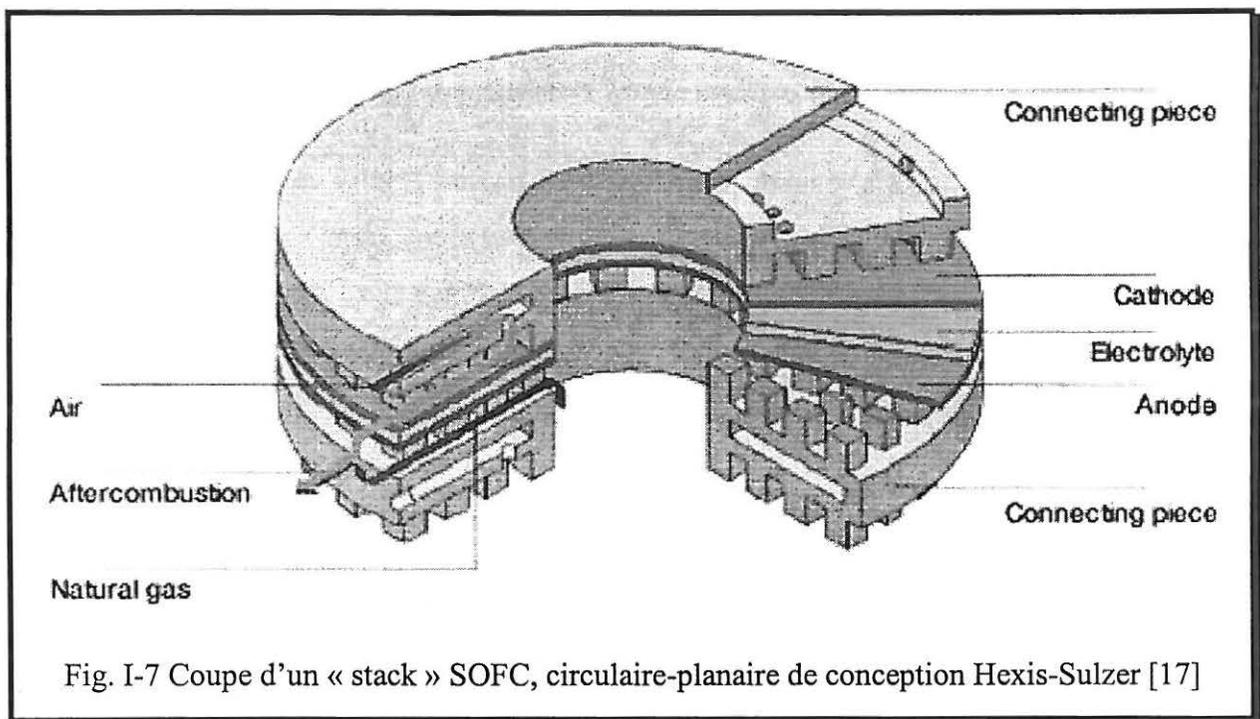


La technologie planaire consiste en un sandwich de plaques céramiques reliées par l'interconnecteur séparant par là-même le combustible du comburant. A partir de cette technologie, deux variantes sont proposées, la technologie « cross-flow » où le combustible et

le comburant circulent perpendiculairement (Fig. I-6) et « counter-flow » avec une circulation à contre-sens.

Les dernières dimensions (épaisseur) fournies par les constructeurs [23] sont un électrolyte de 100 μm entre l'anode de 30 μm et la cathode de 150 μm . Le support est assuré par l'interconnecteur de 5 000 μm .

La technologie Sulzer, de concept HEXIS (Heat EXchanger Integrated Stack) [17] est dite planaire circulaire (Fig. I-7): de conception planaire (cathode /électrolyte /anode /interconnecteur) , le stack est circulaire et évidé en son centre par lequel arrive le combustible (gaz naturel). L'air (comburant) arrive par l'extérieur du tube. Les gaz sont distribués aux électrodes par les canaux de l'interconnecteur. Le combustible non-consommé est brûlé en sortie produisant de la chaleur qui peut être échangée avec une source d'eau (HEXIS).



3.2-Les matériaux actuels des SOFC haute température (900-1000°C)

L'*électrolyte* solide qui impose la température de fonctionnement de la pile doit jouer le rôle d'un isolant électronique au cœur de la pile et doit être conducteur ionique par O^{2-} qui diffuse de la cathode vers l'anode. Le matériau choisi doit aussi être stable dans une large

gamme de pression partielle d'oxygène (p_{O_2} de 1 atm à 10^{-15} atm). Cette dernière caractéristique est aussi valable pour les plaques bipolaires.

L'électrolyte le plus commun utilisé actuellement est la zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ (Yttria Stabilized Zirconia). Les propriétés de ce matériau ont été intensivement étudiées [24-25]. Plusieurs articles de revues sont consacrés à ce sujet [26-27].

De structure fluorine, la zircone ZrO_2 ne possède pas de conductivité ionique de l'oxygène significative. Celle-ci est induite par la création de lacunes anioniques par substitution partielle de Zr^{4+} par un cation métallique tel Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} ou Sc^{3+} . Selon la notation de Kröger-Vink [28], la formation des lacunes d'oxygène peut s'écrire {I-2}:



La conductivité ionique est assurée dans ce cas par la mobilité de l'oxygène au sein du réseau cristallin par la présence de lacunes anioniques. Le taux de lacunes d'oxygène reste constant dans une grande gamme de pression partielle d'oxygène ; la réduction du cation métallique n'est pas observée dans la gamme de p_{O_2} envisagée limitant ainsi l'apparition d'une conductivité électronique.

L'anode, est le siège de la réaction entre l'hydrogène et l'anion oxygène O^{2-} venant de l'électrolyte {I-3}. Poreuse pour acheminer le combustible, elle doit aussi évacuer la vapeur d'eau formée.

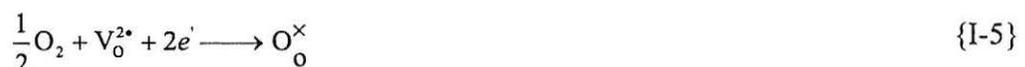


Lors de l'utilisation de méthane, l'électrode doit aussi catalyser la formation d'hydrogène. Pour cela de l'eau est ajoutée et on parle de vaporeformage in situ {I-4}, {I-5} qui peut avoir lieu dès $600^\circ C$ [4]:



Pour ces milieux très réducteurs, l'anode très couramment utilisée est un cermet (céramique métallique) du type nickel dispersé sur de la zircone stabilisée (YSZ). Sa composition chimique proche de celle de l'électrolyte permet de limiter toute réactivité entre ces deux électrodes. Afin d'augmenter le pouvoir catalytique de cette électrode, des catalyseurs tel Ru peuvent être ajoutés [4].

La cathode est simultanément un collecteur de charge et le siège de la réduction de l'oxygène qui diffuse ensuite à l'état d'ion O^{2-} à travers l'électrolyte {I-5}.



Cette double propriété, conducteur électronique et catalyseur de la réduction de l'oxygène, est assurée le plus couramment par des oxydes de structure perovskite tels le manganite de lanthane dopé au strontium, $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_{3\pm\delta}$. La conductivité électronique provient de la valence mixte du manganèse, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Les plaques bipolaires (ou *interconnecteurs*) ont deux rôles: d'une part permettre de collecter les charges à l'anode et à la cathode et d'autre part séparer les deux gaz, combustible et comburant. A des températures aussi élevées, imposées par l'utilisation de la zircone YSZ comme électrolyte, et placé entre deux gaz fortement réducteur et oxydant, le chromite de lanthane $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_{3-\delta}$, de structure perovskite, est actuellement le matériau utilisé.

3.3-Critères de résistivité des électrodes d'une SOFC en fonctionnement

La tension théorique délivrée par une pile à 900°C suivant la réaction {I.1) avec $\Delta G_{1000\text{ K}} = -n.E.f$ est de $E = 0,95\text{ V}$ [20]. Pour obtenir une pile d'une puissance de $0,5\text{ W.cm}^{-2}$ avec une densité de courant de $0,7\text{ A.cm}^{-2}$, la polarisation totale (chute ohmique de l'électrolyte et surtension cathodique et anodique) ne doit pas excéder $0,25\text{ V}$ permettant ainsi une tension de sortie de $0,7\text{ V}$. Dans ce cas précis, la résistivité totale (ou ASR pour Area Specific Resistance) du PEN (Positive/ Electrolyte/ Négative) ne doit pas excéder $0,35\ \Omega.\text{cm}^2$ ($0,25\text{ V} / 0,7\text{ A.cm}^{-2}$). Cependant la polarisation augmente lorsque la température est abaissée, typiquement pour 700°C , elle passe de $0,25\text{ V}$ à $0,315\text{ V}$ (tension de sortie théorique de $1,015\text{ V}$). Ceci augmente l'ASR qui devient $0,45\ \Omega.\text{cm}^2$. Une répartition arbitraire entre les différents composants de la pile [20] conduit à $0,15\ \Omega.\text{cm}^2$ pour chacun des éléments, la cathode, l'électrolyte et l'anode.

Le même calcul peut être effectué dans le cas où la pile à combustible a une puissance de sortie de $0,2\text{ W.cm}^{-2}$, et délivre une tension de sortie de $0,7\text{ V}$. Dans ce cas la densité de courant atteinte est de $0,3\text{ A.cm}^{-2}$. Les surtensions estimées, l'ASR totale et spécifique à chaque électrode sont reportées en Annexe I. Ces calculs sont effectués en considérant que le rendement combustible est de 100% . Pour un rendement inférieur, la tension délivrée par la pile diminue. Les résultats obtenus dans ce dernier cas avec un rendement combustible de 85% sont reportés en Annexe I.

3.4-Le problème des SOFC: la température de fonctionnement

Le fonctionnement de la pile à des températures de $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ entraîne de nombreux problèmes, notamment le coût des interconnecteurs, et la tenue chimique et mécanique des

matériaux en température. Dans ces conditions, les manganites, par exemple, réagissent dans le temps avec l'électrolyte YSZ formant des phases isolantes comme le pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et la perovskite SrZrO_3 [29-30]. La tenue mécanique du « stack » est fortement pénalisée par les différences entre les coefficients de dilatation des matériaux que la température accentue (gradients et variations temporelles). Afin de résoudre ces problèmes la première solution est de diminuer la température de fonctionnement de la pile, c'est à dire autour de 600-800°C permettant alors d'utiliser comme interconnecteurs des aciers inoxydables.

Concernant l'électrolyte, deux solutions sont envisageables: diminuer sa résistance (ionique) en diminuant son épaisseur (afin de conserver une ASR de $0,15\Omega\cdot\text{cm}^2$) ou le remplacer par de nouveaux matériaux aux propriétés de transport ionique plus performantes.

Sur la Fig. I-8 [31] est représentée la variation thermique de la conductivité ionique de 3 électrolytes. L'épaisseur correspondante satisfaisant le critère de résistance de surface spécifique de $0,15\Omega\cdot\text{cm}^2$ est représenté sur la même figure. D'un point de vue technologique, il est actuellement difficile de concevoir des films minces céramiques de moins de 15 μm étanches au gaz. La lecture de la Fig. I-8 montre que la zircone YSZ peut être utilisée pour une épaisseur de 15 μm à partir de 700°C, dans une configuration électrolyte supporté. L'électrolyte, du fait de sa faible épaisseur, et, pour une tenue mécanique suffisante, doit être déposé sur un support (anode ou cathode). A partir de 150 μm l'électrolyte devient auto-supporté et donc peut se suffire mécaniquement à lui même. En gras sur la courbe de conductivité ionique, est représenté le domaine de température où le critère ASR est vérifié.

Compte tenu des critères énoncés, deux oxydes sont actuellement envisagés pour remplacer la Zircone Yttriée. Il s'agit de la cérine dopée à l'oxyde de gadolinium, $\text{CeO}_2:\text{Gd}_2\text{O}_3$ ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) [32, 33] de structure fluorine, et de la perovskite LaGaO_3 substituée ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$) [34-35]. Ainsi, sur la Fig. I-8, il apparaît que la cérine pourrait être utilisée dès 450°C avec une épaisseur de 15 μm d'épaisseur.

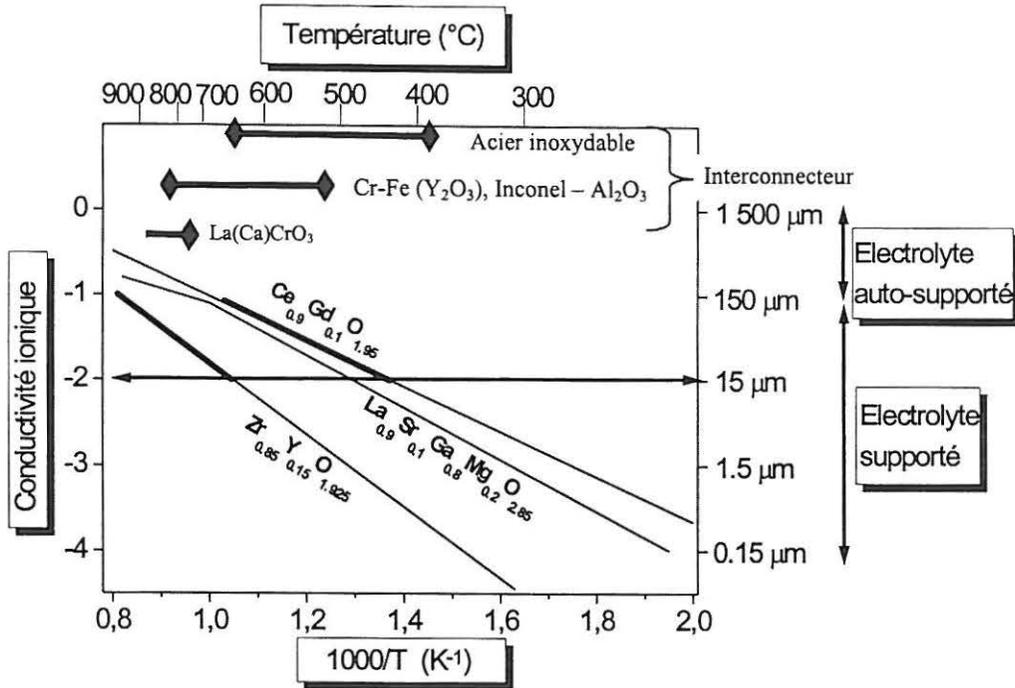


Fig. I-8 Conductivité ionique d'oxydes conducteurs en fonction de la température [31].

Si l'on réussit à abaisser la température de fonctionnement de la pile, l'interconnecteur $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ pourrait alors être remplacé par de l'inconel ou, en deçà de 700°C , par un acier inoxydable (Fig. I-8).

L'abaissement de la température, dont on s'accorde à reconnaître qu'il est une nécessité pour permettre un développement des SOFC, nécessite aussi une adaptation des électrodes.

3.5-Adaptation des électrodes par l'utilisation d'un conducteur mixte

Côté anodique, il s'agit de conserver la possibilité du reformage interne progressif du méthane. Quelques études ont montré la faisabilité avec de nouveaux matériaux tels des chromites de vanadium [4].

Côté cathodique, il devient aussi nécessaire d'améliorer les propriétés des matériaux :

En sus d'être conducteur électronique, ($100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [18]), la cathode est le siège de la réduction de l'oxygène en espèce O^{2-} . Ainsi, l'abaissement de la température diminue la

cinétique de cette réaction.

En considérant que l'oxygène (*gaz*) a besoin d'électrons apportés par *la cathode* pour diffuser à l'état O^{2-} à travers *l'électrolyte*, le siège de la réaction se déroule au point triple (ou triple contact) (Fig. I-9). Dans un système électrolyte (dense et étanche) - cathode poreuse, l'ensemble des points triples constitue en fait une ligne à la jonction cathode-électrolyte [36]. Ceci est pénalisant pour obtenir un rendement significatif, malgré l'utilisation de cathodes poreuses (Fig. I-9).

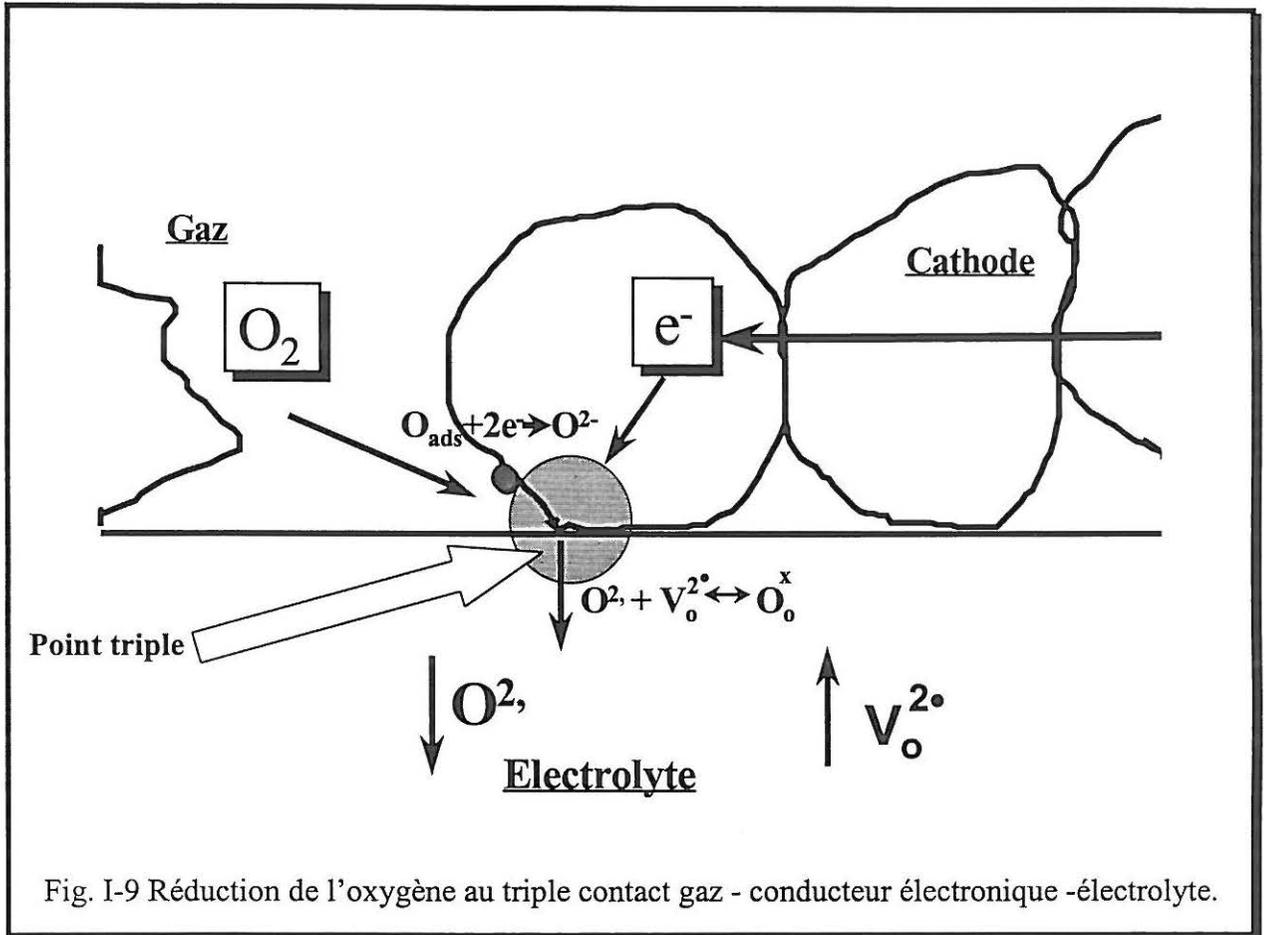


Fig. I-9 Réduction de l'oxygène au triple contact gaz - conducteur électronique -électrolyte.

Notre but est de transformer cette *ligne réactionnelle* en une *surface réactionnelle*.

Pour cela on se propose d'utiliser un matériau simultanément conducteur électronique et ionique (O^{2-}), appelé *conducteur mixte* (Fig. I-10). Les réactions à la cathode sont d'une part la réduction de l'oxygène sous forme d'espèce O^{2-} {I-6} qui peut ainsi diffuser à travers le conducteur mixte jusqu'à l'électrolyte pour y diffuser sous cet état.

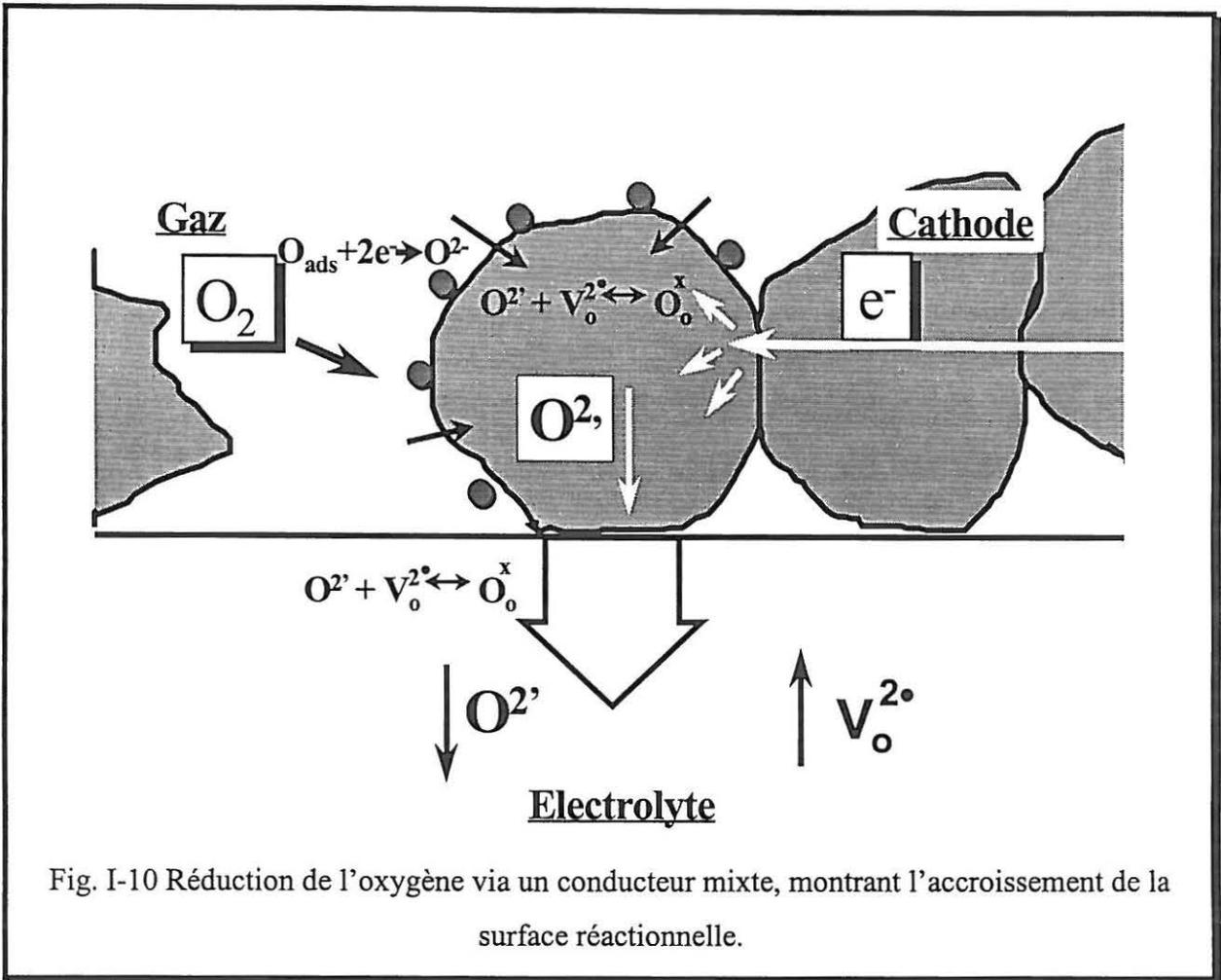
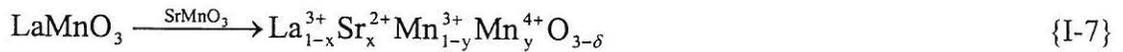


Fig. I-10 Réduction de l'oxygène via un conducteur mixte, montrant l'accroissement de la surface réactionnelle.

3.6-Etude bibliographique des matériaux pour cathode de piles à combustible

A 1000°C, sur la zircone yttrée, les cathodes utilisées ont tout d'abord été des métaux nobles comme le platine, l'argent (perméable à l'oxygène) et le palladium. Les oxydes dopés se sont ensuite avérés posséder des propriétés similaires. Cependant pour des questions de tenue mécanique (coefficient de dilatation essentiellement) seules les perovskites de manganites de lanthane ont connu un développement [37, 38]. $LaMnO_3$ présente un excès ou un déficit d'oxygène qui s'accompagne en réalité, dans le cas d'une sur-stœchiométrie, par l'apparition de lacunes de cations induisant 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 $La(OH)_3$ [25] néfaste à la cathode. C'est ainsi que

sont apparus les premiers matériaux avec un déficit de cation sur le site de la terre rare, afin d'éviter la formation d'oxyde La_2O_3 . Par la suite, afin d'augmenter la conductivité électronique, la perovskite fut dopée par un cation divalent en substitution de la terre rare trivalente {I-7}, créant par là-même une oxydation plus importante du métal et une sous-stœchiométrie en oxygène [39] :



La conductivité électronique de ces matériaux est généralement de type semi-conducteur avec une énergie d'activation décroissant de 1,58 eV à 0,75 eV [40] à taux de strontium croissant. Elle peut devenir métallique pour certains taux de dopage et à basse température (voir par exemple les manganites à magnétorésistance géante). Chimiquement ces matériaux présentent un large domaine de stabilité en composition en fonction de la température, même sous des atmosphères pauvres en oxygène (p_{O_2} de 10^{-8} atm.) [40]. Les coefficients de dilatation sont légèrement supérieurs à celui de YSZ ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 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% [41]. Remplacer le calcium par du strontium permet d'abaisser le coefficient de dilatation ($(\text{La,Ca})\text{MnO}_{3-\delta}$) [42]. La performance de la pile étant largement pénalisée par la réactivité entre l'électrolyte et la cathode (formation de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3 [30]), la solution actuellement retenue par la plupart des constructeurs [43] a été d'élaborer des perovskites déficitaires sur le site A de ABO_3 .

Afin d'abaisser la température de fonctionnement de la pile, les nouveaux oxydes envisagés ont tout d'abord été le cobaltite LaCoO_3 connu comme capteur de mesure de la pression partielle d'oxygène pour la catalyse automobile [44]. Tout comme LaMnO_3 , substitué par un cation divalent, $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ présente une forte conductivité électronique (type p) [25]. Cependant ce matériau possède un coefficient de dilatation excessivement élevé ($23,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$) [45]. De plus la réactivité avec la zircone stabilisée est très importante du fait de la migration aisée du cobalt formant des oxydes CoO et Co_3O_4 [46, 47]. Ces dernières années, afin d'atténuer ces deux phénomènes (coefficient de dilatation et diffusion du cobalt), sur le site métallique de la perovskite, du fer a été substitué au cobalt [20, 48, 49]. Tai et Anderson ont pu démontrer l'intérêt de tels matériaux dont une des compositions optimisées est $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [50]. Ces résultats ont été ensuite confirmés à l'Imperial College par Steele [18-20] proposant ce matériau comme une éventuelle cathode de pile à combustible SOFC.

3.7-Nos objectifs : concevoir de nouveaux matériaux à conductivité mixte

L'objectif de notre travail a consisté à élaborer de nouveaux oxydes pour cathodes de piles à combustible répondant au cahier des charges suivant :

- Conductivité électronique supérieure à $100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à la température souhaitée de fonctionnement (600-800°C).
- Conductivité ionique du matériau de l'ordre de celle de l'électrolyte ($0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 900°C).
- Réactivité vis à vis de l'oxygène importante (catalyse de réduction du gaz).
- Coefficient de dilatation du même ordre que celui de l'électrolyte ($10-12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Afin de pouvoir mesurer les propriétés de transport des matériaux préparés, de nouvelles techniques de caractérisation ont été développées au laboratoire :

Il s'agit :

- d'une cellule de mesure de conductivité électronique sous pression partielle d'oxygène variable (Cf. annexe IV).
- de différentes techniques de caractérisation de la conductivité ionique dans un conducteur mixte. Ceci fera l'objet du chapitre suivant.

Références

- 1 W. R. Grove, *Philos S3*, (14) 86, 127 (1839).
- 2 M. Prigent, *Les piles à combustible, Etat du développement et des recherches en cours de l'an 2000*, IFP, (1999).
- 3 J. B. Goodenough, *Ceramic solid electrolytes*, *Solid. State Ionics*, 94, 17-25 (19997).
- 4 P. Vernoux, *Reformage interne progressif du méthane dans les piles SOFC*, thèse à l'INP Grenoble (1998).
- 5 T. Mahé, *Pile à combustible : l'entrée en force d'une énergie douce*, *Industrie et Techniques*, 777, 39-42 (1997).
- 6 K. Joon, *Fuel cells a 21 st century power system*, *J. of Power Sources*, 71, 12-18 (1998).
- 7 A. U Dufour, *Fuel cells a new contributor to stationary power*, *J. of Power Sources*, 71, 51-57 (1995).
- 8 K. Hassmann And R. Rippel, *A new approach to fuel cell investment strategy*, *J. of Power Sources*, 71, 75-79 (1998).
- 9 E. De Geeter, Zevco, *Le potentiel des piles a combustible alcalines*, Journées d'étude piles à combustible, CNAM, Paris (1999).
- 10 M Tettamanti et A. Maggiore, De Nora, *Development of de Nora proton exchange membrane fuel cells*, Journées d'étude piles à combustible, CNAM, Paris (1999).
- 11 M. Brushies, *Activités d'Alstom sur les PEMFC*, Journées d'étude piles à combustible, CNAM, Paris (1999).
- 12 L. Rouveyre, Renault, *Le projet FEVER*, Journées d'étude piles à combustible, CNAM, Paris (1999).
- 13 J. M. Langer et C. Lamy, *La pile à combustible à méthanol : utilisation directe ou indirecte du méthanol ?*, Journées d'étude piles à combustible, CNAM, Paris (1999).
- 14 K. Matsumoto And K. Kasahara, *Long-term commitment of Japanese gas utilities to PAFCs and SOFCs*, *J. of Power Sources*, 71, 51-57 (1998).
- 15 E. Klemsdal, P. Mathevon, EDF-GDF, *1° opération de démonstration d'une pile à combustible PAFC en France*, Journées d'étude piles à combustible, CNAM, Paris (1999).
- 16 S. De Souza, S. J. Visco and L. C. de Jongle, *YSZ, thin film electrolyte for low temperature SOFC*, Proc. 2nd Europ. Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oslo, 677-685 (1996).
- 17 R. Diethelm, M. Schmidt, B. Doggwiler, Th. Gamper, M. keller, K. Honegger and E. Batawi, Sulzer, *Status of the Sulzer Hexis SOFC system development*, 3rd European SOFC Forum, Nantes (1998).
- 18 B. C. H. Steele, *Materials for high temperature fuel cells*, Proc. of Royal. Society Discussion Meeting, London (1996).
- 19 M. Ippommatsu, H. Sasaki And S. Otoshi, *Evaluation of the cost performance of the SOFC cell in the market*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21(2), 129-135 (1996).
- 20 B. C. H. Steele, *Survey of materials selection for ceramic fuel cells, II Cathodes and anodes*, *Solid State Ionics* 10, Singapore (1995).

- 21 S.C. Singhal, *Recent progress in tubular sofc technology*, 37-50, SOFC V, Aachen (1997).
- 22 C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert et J. L. Souquet, *Electrochimie des solides*, Col. Grenoble Sciences (1994).
- 23 K. Ogasawara, I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Ogiwara and M. Hishinuma, *Recent advances in planar SOFC development at Tokyo Gas*, 143-152, SOFC V Aachen (1997).
- 24 *Advances in ceramics*, Vol 3, American Ceramic Society. Columbus, (1984).
- 25 N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, J. Am. Ceram. Soc, 76 [3], 563-588 (1993).
- 26 R. Stevens, *An Introduction to Zirconia*, Magnesium Elektron, London (1986).
- 27 E. C. Subbarao and H. S. Maiti, *Solid Electrolyte with oxygen ion conduction*, Solid. State Ionics, 11, 317-338, (1984).
- 28 F. A. Kröger and H. J. Vink, *Solid State Physics*, Ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, 307, (1956).
- 29 D. Kuscer, J. Holc, M. Hrovat, S. Bernik, Z. Samardzija and D. Kolar, *Interactions between a thick film LaMnO₃ cathode and YSZ SOFC electrolyte during high temperature ageing*, Solid State Ionics, 78, 79-85 (1995).
- 30 Y. C. Hsiao and J. R. Selman, *The degradation of SOFC electrodes*, Solid State Ionics, 98, 33-38 (1997).
- 31 B. C. H. Steele, *State of the art SOFC ceramic materials*, Proc. First European SOFC Forum, Baden (1994).
- 32 H. L. Tuller and A. S. Nowick, *Doped ceria as a Solid Oxide Electrolyte*, J. Electrom. Spc. 122, 255-259 (1975).
- 33 K. Zheng, B. C. H. Steele, M. Sahibzada And I. S. Metcalfe, *Solid oxide fuel cells based on Ce(Gd)O_{2-x} electrolytes*, Solid State Ionics, 86-88, 1241-1244 (1996).
- 34 T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *Doped-LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor*, J. Am. Chem. Soc., 116, 3801-3803 (1994).
- 35 M. Feng and J. B. Goodenough, *A superior oxide-ion electrolyte*, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 31, 663-672 (1994).
- 36 P. Fabry, M. Kleitz and C. Deportes, *Sur l'utilisation d'une électrode ponctuelle dans les cellules à oxyde electrolyte solide*, J. of Solid State Chem., 5, 1-10 (1972).
- 37 T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Suzuki, *Electrode materials for high temperature solid electrolyte fuel cells*, Proc. 3th Int. Symp. On fuel cells, Brussels (1969).
- 38 C. S. Tedmon, H. S. Spacil and S. P. Mitoff, *Cathode materials and performance in high temperature zirconia electrolyte fuel cells*, J. Electrom. Soc. 116, 1170-1175 (1969).
- 39 J. B. Goodenough, *Theory of the role of covalence in the perovskite type manganites (La,M(II))MnO_{3.δ}* Phys. Rev., 100, 564-576 (1955).

- 40 J. H. Kuo, H. U. Anderson and D. M. Sparlin, *Oxidation reduction behavior of undoped and Sr doped LaMnO₃: defect structure, electrical conductivity and thermoelectric power*, J. Solid State Chem., **87**, 55-63 (1990).
- 41 S. Srilomsak, D. P. Schilling and H. U. Anderson, *Thermal expansion studies on cathode and interconnect oxides*, Proc. First Int. Symp. On SOFC, Pennington (1989).
- 42 M. Fandel, J. Höschele, W. Schäfer and R. Schmidberger, *Properties of Ca-Doped LaMnO₃, Properties of Ceramics*, G. de With, R. A. Lerpstra and R. Metselaar, 236-240, London (1989).
- 43 P. Holtappels, M. J. Jorgensen, S. Primdahl, M. Mogensen and C. Bagger, *Electrochemical performance and structure of composite (La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_{3-δ} /YSZ cathodes*, Riso, 3rd European SOFC Forum, Nantes (1998).
- 44 S. C. Sorenson, J. A. Wronkiewicz, L. B. Sis and G. P. Wirtz, *Properties of LaCoO₃ as a catalyst in engine exhaust gases*, Am. Ceram. Soc. Bull, **53**, 446-449 (1974).
- 45 Y. Ohno, S. Nagata and H. Sato, *Properties of oxides for high temperature solide electrolyte fuel cell*, Solid State Ionics, **9-10**, 1001-1008 (1983).
- 46 H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *Stability and reaction of perovskite materials in SOFCs*, *Properties of Ceramics*, G. de With, R. A. Lerpstra and R. Metselaar, 118-164, London (1989).
- 47 H. D. Deford, G. P. Wirtz And J. A. Labrincha, *Catalytic activity of Sr- doped LaCoO₃ electrodes on Ytria-stabilized ZrO₂*, Electroceramics V, Book 2, 171, Sept. 96 Aveiro (Portugal).
- 48 B. C. H. Steele, J. Power Sources, **49**, 1 (1994).
- 49 Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto And N. Yamazoe *Mixed ionics-electronic conductivity of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}*, Mat. Res. Bull., **23**, 51-58 (1988).
- 50 L.W. Tai, M. M. Nasrallah And H.U. Anderson, *Thermochemical stability, electrical conductivity and seebeck coefficient of Sr-doped LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}*, J. Sol. State Chem., **118**, 117-124 (1995).

Chapitre II-Généralités sur les propriétés de transport dans
les conducteurs mixtes

1-Conducteurs électroniques et ioniques : conducteurs mixtes

1.1-Conductivité électronique

Dans un solide non moléculaire, les niveaux d'énergie sont élargis en bandes dont les caractéristiques sont étroitement liées à la liaison chimique - ou au recouvrement orbitalaire- et à la symétrie (locale et de translation). Selon la position du niveau de Fermi (densité d'état nulle ou non nulle à ce niveau), on distingue les isolants des métaux [1]. Deux approches extrêmes sont possibles pour décrire les structures électroniques des oxydes:

- Une approche essentiellement ionique où les niveaux des électrons de valence (ns , np et $(n-1)d$ du métal, et $2s$ et $2p$ de l'oxygène) sont évalués à partir des n ièmes énergie d'ionisation et des affinités électroniques de l'oxygène, après correction du potentiel de Madelung local qui tient compte du rôle de la structure cristalline et qui englobe l'effet du champ cristallin. Une telle approche a été récemment discutée par J. B. Torrance et P. Lacorre, reprenant un modèle proposé par Zaanen, Sawatzky et Allen [2, 3]. Ces mêmes auteurs présentent un modèle beaucoup plus élaboré pour tenir compte de la covalence partielle de la liaison et qui décrit l'état fondamental comme un mélange de configuration: $\alpha < d^n > + \beta < d^{n+1} \underline{L} > + \gamma < d^{n+2} \underline{\underline{L}} > \dots$ où \underline{L} et $\underline{\underline{L}}$ signifie la présence d'un trou ou de trous dans la structure électronique du ligand (ici O^- et O^\bullet pour l'oxygène). Il s'agit en fait de donner une description en terme de charges réelles, mais qui ignore complètement la notion de degré d'oxydation du chimiste.

Une telle approche ionique est essentiellement monoatomique et rend compte difficilement des oxydes les plus covalents.

- Une approche de type structure de bandes où les électrons externes sont décrits par des fonctions de Bloch, mélanges pondérés selon la nature des atomes et du vecteur d'onde k ($k = 2\pi/\lambda$) des diverses fonctions d'onde atomiques. On définit pour certaines valeurs de k des recouvrements orbitaux liants, non liants ou antiliants, notions très proches de celles utilisées par le chimiste des molécules. En particulier la largeur des bandes (W) se traduit par des grandeurs telles que $n\beta^2/\Delta E$ où n

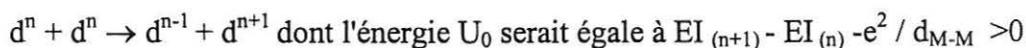
représente le nombre de premiers voisins, β l'intégrale de résonance (ou de transfert, souvent appelée t par les physiciens du solide) et ΔE la différence d'énergie entre orbitales mélangées (les physiciens disent souvent hybridées bien que ce terme ait un sens différent pour les chimistes).

L'approche la plus simple est celle de type "Hückel étendue" utilisant la base d'orbitales atomiques classique des chimistes. Seul le recouvrement est pris en compte. Cette méthode non auto-cohérente, doit servir de base à un examen plus approfondi, en particulier pour distinguer les états monoélectroniques des états électroniques.

Lorsque les bandes sont larges, les corrélations électroniques faibles ne différencient que peu ces deux situations (\uparrow ou $\uparrow\downarrow$). Typiquement, pour une bande partiellement remplie, nous avons un métal de Pauli. Cette situation peut exister avec des orbitales s et p dont l'extension radiale (et donc le recouvrement) est grande.

Les bandes formées à partir des orbitales 3d sont beaucoup plus étroites, les électrons y sont fortement corrélés. Une approche supplémentaire de type Mott - Hubbard s'impose donc.

On définira une fonction d'onde décrivant un état excité où le transfert électronique d'un métal à l'autre est possible; dans une approche ionique une telle approche serait :



D'une valeur théorique (ionique) de 10 eV environ, U devient dans la réalité de l'ordre de 4eV, voire moins encore lorsque la covalence est forte. Selon que U est supérieur ou non à W , le critère de Mott - Hubbard caractérisera un isolant ou un métal.

Dans la structure perovskite AMO_3 , la liaison A-O est souvent très ionique ($A = Sr^{2+}, Ca^{2+}, \dots$) et peut être négligée dans une première approche. Il n'en n'est plus tout à fait de même lorsque $A = Ln^{3+}$ dont les orbitales 5d proches des orbitales 4f, peuvent intervenir pour former des liaisons concurrentielles des liaisons B-O, à l'origine des bandes "actives".

Dans un champ cristallin de symétrie O_h , les orbitales d du métal M sont éclatées en deux groupes (t_{2g} et e_g) conduisant avec les orbitales 2p de l'oxygène à des recouvrements de type π et σ (Fig. II-1).

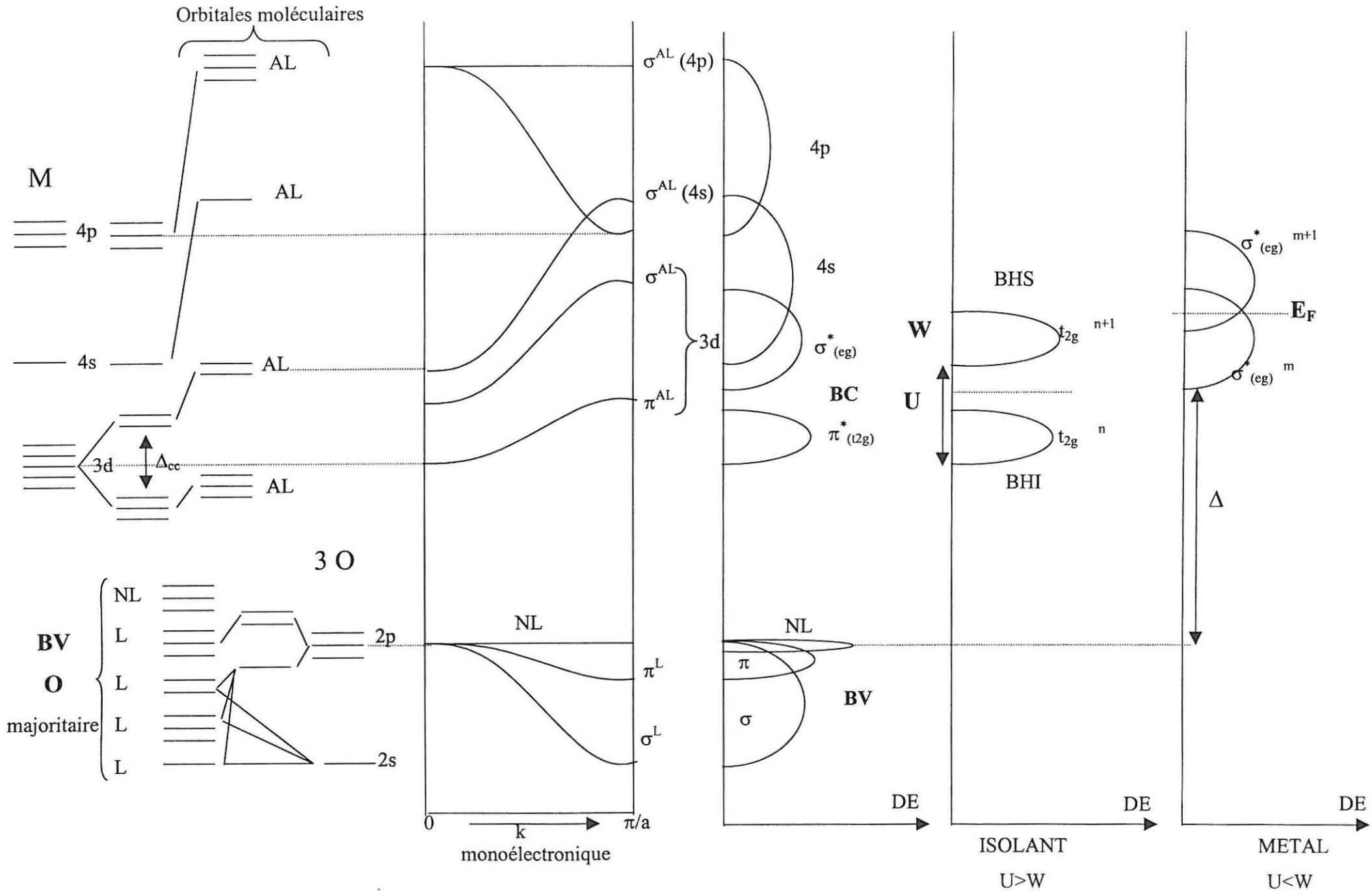


Fig. II.1 Origine et formation de bandes d'énergie dans les oxydes de métaux de transition

Une approche de type liaison forte "Hückel étendue" conduit schématiquement, pour les bandes à caractère métallique prédominant, aux bandes π^* (t2g) et σ^* (eg). Il convient de remarquer que leur bas est non liante, donc purement métal, et leur sommet fortement hybridé M-O. Les différences de recouvrement σ et π provoquent la séparation des niveaux eg et t2g. Selon la largeur des bandes W ($W_\sigma > W_\pi$) comparativement à U , on aura un état isolant ou métallique. On appellera également Δ le paramètre de transfert de charge (oxygène - métal) selon



Ces deux approches [2, 3] et la détermination des grandeurs U , Δ et W ainsi que de la position du niveau de Fermi (E_F), permettent de rendre compte des propriétés de transport électronique d'un oxyde à savoir un comportement de type semi-conducteur ou métallique. Suivant ces paramètres, les divers types de schéma de bandes sont représentés à la Fig. II-2 [4].

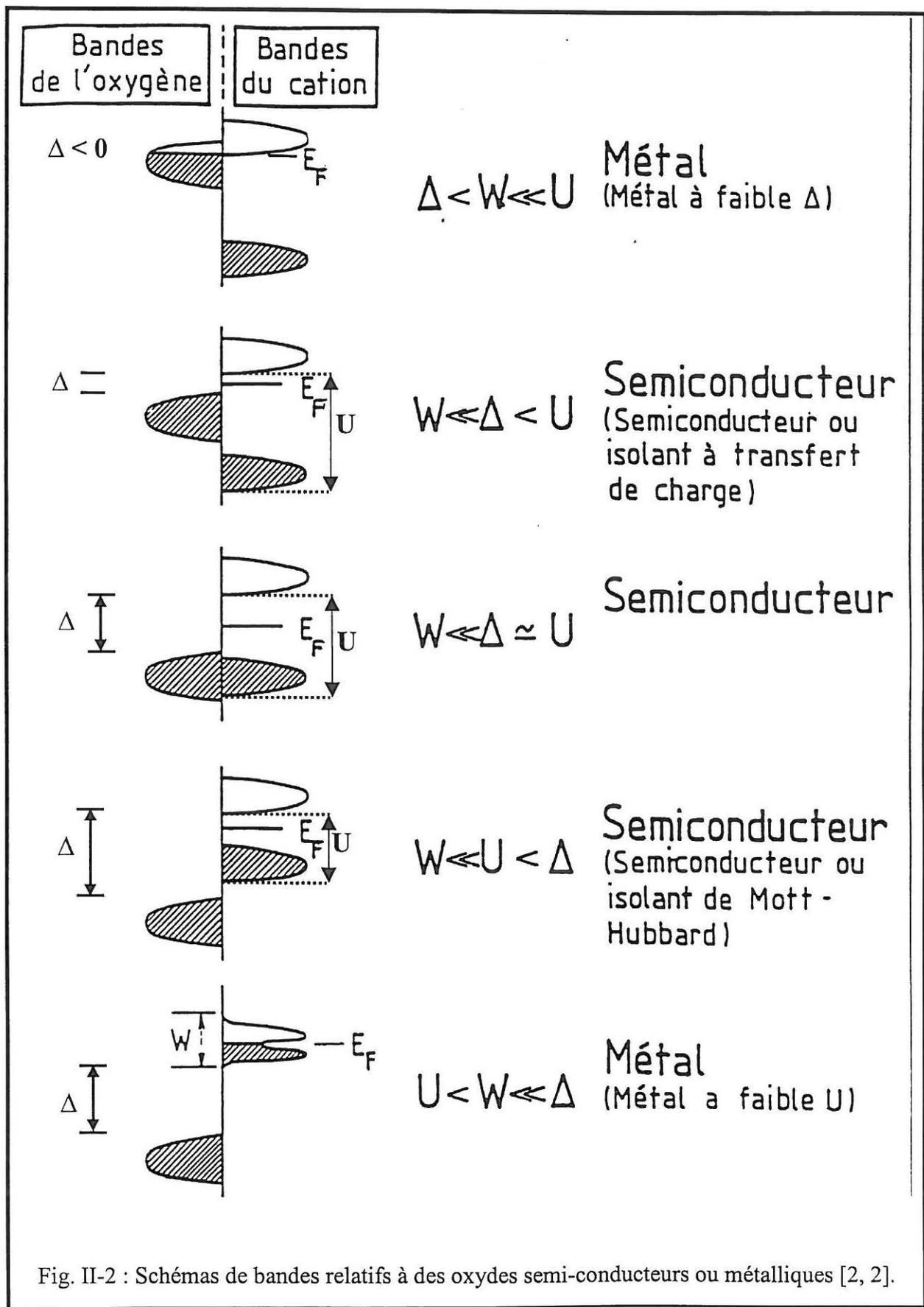


Fig. II-2 : Schémas de bandes relatifs à des oxydes semi-conducteurs ou métalliques [2, 2].

Les matériaux étudiés au cours de ce travail comportent généralement un ou deux cations à valences mixtes (n^+ , $(n+1)^+$). Une classification de ces composés a été réalisée par P. Day et M. Robin [5]. La perovskite ne comportant qu'un seul type de site, on peut penser que les composés cristallisant dans cette structure appartiennent à la classe II (semi-conducteurs dont le transfert électronique résulte d'une activation par les phonons) ou éventuellement à la classe III (comportement métallique avec annulation de la barrière d'activation). Il faut cependant noter que dans certains cas de perovskite doubles, une différenciation des sites peut exister ($R\bar{3}C \rightarrow R\bar{3}$).

Pour les composés semi-conducteurs, la conductivité électronique est thermiquement activée et la loi d'Arrhenius peut s'appliquer:

$$\sigma_e = \sigma_e^0 \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right)$$

L'activation peut porter sur le nombre des porteurs, $n = n_0 \exp\left(-\frac{E' a}{kT}\right)$, ou sur leur mobilité, $\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E'' a}{kT}\right)$.

1.2-Conductivité ionique

Un cristal sans défauts n'est pas conducteur ionique. C'est donc avec un minimum de défauts (de type Schottky ou Frenkel) qu'il est possible de rendre le matériau conducteur ionique.

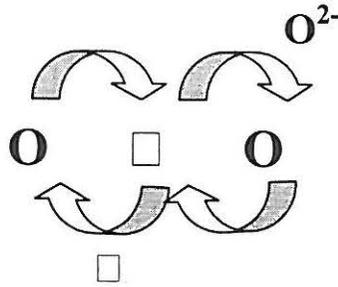
La conductivité peut s'exprimer suivant la relation décrite par Goodenough [6] (Annexe II):

$$\sigma_{ion} = \gamma \frac{Nq^2}{kT} c(c-1)Za^2\nu_0 \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right)$$

ou de façon générale suivant une relation de type d'Arrhenius : $\sigma_{ion} = \frac{\sigma_i^0}{T} \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right)$

qui exprime que lorsqu'on a une densité de sites N pour l'ion mobile et que le taux d'occupation est c, la distance de saut à parcourir a, suivant un facteur géométrique γ , avec une fréquence de saut ν_0 celui-ci doit vaincre une énergie Ea.

Dans les oxydes, la création de lacunes d'oxygène (δ) induit des défauts de type Schottky. La conductivité ionique dans ce cas est alors assurée par la mobilité de l'oxygène O^{2-} qui passe d'une lacune à l'autre.



La façon la plus courante d'induire un déficit d'oxygène dans une perovskite est de créer un déficit de charges sur les sites A ou/et B. Par exemple, dans LaBO_3 la substitution du lanthane La^{3+} par x strontium Sr^{2+} permet d'induire une sous-stoechiométrie en oxygène $\delta = x/2$, dans la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_{3-\delta}$.

1.3-Conductivité mixte

De nombreux composés peuvent comporter simultanément une conductivité électronique et une conductivité ionique : ce sont les conducteurs mixtes.

Nous avons vu que pour induire une sous-stœchiométrie en oxygène, la façon la plus courante (la plus stable thermodynamiquement) était d'induire une valence inférieure sur les cations A ou/et B. Par exemple dans LaCoO_3 , la substitution de x lanthanes par x atomes de strontium Sr^{2+} conduit à un déficit de charge créant ainsi des lacunes anioniques. Mais ceci peut être atténué par l'oxydation du métal 3d via le couple redox (ici $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) pour former une phase thermodynamiquement plus stable, formulée : $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+}\text{Co}_{1-\tau}^{3+}\text{Co}_\tau^{4+}\text{O}_{3-\delta}$ avec

$$\delta = \frac{x - \tau}{2}$$

Ainsi, d'une part la conductivité ionique est possible par la présence des lacunes anioniques δ , et d'autre part la conductivité électronique résulte de la valence mixte du métal 3d.

Sur cette base, les matériaux envisagés dans ce travail sont des perovskites avec comme terre rare le lanthane (pouvant être substitué partiellement par Sr^{2+}) et comme métal 3d, le fer (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$), le cobalt ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) ou le nickel ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$).

2-Mesures du transport ionique dans les conducteurs ioniques

La difficulté de mesurer la conductivité ionique dans les matériaux conducteurs mixtes provient du fait que le transport des charges résulte à la fois des ions (O^{2-}) et des électrons. Il s'agit donc de mesurer la contribution de chacun des deux dans la conductivité totale. Dans notre cas la difficulté est accentuée par le fait que la conductivité ionique est nettement plus faible que la conductivité électronique.

Actuellement trois techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés de transport ionique, l'impédance complexe, la perméation et la diffusion de l'oxygène ^{18}O .

2.1-L'impédance complexe

Cette technique consiste à mesurer la résistivité totale de l'échantillon. A une fréquence alternative fournie on mesure l'impédance correspondante. Pour les hautes fréquences elle caractérise les propriétés volumiques du matériau, et celles des joints de grains et pour les basses fréquences celles des phénomènes d'électrodes. [7]

Afin de s'affranchir de la contribution électronique dans un conducteur mixte, on utilise la méthode dite «de l'électrode bloquante» qui consiste à déposer le matériau (CVD, pulvérisation cathodique, spray, ..) sur un oxyde uniquement conducteur ionique telle la zircone yttrée YSZ [8]. Le transport électronique est alors bloqué et seule la contribution ionique des deux matériaux est mesurée.

Cette technique existe au laboratoire mais pour des températures limitées à 500°C, alors que les matériaux traités dans ce mémoire requièrent des températures supérieures à 650°C.

2.2-La perméation de l'oxygène

La perméation consiste à mesurer le flux d'oxygène, $(J_{O^{2-}}, \text{mol. d'O}_2.\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$ qui traverse le matériau à une température donnée, sous l'influence d'une différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre des faces de la céramique.

Suivant ce principe plusieurs méthodes de mesures existent.

La première consiste à créer d'un côté de la céramique une atmosphère très pauvre en oxygène (azote ou argon) et de l'autre côté un milieu riche en oxygène. Du fait de la différence de potentiel chimique l'oxygène traverse alors la céramique sous forme O^{2-} puis à l'aide d'un spectromètre de masse, celui-ci est comptabilisé [9, 10].

La seconde développée à Grenoble par J. Fouletier et al. est une cellule de perméation dans laquelle la différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre est mesurée à l'entrée et à la sortie de la cellule. L'atmosphère la plus pauvre à l'entrée est donc enrichie en sortie [11].

Par ailleurs, en Biélorussie, Kharton [12-13] a conçu une cellule formée d'un creuset de zircone YSZ où l'échantillon conducteur mixte ferme l'extrémité. La pression partielle d'oxygène à l'intérieur est abaissée à l'aide d'une pompe électrochimique à oxygène [7] et est mesurée à l'aide d'une jauge à oxygène [7]. Sous la dépression un flux se crée alors de l'extérieur vers l'intérieur de la cellule via l'échantillon. Lorsque le flux sortant est égal au flux entrant, le système est en équilibre. Une représentation de cette cellule est donnée à la Fig. II-3. La température de fonctionnement est de 800-1000°C.

Tube de Zircone YSZ ①, pompe à oxygène (platine poreux) ②, jauge à oxygène (platine poreux) ③, conducteur mixte ④ et joint de verre étanche ⑤.

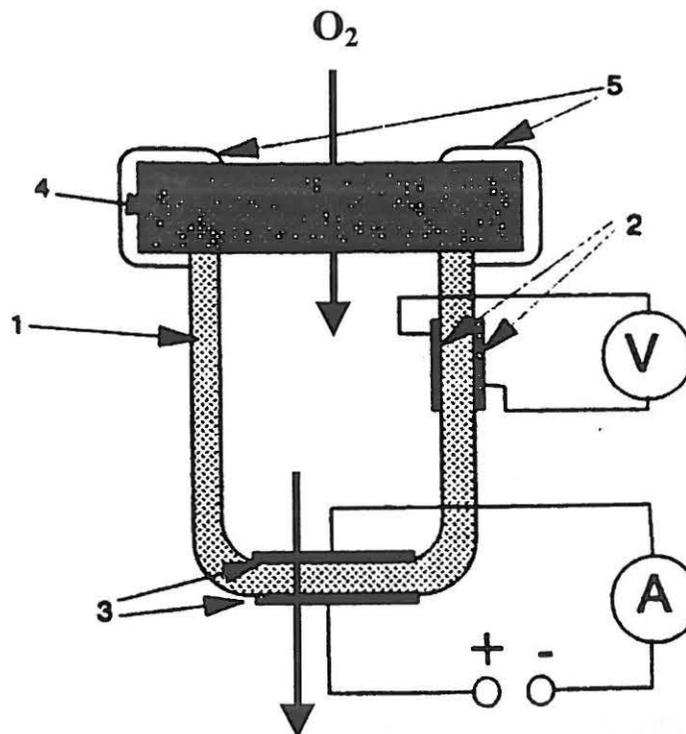


Fig. II-3 Cellule de perméation développée par Kharton et al. [12]

Sur cette base nous avons essayé de concevoir une cellule de perméation.

2.3-Conception d'une cellule de perméation

Suivant les travaux de Kharton nous avons réalisé une cellule similaire.

Cependant afin d'utiliser toujours la même cellule nous avons remplacé le joint de verre par un joint torique d'or ⑤. Un schéma de la cellule est représenté à la Fig. II-4.

Tube de Zircone YSZ ①, pompe à oxygène (platine poreux) ②, jauge à oxygène (platine poreux) ③, conducteur mixte ④ et joint d'or torique ⑤.

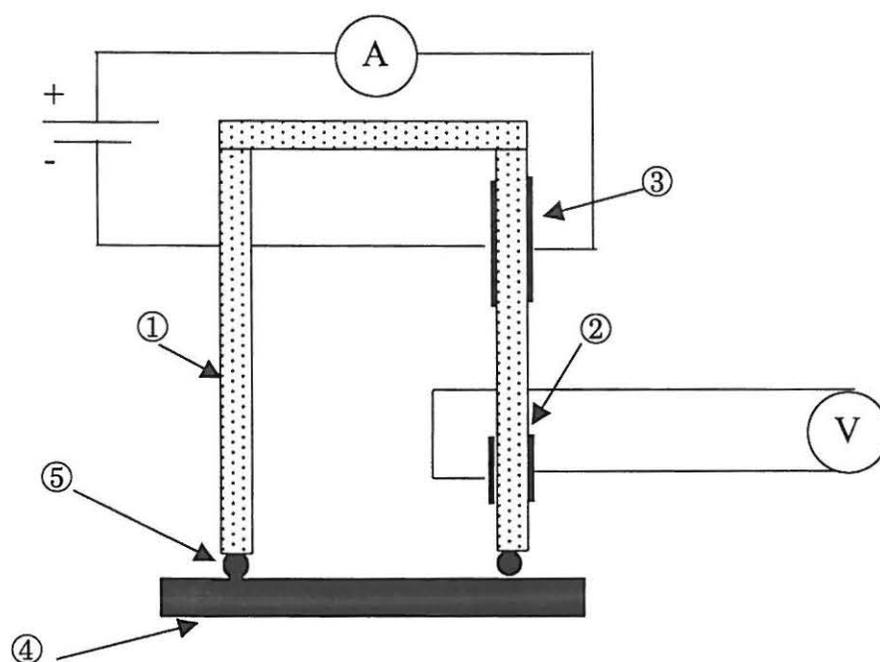


Fig. II-4 : Cellule de perméation de l'oxygène.

Une fois en température, l'ensemble est pressé pour écraser le joint torique d'un millimètre d'épaisseur (diamètre extérieur ~12 mm). Après expérience, celui-ci semble suffisamment écrasé pour considérer l'étanchéité comme acquise.

Cependant de nombreux problèmes sont survenus. Le creuset de zircone sous contrainte s'est brisé de nombreuses fois. La jauge à oxygène a été très souvent perturbée par les lignes de courant venant de la pompe travaillant, même sous faible intensité.

A la suite de nombreux essais, les mesures obtenues par cette cellule n'ont jamais pu être considérées comme suffisamment fiables. De ce fait, cette cellule n'a pas été utilisée pour caractériser les propriétés de transport ionique dans nos oxydes.

2.4-Echange isotopique de l'oxygène

Le principe consiste à utiliser un traceur isotopique de l'oxygène, en l'occurrence l'oxygène ^{18}O . Echangé à une température donnée, l'oxygène diffuse pendant un temps approprié et la mesure de la concentration en ^{18}O en fonction de la profondeur permet de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau [14, 15]. Nous avons utilisé cette méthode qui fait l'objet de la suite de ce chapitre.

3-Mesure de la diffusion de l'oxygène par traceur ^{18}O

3.1-Principe de la mesure

L'oxygène possède 3 isotopes qui sont ^{16}O majoritaire (99.759%), ^{18}O dont l'abondance isotopique naturelle est de 0,204% et ^{17}O plus rare encore puisqu'il ne représente que 0,037%.

Le principe de la mesure que nous avons adopté consiste à suivre à température donnée la diffusion de l'espèce qui nous intéresse, l'oxygène, à l'aide d'un marqueur, l'oxygène ^{18}O . Le profil de diffusion du traceur peut alors être révélé par Secondary Ions Mass Spectroscopy (SIMS) dont sont rappelés en Annexe III, le principe de fonctionnement ainsi que le schéma de l'appareillage utilisé. Les masses prises pour références sont pour ^{18}O de 17,99916 g et pour ^{16}O , 15,99492g. Ces mesures ont été réalisées à l'INSA de Toulouse en collaboration avec M. C. Armand.

3.2-Echange isotopique

La diffusion du traceur, à une température fixe (700, 800 ou 900°C), pendant un temps défini, se fait par substitution de l'oxygène ^{16}O par l'oxygène ^{18}O dans des céramiques denses. Le montage adopté pour l'échange isotopique est schématisé à la Fig. II-5.

Le protocole d'échange adopté est le suivant: déposés sur une plaque d'or dans un creuset d'alumine, les échantillons, sous forme de pastilles de 7 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, sont placés au fond du tube de quartz. Après avoir réalisé un vide primaire à température ambiante, de l'oxygène commercial (contenant 0,204% de ^{18}O) est introduit à une pression partielle de 0,21 atmosphère. Cette pression a été fixée afin de reproduire les

conditions dans lesquelles les échantillons sont caractérisés (essentiellement à l'air). Le four roulant, froid, est alors amené sur le tube et chauffé, 120°C/h, à la température d'échange voulue. L'échantillon est ensuite maintenu à cette température pendant un temps très long (10 fois celui de l'échange), ce qui permet au matériau de stabiliser sa stœchiométrie en oxygène sous la po_2 utilisée (Cf. Chap. III). Après ce temps d'équilibre, le four est retiré afin de réaliser une trempe aussi efficace que possible, et, à température ambiante, le vide est de nouveau fait. L'oxygène ^{18}O (CEA, Euriso-top 97,26%) est alors introduit à une pression de 0,21 atmosphère. Le four chaud est de nouveau amené sur le tube à la même température que celle à laquelle l'équilibre a été réalisé. Sous l'effet de la chaleur, la pression augmentant, il convient de la ré-ajuster à 0,21 atm. L'échange entre les deux espèces d'oxygène, ^{18}O dans la phase gazeuse et ^{16}O dans la phase solide est chronométré. Une trempe (retrait du four) permet ensuite d'interrompre la diffusion du marqueur. Un système de pompe cryogénique et de réservoir adaptés sur le montage permettent de récupérer l'oxygène ^{18}O .

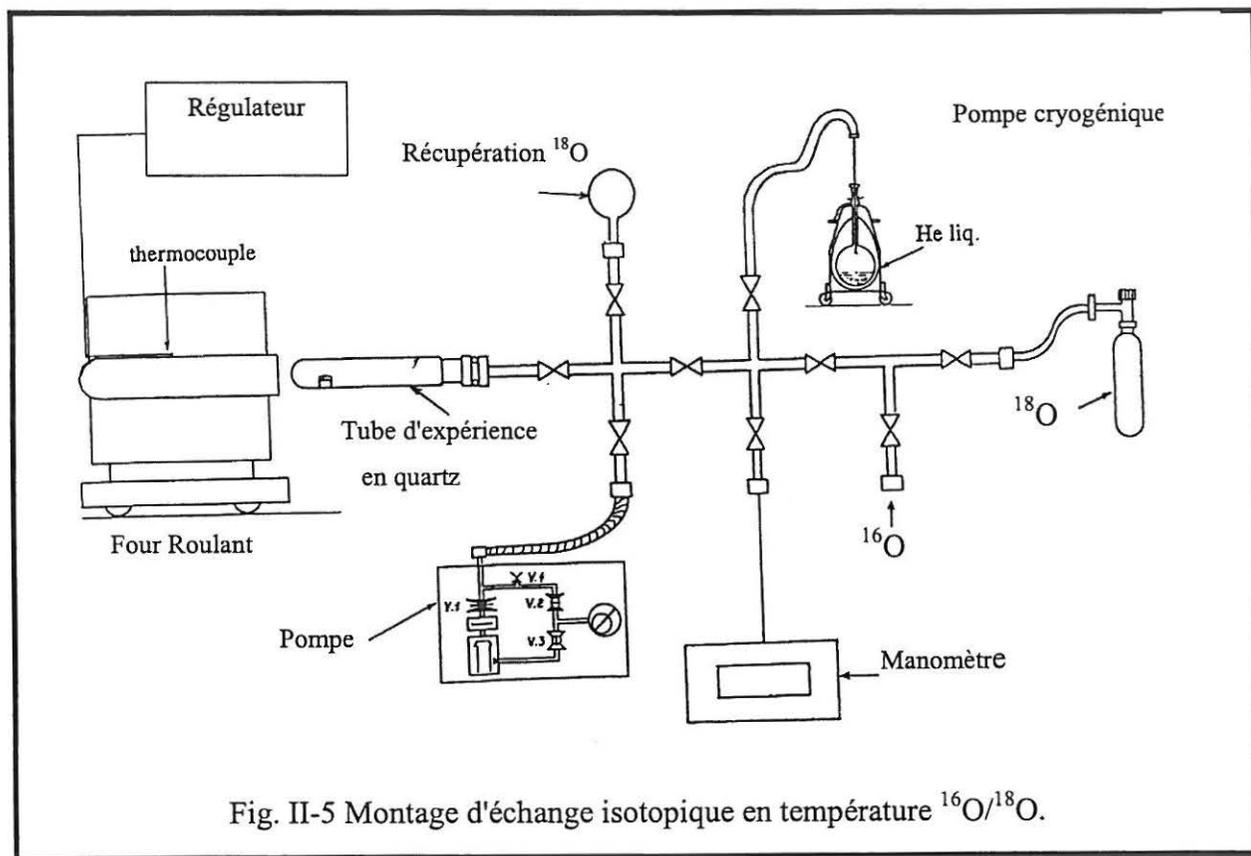


Fig. II-5 Montage d'échange isotopique en température $^{16}O/^{18}O$.

3.3-Détermination de la concentration de ^{18}O par SIMS

Le principe de fonctionnement de l'analyse par SIMS est rappelé en Annexe III.

Le bombardement des ions Cs^+ utilisés pour la mesure par SIMS a été fait suivant 3 modes d'analyse. Il s'agit du balayage en ligne (linescanning, ls), de l'imagerie (balayage en ligne en 2 dimensions, bl), et de la mesure du profil en profondeur (depth profiling, dp) de la concentration en oxygène ^{18}O et ^{16}O .

Les résultats obtenus donnent les profils de diffusion dont un exemple typique dans le cas du linescanning est représenté à la Fig. II-6. L'analyse est réalisée d'un bord à l'autre de l'échantillon (épaisseur de la pastille de 2 à 3 mm) perpendiculairement au chemin de diffusion de l'oxygène.

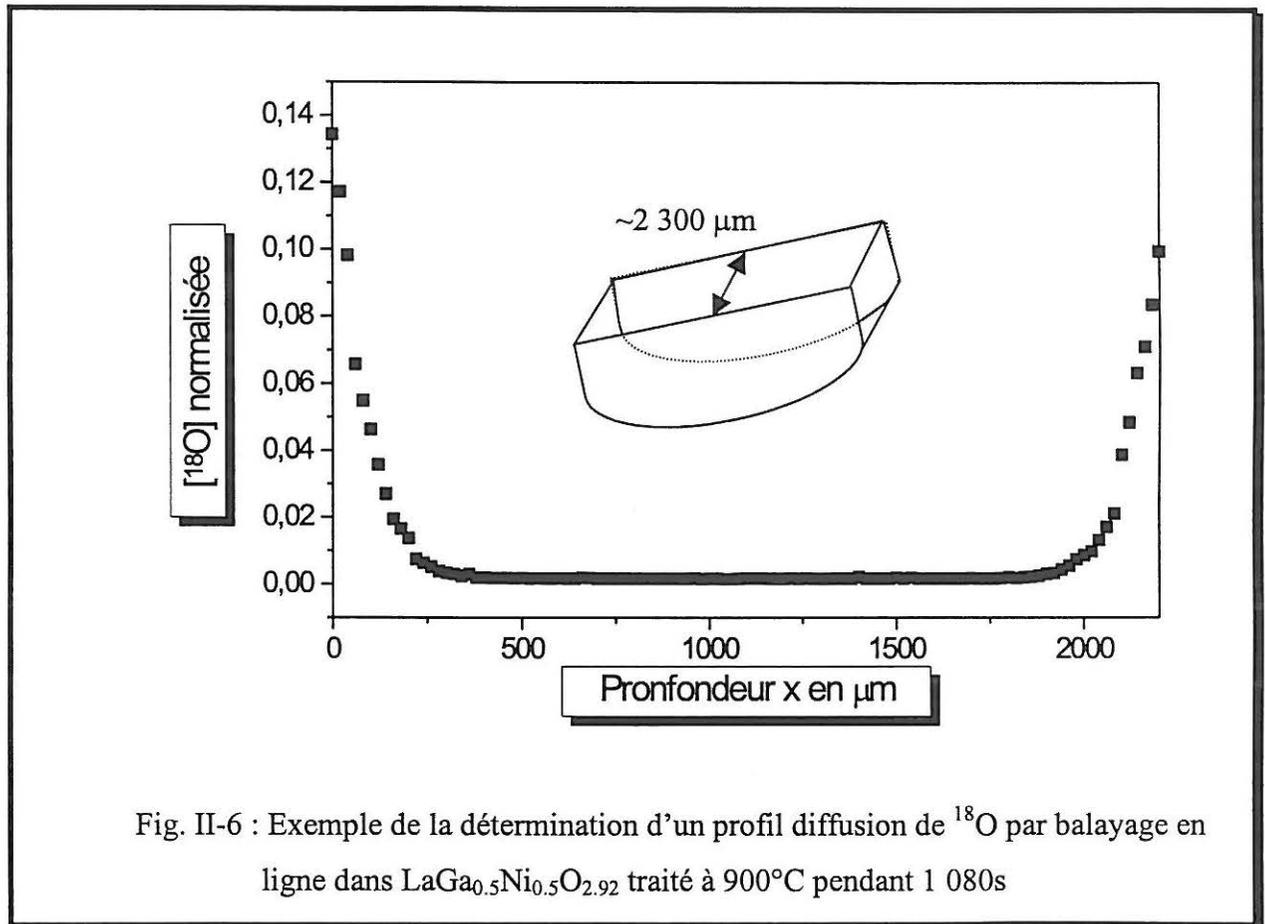


Fig. II-6 : Exemple de la détermination d'un profil diffusion de ^{18}O par balayage en ligne dans $\text{LaGa}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{2,92}$ traité à 900°C pendant 1 080s

Au lieu d'un balayage en ligne sur quelques millimètres, le balayage peut être fait sur une surface d'environ $200 \times 200 \mu\text{m}^2$, à partir du bord de l'échantillon (Fig. II-7). Les données obtenues permettent, comme précédemment d'obtenir la concentration en oxygène, moyennée sur une certaine largeur ($60 \mu\text{m}$), en fonction de la profondeur. Les données peuvent aussi permettre de réaliser une image représentant la concentration de ^{18}O en fonction de la profondeur (Fig. II-7). Les nuances de couleurs permettent d'apprécier directement

l'évolution de la concentration en ^{18}O de la surface vers le cœur du matériau.

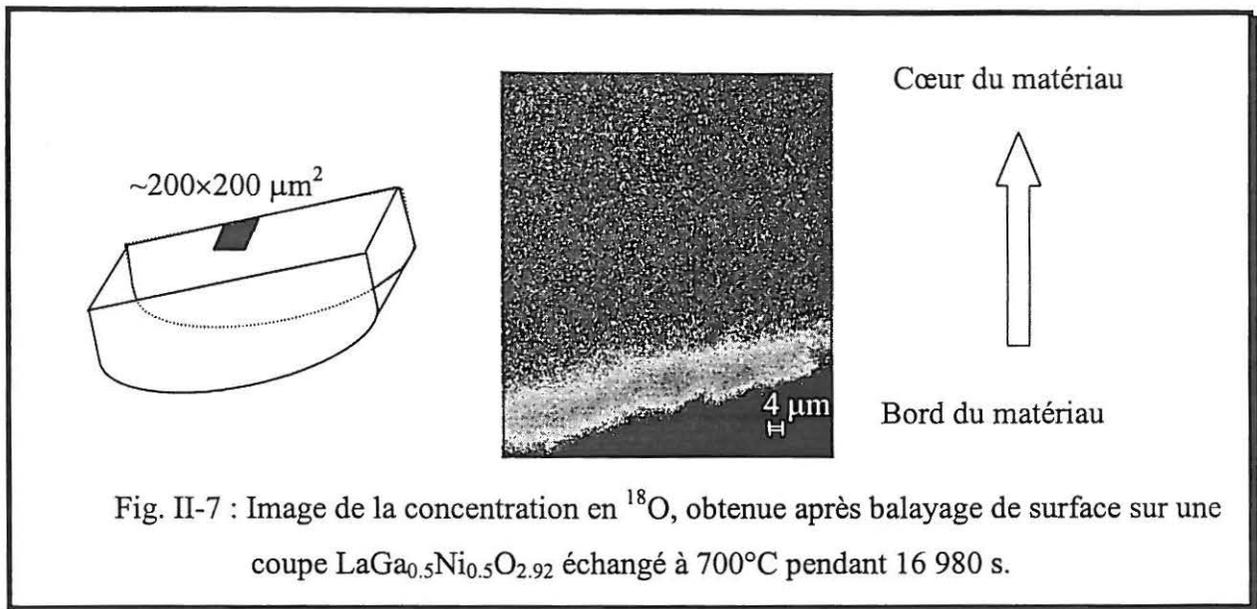


Fig. II-7 : Image de la concentration en ^{18}O , obtenue après balayage de surface sur une coupe $\text{LaGa}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{2,92}$ échangé à 700°C pendant 16 980 s.

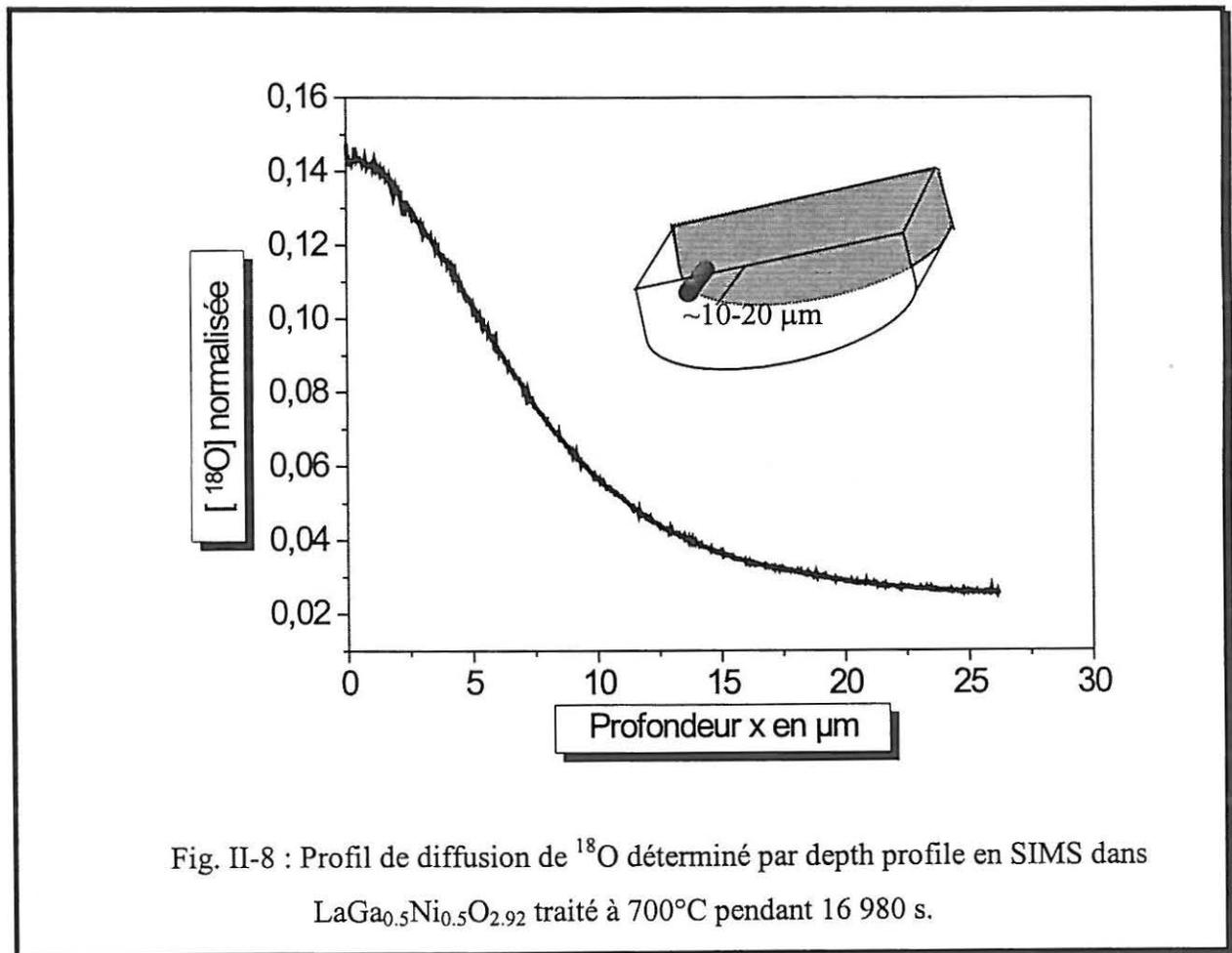


Fig. II-8 : Profil de diffusion de ^{18}O déterminé par depth profile en SIMS dans $\text{LaGa}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{2,92}$ traité à 700°C pendant 16 980 s.

Le depth profiling consiste à faire l'analyse d'une surface d'un bord vers le cœur du matériau (comme le linescanning) sur une dizaine de micromètres mais parallèlement (et dans le même sens) au chemin de diffusion. La Fig. II-8 est caractéristique du profil obtenu.

Cette dernière technique est très bien adaptée pour les faibles diffusions en profondeur (<20 μm). Pour des diffusions plus importantes (de 20 à 150 μm) le choix d'analyse est le balayage en surface sur $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Enfin, pour des profils supérieurs à 150 μm de profondeur la technique de balayage en ligne est utilisée.

3.4-Détermination du coefficient de diffusion du traceur

Les mesures de diffusion par SIMS dans les matériaux oxydes conducteurs ioniques permettent d'obtenir deux paramètres essentiels:

- Le coefficient de diffusion du traceur D^* (ou D_{traceur}) qui permet d'exprimer la diffusion des ions oxydes (cm^2/s).
- Le coefficient d'échange de surface k (cm/s) qui permet de quantifier le rapport d'échange entre l'oxygène dans la phase gazeuse et les ions oxydes en surface de la céramique [16, 17]. Il permet ainsi d'évaluer la réactivité de surface du matériau et la facilité de la réduction de l'oxygène adsorbé en surface (Cf. Chap. I et III).

La diffusion du traceur utilisé obéit à la seconde loi de Fick. Il s'agit de la diffusion d'une source de concentration constante dans un milieu semi-infini. La concentration à la surface ($x = 0$) à tout moment t est donné par la relation $C(0,t)$. Elle est considérée constante et égale à C_0 .

A une profondeur x , la variation de la concentration de la source en fonction du temps s'exprime par:

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^* t}}\right)$$

La fonction erfc répondant à l'intégrale suivante : $\operatorname{erfc}(x) = \int_x^\infty \exp(-x^2) dx$.

Cependant, le flux d'oxygène est pénalisé par des réactions de surface. Dans ce cas les conditions deviennent :

$$\frac{dC(0,t)}{dx} = -h.C(0,t)$$

où $h = k/D^*$, ce facteur permet d'exprimer que la concentration en surface du matériau est plus faible que celle de la phase gazeuse. A partir de ces données, Crank [18] a proposé un modèle de diffusion, après correction de l'abondance naturelle, qui exprime la concentration $C(x)$ de l'oxygène ^{18}O à une profondeur x sous la forme :

$$C(x) = \frac{(C - C_{bg})}{(C_g - C_{bg})} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp(hx + h^2 D^* t) \text{erfc}\left\{\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) + (h\sqrt{D^*t})\right\} \quad \{\text{II-1}\}$$

C est la concentration en ^{18}O , déterminée expérimentalement à la distance x (cm), de la surface, C_{bg} est la concentration naturelle en ^{18}O (0,204%) dans l'oxygène, C_g la concentration de ^{18}O dans la phase gazeuse (~ 97 %) et t est le temps en seconde de l'échange (diffusion).

La représentation mathématique de la fonction {II-1} est donnée à la Fig. II-9.

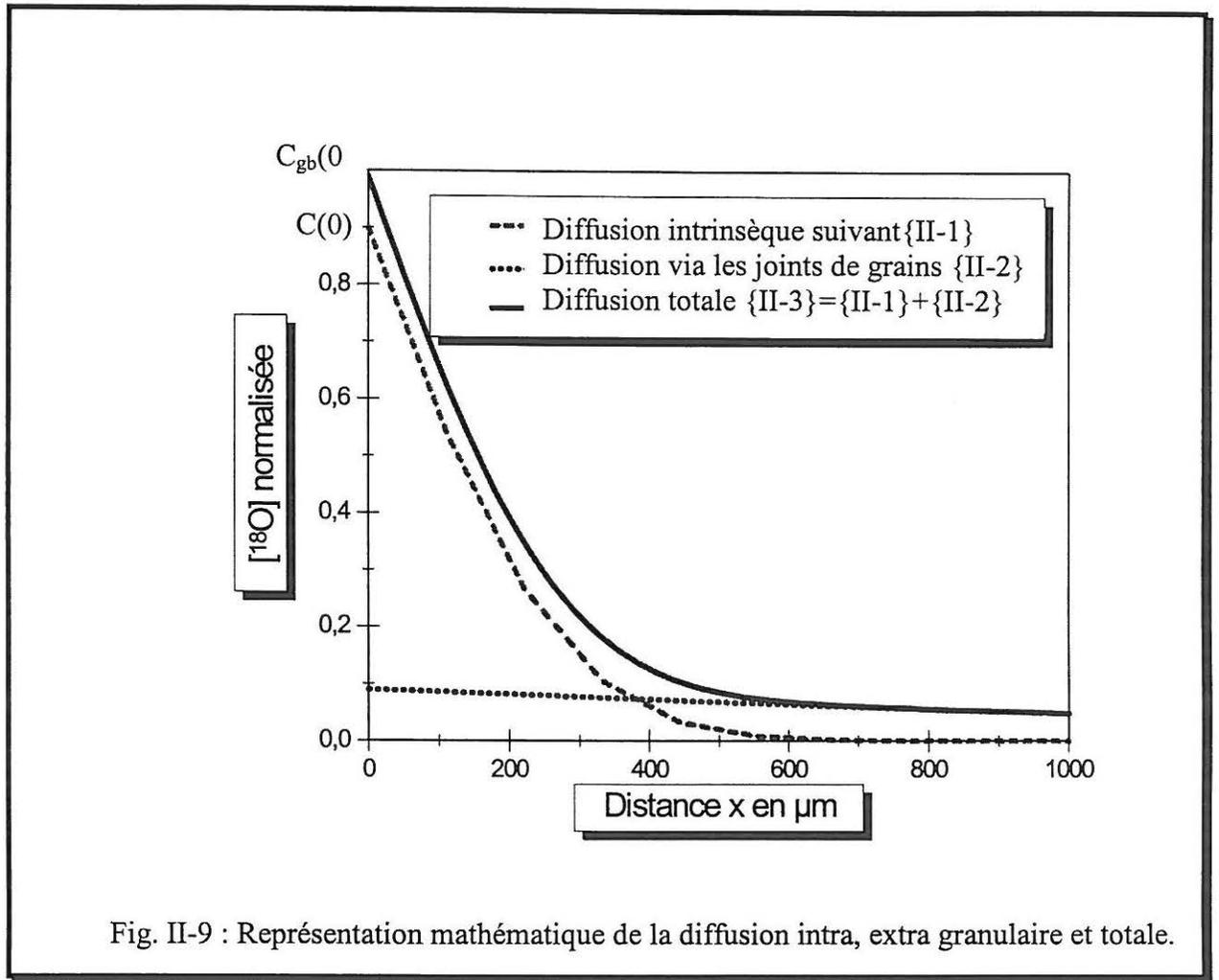
Sous certaines conditions, lorsque la diffusion intrinsèque (volumique) dans les grains est lente ($D^* < 10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), la diffusion à travers la céramique via les joints de grains n'est plus négligeable. A l'équation {II-1} est alors ajouté un second terme relatif à la diffusion via les joints de grains D_{gb} [19] de la forme :

$$D_{gb} = A \exp(-Zx^{6/5}) \quad \{\text{II-2}\}$$

A et Z étant deux facteurs permettant de caractériser ainsi la diffusion D_{gb} . L'expression mathématique de ce second terme est représentée sur la Fig. II-9.

La somme des deux contributions, diffusion intra et extra granulaire, est la somme des deux expressions mathématiques qui, sur la Fig. II-9, est représentée par la fonction {II-3}.

$$C_{gb}(x) = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp(hx + h^2 D^* t) \text{erfc}\left\{\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) + (h\sqrt{D^*t})\right\} + A \exp(-Zx^{6/5}) \quad \{\text{II-3}\}$$



Les courbes expérimentales obtenues par SIMS sont affinées à l'aide d'un logiciel (Origin), par la méthode des moindres carrés en utilisant la relation {II-3}. A titre d'exemple, l'affinement réalisé pour $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2.92}$ (Fig. II-10, 700°C, 16 980s, depth profiling), permet d'obtenir un coefficient de diffusion $D^* = 4,27 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et un coefficient d'échange de surface $k = 2,72 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. L'analyse par balayage en surface sur le même composé permet d'obtenir des coefficients $D^* = 4,11 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k = 6,39 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. La différence entre les deux valeurs de k provient de la difficulté pour le depth profile de connaître précisément la profondeur du cratère et donc la concentration $[^{18}\text{O}]$ en fonction de x (difficulté de connaître précisément la vitesse d'abrasion).

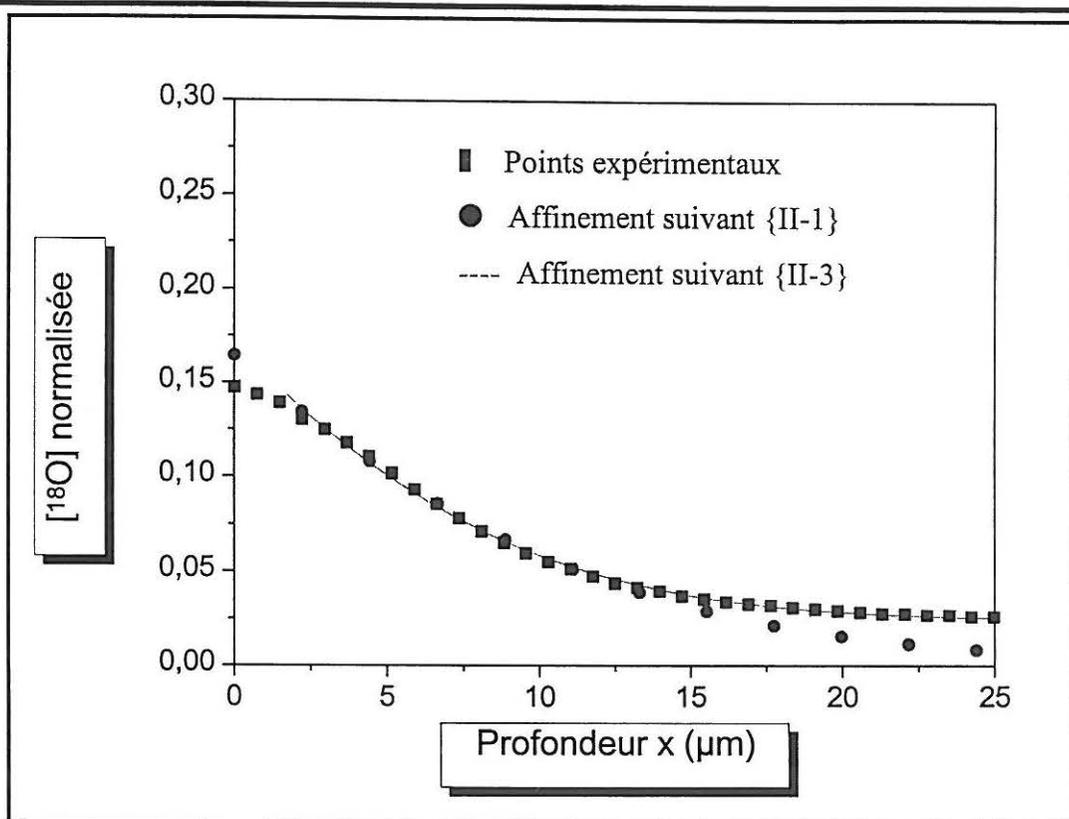


Fig. II-10 : Exemple d'affinement suivant les fonctions {II-1} et {II-3} pour $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2.92}$ exposé pendant 15 240 secondes à 700°C .

Les résultats obtenus, permettent par la suite de déterminer l'énergie d'activation ΔE_a de la diffusion ionique qui s'exprime suivant une loi d'Arrhénius thermiquement activée:

$$D_o^* = D_o^0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right) \quad \{\text{II-4}\}$$

3.5-Corrélation entre diffusion ionique et conductivité ionique

Dans le cas d'un conducteur ionique la conductivité ionique σ_i peut s'exprimer en fonction de la mobilité μ_i de l'espèce i , de sa concentration $[i]$ et de sa charge q . Selon que l'on décrit le phénomène par la mobilité des ions O^{2-} ou celle des lacunes V_o^{2*} la conductivité ionique s'exprime par les relations suivantes :

$$\sigma_i = \mu_{\text{O}^{2-}} \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot 2.e' \quad \{\text{II-5}\}$$

$$\sigma_i = \mu_{V_o^{2*}} \cdot [V_o^{2*}] \cdot 2.e' \quad \{\text{II-6}\}$$

La loi de Nernst-Einstein permet d'exprimer la mobilité des espèces en fonction du coefficient de diffusion :

$$\mu_{O^{2-}} = \frac{2.e}{kT} \cdot D_{O^{2-}} \quad \{\text{II-7}\}$$

$$\mu_{V^{2-}} = \frac{2.e}{kT} \cdot D_{V^{2-}} \quad \{\text{II-8}\}$$

et donc permet d'exprimer la conductivité en fonction du coefficient de diffusion:

$$\sigma_i = \frac{4.e^2 \cdot [O^{2-}]}{kT} \cdot D_{O^{2-}} \quad \{\text{II-9}\}$$

$$\sigma_i = \frac{4.e^2 \cdot [V_O^{2-}]}{kT} \cdot D_{V^{2-}} \quad \{\text{II-10}\}$$

La limite d'utilisation de la relation de Nernst Einstein est liée au fait que la diffusion doit se dérouler sans interactions entre les espèces. Elle n'est donc plus applicable lorsque les mécanismes mis en jeu sont différents de la simple diffusion comme dans le cas de lacunes de charges différentes ou associées en bilacunes.

A partir de ces deux dernières relations et compte tenu du fait que la conductivité ionique est une grandeur unique mesurée, il apparaît immédiatement une corrélation {II-11} entre les concentrations des ions O^{2-} et des lacunes anioniques V_O^{2-} ainsi que leurs coefficients de diffusion respectifs:

$$D_{O^{2-}} \cdot [O^{2-}] = D_{V^{2-}} \cdot [V_O^{2-}] \quad \{\text{II-11}\}$$

Dans le cas d'une étude par échange isotopique ^{18}O - ^{16}O comme la nôtre, puisque c'est le profil de diffusion de l'espèce oxygénée O^{2-} qui est déterminé par SIMS, seule l'équation {II-9} peut être utilisée pour déterminer la conductivité ionique.

Cependant, la relation {II-11} permet de déduire le coefficient de diffusion des lacunes anioniques.

La mesure du coefficient de diffusion obtenu par traceur D^* ne correspond qu'à un facteur près au coefficient réel de diffusion de l'espèce considérée D_i . En effet il existe un facteur f de probabilité qui doit tenir compte que lorsque un marqueur se déplace de site en site dans un sens, il peut aussi reprendre la place qu'il avait au préalable (diffusion corrélée). Ce facteur permet d'exprimer le coefficient de diffusion de l'oxygène, $D_{O^{2-}}$, (diffusion aléatoire), en fonction de celui obtenu pour le traceur D_O^* :

$$D_{O^{2-}} = \frac{D_O^*}{f} \quad \text{\{II-12\}}$$

La valeur de f dépend de la structure et est de l'ordre de 0,65 pour la fluorine, 0,69 pour des structures perovskites [20].

Cependant à partir de la relation {II-11}, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion des lacunes anioniques $D_{V^{2-}}$ en fonction du coefficient de diffusion de l'oxygène $D_{O^{2-}}$ ou de son traceur D_O^* :

$$D_O^* = f \cdot D_{O^{2-}} = f \cdot \frac{[V_O^{2-}]}{[O^{2-}]} \cdot D_{V^{2-}} \quad \text{\{II-13\}}$$

Pour un composé de structure perovskite $AMO_{3-\delta}$ où δ est le taux de non stœchiométrie en oxygène, la relation entre ces deux coefficients de diffusion en fonction de δ peut s'écrire:

$$D_O^* = f \cdot \left(\frac{\delta}{3-\delta} \right) \cdot D_{V^{2-}} \quad \text{\{II-14\}}$$

3.6-Diffusion sous p_{O_2} variable, mise en évidence des mécanismes de diffusion

Certains auteurs ont réalisés des échanges entre ^{18}O de la phase gazeuse et ^{16}O de la phase solide en fonction de la pression partielle du marqueur [17, 21, 22].

3.6.a-Effet de la pression partielle d'oxygène sur le coefficient d'échange de surface k .

Une étude du coefficient d'échange de surface en fonction de la pression partielle du marqueur a été réalisé par Van Doorn et al. sur $La_{0,3}Sr_{0,7}CoO_{3-\delta}$. Les échanges ont été effectués de 1 atm. à 0,004 atm à 800°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la Fig. II-11.

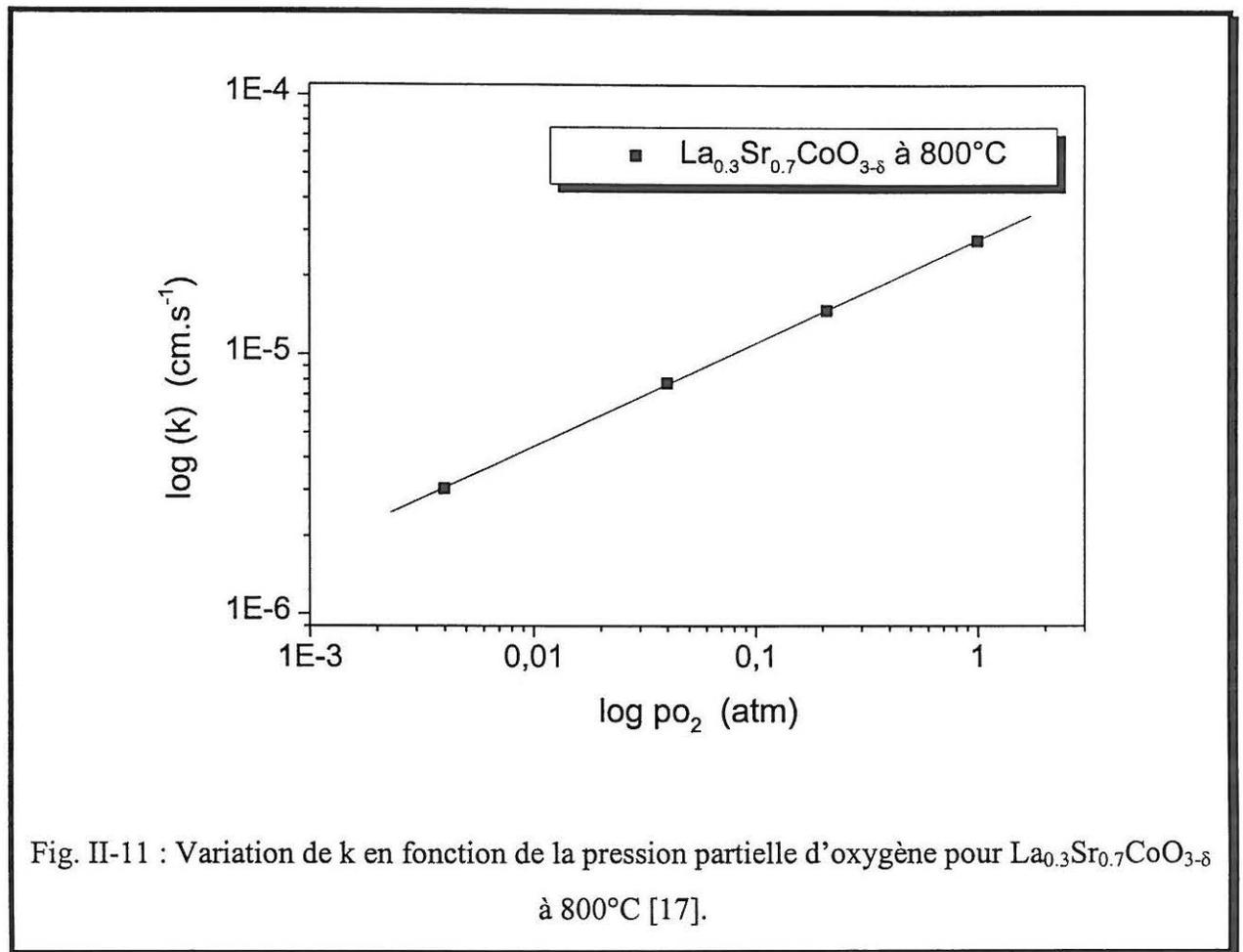


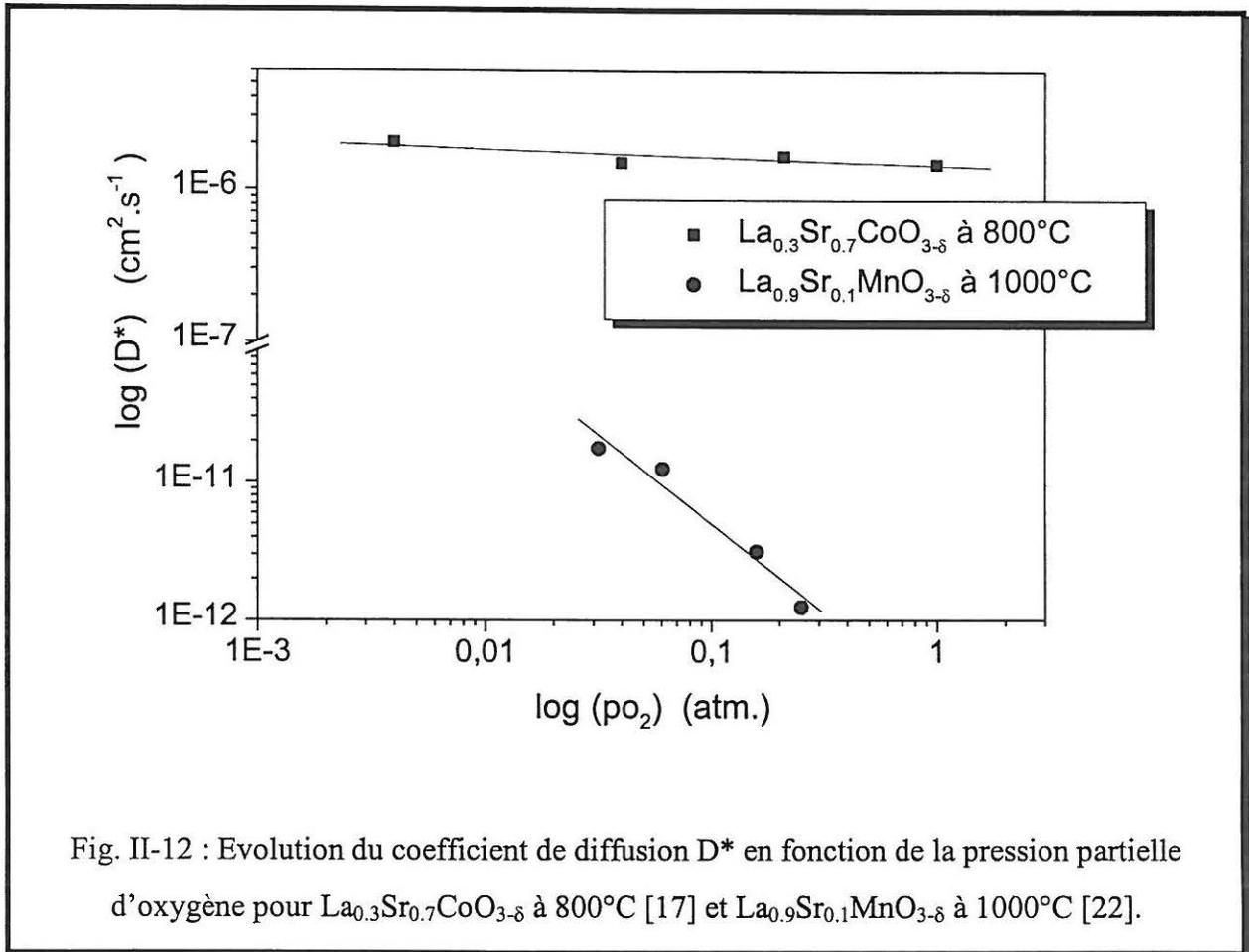
Fig. II-11 : Variation de k en fonction de la pression partielle d'oxygène pour $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ à 800°C [17].

Ceci met en évidence l'influence de la pression partielle d'oxygène sur le coefficient d'échange de surface. On observe une évolution linéaire du logarithme de k en fonction de la p_{O_2} avec une pente voisine de 0,41. Pour ce matériau le coefficient d'échange de surface peut donc s'exprimer sous la forme $k = A \cdot p_{\text{O}_2}^{0,41}$.

Il ressort de ce type d'expérience que le coefficient d'échange de surface relatif à la vitesse des réactions d'adsorption et de réduction de l'oxygène en surface de la céramique, peut être augmenté en augmentant la pression du gaz.

3.6.b-Effet de la pression partielle d'oxygène sur le coefficient de diffusion D^*

L'étude de la variation du coefficient de diffusion de l'oxygène, de $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ à 800°C , en fonction de la p_{O_2} est reportée à la Fig. II-12 [17].



Dans la gamme des pressions partielles d'oxygène 1 à 10^{-3} atm., la diffusion ionique varie très peu. La pente est de l'ordre de $0,05$ permettant d'écrire pour ce matériau, à 800°C , $D^* = A' \cdot p_{\text{O}_2}^{-0,05}$. La pression partielle d'oxygène, pour ce matériau, influence essentiellement les propriétés de cinétique de surface (k) (Cf. Fig. II-11).

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, lorsque la température augmente, l'écart à la sous-stœchiométrie en oxygène est accru. Ceci rend le système plus influençable à haute température à la pression partielle d'oxygène. Ainsi $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ qui possède à 25°C un très faible écart à la stœchiométrie (~ 0) se réduit d'autant plus facilement que la température augmente et que le milieu est appauvri en oxygène. Dans ce cas, à une température fixée, δ varie en fonction de la pression partielle d'oxygène ce qui fait varier le

coefficient de diffusion de l'oxygène du matériau. Ceci est observé à la Fig. II-12 où la pente est de l'ordre de 1,29 [22]. De ce fait, les auteurs en ont conclu que le mécanisme de diffusion était une diffusion par lacunes. Ceci est vrai tant que le taux de lacunes reste suffisamment faible pour éviter qu'elles ne s'ordonnent auquel cas elles ne contribueraient plus à la conductivité ionique (création d'une nouvelle structure ordonnée à l'échelle microscopique).

4-Exemple dans le cas d'un composé conducteur ionique $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$

Dans le cas de la zircone dopée au calcium, Kingery et al. [23] ont mesuré le coefficient de diffusion de l'oxygène ^{18}O par échange isotopique et ont obtenu $D_{\text{traceur}}=2,7.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 1250°C . Part ailleurs ce matériau a été très bien caractérisé et sa conductivité ionique mesurée par impédance complexe à la même température, est de $10^{-1} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [23].

Appliquons les relations préalablement établies.

Ce composé $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$, a une structure de type fluorine de paramètre $a = 5,430 \text{ \AA}$, de densité $5,477\text{g}.\text{cm}^{-3}$; la concentration en oxygène est de $5,39.10^{22} \text{ O}^{2-}$ par cm^3 .

En utilisant les relations {II-9} et {II-11} où $f=0,65$ (valeur utilisée dans la structure fluorine), nous obtenons bien une conductivité ionique $\sigma_i = 10^{-1} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

De façon plus complète, en 1966, Simpson et Carter avaient calculé les coefficients de diffusion de l'oxygène ^{18}O dans $Zr_{0.85}Ca_{1.5}O_{1.85}$ [24] reportés à la Fig. II-13. De même est reportée la conductivité ionique de ce matériau mesurée par impédance complexe d'après Tien et Subbrarao [25].

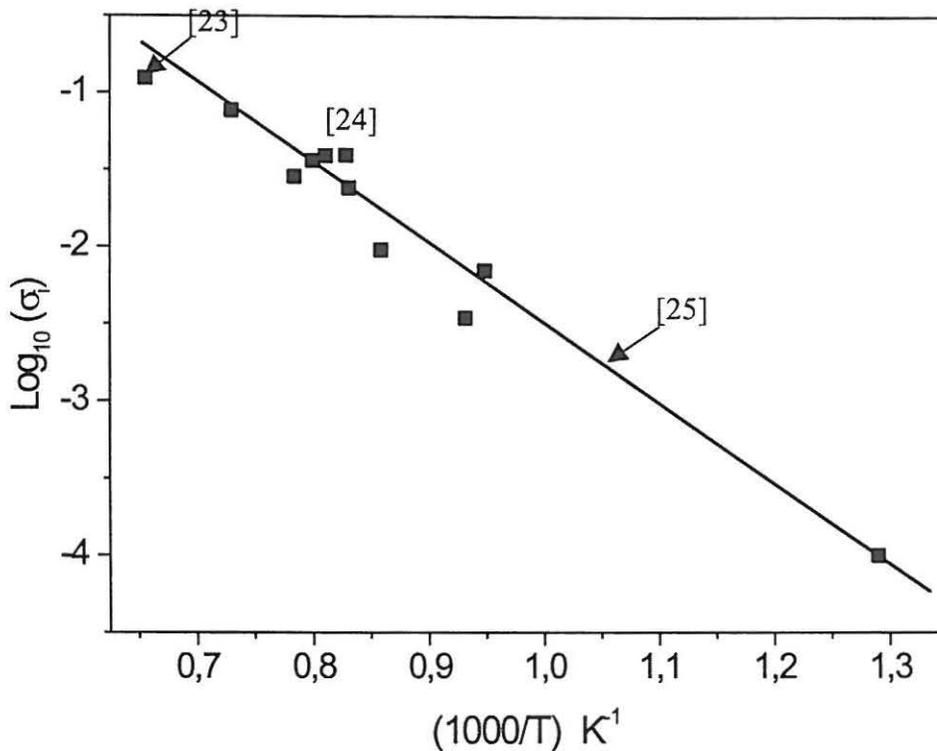


Fig. II-13 : Conductivité ionique de $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{1.5}\text{O}_{1.85}$, mesurée par diffusion de ^{18}O ■ [23, 24] et impédance complexe — [25].

5-Conclusions

A partir de notre connaissance en propriétés de transport, nous allons réaliser de nouveaux matériaux conducteurs mixtes.

Par la suite, grâce à l'apport de nouvelles techniques de mesures comme le SIMS appliqué au couple ($^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$), nous allons pouvoir caractériser ces matériaux.

La mise au point de cette dernière technique a nécessité des essais sur le protocole d'échange, la préparation des matériaux et le mode d'analyse utilisé en SIMS suivant la profondeur de diffusion.

Dans un premier temps il s'agira de valider les mesures et les calculs obtenus à l'aide d'un échantillon « étalon ».

Ensuite nous pourrons envisager d'étendre cette technique aux matériaux présentant une compacité suffisante (94%).

Ceci devrait par la suite nous permettre d'étudier et comprendre les paramètres favorables à la conductivité ionique.

Références

- 1 H. L. Tuller, *Semiconduction and mixed ionic-electronic conduction in nonstoichiometric oxides : impact and control*, Solid State Ionics, **94**, 63-74 (1997).
- 2 J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai and R. M. Metzger, J. Solid State Chem., **90**, (1991)
- 3 J. Zaanen, G. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett., **55**, 418 (1985).
- 4 A. Demourgues, *Intercalation électrochimique de l'oxygène dans des réseaux d'oxydes dérivés de la perovskite : corrélation structure propriétés électronique*, Thèse de l'Université de Bordeaux I (1992).
- 5 P. Day and M. Robin, Adv. Survey. Chem., **10**, 247 (1966).
- 6 J. B. Goodenough, *Solid Electrolytes*, (P. Hagenmuller and W. Van Gool, eds.), 27-44, Academic Press, New York (1978).
- 7 C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert et J. L. Souquet, *Electrochimie des solides*, Col. Grenoble Sciences (1994).
- 8 E. Siebert, A. Hammouche And M. Kleitz , *Impedance spectroscopy analysis of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ - yttria-stabilized zirconia electrode kinetics*, Electrochimica Acta, **48(11)**, 1741-1753 (1995).
- 9 C. H. Chen, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. Van Doorn, H. Kruidhof and A. J. Burggraaf, *Oxygen permeation of $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$* Solid State Ionics, **98**, 7-13 (1997).
- 10 W. J. Weber, J. W. Stevenson , T. R. Armstrong, L. R. Pederson and J. J. Kingsley, *Processing and electrochemical properties of mixed conducting $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($A = Sr, Ca$)*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol., 395 (1995).
- 11 J. Fouletier, P. Fabry and M. Kleitz, *Electrochemical semipermeability and the electrode microsystem in Solid Oxide Electrolyte Cells*, J. Electrochem. Soc., **123**, 204-213 (1976).
- 12 V.V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Vecher and A.V. Nikolaev, *Oxide ion conduction in solid solutions $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd$)*, J. Sol. State Chem., **120**, 128-136 (1995).
- 13 V.V. Kharton, A.V. Nikolaev, E. N. Naumovich and A. A. Vecher, *Oxygen ion transport and electrode properties of $La(Sr)MnO_{3-\delta}$* , Solid State Ionics, **81**, 201-209 (1995).
- 14 J. A. Kilner, L. Ilkov and B. C. H. Steele, Solid State Ionics, **12**, 89 (1984).
- 15 S. Carter, A. Seluk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner And B. C. H. Steele, *Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite structure oxides*, Solid State Ionics, **53-56**, 597-605 (1992)
- 16 J. A. Kilner, R.A. De Souza And I. C. Fullarton, *Surface exchange of oxygen in mixed conducting perovskite oxides*, Solid State Ionics, **86-88**, 703-709 (1996).
- 17 R. H. E. Van Doorn, I. C. Fullarton, R. A. De Souza, J. A. Kilner, H. J. M. Bouwmeester, A. J. Burggraaf, *Surface oxygen exchange of $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$* Solid State Ionics, **96**, 1-7 (1997).
- 18 J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed. P.28, Oxford Science publications (1975).
- 19 J. L. Routbort, R Doshi And M. Krumpelt, *Oxygen tracer diffusion in $La_{1-x}Sr_xCoO_3$* , Solid State Ionics, **90**, 21-27 (1996)
- 20 T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki and K. Fueki, *Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite type oxides*, J. of Sol. State Chem., **73**, 179-187 (1988).
- 21 J. E. Elshof, M. H. R. Lankhorts and H. J. M. Bouwmeester, *Chemical diffusion and oxygen exchange*

- of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, **99**, 15-22 (1997).
- 22 I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada and M. Dokiya, *Oxygen tracer diffusion coefficient of $(La, Sr)MnO_{3\pm\delta}$* , *Solid State Ionics*, **86-88**, 1197-1201 (1996).
- 23 W. D. Kingery, J. Pappis, M. E. Doty and D. C. Hill, *Oxygen ion mobility in cubic $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$* , *J. of The Am. Ceram. Soc.*, **42 (8)**, 393-398 (1959).
- 24 L. A. Simpson and R. E. Carter, *Oxygen exchange and diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia*, *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, (139-144 (1966).
- 25 T. Y. Tien and E. C. Subbrarao, *J. Chem. Phys.* **39**, 1041 (1963).

Chapitre III-Nouveaux matériaux conducteurs mixtes

1-Rappel de la structure perovskite

1.1-Structure

La structure perovskite AMO_3 étant largement décrite dans la littérature, nous n'en ferons ici qu'un bref rappel. Elle est constituée d'octaèdres oxygénés MO_6 liés par les sommets dans trois directions de l'espace. Le cation lourd A, coordonné à 12 atomes d'oxygène, se trouve au centre de ce réseau d'octaèdres (Fig. III-1).

La stabilité de l'ensemble de la structure, pour tenir compte des effets concurrentiels de tailles des cations, est exprimée par le facteur de Goldschmidt :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_M + r_O)}$$

où r_A , r_M , r_O sont les rayons ioniques des cations A, M et de l'oxygène. La structure idéale a une symétrie cubique, lorsque $t \sim 1$.

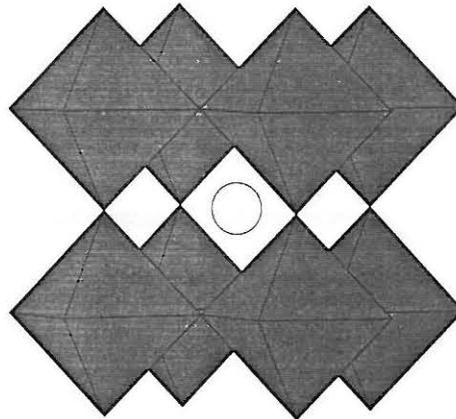


Fig. III-1 : Structure de la perovskite AMO_3

1.2-Non stœchiométrie dans la structure perovskite

1.2.a-Lacunes cationiques :

Le site A peut être partiellement lacunaire comme par exemple dans les bronzes de tungstène cubiques de formule A_xWO_3 . Dans les manganites de lanthane le déficit ϵ de $(La,Sr)_{1-\epsilon}MnO_{3-\delta}$ est une alternative développée par les constructeurs [1] pour limiter la réactivité avec la zircone yttrée YSZ (Cf. Chap. I-3) .

La création des lacunes cationiques sur A est d'autant plus aisée que le cation M peut avoir des degrés d'oxydation différents susceptibles de compenser en partie le déficit de

charge global en s'oxydant. En revanche, les lacunes sur le site M sont extrêmement rares si ce n'est dans la phase $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Dans ce cas précis la phase s'écrit en réalité $\text{La}_{1-y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$.

1.2.b-Lacunes anioniques :

Les perovskites acceptent des lacunes sur le site oxygéné dans une très large gamme de valeurs, δ pouvant atteindre 1 (AMO_2). Ceci peut être la cause ou l'effet d'une valence inférieure à 3 sur les sites A ou/et M. La création d'un nombre important de lacunes conduit généralement à un réarrangement de la structure. On parle alors d'ordonnement des lacunes. Par exemple, pour un déficit $\delta = 0,5$, les perovskites déficitaires $\text{AMO}_{2,5}$ sont connues sous le nom de Brownmillerite où les lacunes sont ordonnées suivant une direction ($[101]$ pour $\text{SrFeO}_{2,5}$).

L'effet de la sous-stœchiométrie en oxygène sur les propriétés des matériaux peut être très important. Par exemple, dans $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, une valeur de δ nulle conduit à une perovskite cubique et de conductivité métallique. Pour $\delta = 0,50$, le matériau devient orthorhombique et isolant [2].

Dans la suite de ce travail, c'est autour de cette structure que nous allons travailler en vue de concevoir de nouveaux matériaux conducteurs mixtes pour cathodes de piles à combustible.

2-Matériaux étudiés

2.1-Matériau dérivé de $(\text{La,Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$ - $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$

L'utilisation de nouvelles techniques de caractérisations au laboratoire (diffusion de ^{18}O et SIMS, Cf. Chap. II.2), nous a amené à choisir pour référence un matériau bien caractérisé avec une technique similaire et possédant aussi des propriétés remarquables comme cathode. Notre choix s'est porté sur $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ étudié récemment par B. Steele [3] et H. Anderson [4] puis largement repris par ailleurs [5, 6, 7].

Comme nous l'avons rappelé dans le premier chapitre, l'optimisation de la composition de ce matériau découle des propriétés de $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$, et $(\text{La,Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$.

Les cobaltites sont des matériaux aux propriétés de transport remarquables (conducteurs mixtes), mais aussi de bons catalyseurs de la réduction de l'oxygène. Cependant,

la présence de cobalt les rend très réactifs avec l'électrolyte [8]. Cet ion 3d est connu pour donner des matériaux à fort coefficient de dilatation, ce qui dans le cas présent est très pénalisant pour son utilisation [9].

Malgré des propriétés de transport électronique et surtout ionique moins performantes, les matériaux de la solution solide (La,Sr)FeO_{3-δ}, possèdent l'avantage d'être très peu réactifs vis à vis des autres oxydes. De même leur coefficient de dilatation est beaucoup plus faible que celui des cobaltites.

Afin de conjuguer les avantages de chacune de ces phases, la substitution partielle du fer avec des proportions modérées (20%) de cobalt, et 40% de strontium sur le site de la terre rare, il a été possible d'obtenir un matériau aux propriétés compétitives vis à vis des critères recherchés.

Malgré de nombreux travaux publiés sur ce matériau, La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} (LSFC) [5], des études complémentaires s'avéraient nécessaires, notamment celles concernant l'évolution thermique du taux de lacunes, caractérisations tout à fait spécifiques à notre groupe de Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs.

2.2-Matériau dérivé de (La,Sr)FeO_{3-δ} - (La,Sr)NiO_{3-δ}

Le taux de lacunes étant un facteur supposé important pour la conductivité ionique, nous avons envisagé de le faire évoluer dans LSFC. Afin d'augmenter l'écart à la sous-stœchiométrie en oxygène, ce qui revient à diminuer le degré d'oxydation moyen des cations, deux solutions sont envisageables :

- Augmenter le taux de strontium, ce qui diminue le degré d'oxydation moyen de A, qui n'est pas totalement compensé par l'oxydation supplémentaire des ions 3d.
- Diminuer directement le degré d'oxydation moyen de M en effectuant des substitutions avec des ions aux couples d'oxydation stables plus bas (II/III au lieu de III/IV).

Nous avons choisi la seconde solution en remplaçant totalement dans LSFC le cobalt (degrés III/IV) par le nickel (II/III) [10].

La composition choisie est La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} (LSFN).

2.3-Solution solide entre LaGaO_3 et $\text{LaNiO}_{3-\delta}$

La perovskite LaGaO_3 judicieusement substituée, afin d'avoir une sous-stœchiométrie en oxygène appropriée (δ), permet d'obtenir une famille de très bons conducteurs ioniques. Ceci a été observé avec $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ [11, 12] actuellement envisagé comme nouvel électrolyte de piles à combustible en remplacement de la zircone YSZ (Cf. Chap. I.3.4).

Sur ce constat, nous avons pensé qu'il était possible de rendre la perovskite LaGaO_3 conductrice électronique en dopant son site M par des ions à valence mixte et conductrice ionique en induisant aussi une sous-stœchiométrie en oxygène (Cf. Chap. II.1).

Le nickel (II/III), à l'opposé du cobalt ou du fer, permet d'obtenir des phases sous-stœchiométriques en oxygène sans substitution de la terre rare par des ions de degré d'oxydation inférieur (Sr^{2+}). Ce métal 3d donne souvent des perovskites conductrices électroniques avec par exemple pour $\text{LaNiO}_{3-\delta}$, un comportement métallique.

C'est ainsi que nous avons, dans un premier temps, étudié le système LaGaO_3 - LaNiO_3 .

De formulation générale $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, noté par la suite LGN, les matériaux ont été obtenus avec un taux de nickel variant de $x = 0,0$ à $x = 0,5$.

Par la suite les notations adoptées sont LGN5 pour $\text{LaGa}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ et LGN2 pour $\text{LaGa}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

Des taux supérieurs de nickel typiquement 0,6 ont permis d'obtenir une seule phase stable uniquement sous oxygène (1 atm.). Pour $0,6 < x < 1,0$ les échantillons obtenus sont biphasés dans les conditions de préparations retenues.

3-Préparation, mise en forme et caractérisations des matériaux

3.1-Elaboration des matériaux

Les composés envisagés de formulation générale $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ga}$; $M' = \text{Co}, \text{Ni}$, pour $x = 0$ ou $0,4$ et $y = 0,2, 0,5$ ou 1 suivant les cas) ont été préparés par la voie humide « nitrate-citrate » [13].

Comme nous verrons plus en avant dans ce chapitre, d'autres voies de synthèse ont été utilisées comme la voie solide ou la voie humide « nitrate ». Le protocole de préparation des oxydes en milieu acide nitrique - citrique est résumé comme suit:

Suivant les compositions désirées, un mélange en proportions stœchiométriques de

La_2O_3 (Réacton 99,99%), SrCO_3 (Merck, 99,99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Réacton 99,99%), gallium métallique (Aldrich, 99,99%) et NiO (Merck, 99,99%) est dissous en milieu acide (HNO_3 , 2M). Pour une mole de cations en solution, une mole d'acide citrique (Aldrich, 99,99%) est ajoutée. Après évaporation lente sur un bain de sable, l'auto combustion du précipité permet d'obtenir des précurseurs sous forme de lamelles de petites tailles ($\sim 0,2 \mu\text{m}$ sur $5 \mu\text{m}$) présentant une bonne réactivité chimique [13].

La calcination à 1100°C permet d'obtenir la phase désirée au bout de 4 à 20 heures suivant la composition. Pour certaines phases, des temps plus longs entrecoupés de broyages sont nécessaires. Le suivi de la réaction est réalisé par diffraction des rayons X (Cf. Annexe IV).

3.2-Mise en forme et frittage des céramiques :

L'étude que nous avons envisagée pour ces matériaux a nécessité de préparer des céramiques très denses, étanches au gaz. Le critère choisi pour considérer le matériau étanche est une compacité supérieure à 94% impliquant pour ce type de matériau et selon de nombreux auteurs l'absence de porosités ouvertes.

Une étude succincte du procédé de frittage a été nécessaire.

Suivant le mode de préparation de la phase, différentes tailles de précurseurs sont obtenues [13]. La voie humide nitrate-citrate s'est avérée la plus intéressante car elle conduit contrairement à la voie humide nitrate ou solide, à des précurseurs de plus petites tailles et plus réactifs permettant une calcination à plus basse température. Ceci évite une croissance prématurée des cristallites et permet de réaliser un frittage de meilleure qualité (compacité accrue).

La mise en forme de pastilles (3 mm d'épaisseur et 8 mm de diamètre) est réalisé par pressage uniaxial (40 MPa, 2 minutes). Un pressage isostatique (300 Mpa, 20 minutes) permet par la suite de compacter au mieux la pastille en cru formée.

Différents cycles thermiques de frittage ont ensuite été essayés. La Fig. III-2 montre une image par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une céramique de densité voisine de 90 %.

La densité expérimentale a été mesurée suivant le principe de la poussée d'Archimède dans de l'eau osmosée à 298 K. La densité théorique est calculée à partir des données cristallographiques (Cf. Chapitre III-3.4-, p70).

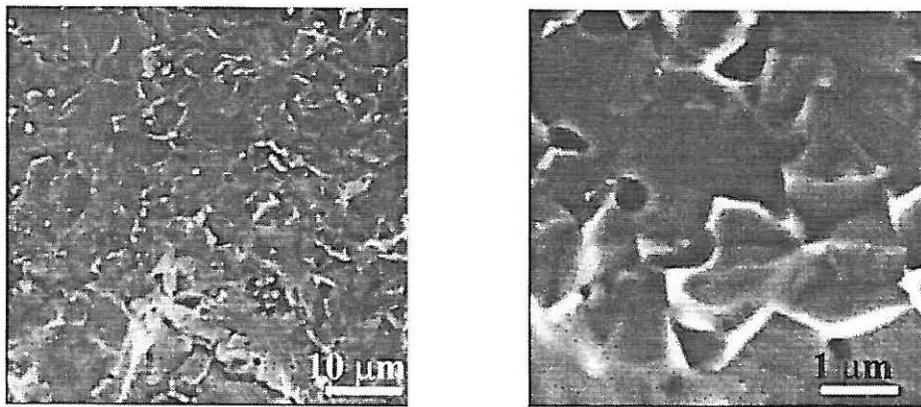


Fig. III-2 Images de microscopie à balayage (grossissement 1000 et 5000) de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ de compacité 90%

Cette photographie permet d'observer de nombreuses porosités. La taille des grains n'est pas homogène.

Suivant la nature des matériaux, différentes tailles de cristallites sont observées à la suite du recuit. Elles sont petites, de l'ordre de $\sim 4\text{-}5\mu\text{m}$, pour les matériaux à base de nickel et de plus grosse dimension $\sim 10\mu\text{m}$, pour les oxydes comportant du cobalt.

Dans ce dernier cas, un lubrifiant s'est avéré nécessaire. En effet les gros grains peuvent s'accumuler laissant entre eux des porosités que la croissance granulaire du frittage ne peut combler. Le lubrifiant choisi fut le polyéthylèneglycol (PEG, Aldrich Pw 3400). Le PEG est tout d'abord dissous dans l'alcool, puis la phase est rajoutée en suspension dans ce milieu ; le précipité obtenu après séchage est tamisé à $50\mu\text{m}$ afin d'éliminer les agglomérats créés.

La suite du travail fut de déterminer le cycle thermique de frittage le mieux adapté. En effet la transformation de la poudre en céramique est gouvernée par deux phénomènes interdépendants : la *densification* et la *croissance granulaire* [14].

Par exemple si les cristallites sont de petites tailles, il est intéressant d'atteindre assez rapidement ($120^\circ/\text{h}$) la température de frittage afin d'éviter leur croissance prématurée.

A la suite de quelques essais et analyses par MEB (Fig. III-3), des céramiques très denses ont été obtenues avec des compacités de 95 à 98 %. Un cycle thermique typique adopté est reporté à la Fig. III-4.

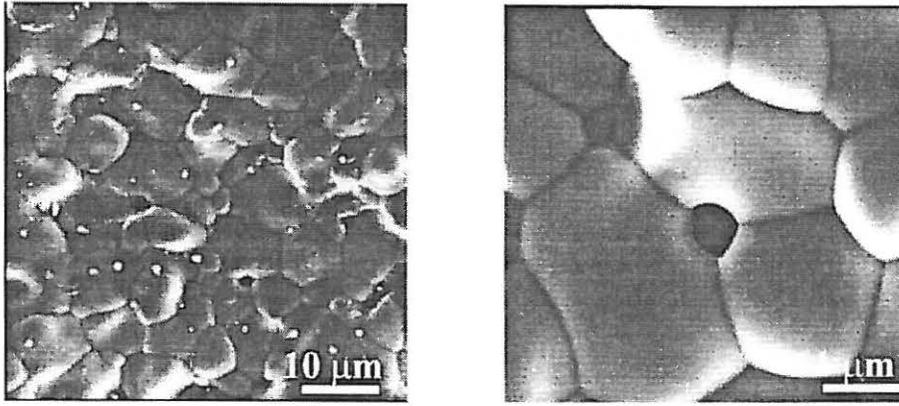


Fig. III-3 : Images de microscopie à balayage (grossissement 1000 et 5000) de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ de compacité 96%.

Pour la céramique de la Fig. III-3, la croissance des grains a été optimisée montrant une polygonisation des grains caractéristique du 3^e stade de frittage. Les porosités sont isolées et tendent vers une élimination totale des pores. Les tailles de grains sont régulières montrant ainsi que le matériau est homogène.

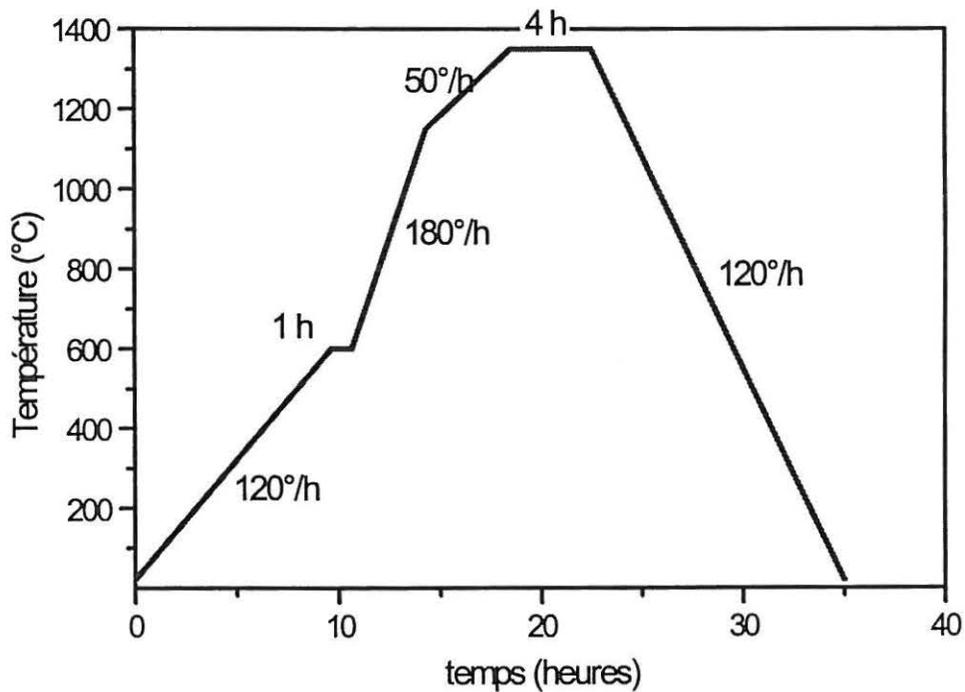


Fig. III-4 : Exemple de profil de frittage retenu pour l'obtention de céramiques denses.

Le premier palier à 600°C suivant une chauffe relativement lente, est nécessaire pour éliminer le PEG. La seconde rampe permet d'atteindre rapidement la température de calcination utilisée précédemment pour l'obtention de la phase. Par la suite la troisième rampe ainsi que le palier de frittage permet de faire croître et densifier les grains. Une descente lente (120°C/h) jusqu'à la température ambiante permet d'obtenir une céramique dense et stable thermodynamiquement.

C'est à partir des céramiques obtenues dans les conditions décrites ci-dessus que nous avons effectué les caractérisations qui suivent.

3.3-Etude de la composition chimique de 20 à 1000°C :

Le taux de sous-stœchiométrie en oxygène, δ se déduit directement du degré d'oxydation des cations présents dans la structure. Un dosage en retour (sel de Mohr, Cf. Annexe IV) permet de déterminer ce dernier, soit τ dans $A_{1-x}^{3+} A_x^{2+} M_{1-\tau}^{n+} M_\tau^{(n+1)+} O_{3-\delta}$. Les relations liant δ et τ pour les diverses compositions étudiées sont rappelées à l'Annexe IV.

A titre d'exemple si $n=3$ (LSFC) l'écart à la sous-stœchiométrie est $\delta = \frac{x - \tau}{2}$

De même qu'il est décrit en Annexe IV, pour les composés possédant deux cations 3d à valence mixte (LSFC et LSFN), il n'est pas possible de les différencier par analyse chimique. De ce fait on obtient la somme des degrés d'oxydation, par exemple pour LSFC ($Fe^{4+} + Co^{4+}$) ou pour LSFN ($Fe^{4+} + Ni^{3+}$).

Dans le Tableau III-1 sont reportés pour les composés étudiés le taux global (τ) et le taux δ de sous-stœchiométrie déduit.

Par la suite le comportement à l'air du matériau peut être suivi en fonction de la température par analyse thermogravimétrique (ATG, Cf. Annexe IV). La variation de la masse du composé, sous une atmosphère choisie, permet d'observer l'oxydation ou la réduction du matériau, c'est à dire l'évolution $\Delta\delta = f(T)$.

A partir de l'analyse chimique précédente qui permet de déterminer la stœchiométrie en oxygène à 20°C, il est possible, en ajoutant $\Delta\delta = f(T)$, de connaître l'évolution de la stœchiométrie en oxygène en fonction de la température.

Sur la Fig. III-5 est reportée l'évolution thermique de la stœchiométrie en oxygène pour LSFC et LSFN et sur la Fig. III-6 celle pour les phases $LaGa_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ ($x=0 ; 0,2 ; 0,5$).

La perovskite $\text{LaNiO}_{3-\delta}$, a été étudiée jusqu'à 900°C car à partir de 950°C , le matériau se décompose irréversiblement en phases secondaires comme $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et NiO [10].

La variation de la stœchiométrie en oxygène ($3-\delta$) dans le domaine de températures 20°C - 900°C pour tous les matériaux étudiés est reportée au Tableau III-1.

<i>Composés</i>	<i>% de métal au degré le plus élevé (± 2)*</i>	<i>Taux de sous-stœchiométrie δ à $20^\circ\text{C} \pm 0,01$</i>	<i>Variation à l'air de la teneur en oxygène $O_{3-\delta}$ de $20 \Rightarrow 900^\circ\text{C} (\pm 0,01)$</i>
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	36	0,02	$2,98 \Rightarrow 2,92$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	53	0,04	$2,96 \Rightarrow 2,89$
$\text{LaNiO}_{3-\delta}$	80	0,10	$2,90 \Rightarrow 2,88$
$\text{LaGa}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	68	0,08	$2,92 \Rightarrow 2,90$
$\text{LaGa}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	55	0,05	$2,95 \Rightarrow 2,93$

* $[\text{Fe}^{4+} + \text{Co}^{4+}]$ pour LSFC, $[\text{Fe}^{4+} + \text{Ni}^{3+}]$ pour LSFN et Ni^{3+} pour $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Cf. Annexe IV)

Tableau III-1 : Taux de métal oxydé et sous-stœchiométrie en oxygène pour les oxydes étudiés.

Les oxydes LSFC et LSFN se caractérisent par une évolution importante de leur teneur en oxygène quasi identique (0,06 et 0,07 respectivement). Ces matériaux commencent à se réduire dès 500°C et continuent jusqu'à la température maxi de atteinte (vitesse de chauffe $120^\circ/\text{h}$). Un palier de 2 heures à 900°C ne montre aucune évolution du matériau. Lors du refroidissement ($120^\circ/\text{h}$), le matériau se réoxyde réversiblement sans phénomène d'hystérésis. Ceci permet d'observer que l'équilibre thermodynamique est atteint rapidement. Weber et al. avaient remarqué ce comportement dans ce type de phase LSFC et $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ [15].

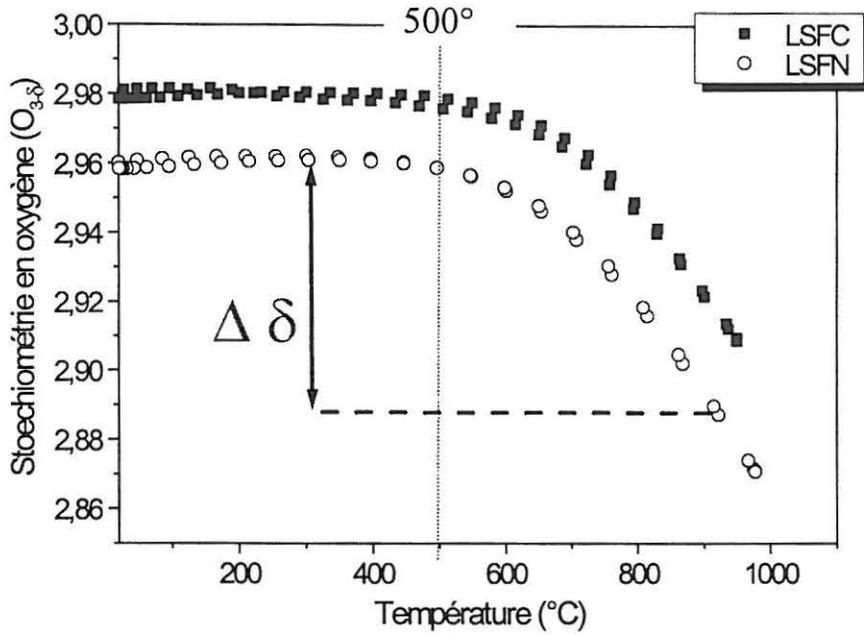


Fig. III-5 : Evolution de la sous-stœchiométrie en oxygène dans les oxydes LSFCE et LSFN de 20 $^{\circ}C$ à 1000 $^{\circ}C$, à l'air.

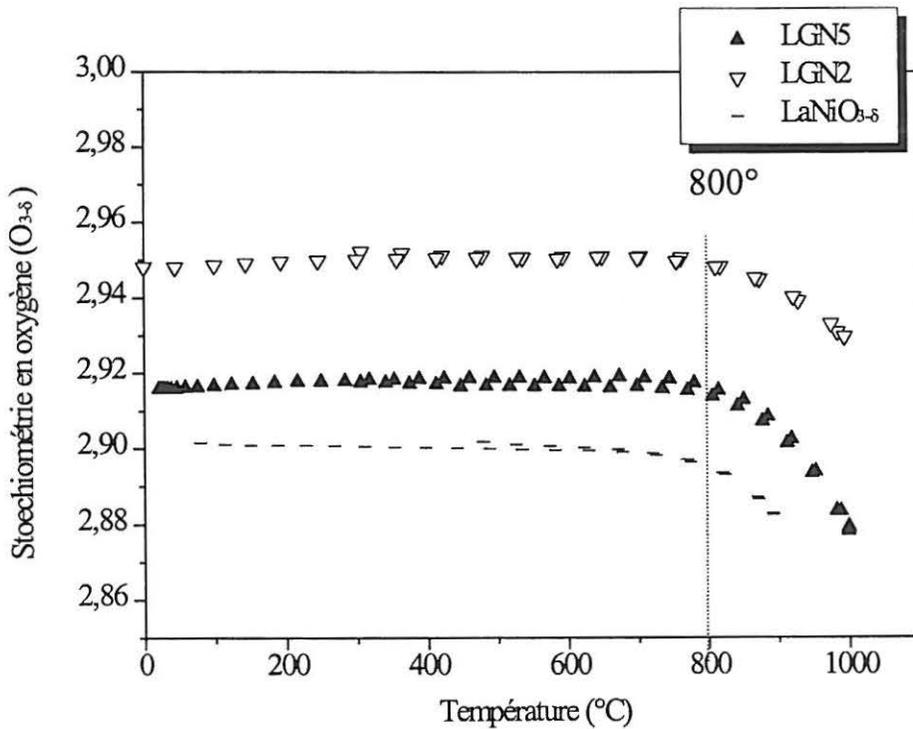


Fig. III-6 : Evolution de la sous-stœchiométrie en oxygène dans les oxydes $LaGa_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ ($x = 1,00 ; 0,5$ et $0,2$) de 20 $^{\circ}C$ à 1000 $^{\circ}C$, à l'air

Dans la série $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ les variations $\Delta\delta$ de 20°C à 900°C, pour $x = 0 ; 0,2$ et $0,5$, sont identiques et très faibles ($\sim 0,02$); elles deviennent réellement observables qu'à partir de 800°C environ.

Ainsi l'analyse chimique couplée à l'ATG permet de connaître la composition et l'évolution du taux de lacunes des matériaux en fonction de la température. Ce paramètre important sera nécessaire pour l'interprétation des propriétés de transport.

3.4-Données structurales des oxydes étudiés:

A partir de la céramique obtenue après frittage et stable thermodynamiquement, une caractérisation structurale a été faite.

Les matériaux obtenus cristallisent dans une structure de type perovskite distordue avec une symétrie rhomboédrique ou orthorhombique (LaGaO_3) [16]. Les paramètres cristallins sont donnés au Tableau III-2.

Le paramètre réduit a_c de la perovskite a été déduit des paramètres cristallins expérimentaux comme étant la racine cubique du volume de la maille pour une unité formulaire.

De même à titre comparatif, le rayon ionique moyen du cation métallique 3d en site octaédrique est reporté au Tableau III-2 pour $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{2,98}$ et $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{2,96}$. Cette moyenne tient compte du taux d'ion métallique oxydé (dosage chimique) en supposant que dans LSFC (ou LSFN) autant de cobalt (ou de nickel) que de fer sont oxydés.

<i>Composés</i>	<i>Paramètres cristallins</i>	<i>Rayon ionique moyen de M^{17}</i>	<i>Paramètre réduit a_c</i>
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{2,98}$	$a = 5,4443\text{Å}$ $\alpha = 60,14^\circ$	0,59 Å	3,854 Å
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{2,96}$	$a = 5,4607\text{Å}$ $\alpha = 60,31^\circ$	0,61 Å	3,870 Å

Tableau III-2 : Données cristallographiques des phases ferrites cobaltites et ferrites nickelates de lanthane.

Avec un angle de $60,14^\circ$, LSFC possède une structure faiblement distordue ; c'est pour cela que certains auteurs considèrent que cette perovskite est pseudo-cubique [18]. Le facteur de Goldschmidt pour LSFC est $t = 0,992$, valeur très proche de 1 (LSFN, $t = 0,982$).

Entre LSFC et LSFN, l'augmentation du paramètre réduit a_c suit, comme attendu, l'évolution du rayon ionique moyen de l'ion 3d présent dans la structure. ($r_{Ni(II/III)} > r_{Co(III/IV)}$)

Les paramètres de maille cristallins de $LaGa_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,0 ; 0,2 ; 0,5 ; 1,0$) sont reportées au Tableau III-3.

<i>Composés</i>	<i>Paramètres cristallins</i>	<i>Rayon ionique moyen de M^{17}</i>	<i>Paramètre réduit a_c</i>
LaNiO _{2.90}	$a = 5,3892 \text{ \AA}$ $\alpha = 60,78^\circ$	0,59 \AA	3,833 \AA
LaGa _{0.5} Ni _{0.5} O _{2.92}	$a = 5,4360 \text{ \AA}$ $\alpha = 60,72^\circ$	0,61 \AA	3,865 \AA
LaGa _{0.8} Ni _{0.2} O _{2.95}	$a = 5,4714 \text{ \AA}$ $\alpha = 60,57^\circ$	0,62 \AA	3,885 \AA
LaGaO _{3.00}	$a = 5,5269 \text{ \AA}$ $b = 5,4943 \text{ \AA}$ $c = 7,7740 \text{ \AA}$	0,62 \AA	3,893 \AA

Tableau III-3: Données cristallographiques des composés du système LaGaO₃-LaNiO_{3-δ}.

Nous observons en comparaison avec LaNiO_{3-δ} et LaGaO₃ (notre travail et [16]), que le paramètre cristallin réduit a_c augmente avec le taux de gallium. Ces résultats sont en accord avec l'évolution du rayon ionique moyen du cation en coordinence 6 ($r_{Ga^{3+}} = 0,62\text{\AA}$, $r_{Ni^{2+}} = 0,70\text{\AA}$ et $r_{Ni^{3+}} = 0,56\text{\AA}$) [17-19].

Les données cristallographiques de ces phases permettent de connaître la structure dans laquelle se déroulent les différents phénomènes de transports (ionique et électronique). Dans le cas des phases orthorhombiques, des paramètres structuraux supplémentaires sont cependant nécessaires (paramètres atomiques positionnels).

4-Mesures du coefficient de dilatation des oxydes LSFC, LSFN et LGN.

Pour une éventuelle application comme électrode, il est nécessaire de connaître pour ces matériaux étudiés leur compatibilité mécanique avec les autres matériaux composant le cœur d'une pile. Pour cela une étude du coefficient de dilatation en fonction de la température a été effectuée (Cf. Annexe IV). A titre d'exemple, l'évolution, en fonction de la température, de l'allongement $\Delta l = l - l_0$ par rapport à la longueur initiale l_0 des céramiques LSFC et LGN5 est représenté à la Fig. III-7.

Au Tableau III-4 sont reportés les coefficients de dilatation de quelques céramiques, conducteurs mixtes et à titre de rappel celui de quelques conducteurs ioniques (électrolyte).

Composés	Coefficients de dilatation (K^{-1}) * 10^6
	600-1000°C
$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$	16,2
$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$	14,3
$LaNiO_{3-\delta}$	8,2
$LaGa_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-\delta}$	13,0
$LaGa_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$	12,6
$Y_{0.85}Zr_{0.15}O_{1.925}$	10,5 [20]
$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$	12,2 [20]
$La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$	10,1 [12]

Tableau III-4 : Coefficients de dilatation d'oxydes conducteurs mixtes et oxydes conducteurs ioniques (électrolyte) mesurés entre 600 et 1000°C, à l'air.

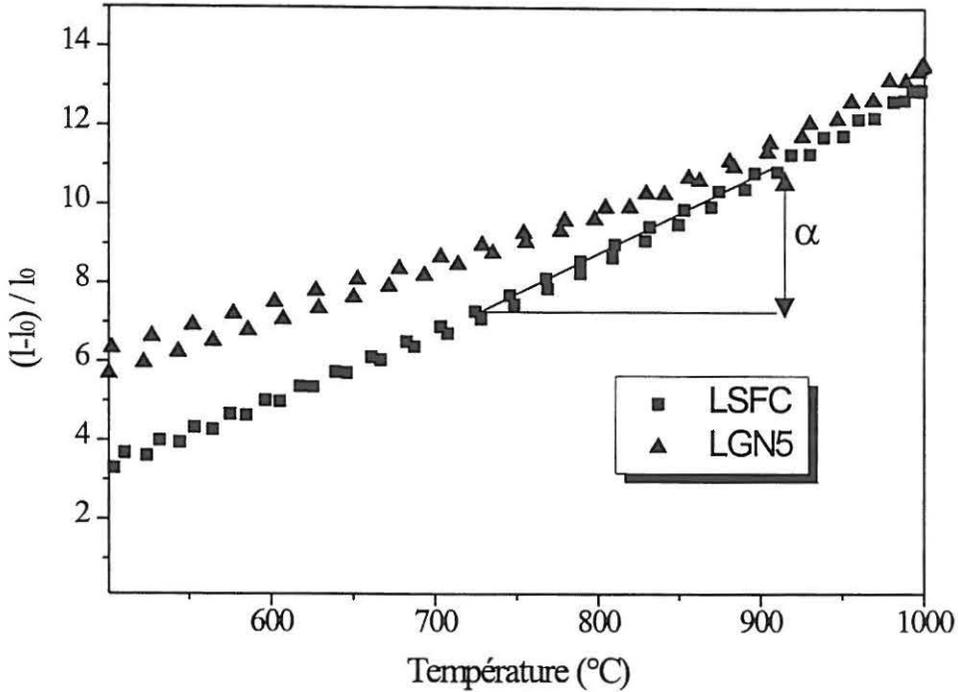


Fig. III-7 : Evolution en température de l'allongement des céramiques LSFC et LGN5 à l'air.

Les ferrites se distinguent par leur coefficient de dilatation élevé (30 % supérieur à celui des électrolytes).

Au contraire, les gallates de lanthane substitués au nickel possèdent des coefficients plus proches (< 5 %).

A la suite de cette brève étude les oxydes à base de gallium sont ceux qui semblent présenter une compatibilité mécanique la plus adaptée.

5-Propriétés de transport

5.1-Etude de la conductivité électronique

Les mesures de conductivité électronique ont été réalisées à l'air, dans le domaine de températures compris entre 20 et 1000°C (Cf. Annexes IV). Il convient de prendre en compte à haute température la perte d'oxygène et donc la modification de la concentration en porteurs de charges. A l'exception de $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ qui a un comportement métallique, les matériaux sont

semi-conducteurs, (Fig. III-8), leur conductivité obéissant à une loi d'Arrhenius du type

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

L'énergie d'activation Ea peut être calculée dans la partie linéaire de la représentation $\log(\sigma) = f(1000/T)$.

Les énergies d'activation des composés ainsi que quelques valeurs de conductivité électronique à 500°C, 600°C et 950°C sont rassemblées dans le Tableau III-5.

La mesure du coefficient Seebeck, réalisée à la température ambiante, permet de connaître le signe des porteurs majoritaires (p ou n) au sein du matériau étudié (Tableau III-5).

Dans le cas de LSFC, 36 % des ions métalliques 3d sont oxydés ce qui confère comme attendu à ce matériau une conductivité de type p. A l'inverse $\text{LaNiO}_{2,90}$ et LGN5 ont majoritairement des taux de nickel III (80 % et 68 %) donnant un signe n.

Par contre que ce soit LSFN (53 %, p) ou LGN2 (55 %, n), le signe du porteur obtenu n'est pas celui attendu. Ceci vient en fait du très faible écart vis à vis d'une bande à moitié pleine (ou remplie) où il devient impossible de prédire le type de porteurs majoritaires. Par ailleurs, il n'est pas exclu que certains cations M, associés à une ou deux lacunes d'oxygène, empêchent leur participation au mécanisme de conduction (interaction lacune – lacune ou lacune-réseau).

Composés	Energie d'activation			Nature des porteurs majoritaires	
	$Ea (\pm 0,6) \text{ (meV)}$	Conductivité électronique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)			
		20-500°C	500°C		600°C
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	36	235	230	200	p
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	45	547	529	320	p
$\text{LaNiO}_{3-\delta}$	-	223	208	173*	n
$\text{LaGa}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	40	35	36	38	n
$\text{LaGa}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	177	0,7	1	1,4	p

* 800°C

Tableau III-5 : Energie d'activation et valeurs de la conductivité électronique à 500°C, 600°C et 950°C pour les oxydes LSFC, LSFN et LGN.

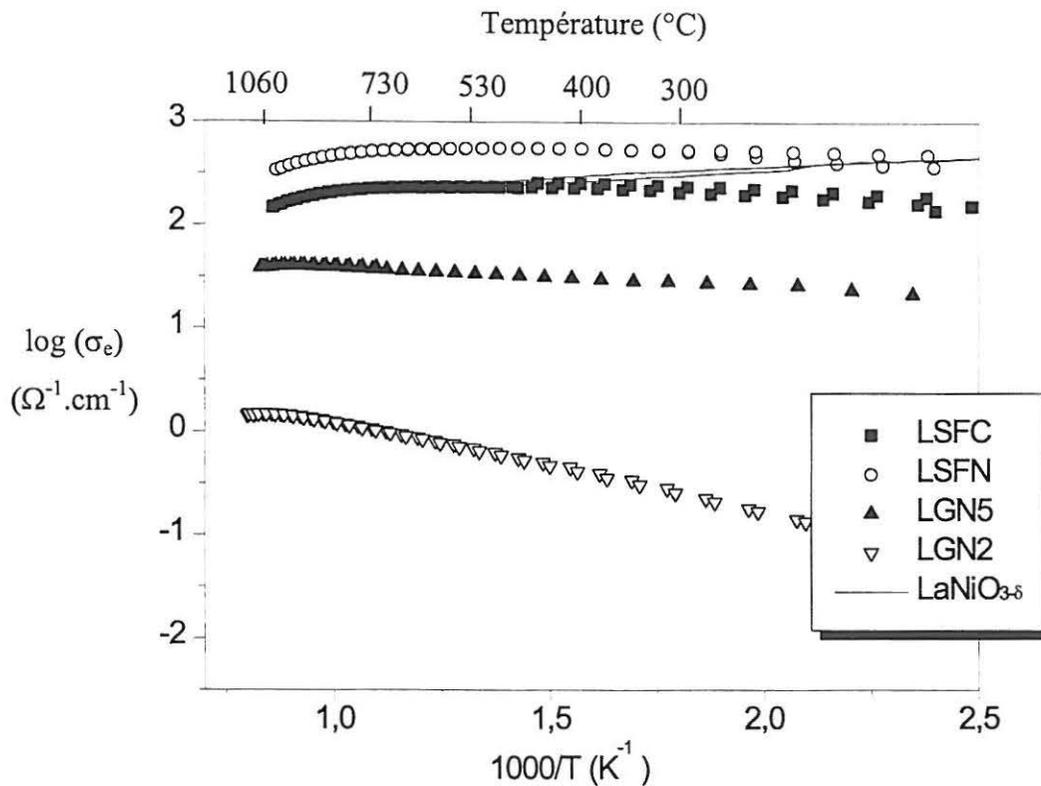


Fig. III-8 : Evolution thermique de la conductivité électronique à l'air de LSFC, LSFN et LGN.

Les ferrites LSFC et LSFN possèdent une conductivité électronique très importante.

Leur énergie d'activation qui est du même ordre, est faible et de l'ordre de kT , caractéristique d'un semi-métal.

La conductivité électronique s'écrit $\sigma = n.e.\mu$. En supposant que dans les matériaux la mobilité μ des porteurs est identique, leur concentration n dans LSFN étant supérieur à celui dans LSFC (53 % vs 36 %, Tableau III-1), on s'attend alors à une conductivité électronique supérieure, ce qui est observé.

La conductivité électronique de LSFC ainsi que son énergie d'activation correspondent à celles rapportées dans la littérature [15].

Les gallates, rendus conducteurs électroniques par la substitution du gallium par le nickel II et III, sont d'autant plus conducteurs que le taux de nickel augmente. Là aussi, ceci est essentiellement dû au nombre de porteurs qui augmente.

Tout comme pour LSFC et LSFN, l'énergie d'activation de LGN5 est faible et de l'ordre de grandeur de kT .

D'après la Fig. III-8, à haute température (supérieure à 500°C), la représentation graphique de cette fonction $\log(\sigma_e)=f(1000/T)$ pour LSFC et LSFN n'est plus une droite.

Un comportement similaire est observé pour LGN2 mais à plus haute température (900°C).

En rapprochant ce phénomène avec l'évolution de la composition en oxygène de ces matériaux, obtenue par ATG (Fig. III-5 et Fig. III-6), on peut le corrélérer à une réduction du matériau.

Pour des matériaux conducteurs de type p ceci se traduit par un déplacement vers la droite de l'équilibre suivant :



A mobilité constante, si la concentration de porteurs diminue, la conductivité électronique décroît, ce qui est observé.

Pour un conducteur de type n ($LaGa_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-\delta}$), le mécanisme du départ de l'oxygène de la structure du matériau est le suivant :



Ce qui signifie que la conductivité doit augmenter avec le départ d'oxygène de la structure (augmentation du nombre de porteurs).

Seule une étude en fonction de la pression partielle d'oxygène permettrait de valider les mécanismes {III-1} et {III-2} proposés.

Pour le mécanisme {III-1}, la constante d'équilibre K_p permet d'exprimer :

$$K_p = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}]p_{O_2}^{1/2}}{[h^{\bullet}]^2} \text{ avec } [h^{\bullet}] = 2[V_o^{\bullet\bullet}], K_p \text{ devient } K_p = \frac{1}{2} \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot [h^{\bullet}]^{-1}$$

Comme la conductivité électronique est proportionnelle à la concentration des porteurs, il s'ensuit que $\sigma_e \propto p_{O_2}^{1/2}$.

Ainsi, si l'on suppose l'équilibre {III-1}, la conductivité électronique varie comme la pression partielle d'oxygène à la puissance 1/2. Le logarithme de la conductivité en fonction de celui de p_{O_2} doit donner une droite de pente 1/2.

Des premiers essais ont été réalisés, mais dans une gamme réduite de p_{O_2} (1 à 10^{-4} atm.).

A la Fig. III-9 le cas d'un conducteur p (LSFN) est représenté.

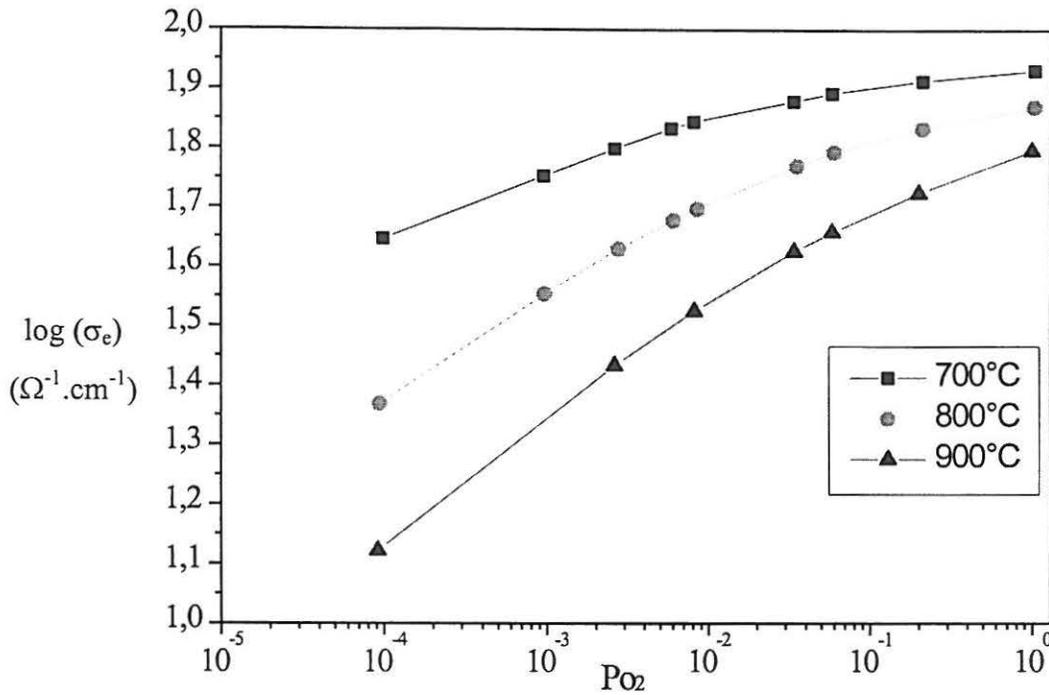


Fig. III-9 : Evolution de la conductivité électronique en fonction de la pression partielle d'oxygène d'un conducteur de type p, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

La gamme de p_{O_2} étant trop étroite pour étudier le mécanisme, il n'a pas été possible de déterminer la valeur de la pente (plusieurs décades sont nécessaires). La seule conclusion qui peut en être tirée est que la conductivité électronique varie effectivement comme la pression partielle d'oxygène (σ_e augmente si p_{O_2} augmente).

Dans le cas d'un conducteur n, et suivant l'équilibre {III-2}, la constante d'équilibre K_n peut s'exprimer sous la forme

$$K_n = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot [n]^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \text{ avec } [n] = 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}], K_n \text{ devient } K_n = \frac{1}{2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot [n]^3$$

avec cette fois-ci une conductivité électronique qui est inversement proportionnelle à la puissance 1/6 de la pression partielle d'oxygène $\sigma_e \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}$.

Dans ce cas la conductivité électronique devrait augmenter (ainsi que le nombre de porteurs) avec le départ de l'oxygène de la structure.

En conclusion, il est évident que les propriétés de transport électroniques sont essentielles pour une électrode collectrice de charges; seules les phases LSFC et LSFN satisfont au cahier des charges fixé ($\sigma_e > 100 \text{ S.cm}^{-1}$). Cependant, comme nous le verrons plus en avant il peut être envisagé d'augmenter la conductivité électronique de certains gallates de nickel (Cf. Chap. IV).

5.2-Etude du transport ionique

5.2.a-Mesure de la diffusion ionique dans LSFC

La mesure du coefficient de diffusion de ^{18}O par la technique SIMS, a été réalisé dans un premier temps avec $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ matériau pour lequel toutes les données relatives à la diffusion de l'oxygène étaient connues.

Après échange isotopique tel que décrit précédemment (Cf. Chap. II.3), les valeurs des coefficients de diffusion obtenues par S. Benson et al. [5], Tableau III-6, ainsi que les nôtres, Tableau III-7, sont les suivantes :

Température (°C)	Temps de l'échange (s)	$D^* (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$k (\text{cm}.\text{s}^{-1})$	Mode d'analyse
388	1610	$7,3.10^{-14}$	$4,4.10^{-9}$	ls
430	766	$6,72.10^{-13}$	$2,45.10^{-8}$	dp
503	290	$4,80.10^{-12}$	$2,53.10^{-8}$	dp
594	83 700	$2,15.10^{-10}$	$9,07.10^{-8}$	ls
663	35 430	$1,54.10^{-9}$	$6,29.10^{-7}$	ls
761	11 740	$1,48.10^{-8}$	$3,65.10^{-6}$	ls
854	754	$7,4.10^{-8}$	$2,40.10^{-5}$	ls
860	14 500	$1,43.10^{-7}$	$1,12.10^{-5}$	ls

Tableau III-6 : Valeurs de D^* et k obtenues par mesure de la diffusion de l'oxygène dans $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ suivant Benson et al [5].

Dans leur travail, ces auteurs ont échangé l'oxygène (^{18}O) à des températures variant de 388°C à 860°C . Ensuite, suivant la profondeur de diffusion, ils ont utilisé deux méthodes d'analyses ; pour de très faibles diffusions ($< 25\mu\text{m}$), l'analyse depth profile (noté dp) (Cf. Chap. II.2) et pour de plus fortes diffusions ($> 25\mu\text{m}$) l'analyse en ligne (linescan) (noté ls) (Cf. Chap. II.2).

Leur appareil de type Cameca 4F, sans extension 6F comme celui que nous avons utilisé à Toulouse, ne leur permet pas de faire du balayage en ligne (image, noté bl) mieux adapté pour des profondeurs de diffusion intermédiaires ($25\text{-}250\mu\text{m}$).

Afin d'atténuer la contribution des joints de grains vis à vis de la diffusion totale, nous avons préféré travailler à haute température. En effet en deçà de 500°C , ($D^* < 10^{-10} \sim 10^{-11}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), cette contribution peut être très importante [5] ($D_{\text{gb}} \sim 10^{-10} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Notre choix s'est porté sur des températures comprises entre 700 et 900°C , ce qui correspond aussi au domaine de températures de fonctionnement d'une SOFC.

Notre travail se différencie de celui de Benson par le fait qu'il nous est possible de calculer le coefficient de diffusion des lacunes dans le matériau en utilisant la relation qui fait intervenir la stœchiométrie en oxygène δ à chaque température (Cf. Chap. II-3) :

$$D_{\text{O}^{2-}}[\text{O}^{2-}] = D_{\text{V}_\text{O}^{2+}}[\text{V}_\text{O}^{2+}] \text{ ou encore } D_{\text{O}}^* = f \cdot \left(\frac{\delta}{3 - \delta} \right) \cdot D_{\text{V}_\text{O}^{2+}} \text{ avec } D_{\text{O}^{2-}} = \frac{D^*}{f}$$

Dans ce cas le facteur de correction est $f = 0,69$ [21] (Cf. Chap. II-3).

Nous rappelons que D^* est le coefficient de diffusion de ^{18}O déterminé suivant la relation de Crank (Cf. Chap. II.2) et $D_{\text{O}^{2-}}$ le coefficient réel (corrigé) de diffusion de l'oxygène (Cf. Chap. II.2).

L'évolution, en fonction de la température, du coefficient de diffusion et d'échange de surface k , pour ce matériau est reportée à la Fig. III-10.

Température (°C)	Temps de l'échange (s)	D^* ($cm^2.s^{-1}$)	D_{V_o} ($cm^2.s^{-1}$)	k ($cm.s^{-1}$)	Mode d'analyse
700	16 980	$7,34.10^{-9}$	$1,05.10^{-6}$	$1,16.10^{-7}$	ls
700	16 980	$6,25.10^{-9}$	$8,96.10^{-7}$	$9,78.10^{-8}$	bl
800	3 840	$2,74.10^{-8}$	$2,34.10^{-6}$	$4,23.10^{-7}$	bl
800	3 840	$2,16.10^{-8}$	$1,14.10^{-6}$	$4,95.10^{-8}$	ls
900	1 080	$2,11.10^{-7}$	$9,46.10^{-6}$	$5,04.10^{-7}$	ls
900	1 080	$3,50.10^{-7}$	$2,67.10^{-5}$	$1,00.10^{-6}$	bl

Tableau III-7 : Valeurs de D^* et k obtenues par mesure de la diffusion de l'oxygène dans $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ [ce travail]

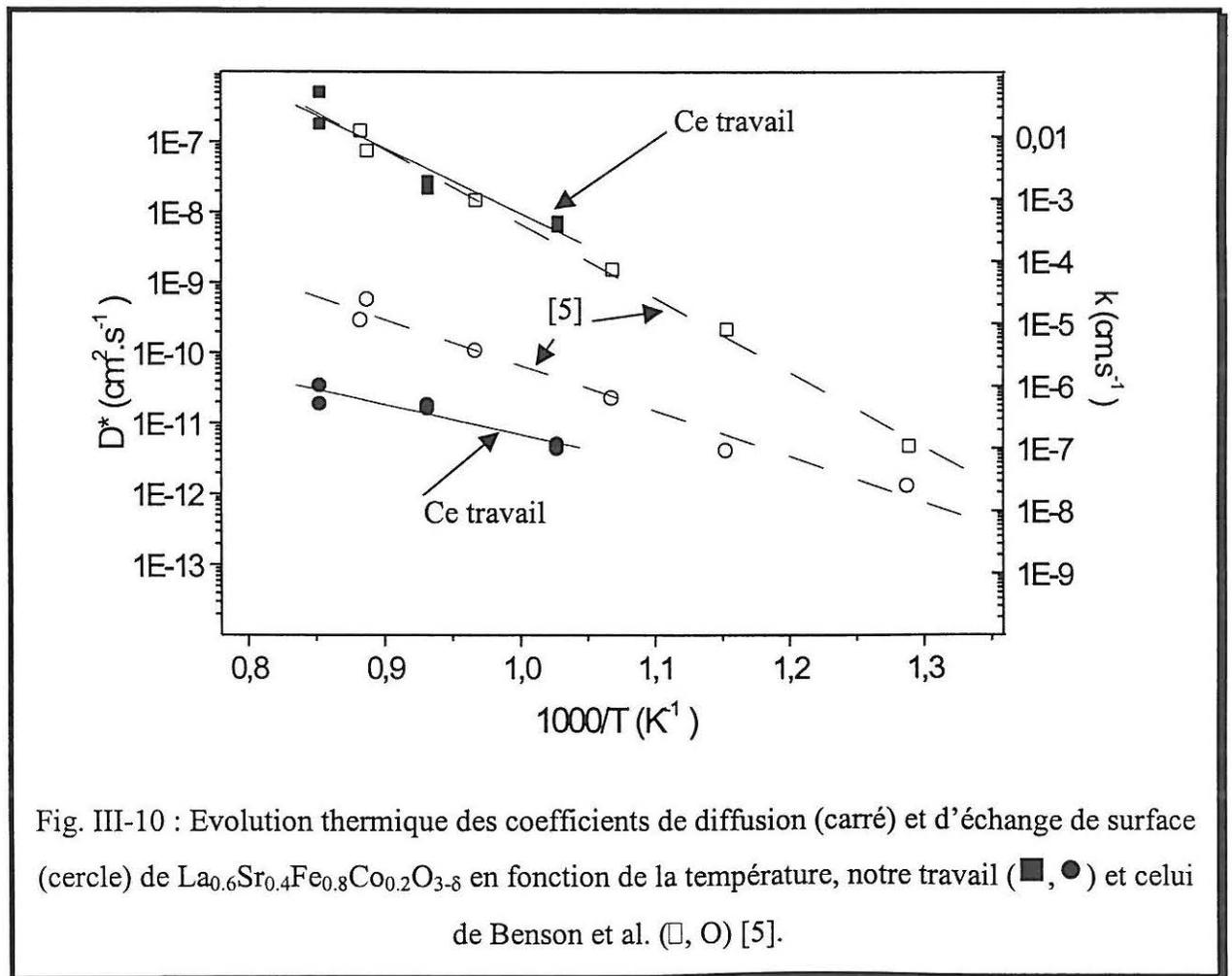


Fig. III-10 : Evolution thermique des coefficients de diffusion (carré) et d'échange de surface (cercle) de $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ en fonction de la température, notre travail (■, ●) et celui de Benson et al. (□, ○) [5].

Dans les domaines de températures considérés (700-900°C dans notre travail et 388-860°C pour les auteurs) la variation de la composition chimique en oxygène n'est pas très importante (<2%). Comme Benson ceci nous permet de considérer la composition du matériau constante dans le domaine de températures étudié et de calculer ainsi l'énergie d'activation pour le coefficient de diffusion suivant la loi d'Arrhenius

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right). \text{ Ceci conduit à la valeur } (178 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}) \text{ similaire à celle}$$

annoncée par les auteurs ($188 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [5].

De même le calcul de l'énergie d'activation du coefficient d'échange de surface d'après l'expression $k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E'_a}{R.T}\right)$ donne une valeur E'_a de $91 \pm 17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à comparer à $106 \pm 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ annoncée par Benson et al [5].

On remarquera immédiatement que les valeurs des coefficients de diffusion sont très proches. Pour une céramique dense, la diffusion tend vers la valeur intrinsèque du matériau et donc diffère très peu d'un échantillon à l'autre lorsque la composition est la même, même si les conditions d'élaboration de la céramique sont légèrement différentes.

En revanche, le coefficient d'échange de surface est relatif aux réactions de surface et de ce fait dépend de la surface électroactive. Ceci différencie nos travaux de ceux de Benson.

Notre polissage préalable à l'échange est de l'ordre de 4-5µm alors que celui utilisé par Benson et al. est de ¼ µm. Malgré un polissage plus grossier, donc a priori une surface de réaction plus grande, les valeurs de k sont plus faibles.

La différence proviendrait plutôt de la pression partielle d'oxygène à laquelle ont été réalisés les échanges isotopiques (0,21 atm. pour ce travail, 1 atm. pour Benson et al.). Comme il a été montré précédemment (Cf. Chap. II-3.6), le facteur d'échange de surface k est proportionnel à la pression partielle d'échange [5, 22]. Les auteurs ont montré que pour ce matériau la valeur k est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène avec une puissance d'environ ~ 0,75 (dispersion des points assez importante).

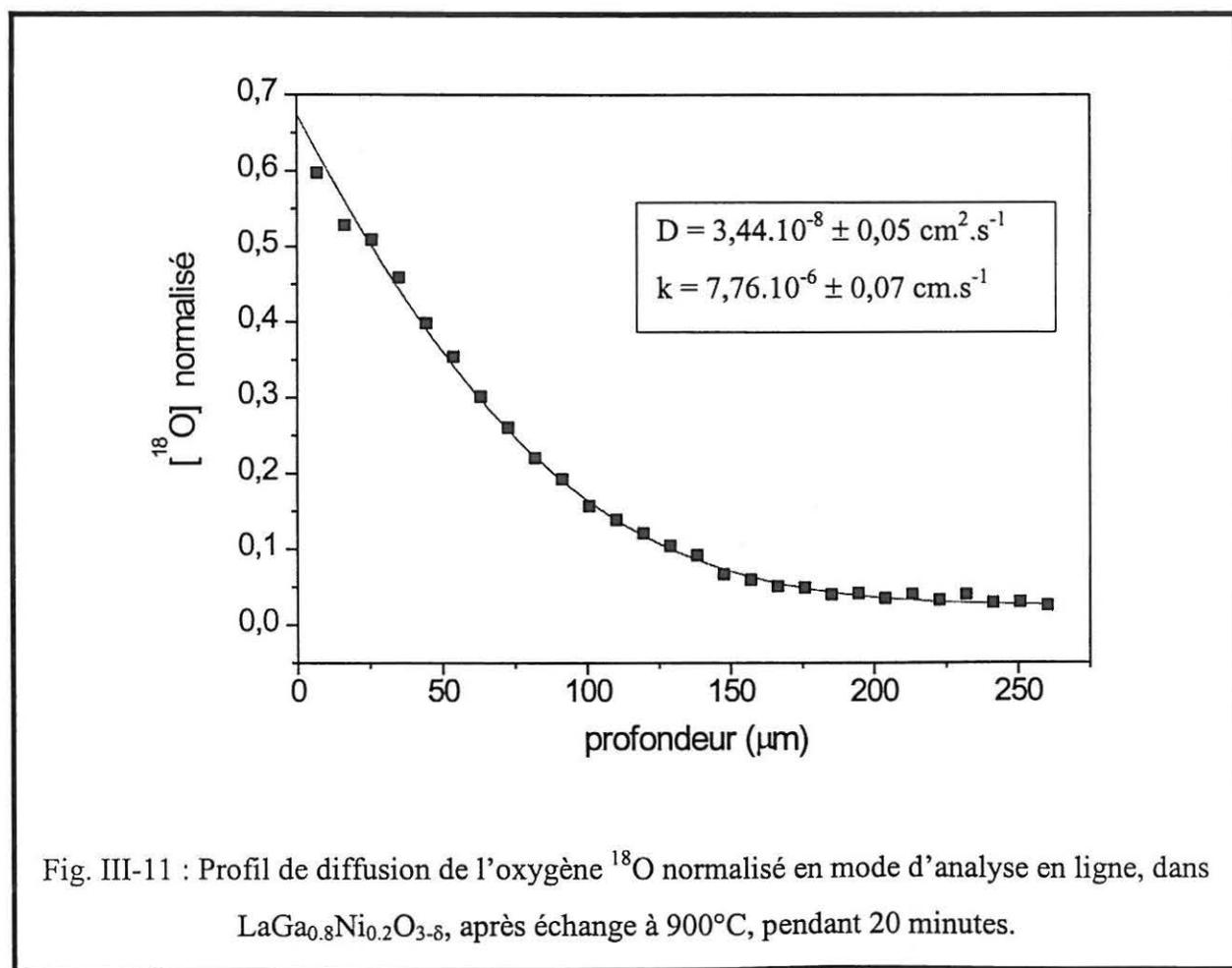
Cependant pour la suite de nos travaux nous conserverons ce polissage et cette pression partielle d'oxygène (celle de l'air) identiques à celles utilisées pour les autres caractérisations physico-chimiques.

Les résultats obtenus sur ce matériau modèle montrent que la technique utilisée dans le cadre de ce travail est tout à fait fiable.

Ces travaux ont aussi permis de définir le protocole d'échange au niveau de la préparation des échantillons de la durée de l'échange isotopique, le mode d'analyse en SIMS et l'affinement des profils de diffusion obtenus (Cf. Chap. II.2).

5.2.b-Détermination des propriétés de transport ionique dans de nouveaux oxydes

Nos matériaux $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaGa}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{LaGa}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, ont été échangés avec de l'oxygène ^{18}O selon la méthode décrite précédemment. Un exemple de profil obtenu par mode d'analyse en ligne (linescanning) sur $\text{LaGa}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ainsi que l'affinement réalisé suivant le modèle de Crank (Cf. Chap. II.3.4) est représenté à la Fig. III-11.



LaNiO_{3-δ} n'ayant pu être fritté convenablement (compacité 85-90%), les résultats obtenus ont été inexploitable.

Les résultats obtenus pour LSFN et LGN sont résumés dans les tableaux suivants (Tableau III-8, III-8 et III-9).

Température (°C)	Temps de l'échange (s)	D* (cm ² .s ⁻¹)	D _{v_o} (cm ² .s ⁻¹)	k (cm.s ⁻¹)	Mode d'analyse
700	16 860	2,19.10 ⁻⁹	1,56.10 ⁻⁷	1,21.10 ⁻⁷	ls
700	16 860	2,86.10 ⁻⁹	1,72.10 ⁻⁷	1,07.10 ⁻⁸	bl
800	3 720	1,30.10 ⁻⁸	6,88.10 ⁻⁷	2,80.10 ⁻⁷	bl
900	1 320	7,80.10 ⁻⁸	2,97.10 ⁻⁶	6,81.10 ⁻⁷	ls
900	900	5,03.10 ⁻⁸	1,92.10 ⁻⁶	7,39.10 ⁻⁷	ls
900	900	2,12.10 ⁻⁸	8,07.10 ⁻⁷	1,09.10 ⁻⁶	bl

Tableau III-8 : Valeurs de D* et k obtenues par mesure de la diffusion de l'oxygène ¹⁸O dans La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ}.

Température (°C)	Temps de l'échange (s)	D* (cm ² .s ⁻¹)	D _{v_o} (cm ² .s ⁻¹)	k (cm.s ⁻¹)	Mode d'analyse
700	15 240	4,11.10 ⁻¹¹	2,17.10 ⁻⁹	6,39.10 ⁻⁸	bl
700	15 240	3,24.10 ⁻¹¹	1,71.10 ⁻⁹	6,66.10 ⁻⁸	bl
700	16 860	4,27.10 ⁻¹¹	2,26.10 ⁻⁹	2,15.10 ⁻⁸	dp
800	4 800	1,88.10 ⁻⁹	1,00.10 ⁻⁷	3,08.10 ⁻⁷	ls
900	1 200	2,34.10 ⁻⁸	1,03.10 ⁻⁶	3,82.10 ⁻⁶	ls

Tableau III-9 : Valeurs de D* et k obtenues par mesure de la diffusion de l'oxygène ¹⁸O dans LaGa_{0,5}Ni_{0,5}O_{3-δ}.

Température (°C)	Temps de l'échange (s)	D^* ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_{Vo} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	k ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Mode d'analyse
700	15 240	$4,48 \cdot 10^{-11}$	$3,83 \cdot 10^{-9}$	$8,98 \cdot 10^{-8}$	dp
700	15 240	$6,08 \cdot 10^{-11}$	$5,20 \cdot 10^{-9}$	$5,27 \cdot 10^{-8}$	bl
800	3 600	$1,11 \cdot 10^{-9}$	$9,49 \cdot 10^{-8}$	$4,83 \cdot 10^{-7}$	bl
800	3 600	$3,01 \cdot 10^{-9}$	$2,57 \cdot 10^{-7}$	$9,48 \cdot 10^{-7}$	ls
900	1 200	$3,44 \cdot 10^{-8}$	$2,44 \cdot 10^{-6}$	$7,76 \cdot 10^{-6}$	ls

Tableau III-10 : Valeurs de D^* et k obtenues par mesure de la diffusion de l'oxygène ^{18}O dans $\text{LaGa}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

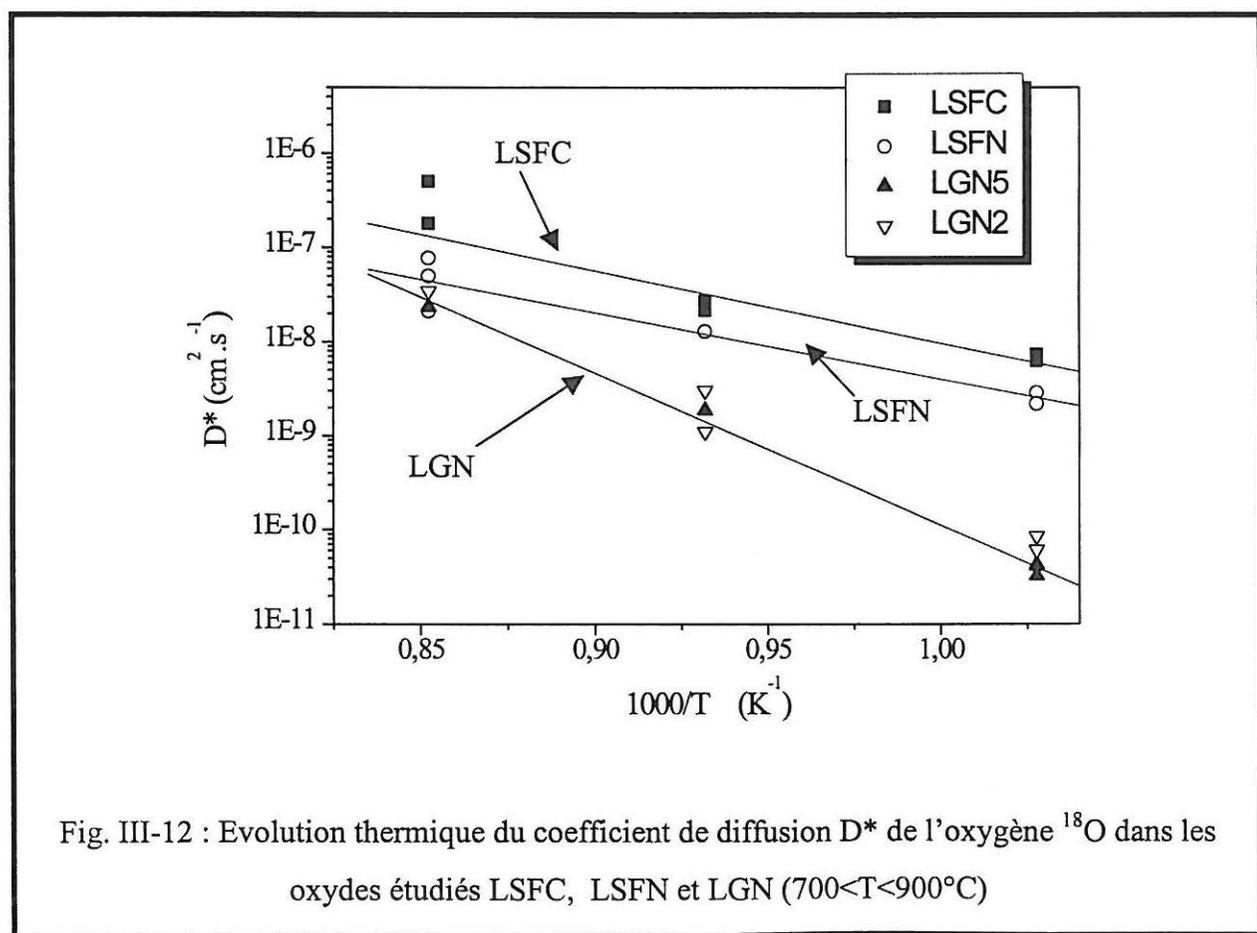


Fig. III-12 : Evolution thermique du coefficient de diffusion D^* de l'oxygène ^{18}O dans les oxydes étudiés LSFC, LSFN et LGN ($700 < T < 900^\circ\text{C}$)

A la Fig. III-12 est représentée l'évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène ^{18}O en fonction de la température, pour les matériaux étudiés. A la Fig. III-13 sont reportés leurs coefficients d'échange de surface k .

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans LSFC est le plus important de tous les oxydes étudiés. Il est légèrement supérieur à celui de LSFN.

Les composés LGN, ont des valeurs de coefficients de diffusion de l'oxygène moins élevés et quasiment identiques entre LGN2 et LGN5.

L'écart entre les coefficients de diffusion des matériaux est le plus important à basse température (700°C). Il diminue lorsque la température augmente. Nous discuterons ultérieurement de ces différences de valeurs (Cf. Chap. IV).

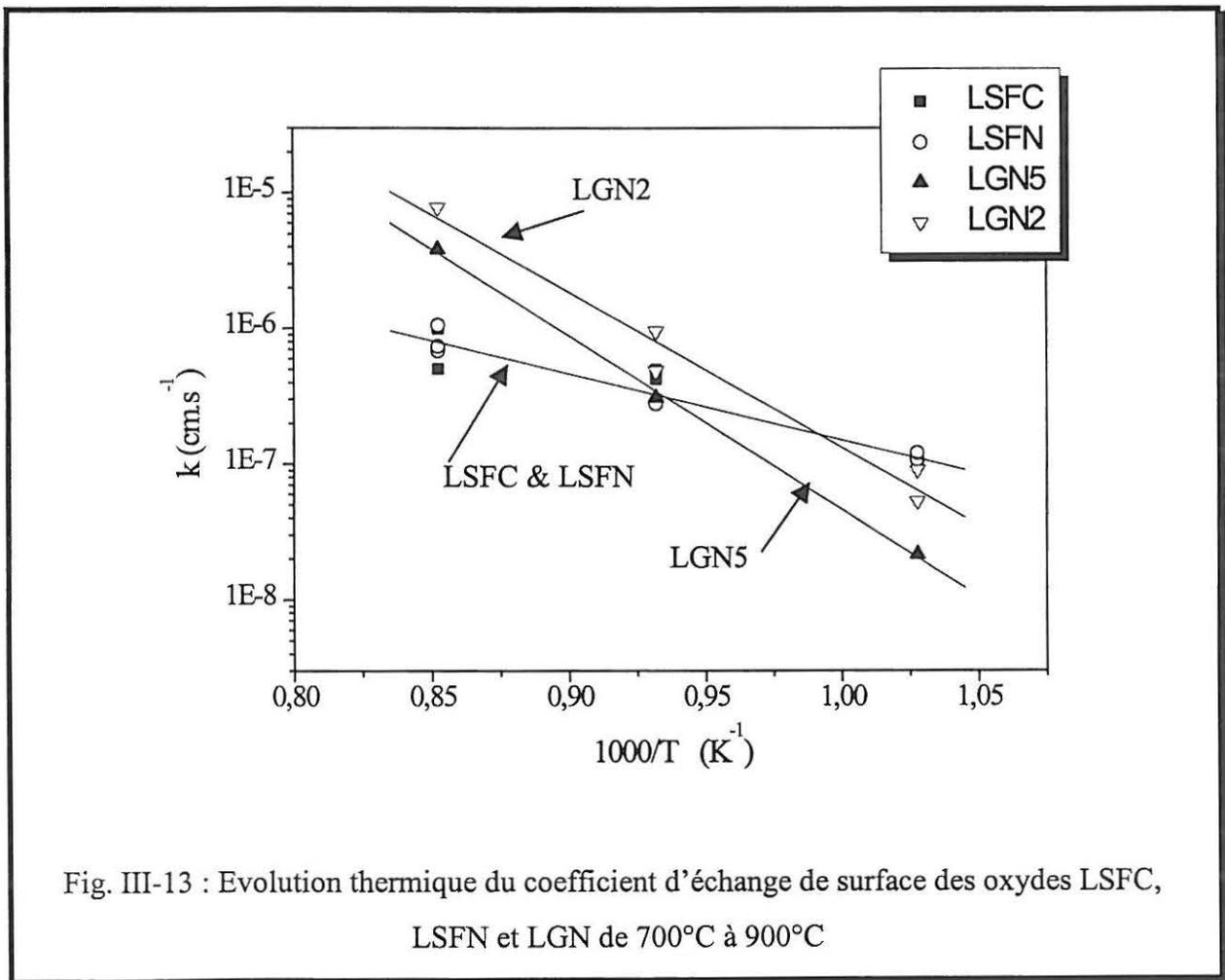


Fig. III-13 : Evolution thermique du coefficient d'échange de surface des oxydes LSFC, LSFN et LGN de 700°C à 900°C

L'évolution thermique du coefficient d'échange de surface k des matériaux étudiés est différents suivant le type d'oxyde. Dans le cas de LSFC et LSFN, de 700 à 900°C, k augmente très peu, à l'inverse des LGN. Ainsi à 700°C la vitesse de l'adsorption et la réduction de l'oxygène est la plus rapide pour les ferrites. A 900°C elle devient la plus importante pour les matériaux LGN.

La diffusion de l'oxygène (ou corrélativement des lacunes) ainsi que le procédé d'échange de surface sont thermiquement activés. Un comportement de type Arrhenius peut être observé à la Fig. III-12 et Fig. III-13. Il est alors possible de calculer l'énergie d'activation du coefficient de diffusion ainsi que celle du coefficient d'échange de surface. Les résultats sont reportés au Tableau III-11.

Dans le même tableau est reportée l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes déduite elle aussi d'une relation d'Arrhenius.

<i>Matériau</i>	<i>Ea de D^* (ou $D_{O^{2-}}$) kJ.mol^{-1}</i>	<i>Ea de $D_V^{2\bullet}$ kJ.mol^{-1}</i>	<i>E'a de k kJ.mol^{-1}</i>
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	178 ± 20	130 ± 20	91 ± 17
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	135 ± 20	105 ± 20	93 ± 8
$\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	309 ± 12	302 ± 14	204 ± 30
$\text{LaGa}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	290 ± 25	301 ± 24	220 ± 22

Tableau III-11 : Energies d'activation de D^* et k dans le domaine de température de 700°C à 900°C.

Les énergies d'activation sont les plus élevées pour LGN ($E_a \sim 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E'_a \sim 210 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

L'écart entre les énergies E_a et E'_a ($E_a > E'_a$) permet de remarquer que le coefficient de diffusion augmente plus vite que le coefficient d'échange de surface avec la température. Cette remarque sera exploitée par la suite (Cf. Chap. IV).

5.2.c-Calcul de la conductivité ionique σ_i

A partir des coefficients de diffusion il est alors possible de calculer la conductivité ionique des matériaux (Cf. Chap. II.3.5) suivant les relations {II-9} et {II-10}.

$$\sigma_i = \frac{4.e^2.[O^{2-}]}{kT}.D_{O^{2-}} \quad \{\text{II-9}\}$$

$$\sigma_i = \frac{4.e^2.[V^{2+}]}{kT}.D_{V^{2+}} \quad \{\text{II-10}\}$$

Les résultats obtenus sont reportés sur la Fig. III-14. A titre comparatif, la conductivité ionique de $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ (CSZ, Calcia Stabilized Zirconia) mesurée à partir du coefficient de diffusion [23] et par impédance complexe [24] est aussi reportée.

De même que la diffusion anionique est thermiquement activée, il est possible de calculer l'énergie d'activation de la conductivité ionique:

$$\sigma_i = \sigma_{i0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right)$$

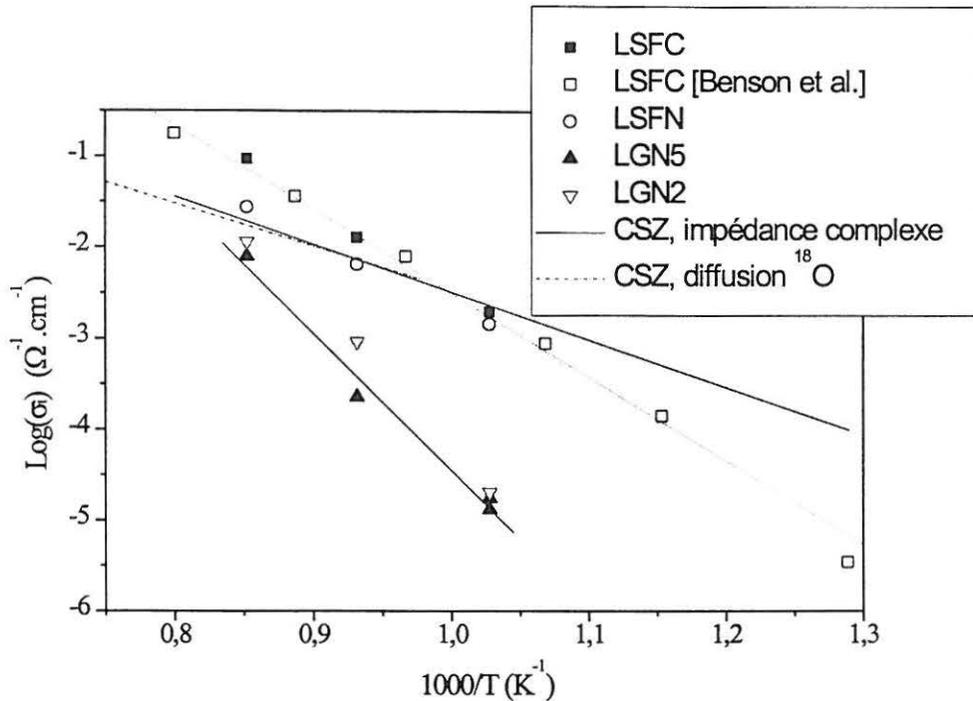


Fig. III-14 : Evolution thermique de la conductivité ionique des oxydes étudiés, déduite des mesures du coefficient de diffusion.

Le calcul de la conductivité ionique à partir du coefficient de diffusion de l'oxygène permet de conserver l'échelle relative d'un matériau à l'autre précédemment déduite (Cf. Chap. III. 5.2). Les propriétés de transport ionique diminuent lorsque l'on passe de LSFC à LSFN puis aux gallates. Ceci est accentué en deçà de 800°C où les ferrites sont de meilleurs conducteurs ioniques. A 900°C, l'écart est moins important entre les matériaux.

Ce type d'étude permet de mettre en évidence que LSFC (dès 700°C) et LSFN (dès 800°C) deviennent meilleurs conducteurs ioniques que la zircone dopée au calcium.

Les énergies d'activation obtenues ainsi que quelques valeurs de conductivité ionique sont résumées dans le Tableau III-12.

Matériau	Ea de σ_i de 700 à 900°C (eV)		σ_i (S.cm ⁻¹)	
	(eV)	kJ.mol ⁻¹	700°C	900°C
Zr _{0.85} Ca _{1.15} O _{1.85}	0,90 ± 0,18	86 ± 17	2,2.10 ⁻³	1,9.10 ⁻²
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ}	1,89 ± 0,05	182 ± 5	3.6.10 ⁻³	9,4.10 ⁻²
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}	1,30 ± 0,10	125 ± 10	1,5.10 ⁻³	2,8.10 ⁻²
LaGa _{0.5} Ni _{0.5} O _{3-δ}	3,00 ± 0,12	289 ± 12	1,8.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻²
LaGa _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}	3,01 ± 0,15	290 ± 14	2,8.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻²

Tableau III-12 : Energie d'activation Ea de la conductivité ionique des oxydes étudiés.
(700°C – 900°C)

La conductivité ionique de LSFC est du même ordre que celle énoncée dans la littérature. Weber et al., par une méthode de perméation de l'oxygène (Cf. Chap. II.2), en ont déduit une conductivité ionique de 0,194 S.cm⁻¹ à 900°C [15]. B. Steele, par une technique similaire à Weber, obtient des valeurs très proches des nôtres (~ 0,1 S.cm⁻¹ à 900°C) [25].

On retrouve une énergie d'activation de la diffusion du même ordre de grandeur que celle de la conductivité ionique. Par exemple dans le cas de LGN5 elle est 309 et 289 kJ.mol⁻¹. Comme déjà mentionné précédemment le passage de la diffusion à la conductivité correspond à une multiplication par un facteur qui tient compte à chaque température de la concentration de l'espèce considérée (oxygène ou lacune). Dans notre cas la variation relative de la stœchiométrie en oxygène est relativement faible (au maximum 2%). Dans le domaine de température considéré cette variation est négligeable ce qui donne une conductivité ionique directement proportionnelle à la diffusion ionique sans modification de la pente.

La conductivité ionique de La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} et YSZ à 900°C est respectivement de 0,1 et 0,15 S.cm⁻¹ [12]. Ceci signifie que LSFC et LSFN qui ont des conductivités ioniques similaires correspondent au mieux aux critères que nous nous sommes fixés au départ (Cf. Chap. I.3.7).

6-Conclusions

Au cours de cette étude, il nous a été possible de mettre en œuvre une nouvelle technique de caractérisation des propriétés de transport ionique dans des conducteurs mixtes, la mesure de diffusion de l'oxygène via un de ses isotopes (^{18}O). Les résultats obtenus ont été comparés à ceux précédemment publiés ; un excellent accord a été observé.

Ceci a permis de mesurer deux caractéristiques importantes d'une céramique conductrice ionique : le coefficient de diffusion de l'oxygène et le coefficient d'échange de surface.

Ceci permettra par la suite de comparer les matériaux suivant ces deux paramètres essentiels pour le transport ionique.

Du point de vue des matériaux, nous avons pu mettre en évidence l'existence de deux familles de composés ; les ferrites $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et les gallates $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$. ($x = 0,0 ; 0,2 ; 0,5 ; 1,0$).

Dans la première famille, nous avons vu que la substitution du cobalt aux degrés d'oxydation III/IV par du nickel II/III a fait évoluer quelques propriétés physico-chimiques.

La seconde famille nous a permis de montrer qu'il était possible de rendre LaGaO_3 conducteur électronique par substitution du gallium par le nickel. Notre étude, en fonction du taux de nickel, a permis de faire varier l'écart à la sous-stœchiométrie en oxygène. Les conséquences sur les propriétés physico-chimiques sont observables d'un matériau à l'autre.

Cette étude, complétée par celles d'autres auteurs devrait nous permettre de donner une tendance pour définir des matériaux satisfaisant au cahier des charges fixé.

Ceci sera argumenté par des exemples dans le chapitre suivant.

Références

- 1 P. Holtappels, M. J. Jorgensen, S. Primdahl, M. Mogensen and C. Bagger, *Electrochemical performance and structure of composite $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_{3-\delta}$ /YSZ cathodes*, Riso, 3rd European SOFC Forum, Nantes (1998).
- 2 P. Bedzika, A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 7-12 (1993).
- 3 B. C. H. Steele, *J. Power Sources*, **49**, 1 (1994).
- 4 L.W. Tai, M. M. Nasrallah And H.U. Anderson, *Thermochemical stability, electrical conductivity and seebeck coefficient of Sr-doped $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$* , *J. of Solid State Chem.*, **118**, 117-124 (1995).
- 5 S. Benson, R. J. Chater and J. A. Kilner, *Oxygen diffusion and surface exchange in the mixed conducting perovskite $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$* , 3rd Int. Symp. On ionics and mixed conducting ceramics, Paris (1997).
- 6 B.C.H. Steele, *Materials for high temperature fuel cells*, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, pre-print (1996).
- 7 B.C.H. Steele, *Survey of materials selection for ceramic fuel cells: II. cathodes and anodes*, *Proc. Brit. Ceram.*, pre-print(1996).
- 8 H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *Stability and reaction of perovskite materials in SOFCs*, *Properties of Ceramics*, G. de With, R. A. Lerpstra and R. Metselaar, 118-164, London (1989).
- 9 Y. Ohno, S. Nagata and H. Sato, *Properties of oxides for high temperature solide electrolyte fuel cell*, *Solid State Ionics*, **9-10**, 1001-1008 (1983).
- 10 H. Obayashi and T. Kudo, *Jap. J. Applied Phys.*, **14**(3), 330-335, 1975.
- 11 T Ishihara, H. Matsuda and y. Takita, *Doped- $LaGaO_3$ perovskite type oxide as a new oxide ionics conductor*, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801-3803 (1994).
- 12 M. Feng and J. B. Goodenough, *A superior oxide-ion electrolyte*, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 663-672 (1994).
- 13 Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly and B. Delmon, « *Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes* », *Powder Technology*, **7**, 21-38 (1973).
- 14 J. M. Heintz, rapport d'habilitation, ICMCB, Sept. (1996).
- 15 W. J. Weber, J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, L. R. Pederson and J. J. Kingsley, *Processing and electrochemical properties of mixed conducting $La_{1-x}A_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($A = Sr, Ca$)*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **369**,(1995).
- 16 W. Marti, P. Fisher, F. Altorfer, H.J. Scheel and M. Tadin *J. of Phy. Cond. Mater.* **6** (1), 127-135, 1994.
- 17 Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32,751.

- 18 D. Waller, J. A. Lane; J. A. Kilner and B. C. H. Steele, *The structure and reaction of A- site deficient $La_{0.6}Sr_{0.4-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ perovskites*, Materials Letters, à paraître (1999).
- 19 J. N. Audinot, J. M. Bassat, A. Wattiaux, J. C. Grenier and M. Pouchard, « *Investigations of the $LaGa_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.50$) system in the scope of SOFC's : synthesis and physical characterizations* »
- 20 K. Kordesch and G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, 1996.
- 21 T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki and K. Fueki, *Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite type oxides*, J. of Sol. State Chem., **73**, 179-187 (1988).
- 22 I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada and M. Dokiya, *Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO_{3-δ}*, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1197-1201 (1996).
- 23 L. A. Simpson and R. E. Carter, *Oxygen exchange and diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. **49**, (139-144 (1966).
- 24 T. Y. Tien and E. C. Subbrarao, J. Chem. Phys. **39**, 1041 (1963).
- 25 B. C. H. Steele, *Ceramic ion conducting membranes and their technological applications*, *Compte Rendus de l'Académie*, (1998).

Chapitre IV-Vers de nouvelles cathodes plus performantes

1- Corrélations caractéristiques physico-chimiques - propriétés de transport

Les propriétés de transport dépendent de nombreux paramètres. Ceux-ci peuvent être d'ordre cristallographique comme la symétrie de la structure et les paramètres cristallins mais aussi d'ordre électronique avec le nombre de porteurs et la structure électronique des cations présents. Dans ce dernier cas, seul un calcul complet permet de déterminer la structure de bande.

Nous nous proposons dans un premier temps d'examiner les propriétés de transport en fonction de paramètres simples, macroscopiques avec l'espoir de dégager quelques tendances pour envisager par la suite de futurs matériaux aux propriétés améliorées.

Les paramètres choisis sont le paramètre de maille réduit a_c qui est directement relié à la compacité et à la distance cation-oxygène dans la structure perovskite et le taux de lacunes anioniques δ dont a priori on peut penser qu'il est un facteur essentiel à la conductivité ionique.

1.1-Relation structure - propriétés de transport.

La Fig. IV-1 représente la conductivité électronique de divers composés de structure perovskite en fonction du paramètre réduit a_c . Les matériaux reportés sont ceux que nous avons étudiés précédemment (Cf. chap. III.4) ainsi que quelques oxydes susceptibles d'être utilisés comme cathodes à oxygène dans les piles SOFC (Cf. Chap. I.4) et pour lesquels les données à 900°C étaient disponibles (cristallographiques et propriétés de transport électroniques).

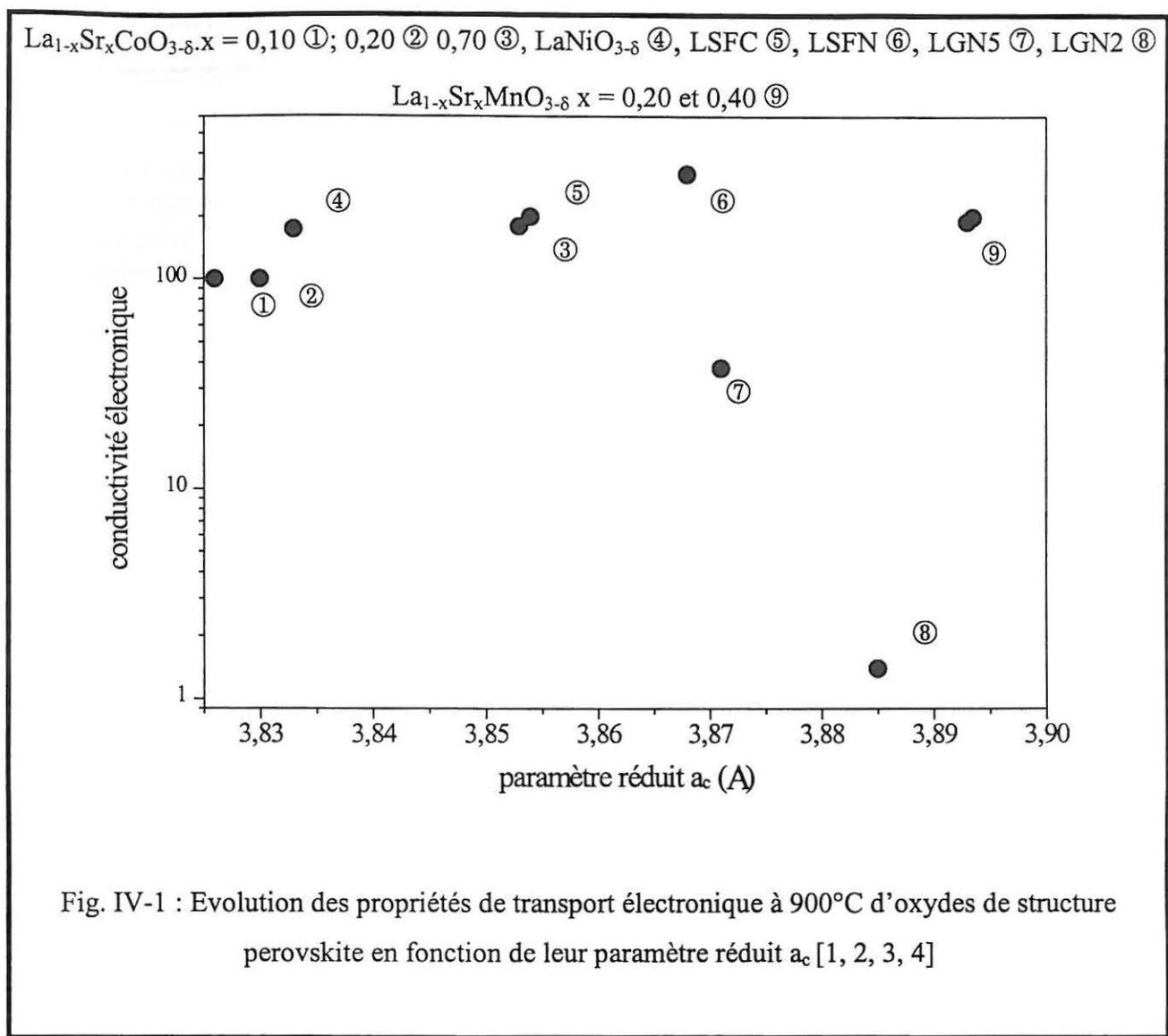


Fig. IV-1 : Evolution des propriétés de transport électronique à 900°C d'oxydes de structure perovskite en fonction de leur paramètre réduit a_c [1, 2, 3, 4]

Cette figure montre que pour les matériaux considérés, de valences mixtes M^{n+} , $M^{(n+1)+}$, la valeur du paramètre réduit a_c n'est pas le facteur prépondérant pour la conductivité électronique. Celle-ci est à 900°C supérieure à $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (cahier des charges d'une cathode SOFC). Seule une étude de la structure de bande permettrait d'apprécier l'influence de chaque ion sur les propriétés de transport électronique. En revanche il apparaît clairement que la dilution des porteurs dans une matrice isolante a un effet dramatique sur la conductivité électronique (matériaux ⑦ et ⑧).

De même, nous avons reporté à la Fig. IV-2, les valeurs du coefficient de diffusion D^* à 900°C pour divers types de matériaux de structure perovskite, soit conducteurs ioniques

purs, soit conducteurs mixtes.

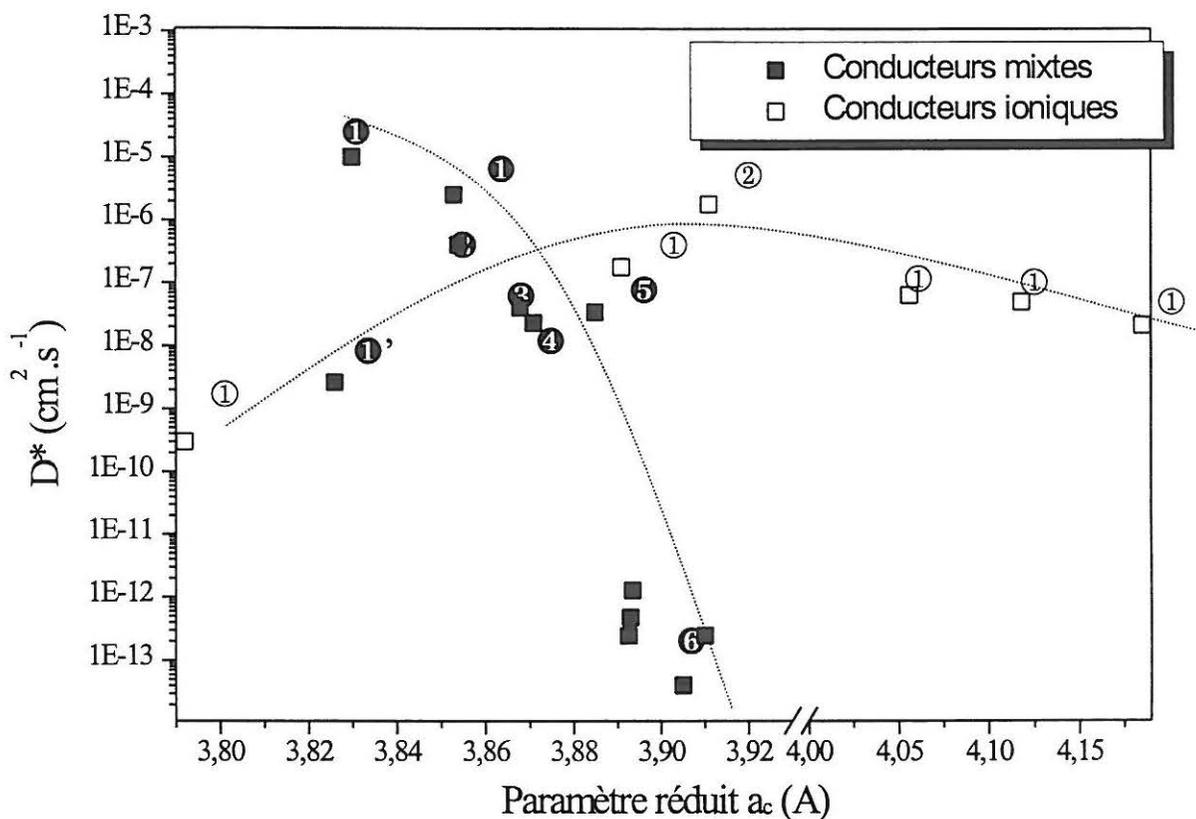


Fig. IV-2 : Variation, à 900°C, du coefficient de diffusion D^* en fonction du paramètre réduit a_c dans les oxydes conducteurs mixtes ■ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ① ($x = 0,1; 0,2; 0,7$) [4, 5], LSFC ②, LSFN ③, LGN5 ④ et LGN2 ⑤, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ⑥ ($x = 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,7$) [6, 7], et dans des oxydes purement conducteurs ioniques □ $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{2,95}$ ① ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Sc, In et Lu}$) [8], et $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ ② [9]

Pour les conducteurs ioniques, il apparaît clairement que le coefficient de diffusion est maximal pour des valeurs de a_c proches de 3,92 Å, tel est le cas de la perovskite $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ ② qui est actuellement le meilleur conducteur ionique de structure perovskite [9]. A noter cependant que le taux en lacunes d'oxygène est très différent entre ① ($\delta = 0,05$) et ② ($\delta = 0,15$).

Il semble que la diffusion soit facilitée pour des mailles de grand volume jusqu'à une valeur limite au delà de laquelle ce paramètre devient défavorable. L'ion oxygène O^{2-} , de rayon ionique $r = 1,40 \text{ \AA}$, a un volume très important nécessitant un large chemin de diffusion. Dès lors on comprend que de grandes mailles cristallographiques soient plus favorables. Ceci est bien traduit par l'expression de la diffusion ionique dans les oxydes. Selon Goodenough [10], $D^* = D_0 \cdot \exp(-E_a/k.T)$, où le terme D_0 est proportionnel au paramètre de saut a que doit franchir l'oxygène pour passer d'un site à l'autre. La relation reliant a et a_c est $a = a_c \frac{\sqrt{2}}{2}$. Ceci permet de mettre en évidence que l'augmentation de la taille des mailles facilite le passage de l'ion oxygène O^{2-} . Cependant lorsque la distance de saut est accrue, l'énergie d'activation E_a augmente. Un compromis semble donc être atteint pour des paramètres a_c voisins de $3,92 \text{ \AA}$.

En revanche pour les conducteurs mixtes, l'évolution du coefficient de diffusion D^* avec a_c est beaucoup plus sensible. Il diminue rapidement lorsque le volume de la maille augmente et semble atteindre un maximum pour une valeur de $a_c \sim 3,85 \text{ \AA}$.

Cette valeur nettement plus faible suppose que le mécanisme de conductivité ionique dans un conducteur mixte est différent. Des travaux réalisés dans le groupe PCOC ont montré que l'intercalation électrochimique de l'oxygène dans les matériaux comme $Sr_2Fe_2O_5$ (perovskite lacunaire) et $La_2CuO_{4+\delta}$ ou $La_2NiO_{4+\delta}$ (surstoéchiométriques en oxygène) était possible à température ambiante. Ceci démontre une mobilité certaine et importante de l'oxygène dans ces matériaux qui a pu être expliquée en supposant que l'espèce qui migrerait était O^- . En effet pour ces composés comportant de hauts degrés d'oxydation de cation 3d, le calcul de leur structure de bande a montré que les niveaux des orbitales $3d_\sigma$ et de l'oxygène O_{2p} sont proches permettant un transfert aisé d'électrons des bandes de l'oxygène vers celles du cation métallique. De ce fait l'énergie de transfert de charge Δ (Cf. Chap. II.1) correspondant à l'équilibre $O^{2-} + B^{n+} \xrightarrow{T, \Delta\mu} O^- + B^{(n-1)+}$ pourrait être considérée comme nulle (ou du moins présenter une valeur assez faible) permettant par là même la formation aisée de O^- de rayon ionique plus petit. La migration de ces ions est schématisée à la Fig. IV-3 [11].

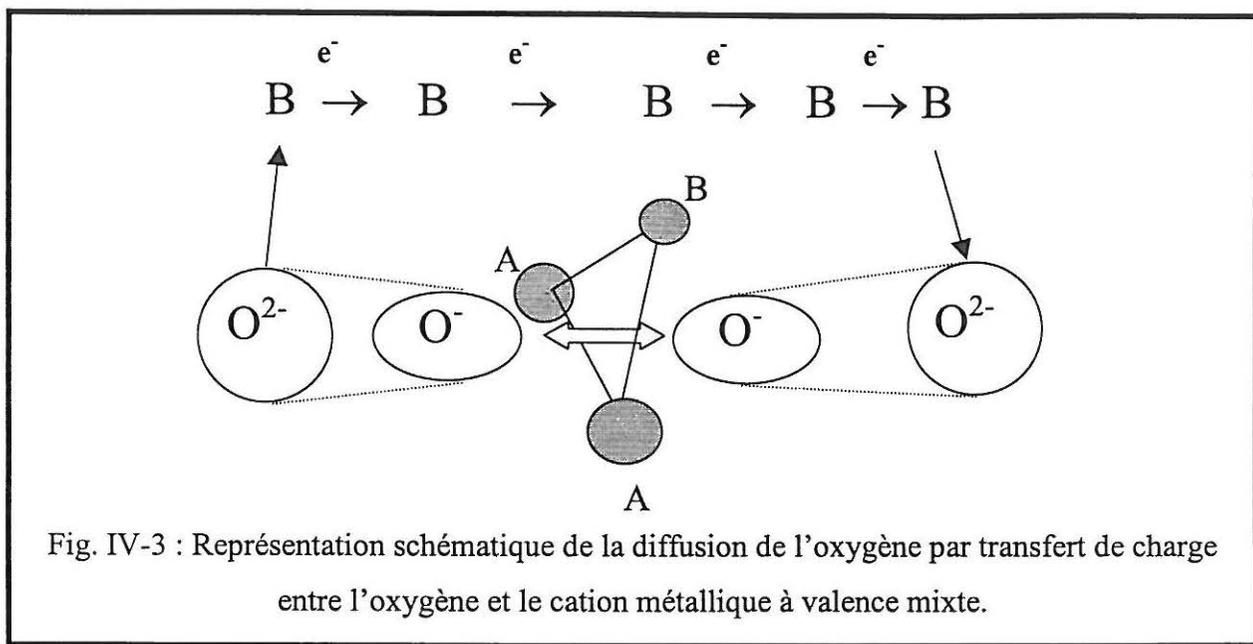


Fig. IV-3 : Représentation schématique de la diffusion de l'oxygène par transfert de charge entre l'oxygène et le cation métallique à valence mixte.

Cependant, une première condition nécessaire pour la diffusion de l'oxygène est la présence de lacunes. Ainsi par exemple, le coefficient de diffusion de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$, $D^* = 2,61 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 900°C (● Fig. IV-2) est très faible, ce qui peut être corrélé au très faible écart à la sous-stœchiométrie de ce matériau ($\delta \sim 0$) [12, 13]. On peut également considérer comme facteur important de la conductivité ionique le caractère très polarisable, c'est à dire très déformable des ions environnants l'oxygène mobile. Dans un modèle ionique très simplifié où l'énergie de réseau est celle de Madelung ($E_M < 0$) ou de Born ($E_B > 0$), cette dernière est d'autant plus grande que l'ion est rigide.

1.2-Relation sous-stœchiométrie – propriétés de transport.

Yasuda et al. [14] ont montré l'influence de la sous-stœchiométrie en oxygène sur le facteur k dans $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_{3-\delta}$. Les réactions de surface seraient favorisées par un taux élevé de lacunes. Ces travaux ont été réalisés à très haute température ($1000-1050^\circ\text{C}$) et l'évolution relative de k ne dépasse pas un facteur 3.

Par la suite, divers modèles ont été proposés supposant que le facteur k était proportionnel au nombre de lacunes [15]. Cependant, compte tenu de la précision des mesures obtenues, ceci ne nous semble pas significatif.

De même dans les travaux antérieurs sur ce type d'oxydes, le facteur de sous-

stœchiométrie (δ) en oxygène est très rarement déterminé et pris en compte, et a fortiori sa variation en fonction de la température. Dans l'état d'avancement de nos travaux, il serait alors périlleux de proposer une tendance concernant l'effet de δ sur les propriétés de transport bien que celui-ci nous paraisse être l'un des facteurs les plus importants.

2-Optimisation des propriétés de transports

Ces remarques préliminaires posées, nous avons alors tenté d'améliorer les propriétés de transport de ces matériaux tout en ne négligeant pas l'aspect mécanique et la stabilité en température.

2.1-Facteurs modulables : application

Les matériaux LGN bien qu'ayant les moins bonnes propriétés de transport électronique et ionique, demeurent intéressants pour leurs propriétés mécaniques ; nous avons tenté d'améliorer leurs propriétés de conduction mixte.

Généralement la conductivité électronique dans les perovskites peut être augmentée par la substitution du lanthane (III) par un cation divalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , ..). Ceci conduit à un accroissement de l'oxydation du cation métallique (augmentation du nombre de porteurs) pour compenser le déficit de charge (Cf. Chap. I-3).

Des essais ont été réalisés dans ce sens sur la phase la plus conductrice électroniquement (50% de nickel). Cependant aucune phase, même avec des taux très réduits de strontium (2 %) n'a pu être obtenue. Des phases secondaires, beaucoup plus stables et isolantes électroniquement comme $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ sont apparues [16].

Une autre solution a consisté à créer un déficit cationique sur la terre rare pour former des phases du type $\text{La}_{1-x}\text{Ga}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. Les composés ont été obtenus avec 5 et 10 % de lacunes cationiques ($x = 0,05$ et $0,10$).

Pour augmenter la conductivité ionique, nous avons envisagé de préparer des matériaux de paramètres de maille plus petits. A cet effet, deux voies peuvent être utilisées : diminuer le rayon ionique moyen sur le site A ou/et diminuer le rayon ionique moyen sur le site B.

L'inconvénient de la première voie est qu'elle peut conduire à une diminution du facteur de Goldschmidt et ainsi entraîner une distorsion de la structure, facteur défavorable à la conductivité électronique (diminution du recouvrement des orbitales atomiques).

La seconde voie fut adoptée. Afin de diminuer de façon importante le rayon ionique moyen du cation B, il a été envisagé de remplacer le gallium par son voisin de la colonne 13 du tableau périodique, l'aluminium, pour donner la phase $\text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LAN). Rappelons que tout comme LaGaO_3 , LaAlO_3 judicieusement substitué est aussi conducteur ionique [17].

Afin de conforter notre hypothèse quant à l'influence du paramètre réduit sur les propriétés de transport, à l'inverse, un cation plus gros fut substitué au gallium, l'indium, pour former la phase $\text{LaIn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LIN).

2.2-Résultats expérimentaux

La préparation des oxydes a été réalisée suivant la voie « nitrate-citrate » décrite précédemment (Cf. Chap. III.3). Les phases obtenues ont ensuite été frittées afin d'obtenir une compacité supérieure à 94% (Cf. Chap. III.3). Cependant, les compacités obtenues pour L90GN5 (<90%) n'ont pas permis par la suite d'envisager une mesure de la diffusion ionique par échange isotopique.

A titre de rappel, les données relatives à $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, LGN5, sont reportées dans cette nouvelle étude.

2.2.a-Composition chimique

<i>Label</i>	<i>Phases</i>	<i>% de nickel III (± 2)</i>	<i>Variation à l'air de la teneur en oxygène $\text{O}_{3-\delta}$ de 20 \Rightarrow 900°C ($\pm 0,01$)</i>
LGN5	$\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	68	2,92 \Rightarrow 2,90
L95GN5	$\text{La}_{0.95}\text{Ga}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	74	2,86 \Rightarrow 2,84
L90GN5	$\text{La}_{0.90}\text{Ga}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	99	2,85 \Rightarrow 2,84
LAN	$\text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	70	2,93 \Rightarrow 2,90
LIN	$\text{LaIn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	48	2,87 \Rightarrow 2,86

Tableau IV-1 : Taux de métal oxydé et sous-stœchiométrie en oxygène pour LGN, LAN et LIN.

La déplétion partielle de la terre rare permet d'augmenter sensiblement le taux de nickel trivalent jusqu'à une valeur proche de 100% mais aussi l'écart à la sous-stœchiométrie. Cependant, malgré des taux de nickel III importants, des mesures par ATG montrent que ces matériaux sont très stables en température. Leur comportement est similaire à celui de LGN (une faible variation de la stœchiométrie en fonction de la température) (Cf. Chap. III.3).

2.2.b-Etude structurale

<i>Phases</i>	<i>Paramètres cristallins</i>	<i>Rayon ionique moyen de M^{18j}</i>	<i>Paramètre réduit a_c</i>
$\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2.92}$	$a = 5,4714 \text{ \AA}$ $\alpha = 60,57^\circ$	0,62 \AA	3,885 \AA
$\text{La}_{0.95}\text{Ga}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2.86}$	$a = 5,4593 \text{ \AA}$ $\alpha = 60,66^\circ$	0,61 \AA	3,879 \AA
$\text{La}_{0.90}\text{Ga}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2.85}$	$a = 5,4471 \text{ \AA}$ $\alpha = 60,71^\circ$	0,58 \AA	3,870 \AA
$\text{LaAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2.93}$	$a = 5,3938 \text{ \AA}$ $\alpha = 60,29^\circ$	0,58 \AA	3,822 \AA
$\text{LaIn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2.87}$	$a = 5,5022 \text{ \AA}$ $\alpha = 60,21^\circ$	0,78 \AA	3,897 \AA

Tableau IV-2 : Données cristallographiques des phases LGN, LAN et LIN.

La création de lacunes cationiques sur le site A de la perovskite diminue le volume de la maille alors que la distorsion rhomboédrique est accrue.

La substitution du gallium par l'aluminium ou l'indium fait évoluer dans le sens attendu le paramètre réduit a_c . Le volume de la maille augmente avec le rayon ionique du cation choisi ($r\text{Al}^{3+} = 0,535 \text{ \AA}$; $r\text{Ga}^{3+} = 0,62 \text{ \AA}$, $r\text{In}^{3+} = 0,80 \text{ \AA}$). Ce phénomène est renforcé par la diminution relative du taux de nickel III au profit du nickel II dans ces phases.

2.2.c-Propriétés de transport électronique

La conductivité électronique de ces matériaux est reportée à la Fig. IV-4.

L'énergie d'activation ainsi que quelques valeurs de conductivité électronique sont reportées au Tableau IV-3.

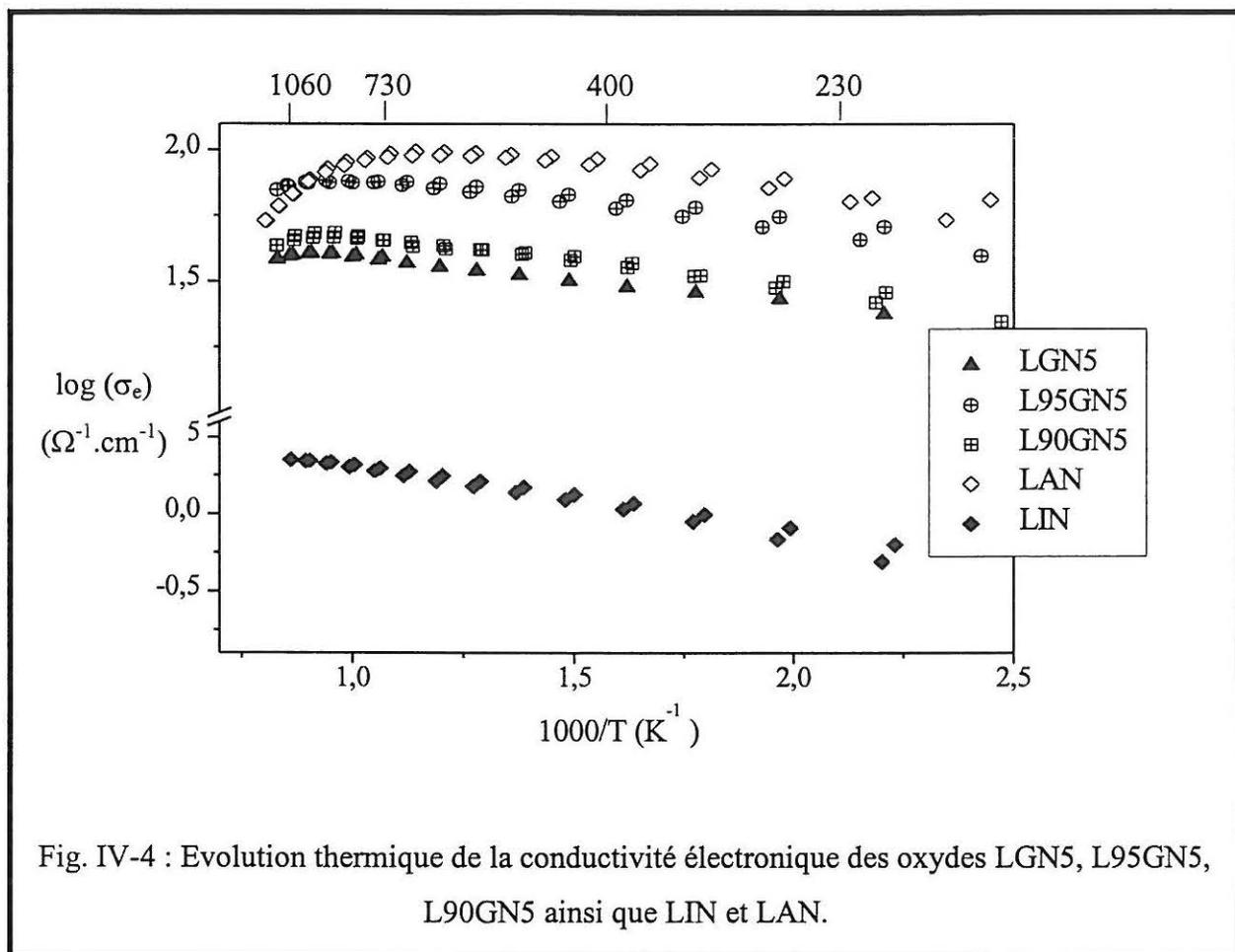


Fig. IV-4 : Evolution thermique de la conductivité électronique des oxydes LGN5, L95GN5, L90GN5 ainsi que LIN et LAN.

Composés	% Ni ³⁺	Energie d'activation		Conductivité électronique			Signe des porteurs 20°C
		Ea (± 1) (meV)	20-800°C	(Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)			
				500°C	600°C	950°C	
LaGa _{0.5} Ni _{0.5} O _{3-δ}	68	40		35	36	38	n
La _{0.95} Ga _{0.5} Ni _{0.5} O _{3-δ}	74	34		72	75	74	n
La _{0.90} Ga _{0.5} Ni _{0.5} O _{3-δ}	99	33		41	43	43	n
LaAl _{0.5} Ni _{0.5} O _{3-δ}	70	50		97	98	54	n
LaIn _{0.5} Ni _{0.5} O _{3-δ}	48	95		4	4,6	6,7	p

Tableau IV-3 : Energie d'activation et valeurs de conductivité électronique à 500°C, 600°C et 950°C pour LGN, LAN et LIN.

Si la création de lacunes cationiques dans les composés LGN a entraîné une augmentation du taux de nickel III, celle-ci n'a pas modifié de façon appréciable la conductivité électronique qui reste du même ordre de grandeur tout en étant inférieure à 100 S.cm⁻¹. Les taux de nickel III étant très importants, on peut supposer que la conductivité électronique dans LGN ne peut plus être notablement augmentée.

Les valeurs obtenues pour LAN sont plus importantes et de l'ordre de grandeur souhaité pour une application comme électrode de SOFC. Avec un taux de porteurs identique à LGN5 (~ 70%) mais une maille plus petite, le recouvrement des orbitales pour LAN est plus important, favorisant la conductivité électronique.

Le matériau LIN présente deux facteurs défavorables, un faible taux de porteurs et une maille relativement grande; de fait il est nettement plus résistant électroniquement.

2.2.d-Propriétés de transport ionique

Les coefficients de diffusion obtenus pour LGN (0 et 5% de lacunes cationique), LAN et LIN sont résumés sur la Fig. IV-5.

Les coefficients d'échange k de ces matériaux sont représentés à la Fig. IV-6.

Les énergies d'activation de ces coefficients sont reportées au Tableau IV-4.

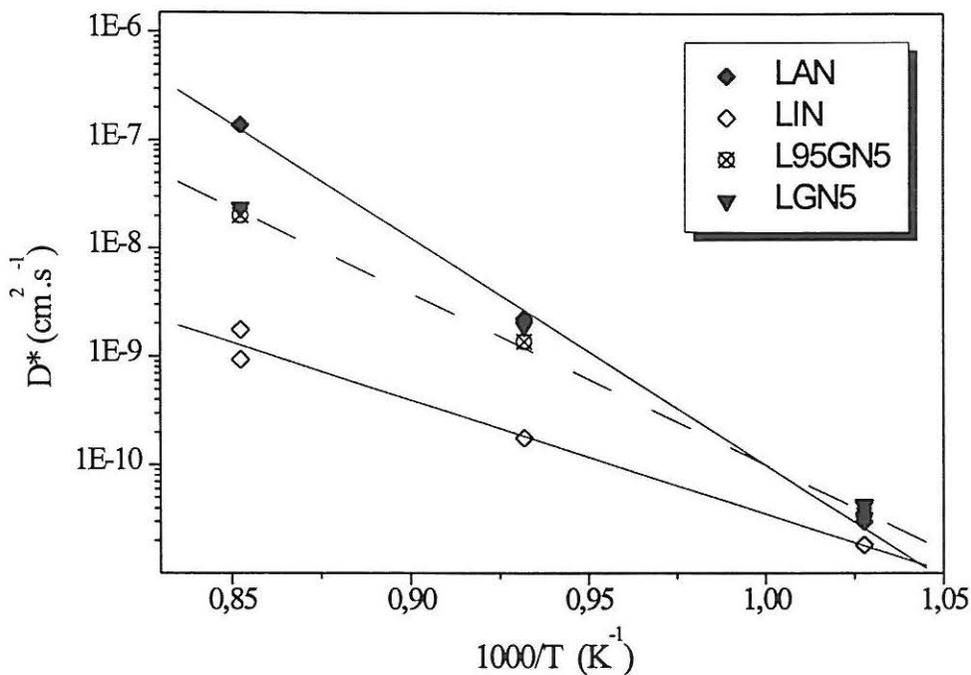


Fig. IV-5 : Evolution thermique du coefficient de diffusion D^* de LGN5, L95GN5, LAN et LIN.

Matériau	E_a de D^* (ou $D_{O^{2-}}$) kJ.mol^{-1}	E'_a de k kJ.mol^{-1}
$\text{LaAl}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-8}$	399 ± 20	314 ± 17
$\text{LaGa}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-8}$	309 ± 12	204 ± 30
$\text{La}_{0,95}\text{Ga}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-8}$	303 ± 11	223 ± 26
$\text{LaIn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-8}$	201 ± 18	212 ± 28

Tableau IV-4 : Energies d'activation de D^* et k dans le domaine de température de 700°C à 900°C.

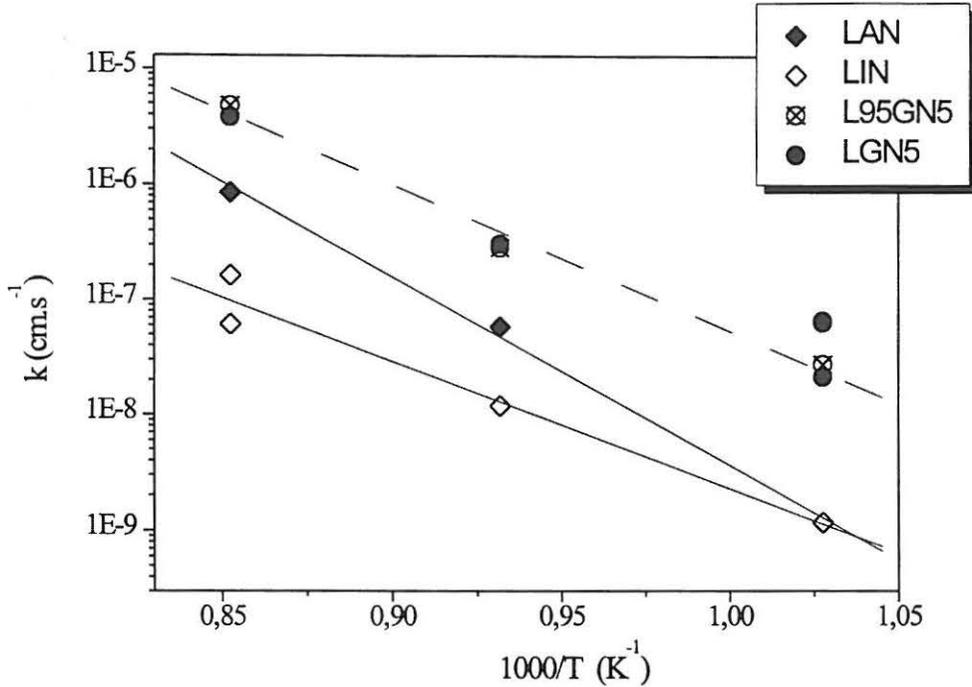


Fig. IV-6 : Evolution thermique du coefficient d'échange de surface k de LGN5, L95GN5, LAN et LIN.

Le composé LGN5 stœchiométrique et celui déficitaire en lanthane, L95GN5, ont des valeurs de coefficient de diffusion du même ordre.

La substitution du gallium par de l'aluminium a permis d'augmenter le coefficient de diffusion de l'oxygène, alors que l'indium l'a fait diminuer. Ceci conforte notre remarque précédente (Cf. IV-1.1-) concernant l'influence du paramètre de maille sur les propriétés de transport ionique. Ceci est notamment vrai à 900°C, puisque à 700°C la diffusion ionique est du même ordre pour les oxydes LGN, LIN et LAN. Ceci provient de fait que l'énergie d'activation de la diffusion est importante pour LAN.

Les données obtenues à 900°C sont reportées comme précédemment à la Fig. IV-2, en fonction du paramètre a_c (Fig. IV-7).

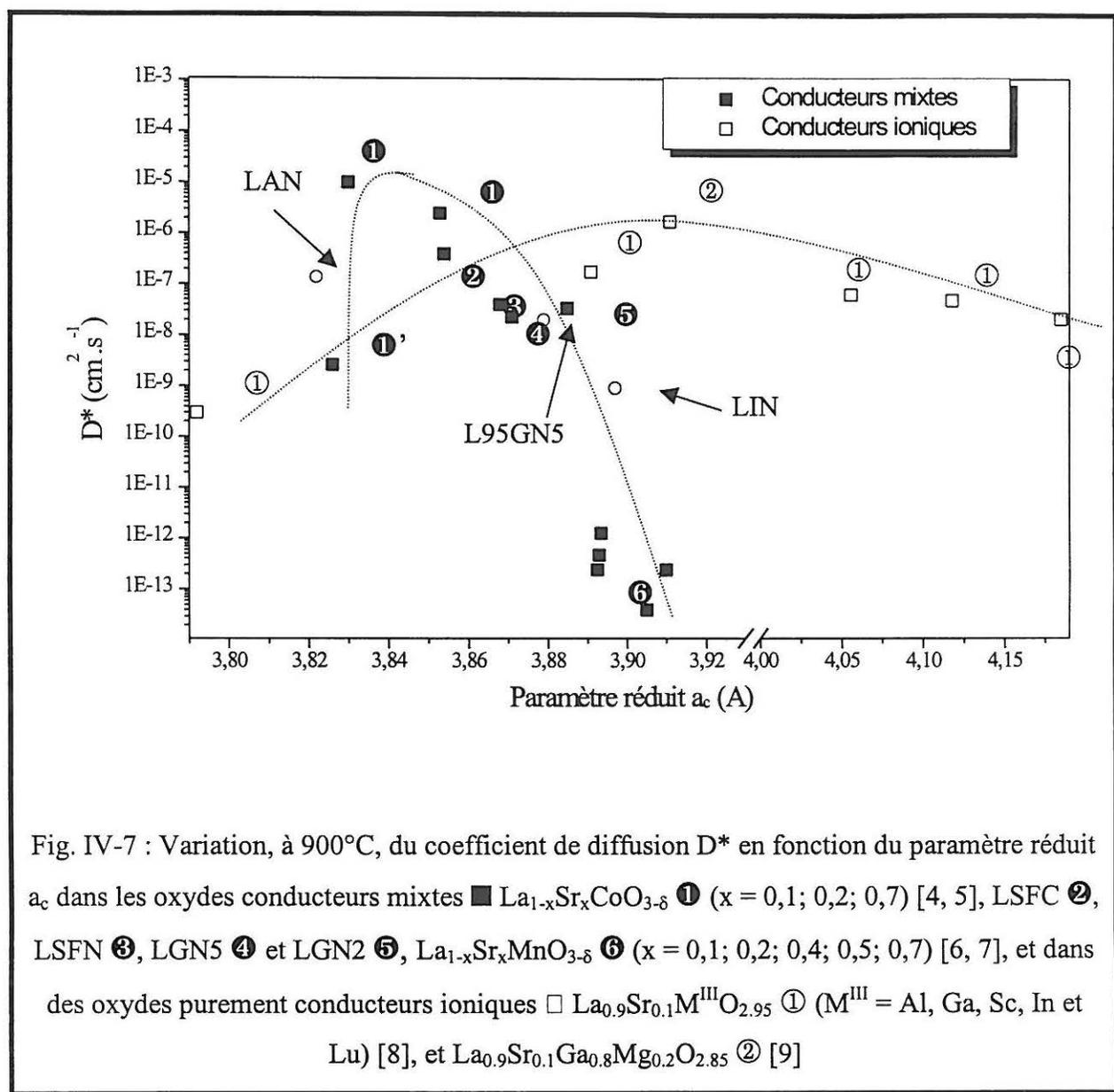
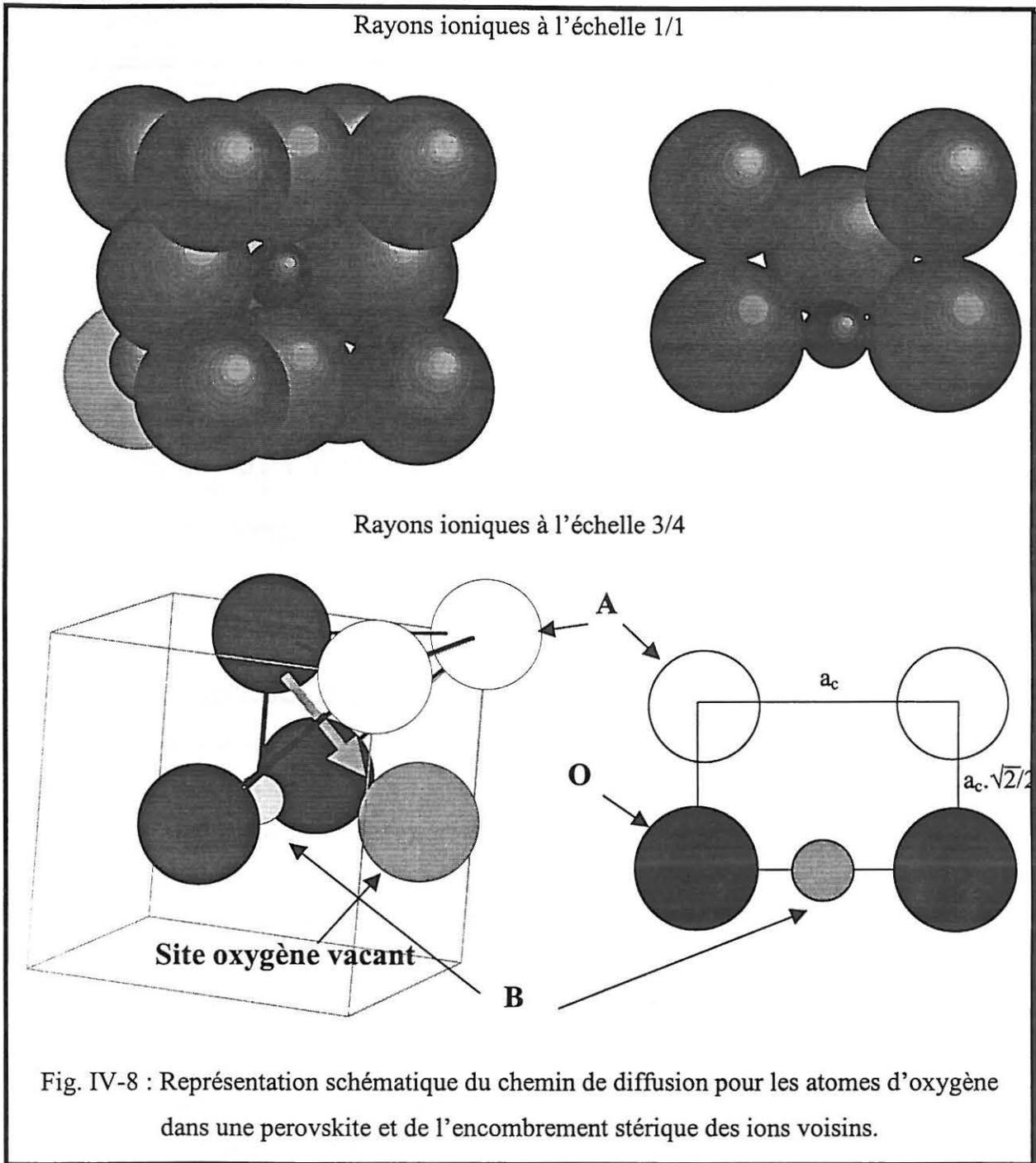


Fig. IV-7 : Variation, à 900°C, du coefficient de diffusion D^* en fonction du paramètre réduit a_c dans les oxydes conducteurs mixtes \blacksquare $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ① ($x = 0,1; 0,2; 0,7$) [4, 5], LSFCE ②, LSFN ③, LGN5 ④ et LGN2 ⑤, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ⑥ ($x = 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,7$) [6, 7], et dans des oxydes purement conducteurs ioniques \square $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{2,95}$ ① ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$ et Lu) [8], et $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ ② [9]

Les phases LIN et L95GN5 confirment la tendance observée précédemment, à savoir que le coefficient de diffusion diminue lorsque le paramètre a_c augmente. En revanche le matériau LAN, malgré un paramètre a_c petit, possède un coefficient de diffusion sensiblement plus faible que celui attendu. Il faut aussi noter la forte énergie d'activation observée pour ce composé. Ceci provient vraisemblablement de la diminution excessive de a_c , provoquant des répulsions électrostatiques importantes au passage des fenêtres lorsque les ions oxygène migrent ; l'effet stérique devient ainsi prépondérant.

Lors de sa diffusion, l'oxygène passe dans un goulot d'étranglement représenté par un parallélogramme ($a_c \times a_c \cdot \sqrt{2}/2$), ayant aux sommets deux cations A et deux ions oxygène. Une représentation de ce chemin de diffusion est donnée à la Fig. IV-8.



La représentation à l'échelle 1/1 permet de montrer qu'un ion O^{2-} ne peut diffuser d'un site à l'autre qu'en diminuant sa taille (transfert de charge Δ pour former O^{\cdot}), ou (et) en écartant le passage par déformation de la structure, ou plus facilement en "écrasant" les cations voisins. Ce dernier point peut être abordé comme nous l'avons précisé précédemment, en considérant le caractère polarisable des ions. Pour cela la migration de l'ion oxygène (O^{2-}

ou O^-) peut être traitée suivant un modèle électrostatique. L'énergie électrostatique de l'attraction des ions peut être exprimée suivant des lois de Coulomb (E_c) et celle de répulsion est donnée par Born (E_r). L'énergie totale U est alors la somme de ces deux termes dont le minimum U_0 ($dU/dr=0$) correspond à l'état le plus stable [19].

$$E_c = \frac{M.Z^+.Z^-.e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \text{ où } M \text{ est la constante de Madelung et } r \text{ la distance séparant les}$$

ions chargés Z^+ et Z^-

$$E_r = \frac{B}{r^n}, \text{ avec } B \text{ une constante et } n \text{ l'exposant de Born}$$

$$U = E_c + E_r = \frac{M.Na.Z^+.Z^-.e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{Na.B}{r^n}$$

Pour une énergie U_0 la distance entre les ions est r_0 ce qui permet d'écrire que

$$U_0 = \frac{M.Na.Z^+.Z^-.e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{ qui est l'équation de Born Landé.}$$

Ainsi l'énergie électrostatique entre deux ions de charge Z^+ et Z^- séparés par une distance r_0 est minimale lorsque n est grand. Le terme exposant de Born dépend des ions impliqués. Il est élevé lorsque les ions ont une haute densité électronique. Pauling a donné des valeurs suivant la configuration électronique de l'ion permettant de prédire « sa dureté » [19].

Al^{3+}	$n = 7$		rigide
Ga^{3+}	$n = 9$		
Sr^{2+}	$n = 10$		molle
La^{3+}	$n = 12$		

Ainsi les matériaux à base de gallium seraient plus intéressants que ceux à base d'aluminium. Ceci est vérifié dans le cas de conducteurs purement ioniques. Des calculs plus complets, tenant compte de la stœchiométrie de chaque ion dans la structure semblent nécessaires.

Dans le cas d'un conducteur mixte et l'hypothèse évoquée d'un transfert de charge entre l'ion $3d$ et l'oxygène O^{2-} pour former un ion O^- , il est intéressant de tenir compte du couple rédox du métal. En effet on constate que la présence de cations très oxydants, donc de niveau de Fermi très bas, conduisent à des matériaux aux mobilités de l'oxygène les plus importantes (Co^{4+} , Fe^{4+}).

2.3-Conclusions

Dans la première partie de ce chapitre nous avons étudié l'influence des paramètres structuraux sur les propriétés de transport, puis proposé une tendance que nous avons pu vérifier avec les composés LIN et LAN. Le paramètre de maille apparaît donc comme un facteur important non seulement pour la conductivité ionique, mais aussi pour la conductivité mixte. Dans les deux cas il semblerait qu'une valeur optimale apparaisse, 3,90 Å et 3,83 Å respectivement.

3-Limite de la diffusion par les réactions de surface

Pour la suite de notre étude nous allons envisager que les matériaux étudiés puissent être déposés sous forme de couche dense. Ce critère peut ainsi permettre d'apprécier les réelles potentialités de ces matériaux comme cathodes de piles à combustible.

3.1-Critère de limite du flux d'oxygène à travers une céramique : L_c

Le flux d'oxygène $J_{O^{2-}}$ traversant une membrane conductrice mixte est limité par deux paramètres : la résistivité interfaciale R_i et la résistivité de volume R_v , représentées à la Fig. IV-9.

Chacune de ces résistances peut être exprimée en fonction des caractéristiques de la céramique, conductivité ionique σ_i ou diffusion ionique $D_{O^{2-}}$ et cinétique des réactions de réduction de l'oxygène, traduite par le coefficient k .

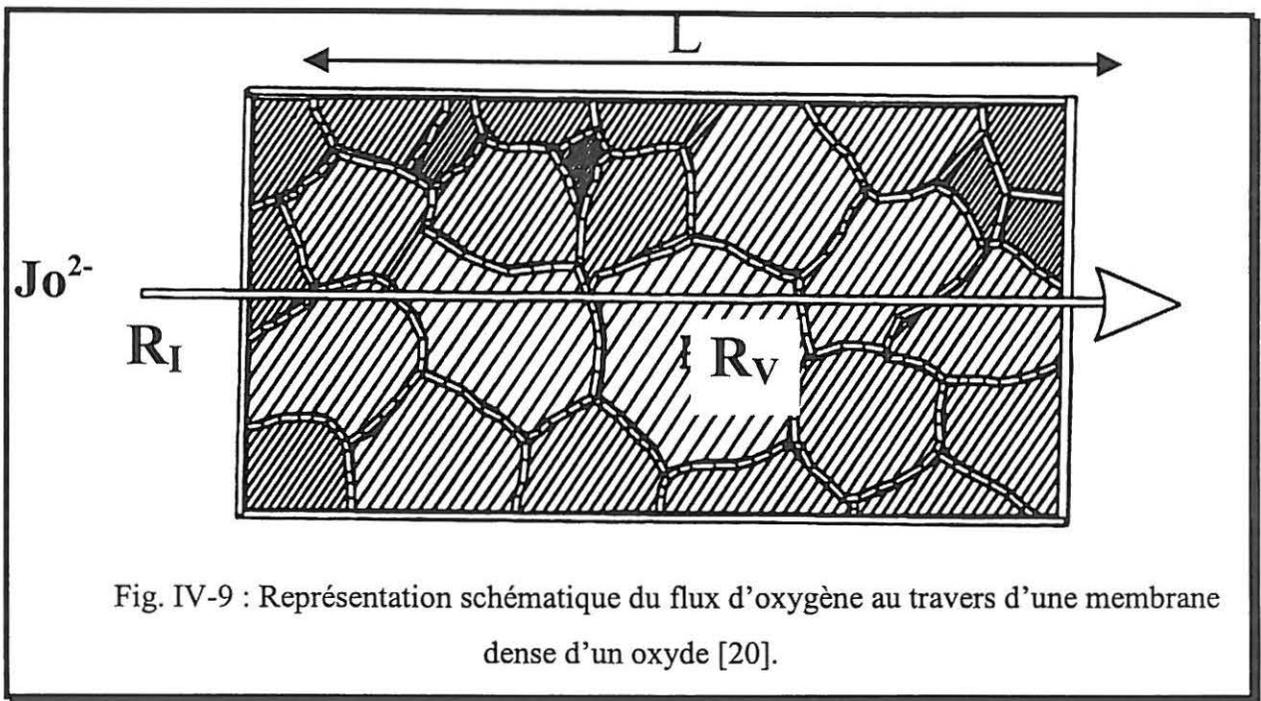


Fig. IV-9 : Représentation schématique du flux d'oxygène au travers d'une membrane dense d'un oxyde [20].

Ainsi , la première résistance peut s'exprimer selon Steele [21] comme étant le rapport,

$$R_I = D_{O^{2-}} / (k \cdot \sigma_i) \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad \{\text{IV-1}\}$$

La seconde résistance, R_V , correspond à la résistance intrinsèque du matériau et donc peut s'écrire comme étant la longueur (ou épaisseur) L sur la conductivité ionique σ_i .

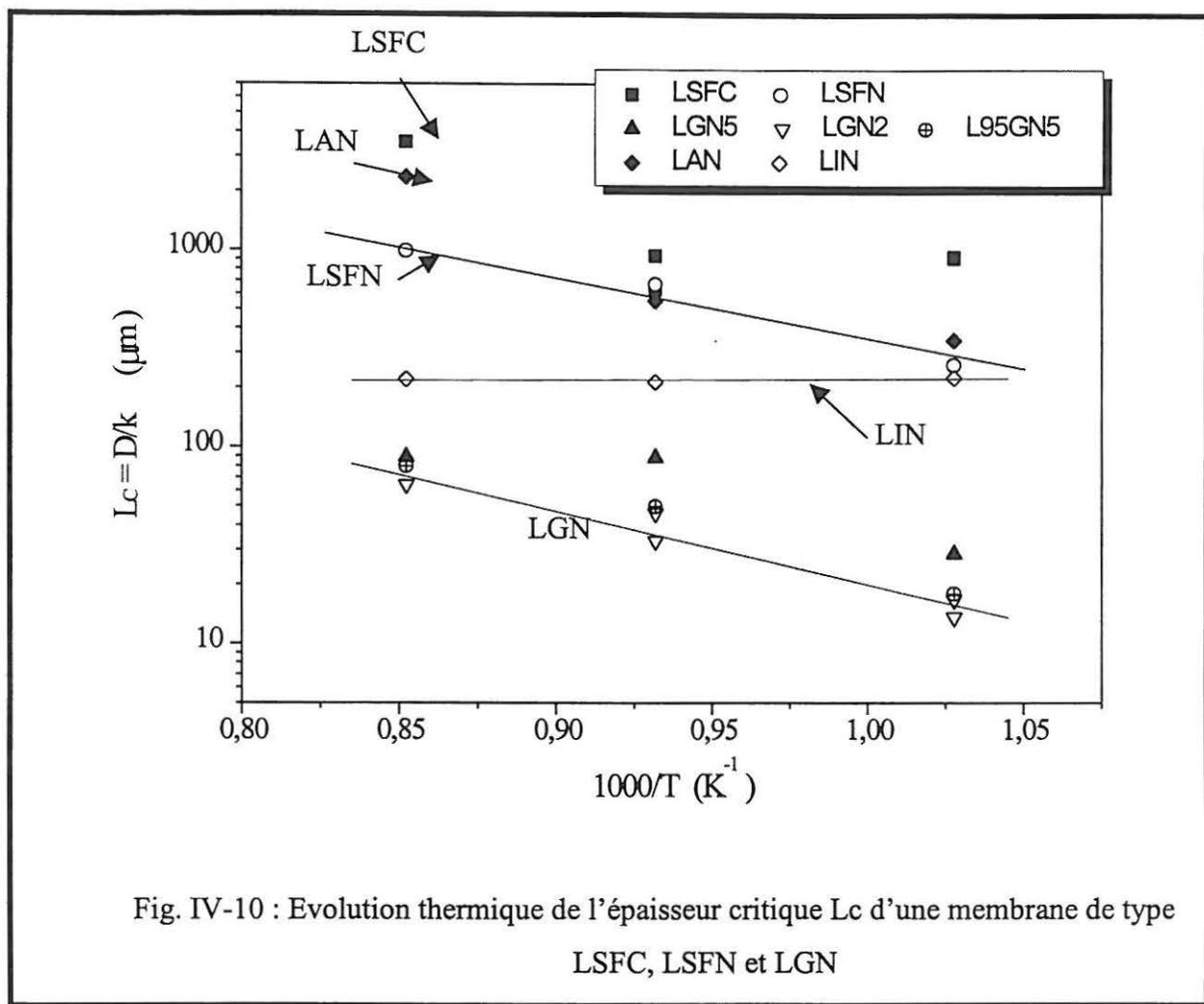
$$R_V = L / \sigma_i \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad \{\text{IV-2}\}$$

Le flux d'oxygène $J_{O^{2-}}$ étant contrôlé par les réactions de surface et le transport interne, il apparaît que tant que R_I est supérieur à R_V le flux est limité par la résistivité de surface. On peut alors définir une épaisseur critique L_C de la membrane telle que $R_I = R_V$, qui conduit à

$$L_C = D_{O^{2-}} / k \quad \{\text{IV-3}\}$$

L'épaisseur L_C (cm) ainsi définie, devient une caractéristique de la céramique. Pour des épaisseurs L supérieures à L_C , le flux est limité par la diffusion de volume. Dans le cas contraire, $L < L_C$, les étapes limitantes sont les réactions de surface.

Les valeurs de L_C calculés pour les oxydes étudiés sont reportées à la Fig. IV-10 pour diverses températures.



Nous rappelons que la diffusion ionique Do^{2-} et le facteur réactionnel de surface k augmentent avec la température. D'après la Fig. IV-10, à l'exception de LIN, le critère L_c augmente lui aussi avec T . Ceci s'explique, comme nous l'avons rappelé au Chap. III-4, par le fait que l'énergie d'activation du coefficient de diffusion, E_a , est plus importante que celle du coefficient d'échange de surface $E'a$. En ce qui concerne le matériau LIN, l'énergie E_a est du même ordre que $E'a$, expliquant ainsi que L_c reste constante avec la température.

D'après la Fig. IV-10, LSFN a un flux limité par les réactions de surface lorsque son épaisseur est inférieure à $\sim 300 \mu\text{m}$ à 700°C et $1000 \mu\text{m}$ à 900°C .

La limite pour laquelle L_c est supérieure à $100 \mu\text{m}$ a été observée pour de nombreux oxydes ABO_3 et AO_2 comme l'a démontré Kilner après avoir compilé de nombreuses données [22].

Certains autres composés, comme LGN, nécessitent des couches plus minces (de 10 à

80 μm) puisque dans ce cas la diffusion de volume est le facteur limitatif. Nous rappelons que les valeurs de k de ces composés sont parmi les plus importantes de celles des oxydes étudiés. (Cf. Chap. III.5.2)

3.2-Flux d'oxygène dans les conducteurs mixtes

A partir des données obtenues précédemment ($D_{\text{O}^{2-}}$, k et σ_i) caractérisant les propriétés de transport des oxydes étudiés, il est possible de déterminer le flux d'oxygène traversant une membrane.

En reprenant la Fig. IV-9, le flux peut être représenté par le circuit équivalent suivant.

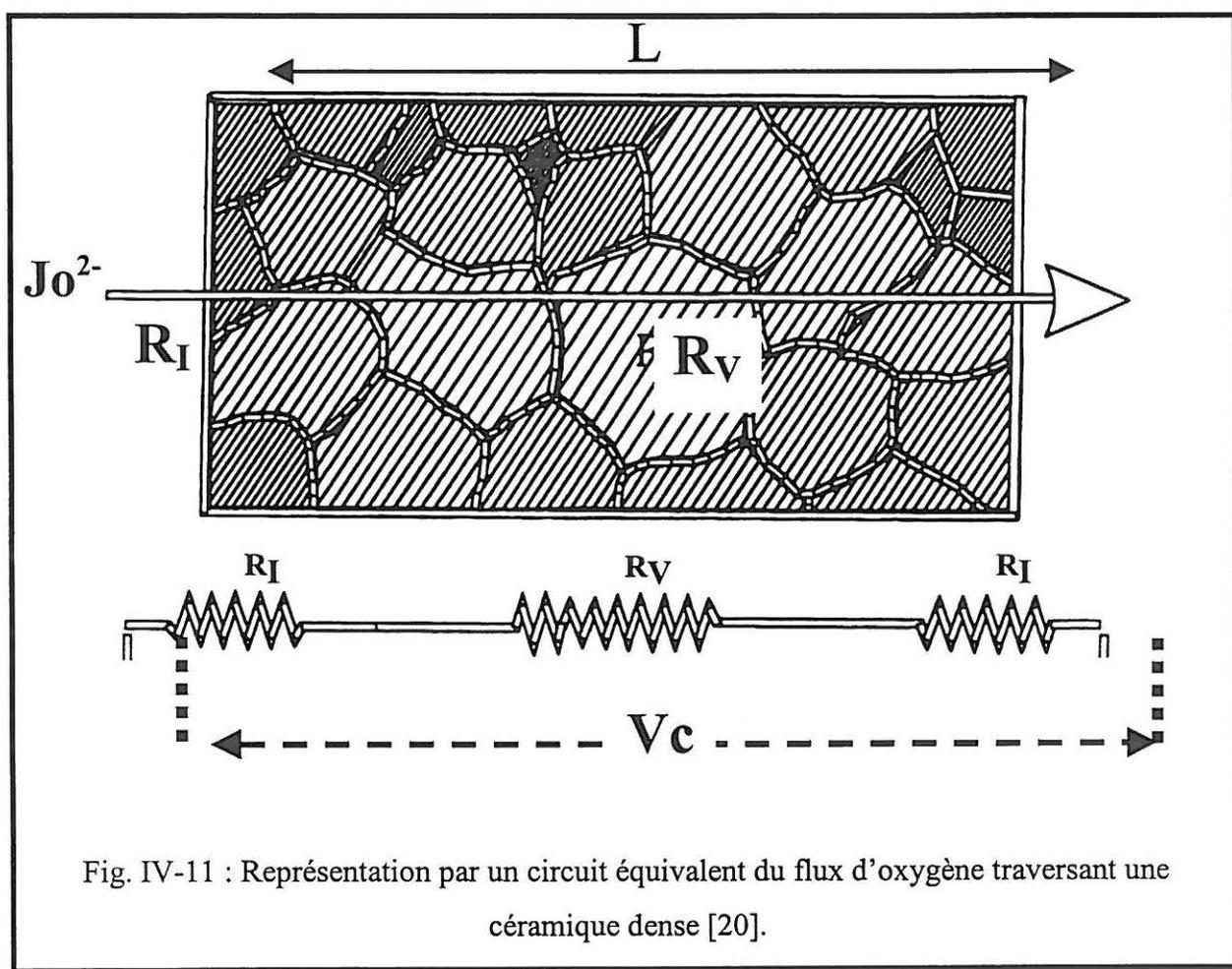


Fig. IV-11 : Représentation par un circuit équivalent du flux d'oxygène traversant une céramique dense [20].

Nous supposons, en première approximation, que la résistance R_I à l'entrée de la céramique (réduction de O_2) est égale à celle de sortie. Ceci est dans la configuration où la membrane est seule. Accolée à un électrolyte, le second terme R_I est différent et correspond dans ce cas à la résistance de contact cathode – électrolyte, relative au passage des ions O^{2-} d'une structure à l'autre.

On peut considérer que la chute de tension V_c dans la cathode, lorsqu'un courant I la traverse, est due à sa résistance totale R ($R = 2.R_I + R_V$). Dans le cas du modèle de la Fig. IV-11, le courant est le flux d'oxygène ($A.cm^{-2}$).

Pour une puissance souhaitée de $0,2 W.cm^{-2}$, et une tension de sortie de $0,7 V$, la densité de courant recherchée est environ de $0,3 A.cm^{-2}$ (Cf. Chap. I.3.3). Comme nous l'avons précisé dans le premier chapitre, (Cf. Chap. I.3.3), la chute de tension acceptée dans une pile est de l'ordre de $0,315V$ à $0,20 V$ à $700^\circ C$ (Cf. Annexe I). La polarisation étant la plus importante du côté cathodique, la chute de tension V_c maximale acceptable (arbitrairement) est de l'ordre de $0,20$ à $0,15$ volts à $700^\circ C$.

Le flux $J_{O^{2-}}$ ($A.cm^{-2}$) peut s'écrire $J_{O^{2-}} = V_c/R$ soit

$$J_{O^{2-}} = \frac{V_c}{\frac{L}{\sigma_i} + \frac{2.D_{O^{2-}}}{\sigma_i.k}} \quad \{IV-4\}$$

La densité de courant peut donc s'exprimer en fonction de l'épaisseur L de la céramique pour des valeurs de σ_i , $D_{O^{2-}}$ et k déterminées précédemment. Si les unités couramment utilisées sont des ampères par centimètre carré, le flux d'oxygène peut être exprimé par exemple en moles d'oxygène par centimètre carré et par minute. En Annexe V les diverses unités ainsi que leurs correspondances sont rappelées.

La densité de courant qu'il est possible d'atteindre avec des céramiques LSFC et LSFN à $700^\circ C$ et $900^\circ C$ suivant la relation {IV-4} est représentée à la Fig. IV-12 en prenant arbitrairement comme valeurs de chute de tension $V_c = 0,15 V$ à $700^\circ C$ et $V_c = 0,1V$ à $900^\circ C$ [20] (Cf. Annexe I). De même, à la Fig. IV-13 sont reportés les valeurs correspondantes pour les matériaux LGN, et enfin à la Fig. IV-14, celles pour LIN et LAN en comparaison avec LGN5.

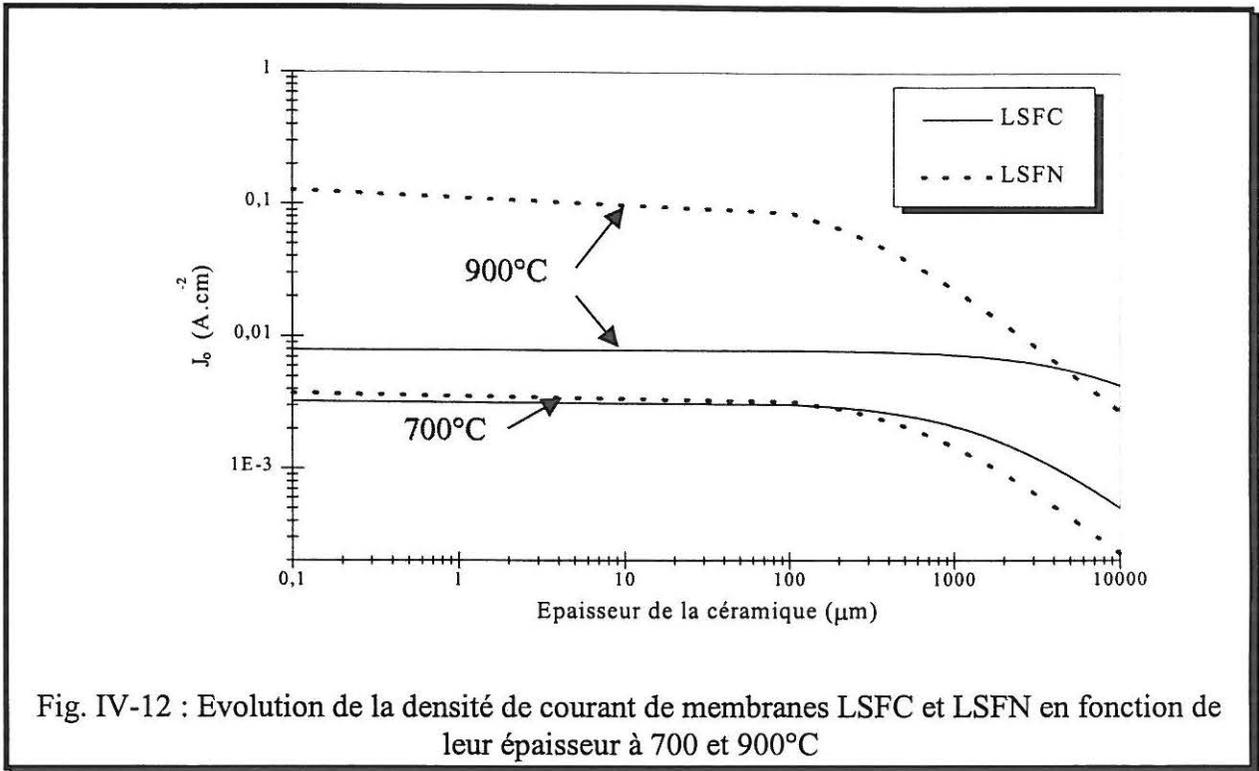


Fig. IV-12 : Evolution de la densité de courant de membranes LSFN et LSFC en fonction de leur épaisseur à 700 et 900°C

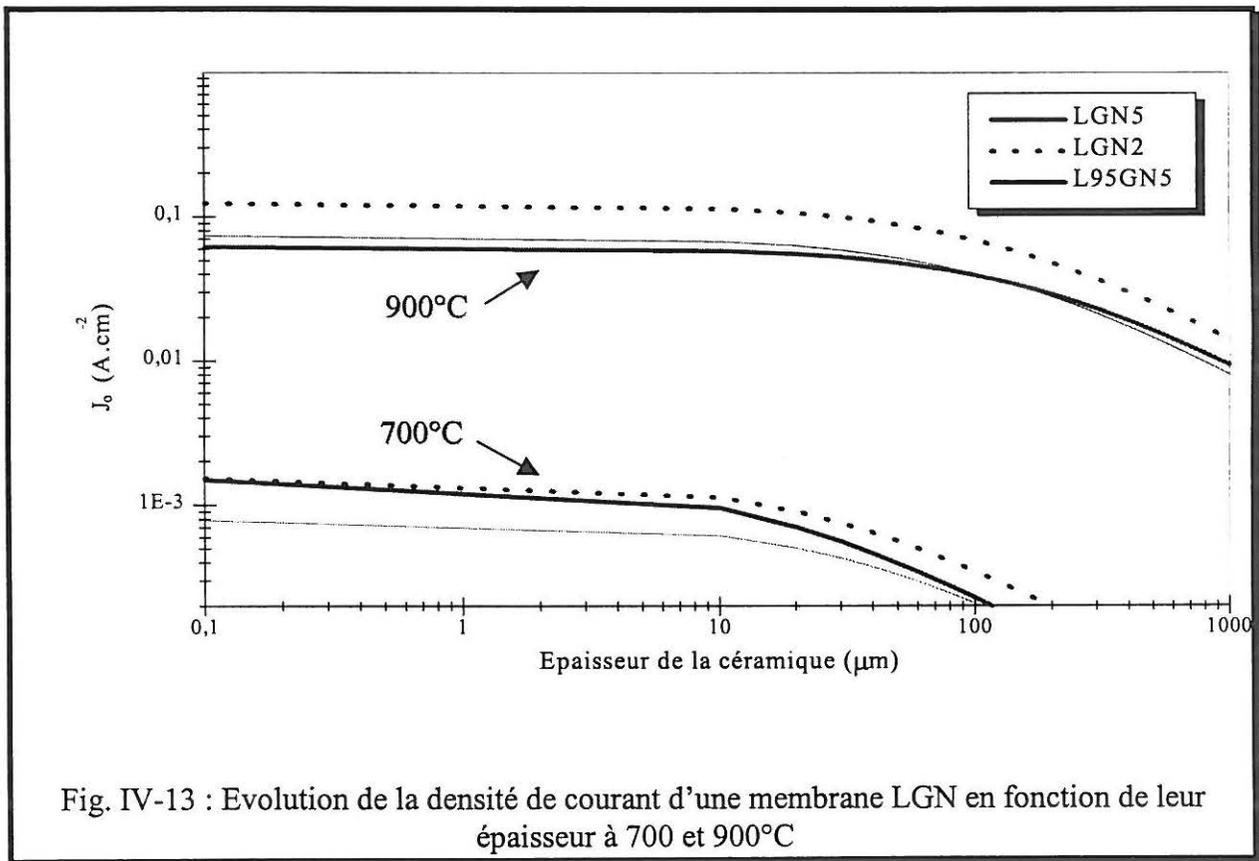
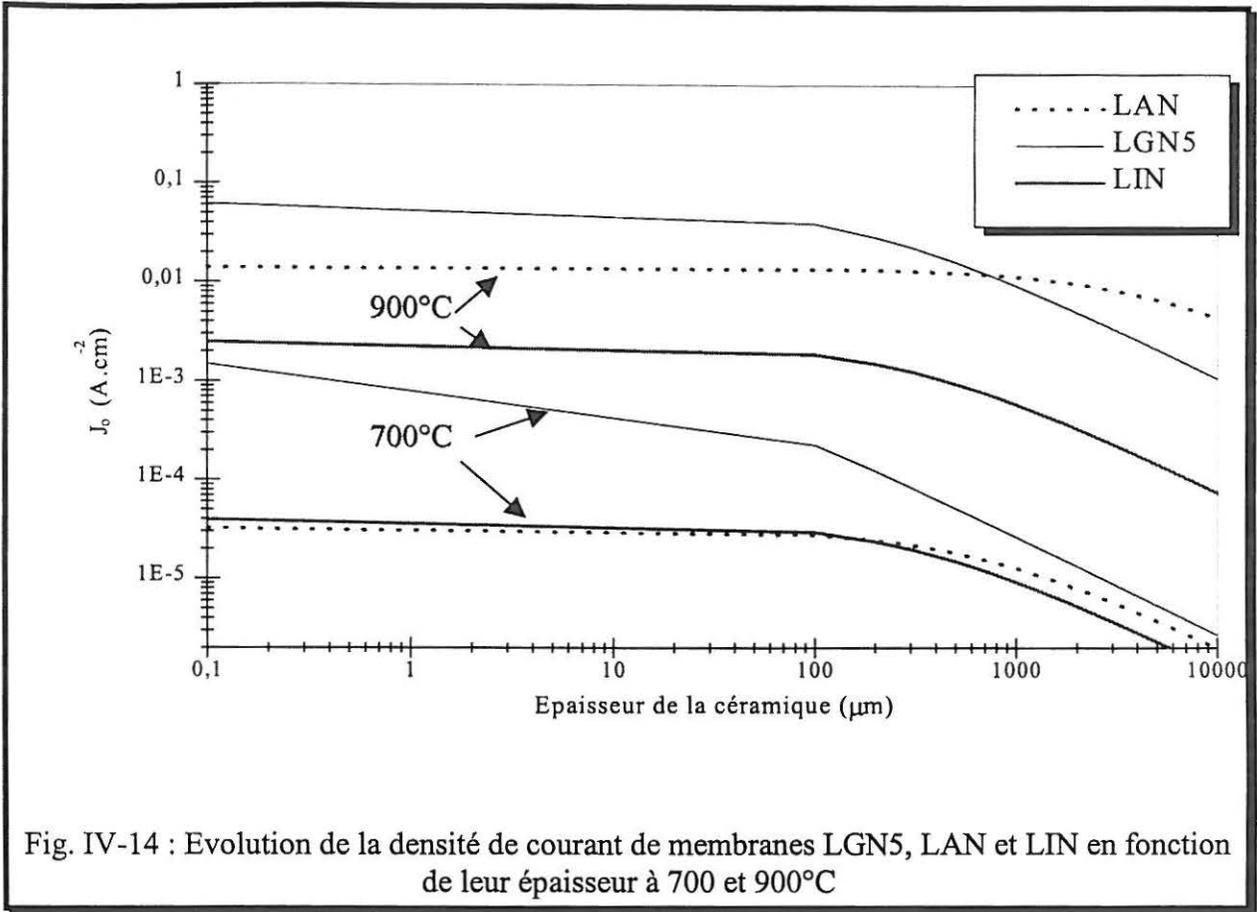


Fig. IV-13 : Evolution de la densité de courant d'une membrane LGN en fonction de leur épaisseur à 700 et 900°C



Suivant l'équation {IV-14}, les valeurs calculées à 800°C pour LSFN ($0,022 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ à $0,1 \mu\text{m}$) sont très proches de celles déterminées tout récemment par Lane et al. en utilisant la technique de perméation ($\sim 0,020 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) [23].

Tout comme la conductivité ionique σ_i , le flux d'oxygène traversant la céramique augmente avec la température. Ce type de représentation permet de mettre en évidence, par exemple pour LSFN, que le flux est constant en deçà de $100 \mu\text{m}$ (Fig. IV-12). Le matériau LGN2, malgré un coefficient de diffusion de l'oxygène plus faible possède un coefficient d'échange plus élevé permettant d'obtenir des flux identiques pour des céramiques de moins de $30 \mu\text{m}$.

Le maximum de densité est obtenu pour LSFN et LGN2 à 900°C, soit $0,15 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 900°C ($0,53 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$), c'est à dire la moitié de la valeur souhaitée. Si à cette température les valeurs recherchées sont pratiquement atteintes, à 700°C, elles restent bien en

deçà.

Malgré de bonnes propriétés de transport ionique, LSFC n'est pas le matériau le plus performant. Pour cela nous avons cherché un moyen d'augmenter ses propriétés catalytiques de surface.

4-Amélioration des propriétés catalytiques de cathodes à oxygène, perspectives

4.1-Propriétés catalytiques de cathodes à oxygène

La réactivité d'une cathode vis à vis de la phase gazeuse dépend de sa capacité à catalyser la réaction de la réduction de l'oxygène.

Dans un conducteur mixte, une molécule d'oxygène de la phase gazeuse se fixe par adsorption sur la phase solide puis par une succession d'étapes élémentaires, elle est réduite en ions O^{2-} , qui s'insèrent au sein de la structure du matériau avant d'y diffuser. Ce mécanisme loin d'être complètement connu mériterait des expériences complémentaires pour mieux le comprendre.

Pour un matériau de surface spécifique donnée, ce processus a lieu avec une cinétique et un rendement de réaction donné. Afin d'augmenter la vitesse de cette réaction, trois voies sont possibles :

- ◇ augmenter la surface réactionnelle de la céramique
- ◇ déposer un catalyseur en surface du conducteur mixte
- ◇ augmenter la pression partielle d'oxygène (Cf. chap. II.3)

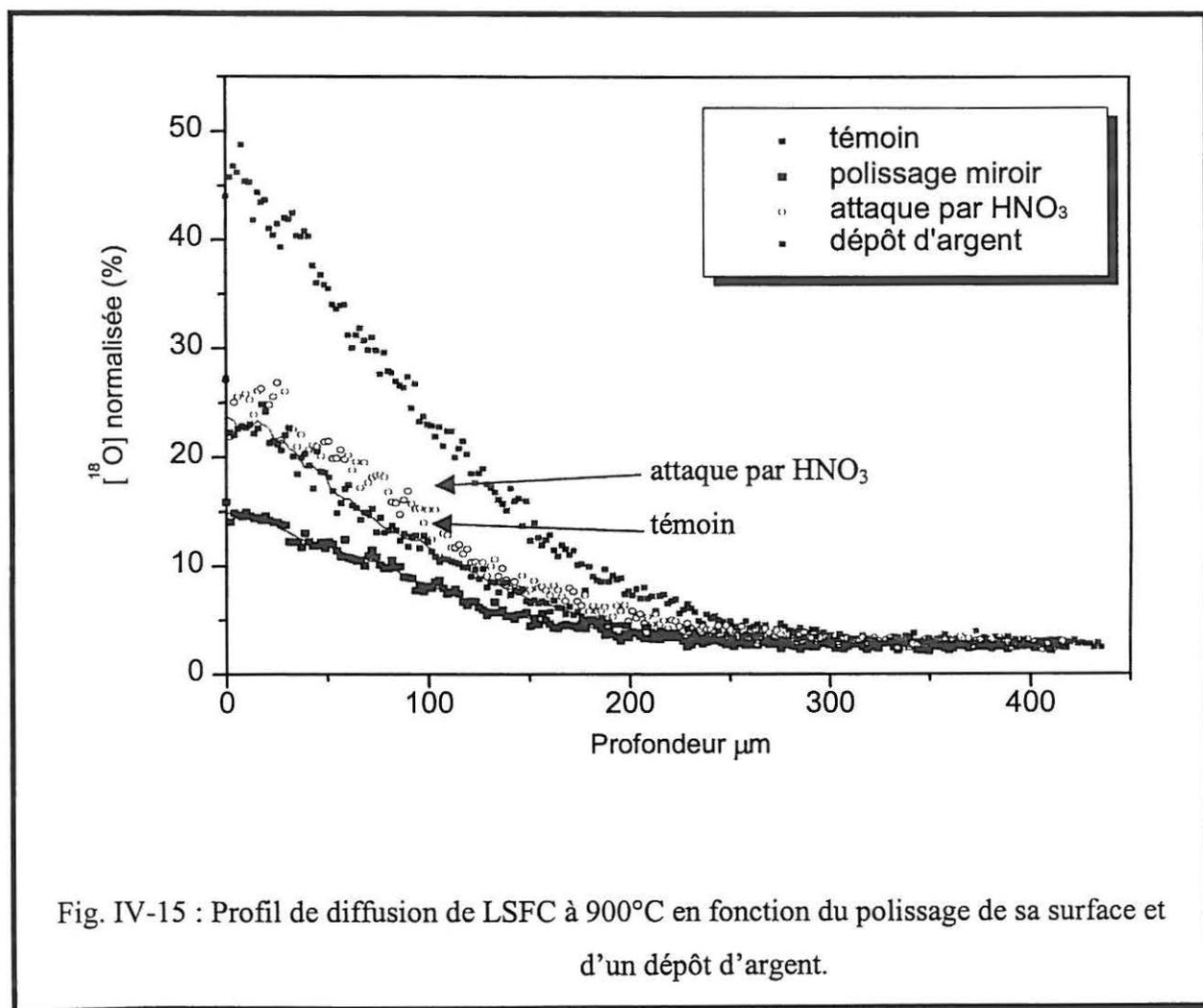
Dans un premier temps, chacune des ces voies a été étudiée indépendamment des autres. Le matériau d'étude fût LSFC.

4.2-Augmentation de la réactivité des électrodes

- 1- Pour augmenter la surface réactionnelle d'une céramique nous avons modifié l'état de surface du matériau de deux façons, soit par un polissage de type miroir ($< 0,25 \mu\text{m}$) qui doit abaisser k , soit par une attaque à l'acide nitrique destinée à augmenter la rugosité du matériau. En comparaison, une céramique (dénommée témoin) est polie comme précédemment à $5 \mu\text{m}$ (Cf. Chap. III.3).

2- L'autre voie choisie est le dépôt d'un catalyseur (sur un échantillon avec le polissage témoin). Le catalyseur choisi fut l'argent qui possède l'avantage d'être perméable à l'oxygène. La pastille est imprégnée par une solution de sel d'argent ($0,100 \text{ mol.l}^{-1}$) puis recuite à 800°C pendant 2 heures. Une analyse plus complète sur la répartition et la taille des grains d'argent est en cours d'étude pour éventuellement optimiser ce procédé de dépôt.

Après échange isotopique à 900°C et analyse par SIMS, les profils de diffusion obtenus sont représentés à la Fig. IV-15.



Les profils de diffusion (Fig. IV-15) montrent l'influence de la modification de l'état de surface.

L'attaque acide a très peu augmenté le profil de diffusion de ^{18}O comparativement au témoin. En revanche le polissage de type miroir a comme attendu considérablement limité la cinétique de réaction. La pastille sur laquelle un dépôt d'argent a été réalisé montre en revanche une augmentation sensible de l'adsorption de l'oxygène.

Les coefficients de diffusion D^* et d'échange de surface k sont calculés à partir de la relation mathématique de Crank (Cf. Chap. III.2 et IV.3).

Pour chacun des quatre cas, le coefficient de diffusion de l'oxygène calculé est identique $D^* = 2,10 (\pm 0,05).10^{-7} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, résultat attendu puisque la diffusion de volume est une donnée intrinsèque du matériau. D'une céramique à l'autre, la taille des grains est identique puisque les précurseurs ainsi que le procédé de frittage le sont aussi. La queue de diffusion, quel que soit l'état de surface, converge vers la même ordonnée (Cf. Fig. IV-15).

Les coefficients d'échanges obtenus sont résumés dans le Tableau IV-5.

Traitement de surface sur $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Coefficient d'échange k à 900°C ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)	L_c (mm)
Témoin	$4,81.10^{-7}$	4,35
	$5,04.10^{-7}$ [Cf. Chap. III.4b]	4,16
Polissage miroir	$3,10.10^{-7}$	6,77
Attaque HNO_3	$5,51.10^{-7}$	3,81
Dépôt d'argent	$9,51.10^{-7}$	2,20

Tableau IV-5 : Coefficient d'échange de surface k de LSFC et épaisseur critique L_c suivant l'état de surface de la céramique.

Le coefficient d'échange, dont la valeur absolue augmente avec le profil de diffusion, varie de $9,51.10^{-7}$ à $3,10.10^{-7} \text{cm}.\text{s}^{-1}$. Corrélativement à cette variation, avec un coefficient Do^{2-} constant, l'épaisseur critique L_c varie de 2,20 mm à 6,77 mm.

L'expression mathématique qui décrit la concentration de ^{18}O à la surface de la céramique est (Cf. Chap. II.3).

$$\frac{dC(0,t)}{dx} = -h.C(0,t) \text{ où } h = k/D^*$$

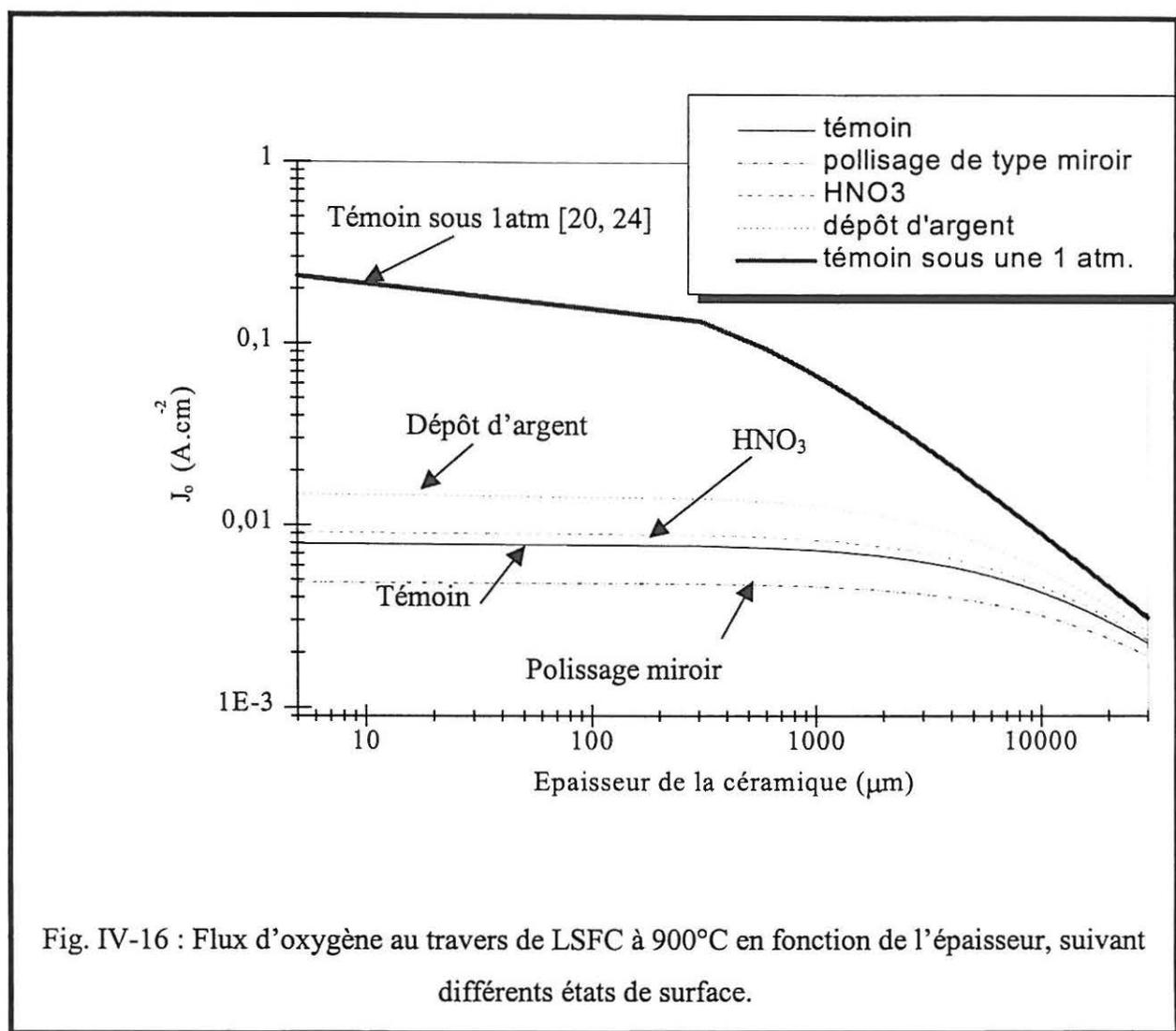
En considérant D^* (ou Do^{2-}) constant, la valeur k est proportionnelle à la concentration à la surface.

Ainsi k est maximum lorsque l'ordonnée à l'origine est égale à la concentration de la phase gazeuse (97,26%). Dans ce cas précis k pourrait atteindre, avec un catalyseur adapté, la valeur de $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($L_c = 1,05 \text{ mm}$).

Ces quelques essais ont permis de mettre en évidence l'influence de la surface réactionnelle sur la cinétique de réaction.

3- La troisième voie consiste à augmenter la pression partielle d'oxygène, elle permet d'obtenir sous 1 atm. un coefficient d'échange de surface $k = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($L_c = 100 \text{ } \mu\text{m}$) [24]. Celui-ci est nettement plus élevé, montrant que le paramètre p_{O_2} est un facteur très intéressant pour augmenter k comme l'ont démontré Benson et al. [24].

Suivant chaque cas précédent, le flux au travers d'une céramique dense en fonction de l'épaisseur est représenté à la Fig. IV-16.



A conductivité ionique identique, le flux varie donc avec l'état de surface du matériau et il est plus important pour des matériaux disposant d'un catalyseur en surface.

A 900°C, sous 0,21 atm., le flux de LSFC passe ainsi de 0,008 A.cm⁻² à 0,015 A.cm⁻² lorsque de l'argent est déposé en surface du témoin et ceci pour des céramiques de moins de 3 mm.

Sous une pression partielle d'oxygène de 1 atm. le flux a été considérablement augmenté puisqu'il atteint 0,25 A.cm⁻² pour des épaisseurs de moins de 100 μm. Cette valeur, reportée aussi par J. Lane et al., est proche de celle attendue (0,3 A.cm⁻²), correspondant à une puissance de 0,2 W.cm⁻² et une tension de sortie de 0,7 V [23].

Le matériau LSFN, qui permet d'obtenir 0,15 A.cm⁻² à 900°C sous 0,21 atm., serait encore plus intéressant sous 1 atm., ou/et avec une surface active accrue, ou encore éventuellement avec un catalyseur en surface.

Ainsi la combinaison de ces facteurs, polissage (attaque acide), dépôt d'un catalyseur, pression partielle d'oxygène, permet d'améliorer le rendement comburant. Ces essais ont montré que l'état de surface est un facteur important qui permet à moindre coût d'obtenir des cathodes aux caractéristiques désirées.

5-Conclusions

A la suite de l'étude de quelques paramètres macroscopiques simples quelques tendances ont pu être dégagées puis vérifiées:

- La conductivité électronique est pénalisée par la présence (et le taux) d'ions isolants (tels que Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}).
- La conductivité ionique dans un conducteur mixte peut être facilitée par un transfert de charge Δ entre l'ion O^{2-} et le métal 3d. Cette situation est favorisée lorsque le couple redox du métal est élevé.
- Des paramètres réduits a_c proche de 3,85 Å sont favorables à la conductivité ionique dans un conducteur mixte.

Les potentialités de ces matériaux comme cathodes de piles à combustible ont pu être étudiées en fonction de leurs propriétés de surface et de leurs propriétés de transport de l'oxygène (diffusion de volume). Notre travail a permis de confirmer qu'un conducteur mixte doit posséder des propriétés catalytiques de réduction de l'oxygène suffisantes. Cette dernière propriété est essentielle puisqu'elle permet de définir une épaisseur critique (L_c) en deçà de laquelle la réactivité de surface est le facteur limitant. Dans ces conditions, l'élaboration de céramiques plus fines ($< 100 \mu\text{m}$), technologiquement plus difficiles à préparer, n'est pas nécessaire. Cependant nous avons pu montrer que ce facteur n'est pas une valeur intrinsèque du matériau. Il peut être augmenté en modifiant la surface réactionnelle ou (et) en déposant un catalyseur tel que l'argent, ou (et) encore en augmentant la pression partielle d'oxygène.

La phase $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, à l'air ($p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm.}$) présente le meilleur compromis entre ses propriétés intrinsèques de diffusion de l'oxygène et ses propriétés de surface. Dans les conditions choisies (pression, température), ce matériau est le plus prometteur comme cathode de piles à combustible puisqu'il est ioniquement le moins résistif. Des études complémentaires visant à modifier les propriétés catalytiques de surface selon les voies annoncées plus haut devraient permettre de rendre ce matériau encore plus attractif pour

des températures comprises entre 700 et 900°C.

Références

- 1 H. Obayashi, T. Kudo, J. Appl. Phys. **14**(3), 330, (1975).
- 2 A. V. Kovalevsky, V. V. Kharton, V. N. Tikhonovich, A. A. Tonoyan, O. P. Reut, and L. S. Boginsky, *Oxygen permeation through (Ln, Sr) CoO_{3-δ} (Ln= La, Nd, Sm, Gd) ceramic membrane*, J. OF Material Chem., may (1996).
- 3 J. N. Audinot, J. M. Bassat, A. Wattiaux, J. C. Grenier and M. Pouchard, « *Investigations of the LaGa_{1-x}Ni_xO_{3-δ} (x ≤ 0.50) system in the scope of SOFC's : synthesis and physical characterizations* »
- 4 R. H. E. Van Doorn, I. C. Fullarton, R. A. De Souza, J. A. Kilner, H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, *Surface oxygen exchange of La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-δ}* Solid State Ionics, **96**, 1-7 (1997).
- 5 J. L. Routbort, R. Doshi and M. Krumpelt, *Oxygen tracer diffusion in La_{1-x}Sr_xCoO₃*, Solid State Ionics, **90**, 21-27 (1996).
- 6 I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada and M. Dokiya, *Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO_{3-δ}*, Solid State Ionics, **86-88**, 1197-1201 (1996).
- 7 T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki and K. Fueki, *Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite type oxides*, J. of Sol. State Chem, **73**, 179-187 (1988).
- 8 K. Nomura and S. Tanase, *Electrical conduction behavior in (La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-δ} (M^{III} = Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites*, Solid State Ionics, **98**, 229-236 (1997).
- 9 M. Feng and J. B. Goodenough, *A superior oxide-ion electrolyte*, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **31**, 663-672 (1994).
- 10 J. B. Goodenough, *Solid Electrolytes*, (P. Hagenmuller and W. Van Gool, eds.), 27-44, Academic Press, New York (1978).
- 11 J. C. Grenier, M. Pouchard and A. Wattiaux, *Electrochemical synthesis oxygen intercalation*, Current opinion in Solid State and Materials Science, **1**, 233-240 (1996).
- 12 Y. Takeda, R. Kanno, M. noda, Y. tomida and O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc., **134**, 2656 (1987).
- 13 J. Mizusaki, Y. mima, S. Yamauchi, K. Fueki and H. Tagawa, J. Solid State Chem., **80**, 102 (1989).
- 14 L. Yasuda and T. Hikita, J. Electrochem. Soc., **141**, 1268 (1994).
- 15 J. A. Kilner, R. A. De Souza and I. C. Fullarton, *Surface exchange of oxygen in mixed conducting perovskite oxides*, Solid State Ionics, **86-88**, 703-709 (1996).
- 16 Z. R. Kadyrova, N. A. Sirazhiddinov And S. Kh. Tuganova, *SrAl₁₂O₁₉-Ca(Ba)Al₁₂O₁₉ and SrGa₁₂O₁₉-BaGa₁₂O₁₉ systems*, Inorg. Mater., **33**, (3) 300-302 (1997).
- 17 H. L. Tuller, *Semiconduction and mixed ionic-electronic conduction in nonstoichiometric oxides : impact and control*, Solid State Ionics, **94**, 63-74 (1997).
- 18 Shannon, R. D. Acta Crystallogr. **1976**, A32,751.
- 19 J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry, Principles of structure and reactivity*, Harper & Row, New York, Second. Edition 56-59 (1978).
- 20 B. C. H. Steele, *Ceramic ion conducting membranes and their technological applications*, Compte

Rendus de l'Académie, (1998).

- 21 B. C. H. Steele, *Dense ceramic ion conducting membranes*, Tuller H. L. et al. (Eds.), Oxygen Ion and Mixed Conductors and Their Technological Applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1998),.
- 22 J. A. Kilner and R. A. de Souza in Proc 17th Riso Intl. Symp. On Materials Science (Riso National Lab., Roskilde, Denmark.), 55 (1996).
- 23 J. Lane, S. J. Benson, D. Waller and J. A. Kilner, *Oxygen transport in $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$* Solid State Ionics, **121**, 201-208, (1999).
- 24 S. Benson, R. J. Chater and J. A. Kilner, *Oxygen diffusion and surface exchange in the mixed conducting perovskite $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$* , 3rd Int. Symp. On ionics and mixed conducting ceramics, Paris (1997).

Conclusion générale

Conclusion générale

Pour des raisons de coût et de durée de vie, l'abaissement de la température de fonctionnement des piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) est primordial (600-800°C contre 900-1000°C actuellement). Ceci nécessite de nouveaux matériaux, qui suivant leur utilisation dans le cœur de la pile (cathode- électrolyte- anode), nécessitent des propriétés spécifiques accrues. Les matériaux couramment utilisés sont des oxydes et plus particulièrement du côté comburant des oxydes de structure perovskite qui ont fait l'objet de ce travail.

L'oxygène qui traverse l'électrolyte sous l'état réduit O^{2-} vers l'anode pour réagir avec le combustible doit au préalable être réduit côté cathodique. Ceci confère à l'électrode à oxygène, outre ses propriétés de collectrice de charges, la fonction de réduire l'oxygène avec un rendement comburant le plus élevé possible. Afin d'augmenter le pouvoir électrocatalytique de la cathode il a été envisagé de passer de ce triple contact pénalisant à un double contact par l'utilisation d'un matériau conducteur *électronique* et *ionique* : un *conducteur mixte*.

Cette propriété est couramment observée dans les oxydes de structure perovskite qui fut la base de ce travail.

Le flux d'oxygène traversant une céramique peut être caractérisé, d'une part par ses propriétés de surface (réduction de l'oxygène sur le conducteur mixte) et d'autre part par ses propriétés de diffusion de volume de l'oxygène dans le matériau. Ces deux paramètres, respectivement k et Do^{2-} , peuvent être déterminés par la technique de mesure de la diffusion d'un isotope de l'oxygène (^{18}O) obtenu par SIMS, que nous avons développé au sein du laboratoire. L'accès à ces données permet ainsi de caractériser une membrane oxyde suivant sa résistivité spécifique interfaciale et de volume en fonction de son épaisseur L .

A la suite d'une étude bibliographique, notre travail a porté sur des matériaux de formulation $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ ou encore $LaM_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ ($M=Al^{3+}$, Ga^{3+} et In^{3+} , $x=0,5$ et $0,2$). L'étude de leurs propriétés physico-chimiques (paramètres cristallins, taux de métal oxydé, δ , $\delta=f(\text{température})$, coefficient de dilatation,...) et de leur propriétés de transport (électronique et ionique), a permis de dégager une tendance pour

proposer de nouveaux matériaux de cathode. Des ions sans valence mixte comme Al^{3+} , Ga^{3+} et In^{3+} permettent d'obtenir des matériaux d'une part avec des coefficients de dilatation proches de ceux des électrolytes de SOFC, et d'autre part des oxydes stables chimiquement dans un grand domaine de température. Cependant la présence de ces ions isolants pénalise la conductivité électronique et donc une concentration minimale doit être insérée dans la structure. Nous avons aussi établi une corrélation entre la valence mixte du métal et la diffusion de l'oxygène dans un conducteur mixte. Grâce à un transfert de charge de l'anion vers le cation et la formation de trous électroniques sur l'oxygène avec formation partielle de O^- , la diffusion de l'oxygène est d'autant plus facilitée que le couple redox du cation métallique est élevé et que les répulsions électrostatiques sont faibles (cation mou).

Avec une excellente conductivité électronique, le nouveau matériau $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, que nous avons élaboré, est le meilleur compromis entre une conductivité ionique suffisante et des propriétés électrocatalytiques de réduction de l'oxygène suffisamment élevées pour envisager l'utilisation de cette céramique comme cathode sous forme d'une couche dense de 100 μm . La mise en œuvre d'un catalyseur ou d'une pression partielle d'oxygène accrue devrait permettre d'améliorer ces propriétés de surface, ainsi que nous l'avons montré sur un matériau référence.

Au vu de cette étude, il semblerait que la conductivité ionique dans les perovskites atteigne un maximum et donc un travail portant sur de nouvelles structures semble nécessaire. Enfin, les problèmes d'interface entre la cathode et l'électrolyte ne sont pas à négliger; l'étude d'une demi-pile permettrait de caractériser ces réactions d'interface qui pourraient constituer suivant les matériaux, une étape limitante.

Annexes

Area Sp_{cat}

totale Ω

ASR cathode

$\Omega \cdot \text{cm}^2$

* Tendon differente per area sp_{cat}

Caractéristiques techniques d'une pile à combustible SOFC

A titre de rappel, les caractéristiques attendues d'une pile à combustible SOFC délivrant 0,2 ou 0,5 W.cm⁻² avec un rendement combustible entre 100 et 85 % sont reportées dans le tableau suivant :

Puissance	0,2 W.cm ⁻²		0,5 W.cm ⁻²	
Tension de sortie	0,7 V		0,7 V	
Courant attendu	0,3 A .cm ⁻²		0,7 A .cm ⁻²	
Température	700°C	900°C	700°C	900°C
$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$	-193,2 kJ/mol	-182 kJ/mol	-193,2 kJ/mol	-182 kJ/mol
$\Delta G^\circ = -nEf$ E_{th} (V)	1,02 0,92*	0,94 0,85*	1,02 0,92*	0,94 0,85*
Surtensions maximales totales (V)	0,315 0,20*	0,25 0,15*	0,315 0,20*	0,25 0,15*
Area Specific Resistivity totale $\Omega.cm^2$	1,05 0,65*	0,80 0,50*	0,45 0,30*	0,35 0,20*
ASR cathode $\Omega.cm^2$	0,35 0,21*	0,26 0,17*	0,15 0,10*	0,12 0,07*

* Tension délivrée par une pile avec un rendement combustible de 85%

Conductivité ionique par défauts

Le flux d'espèces dans un solide est relié au gradient de la concentration N de cette espèce

$$J_N = -D \cdot \text{grad } N \quad \{1\}$$

avec J_N , le nombre d'atomes traversant une unité d'aire pendant l'unité de temps. D étant la constante de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Le moteur de toute diffusion est le gradient de potentiel chimique qui s'apparente à la force motrice de la diffusion. En fonction de la température, la diffusion est du type :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right) \quad \{2\}$$

C'est à dire que pour diffuser un atome doit surmonter une barrière d'énergie potentielle créée par ses atomes voisins (dans le cas d'une diffusion par atomes interstitiels) ou les lacunes (diffusion par lacunes).

Le temps pendant lequel l'atome l'énergie nécessaire pour franchir le potentiel varie en $\exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right)$. Avec une fréquence de vibration atomique ν , la probabilité p qu'un ion franchisse cette énergie en une seconde est :

$$p = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right) \quad \{3\}$$

ce qui revient à dire qu'en une seconde, l'atome approche ν fois la barrière avec une probabilité $\exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right)$.

Si on considère deux plans distants de a , et S atomes dans un plan et $S + a \frac{dS}{dx}$ dans l'autre, le nombre d'atomes passant d'un plan à l'autre est $-p \cdot a \cdot \frac{dS}{dx}$. Par unité de surface d'un plan avec N atomes mobiles, $S = a \cdot N$, le flux de diffusion est

$$J_N = -p \cdot a^2 \left(\frac{dN}{dx}\right) \quad \{4\}$$

soit d'après $\{1\} D = -J / \text{grad } N$ et $\{3\}$ dans $\{4\}$,

$$D = \nu \cdot a^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right) \quad \{5\}$$

ou encore $D_0 = \nu \cdot a^2$

La mobilité des espèces, suivant Einstein est $\mu = \frac{qD}{k.T}$, permet d'exprimer la conductivité qui est du type $\sigma = N.q.\mu$ exprimant la conductivité en fonction de la concentration N et de la mobilité μ des ions chargé q.

$$\sigma = \frac{N.q^2}{kT} v.a^2 . \exp\left(-\frac{Ea}{k.T}\right) \quad \{6\}$$

Par la suite , en tenant compte d'un facteur géométrique γ du saut, ainsi que le taux d'occupation c du site de densité N_0 , $N=N_0.c.(1-c)$ la conductivité ionique devient :

$$\sigma_{ion} = \gamma \frac{N_0.q^2}{kT} c(c-1)Za^2v_0 \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right) \quad \{7\}$$

ou de façon générale

$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_i^0}{T} \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right) \quad \{8\}$$

Secondary Ion Mass Spectroscopy

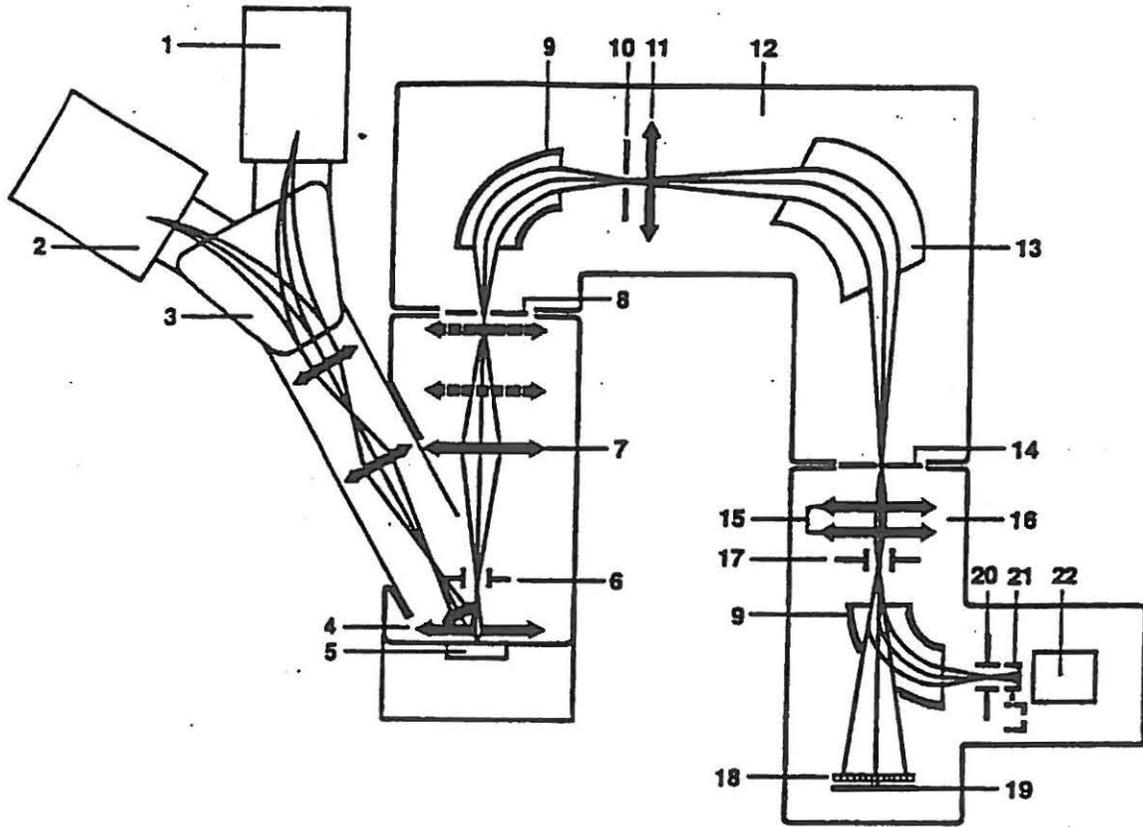
Comme beaucoup d'analyses de surface, pour caractériser un échantillon, on excite la matière en la bombardant par un flux de particules (électron, ions..) ou rayonnement photonique (U.V., rayons X) émis par une source primaire.

Dans le cas du SIMS [1], c'est l'interaction entre des ions de quelques keV d'énergie (Cs^+ , Ar^+ , O^-) et la surface du solide qui donne naissance à des émissions secondaires variées de photons, d'électrons, d'atomes et de molécules neutres ou ionisées. L'extraction, le filtrage et la détection des ions formés au cours de la pulvérisation permettent ainsi d'obtenir différentes informations sur les matériaux analysés. A la Fig. 1 est représenté le système optique ionique du SIMS Cameca 4F utilisé à l'INSA de Toulouse.

L'instrumentation comporte, outre la chambre contenant l'échantillon,

- une source d'ions et une optique ionique associée
- une optique de transfert qui assure l'extraction des ions secondaires et le traitement du faisceau correspondant pour obtenir une image ionique de la surface
- Un spectromètre électrostatique susceptible d'assurer le filtrage en énergie des ions secondaires
- Un spectromètre de masse qui assure le filtrage en masse
- Un dispositif de détection des ions secondaires, soit par mesure quantitative soit par visualisation d'une image

¹ B. Blanchard, *Analyse par émission ionique secondaire SIMS*, Tech. De l'ingénieur, P2618 (1988).



- | | |
|--|--------------------------------|
| 1 Source d'ion Césium | 12 spectromètre |
| 2 Source d'ion Duoplasmatron | 13 Secteur magnétique |
| 3 Filtrage magnétique du faisceau primaire | 14 Fente de sortie |
| 4 Lentille à immersion | 15 Lentilles de projection |
| 5 Echantillon | 16 Système de détection |
| 6 Système de transfert dynamique | 17 Déflecteur |
| 7 Optique de transfert | 18 Galette de microcanaux |
| 8 Fente d'entrée | 19 Ecran fluorescent |
| 9 Secteur électrostatique | 20 Déflecteur |
| 10 Fente d'énergie | 21 Cage de faraday escamotable |
| 11 Lentille du spectromètre | 22 Multiplicateur d'électrons |

Fig. 1: Schéma du système optique du SIMS CAMECA 4 F

Modes d'analyse par SIMS

Après l'échange isotopique (Chap. II.2), les échantillons sous forme de pastilles sont découpés par leur moitié à l'aide d'une scie à fil (Fig. 2). Afin de gagner du temps lors de l'analyse (coûteuse), les échantillons (6 à 8) sont montés sur un même support (tube d'aluminium rempli) venant par la suite s'adapter sur le porte échantillon du SIMS. Le support est un tube d'aluminium (2 mm de diamètre extérieur, 10 mm de haut) dans lequel, et sur les échantillons, un alliage de Wood ($T_f=85^\circ\text{C}$ est coulé). Par la suite les faces des échantillons à analyser (face de la découpe) sont polies avec le support (quelques μm , Fig. 2). Ceci permet par la même occasion de s'assurer de la planéité de la surface.

Avant l'analyse une surface de $2\times 2\text{mm}^2$ est abrasée par un faisceau large d'ion Cs^+ (décapage sous fort courant).

L'analyse se fait ensuite suivant les modes décrits précédemment (Cf. Chap. II.3).

- L'analyse en ligne sur la largeur de l'échantillon (2500 - 3000 μm)
- L'analyse en balayage de surface, sur le bord du matériau ($200 \times 200 \mu\text{m}$)
- L'analyse par abrasion, creusant un cratère à une vitesse de 5, 5 nm/s sur 20 μm maximum.

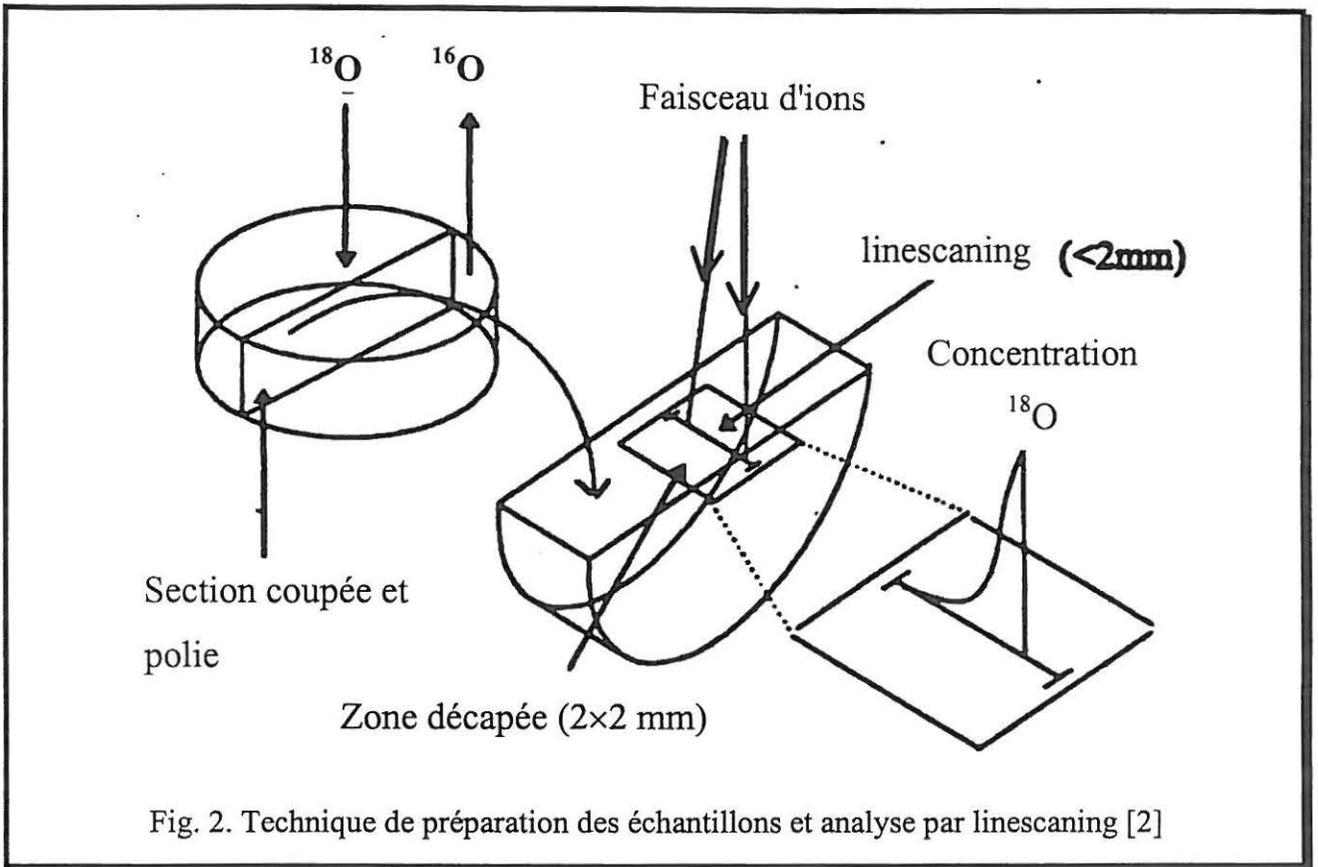


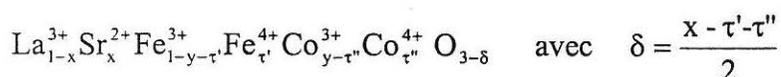
Fig. 2. Technique de préparation des échantillons et analyse par linescanning [2]

² R. J. Chater, S. Carter, J. A. Kilner and B. C. H. Steele, *Development of a novel SIMS technique for oxygen self diffusion and surface exchange*, Solid State Ionics, 53-56, 859-867 (1992).

Dosage chimique

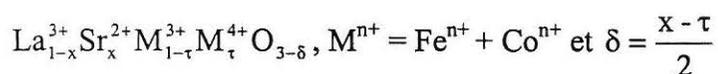
Afin de déterminer le degré d'oxydation moyen du métal 3d dans nos composés étudiés nous avons utilisé une méthode de dosage chimique. Après réduction de l'ion oxydé par du sel de Mohr (fer II) en excès, le fer II n'ayant pas réagi est dosé en retour par une solution étalon de bichromate de potassium.

- Dans les phases ferrites-cobaltites simultanément les ions dans la structure sont du fer III et IV et du cobalt III et IV ce qui donne la formulation suivante :



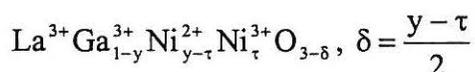
où τ' est le taux de fer IV et τ'' de cobalt IV

Mais comme par dosage chimique il n'est pas possible de différencier le cobalt IV du fer IV, c'est la somme $\tau = \tau' + \tau''$ dans la phase qui est dosé. La formulation s'écrit alors :



- De même dans les ferrites-nickelates (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ et $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$), le dosage ne permet pas de différencier le fer IV et le nickel III. Soit n le degré moyen de l'ion non oxydé (Fe^{3+} et Ni^{2+}) dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, $n=3-y$. Ainsi de façon générale les composés peuvent s'écrire $\text{La}_{1-x}^{3+} \text{Sr}_x^{2+} \text{M}_{1-\tau}^{n+} \text{M}_\tau^{(n+1)+} \text{O}_{3-\delta}$ avec $\delta = \frac{3+x-n-\tau}{2}$.

Dans le cas des nickelates, on obtient :



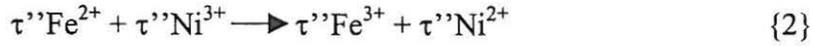
Protocole de dosage : Une masse m de produit à analyser est dissoute à chaud en milieu chlorhydrique (HCl 3M) en présence d'un excès de sel de Mohr (0.1M). Le fer divalent en excès est alors dosé à l'aide d'une solution étalon de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0167 M) en présence de diméthylsulfonate de baryum indicateur coloré de fin de réaction. Un dosage à blanc du sel de Mohr est réalisé dans ces mêmes conditions de température, de temps et de milieu.

Dans ce type de dosage les réactions mises en jeu sont les suivantes:

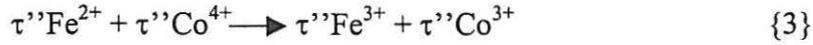
Pour le fer:



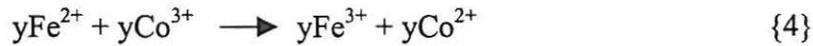
Pour le nickel



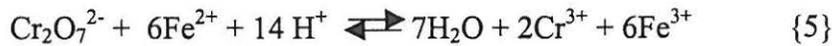
Pour le cobalt:



Cependant le cobalt III est réduit en cobalt II par le Fer II (sel de Mohr)



La réaction chimique entre le sel de Mohr restant et le bichromate de potassium est la suivante :



Dans les phases ferrites cobaltites, le taux τ se déduit des relations {1,3,4 et 5}

$$\tau = \frac{6.CoMo(Vo - V) - y.m}{m - 48Co(Vo - V)}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Co concentration étalon de bichromate de potassium} \\ \text{(0,0167 Mol.L}^{-1}\text{)} \\ \text{Mo masse molaire de la phase à } \tau=0 \\ \text{Vo volume équivalent à blanc (ml)} \end{array} \right.$

Dans les phases ferrites-nickelates ou phases nickelates, le taux τ se déduit des relations {1,2 et 5}

$$\tau = \frac{6.CoMo(Vo - V)}{m - 48Co(Vo - V)}$$

Mesures électriques

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées en courant continu selon la méthode des « quatre pointes alignées [¹] ». Le dispositif mis au point par E.MARQUESTAUT et P.DORDOR nous a permis de mesurer à l'air la conductivité électronique en fonction de la température ($4 \leq T \leq 1250$ K) sur pastilles frittées. Un mélange contrôlé de gaz argon-oxygène, obtenu à l'aide de débitmètres massiques, a permis de réaliser les mesures électriques sous p_{O_2} variable (1 à 10^{-6} atm.). La mesure de la pression partielle d'oxygène est réalisée à l'aide d'un pile à oxygène à référence interne Ir/IrO (Setnag).

Etudes thermiques:

Analyse Thermogravimétrique:

Les mesures de thermogravimétrie ont été réalisées sur une balance Setaram MTB 10-8, possédant une sensibilité de 10^{-2} mg. Les échantillons frittés sont au préalable finement broyés. Le cycle thermique utilisé est une montée (120 °C/h) jusqu'à la température souhaitée (1000 °C) avec un plateau de 2 heures avant une descente (120 °C/h) à la température ambiante. Un point d'acquisition est effectué toutes les 20 secondes. Ce cycle à été fait, selon les échantillons, sous diverses atmosphères, air, Argon, Argon purifié ou oxygène.

Analyse dilatométrique:

Sur des pastilles frittées ont été réalisées des analyses dilatométriques à l'air, de 20 à 1100 °C. L'appareil utilisé est du type Netzsch 402 ED différentiel possédant une limite de détection de $0,01$ μ m. La vitesse de chauffe est de 120 °C/h, identique à celle de la vitesse de refroidissement.

Diffraction des rayons X sur poudre:

Deux spectromètres de diffraction X ont été utilisés:

- L'un pour des diffractogrammes de "routine" de marque Philips PW 1710 (40KV, 40mA, Cu $K\alpha$) dans un domaine angulaire de $5 \leq 2\theta \leq 80^\circ$), avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 0,2s ou 10s (pour une étude des paramètres de maille).

¹ J. Laplume, l'onde électrique, 335, P 113 (1955).

- Un diffractomètre de marque Philips PW 3040 Xpert (40KV, 40mA, Cu K α) permettant une analyse de $5 \leq 2\theta \leq 140^\circ$. Le pas est de $0,02^\circ$ avec des temps de comptage de 40s. Les échantillons sont au préalable tamisés à $20 \mu\text{m}$.

Les paramètres cristallins, affinés par une méthode de moindres carrés, programme Afpar du laboratoire, ont été obtenus avec une précision de $\pm 5.10^{-3} \text{ \AA}$.

Unité de conversion du flux

Le flux calculé dans le chapitre IV est exprimé en $A \cdot cm^{-2}$. Ceci peut être converti en mole, molécule, kg ou cm^3 d'oxygène.

$$1 A \cdot cm^{-2} = 1 C \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$$

$$/4F = 2,6 \mu \text{ mol. O}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$= 1,56 \cdot 10^{18} \text{ molécules O}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$= 8,30 \cdot 10^{-8} \text{ kg O}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$= 3,5 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$$



Sur de nouveaux oxydes conducteurs mixtes pour cathodes de piles à combustible SOFC

RESUME

L'augmentation du *pouvoir électrocatalytique* d'une pile à combustible fonctionnant à haute température (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) passe notamment par l'amélioration des performances de la cathode.

A cet effet, notre objectif a été de créer puis mesurer une *conductivité mixte* (électronique et ionique) au sein de nouveaux oxydes de *structure perovskite* $ABO_{3-\delta}$. Une étude fondamentale a été menée sur des composés choisis en fonction de *l'état de valence* et de la *taille du cation B* et du *taux de lacunes* δ . La caractérisation des propriétés de transport (électronique et ionique) a été réalisée à l'aide de techniques nouvelles au laboratoire (mesure de la *diffusion de ^{18}O*). Par la suite une corrélation entre les deux types de conductivité et les propriétés physico-chimiques des matériaux (paramètres de maille, polarisabilité des ions, ...) a été proposée.

MOTS CLES

Solid Oxid Fuel Cell
Conducteurs mixtes O^{2-}/e^-
Diffusion de l'oxygène
Perovskite

Pile à combustible
Echange isotopique ^{18}O
Electrocatalyse de l'oxygène
SIMS

On new mixed conductors oxides for use as SOFC fuel cells cathodes.

ABSTRACT

With the aim to increase the *electrocatalytic power* of the high temperature fuel cells (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell), an interesting way is to develop new oxides usable as cathodes.

For this purpose, we tried to create, then to measure, a *mixed conductivity* (electronic and ionic) in the host structure of *perovskite-type* $ABO_{3-\delta}$. Fundamental studies were carried out on new chemical compositions, concerning especially the *valence state* or the *atomic radius of the B cation*, and also the *oxygen vacancy rate* δ . The characterization of transport properties (electronic and ionic) has been realized with the help of new methods in the lab, such as measurement of the *^{18}O diffusion*. Finally, a correlation between the properties (lattice parameter, ion polarizability, ...) has been proposed.

KEYWORDS

Solid Oxid Fuel Cell
Mixed conductors O^{2-}/e^-
Oxygen diffusion
Perovskite

Fuel Cell
Isotopic exchange ^{18}O
Oxygen electrocatalysis
SIMS