

## 1- découverte des piles à combustible

Sir William Grove est souvent considéré comme l'inventeur de la pile à combustible en 1839. Cependant d'autres chercheurs travaillaient déjà autour de ce sujet avant lui: en 1806, Sir Humphry Davy réalisait l'électrolyse de l'eau (distillée) obtenant hydrogène et oxygène. Mais ce fut Christian Friedrich Schoenbein qui, en 1838, le premier observa le principe des piles. Dans son expérience, il utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine. Grâce à un courant électrique, il parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène: c'est ce que l'on appelle l'électrolyse. Mais en coupant ce courant, il constata que ces gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse au premier.

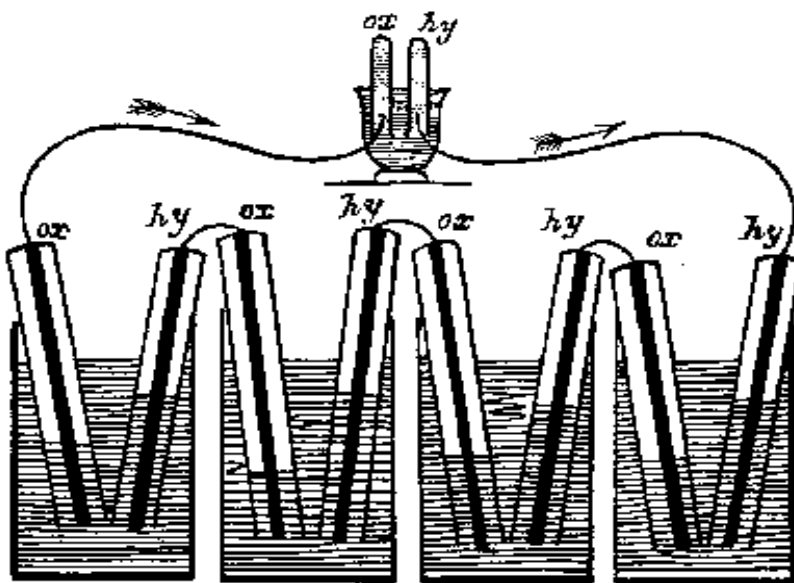


figure1:La pile à combustible de W. Grove

Au début du siècle, l'électrolyte est amélioré: introduction de nouveaux matériaux: carbonates fondus, oxydes solides, acide phosphorique qui seront la base des différents types de piles d'aujourd'hui.

## **2-Interconnexion**

Pour l'interconnexion (le matériel bipolaire), la chromite généralement dope de lanthane est employée. La chromite de lanthane est un conducteur de type p. La conductivité est augmentée d'autant que des ions de valence inférieurs (par exemple, Ca, Mg, Sr, etc...) sont substitués sur le  $\text{La}^{3+}$  ou les emplacements de  $\text{Cr}^{3+}$ . Récemment, des alliages métalliques à hautes températures ont été également utilisés comme matériel d'interconnexion, en particulier pour des cellules destinées à l'opération à plus basses températures ( $\sim 800\text{C}^\circ$ ). SOFC (pile à combustible d'oxyde solide) de deux géométries de base différente sont développés; tubulaire et planaire; [1-2]

## **3- Fonctionnement d'une pile à combustible d'oxyde solide (SOFC)**

L'unité simple de cellules de carburant de conception et d'opération de SOFC se compose de deux électrodes (une anode et une cathode) séparées par l'électrolyte (figure 2) Le carburant (habituellement hydrogène,  $\text{H}_2$ , ou méthane,  $\text{CH}_4$ ) arrive à l'anode, où il réagit avec des ions d'oxyde de l'électrolyte, libérant de ce fait les électrons ( $e^-$ ) au circuit externe. De l'autre côté de la cellule de carburant, l'oxydant (habituellement  $\text{O}_2$  ou air) est alimenté à la cathode, où il fournit les ions d'oxyde (les  $\text{O}_2$ ) pour l'électrolyte en acceptant des électrons du circuit externe. L'électrolyte conduit ces ions entre les électrodes, maintenant l'équilibre global de charge électrique. L'écoulement des électrons dans le circuit externe fournit la puissance utile.

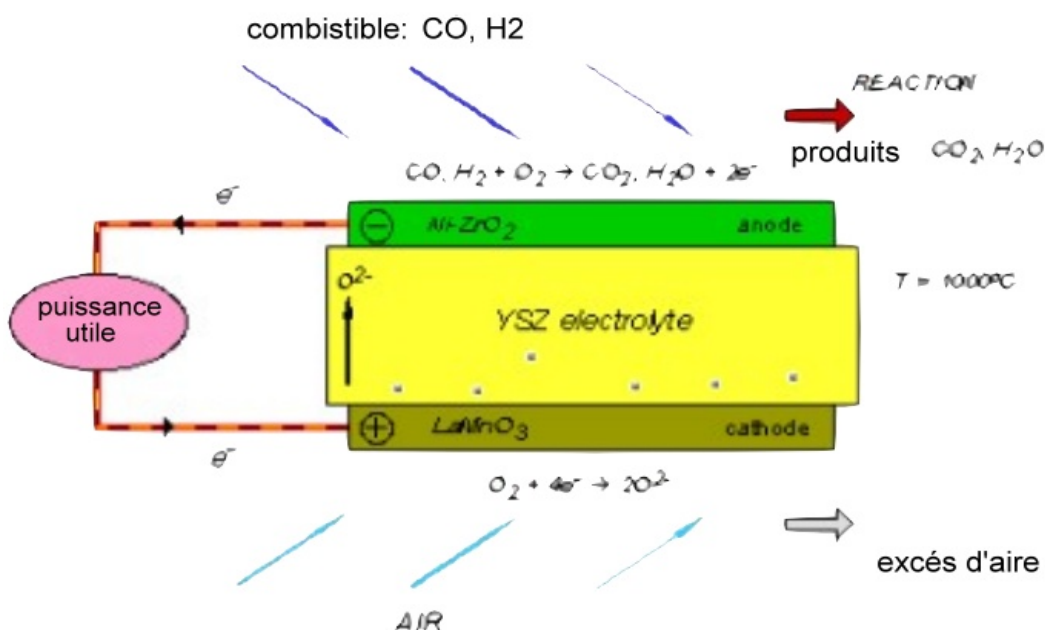


Figure 2: Diagramme de concept pour une cellule pleine de carburant d'oxyde

La technologie d'aujourd'hui utilise plusieurs matériaux en céramique comme composants actifs de SOFC. L'anode est typiquement formée d'un cermet (est un matériau constitué de céramique ( $\text{ZrO}_2$ ) mélangée avec un liant métallique ( $\text{Ni}$ ); qui joue le rôle d'un émetteur des électrons. Le composé YSZ (Zircon stabilisée à l'yttrium) est un électrolyte conducteur des ions  $\text{O}^{2-}$ .

La cathode est une pérovskite constituée de manganate de lanthane ( $\text{LaMnO}_3$ ) qui joue le rôle de récepteur des électrons, ces derniers se réunissent avec l'oxygène de l'air formant les ions  $\text{O}^{2-}$  qui migrent vers l'anode à travers l'électrolyte.

Zircon stabilisé à l'yttrium (YSZ) est employé pour l'électrolyte qui conduit les ions

Pour produire une tension raisonnable, SOFC ne sont pas actionnés comme éléments séparés mais une rangée des unités ou de " pile ", avec une interconnexion dopant de chromite de lanthane (par exemple,  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ ) joignant les anodes et les cathodes des unités adjacentes.

Les avantages de SOFC sont décrit dans la figure 3 par une cellules de carburant incluent la flexibilité de carburant et la manipulation plus facile et la longévité plus grande des matériaux pleins impliqués dans la fabrication. Il n'y a aucun d'électrolyte liquide qui est présent susceptible du mouvement dans la structure poreuse d'électrode. La Figure.3 montre une représentation schématique d'une cellule pleine tubulaire de carburant d'oxyde [3], cette structure est le plus généralement utilisée bien que le développement des structures planaires d'électrolyte suscite l'attention considérable.

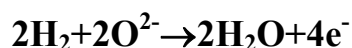
## **4-Principe de fonctionnement d'une piles (SOFC)**

### **4-1-L'électrolyte**

Les SOFC ont un électrolyte solide: celui ci doit être un bon conducteur ionique pour les ions  $\text{O}^{2-}$  (qui diffusent à travers l'électrolyte), d'où le choix d'une température de fonctionnement élevée: entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  imposée par l'électrolyte. Il doit aussi ne pas conduire les électrons et avoir une bonne résistance mécanique et chimique. On a donc choisi pour l'électrolyte des céramiques, le plus souvent, il s'agit de zircone stabilisée à l'yttrium de formule  $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ . En effet, pour améliorer les propriétés de conductivité ionique et mécaniques des zircones  $\text{ZrO}_2$ , on les dope avec des ions  $\text{Y}^{3+}$ , voire  $\text{Ca}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  créant ainsi des lacunes électroniques et permettant la mobilité des ions oxygène.

#### 4-2-Les réactions aux électrodes

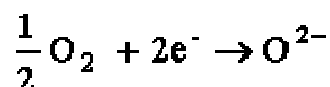
Dans ce type de pile, on a seulement deux phases: solide et gazeuse, ce qui supprime du coup les problèmes liés à la gestion de trois phases, la corrosion...Les électrodes sont de type poreux pour permettre un accès rapide des gaz aux sites. Les ions traversant l'électrolyte sont les ions oxygène:  $\text{O}^{2-}$ . A l'anode, la réaction d'oxydation est:



On peut utiliser un autre combustible que l'hydrogène: méthane, méthanol, charbon gazéifié,... qui après reformage seront sous forme d'un mélange contenant essentiellement  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$ . La réaction avec  $\text{CO}$  prend la forme suivante:



A la cathode, la réaction électrochimique devient:



L'anode est très souvent un cermet (céramique métallique) à base de nickel dispersé sur de la zircone stabilisée. A la cathode, le catalyseur est un système d'oxydes de structure perovskite à base de terre rare et d'un métal de transition. Le plus souvent, on utilise du manganite de lanthane souvent dopé au strontium:  $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ . Mais en raison des écarts entre la dilatation de l'électrode et l'électrolyte, on remplace  $\text{La}$  par  $\text{Ca}$ . De plus, il peut se former des couches de passivation: pour y remédier, on remplace  $\text{Sr}$  par  $\text{Ca}$ .

Parmi les facteurs influençant le fonctionnement des SOFC; une baisse de la température fait également diminuer la conductivité ionique de l'électrolyte et agit donc négativement.

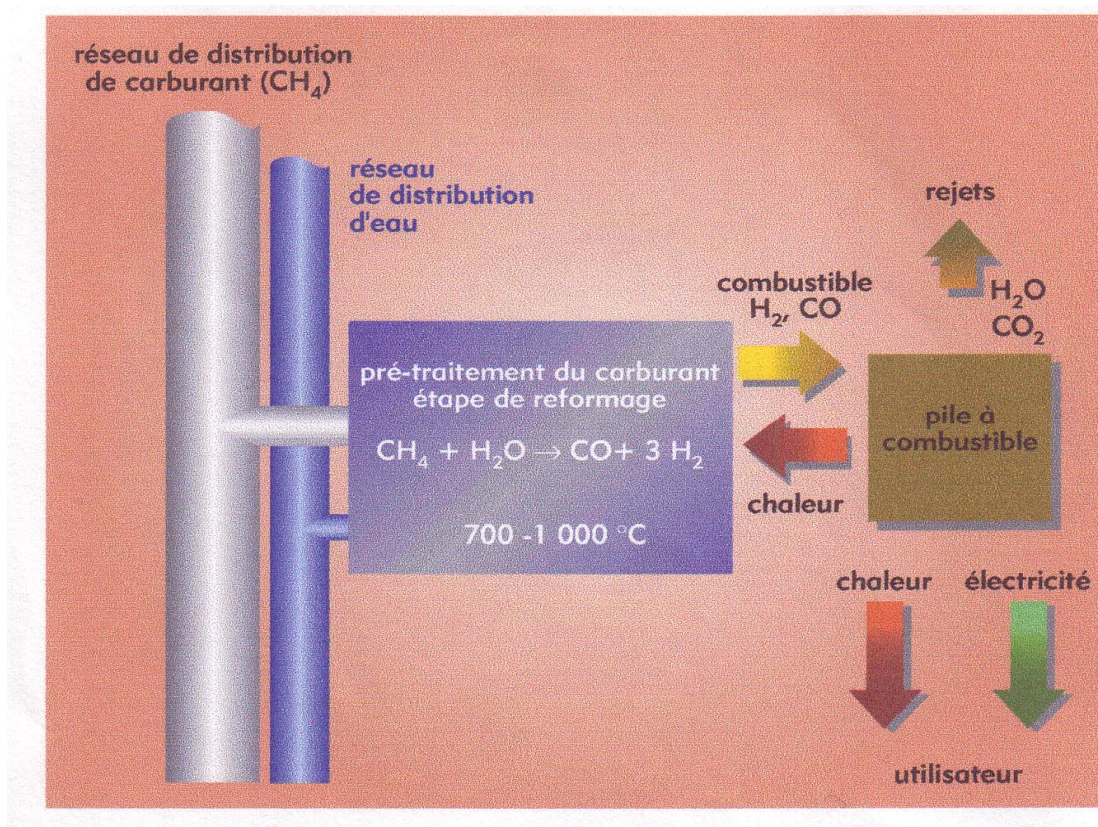


Figure 3 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible  
avec reformage externe

## 5-Caractéristiques des piles SOFC

Au niveau de la géométrie, on trouve plusieurs familles technologiques

- **la technologie cylindrique** développée par Westinghouse. Un tube sert de support à la cathode (au centre), l'électrolyte, et l'anode (à l'extérieur) qui l'entourent sous forme de couches concentriques. La cathode est fabriquée par extrusion, anode et

électrolyte et interconnexion .L'air passe à l'intérieur du tube support (en zircone poreuse) tandis que le combustible passe à l'extérieur de la structure: une part est oxydée et l'autre est mélangé avec l'air sortant et sert à réchauffer carburant et combustible. Les tubes sont placés en parallèle et connectés par des plaques de nickel et ont une longueur de 1,5 m pour un diamètre de 22mm.

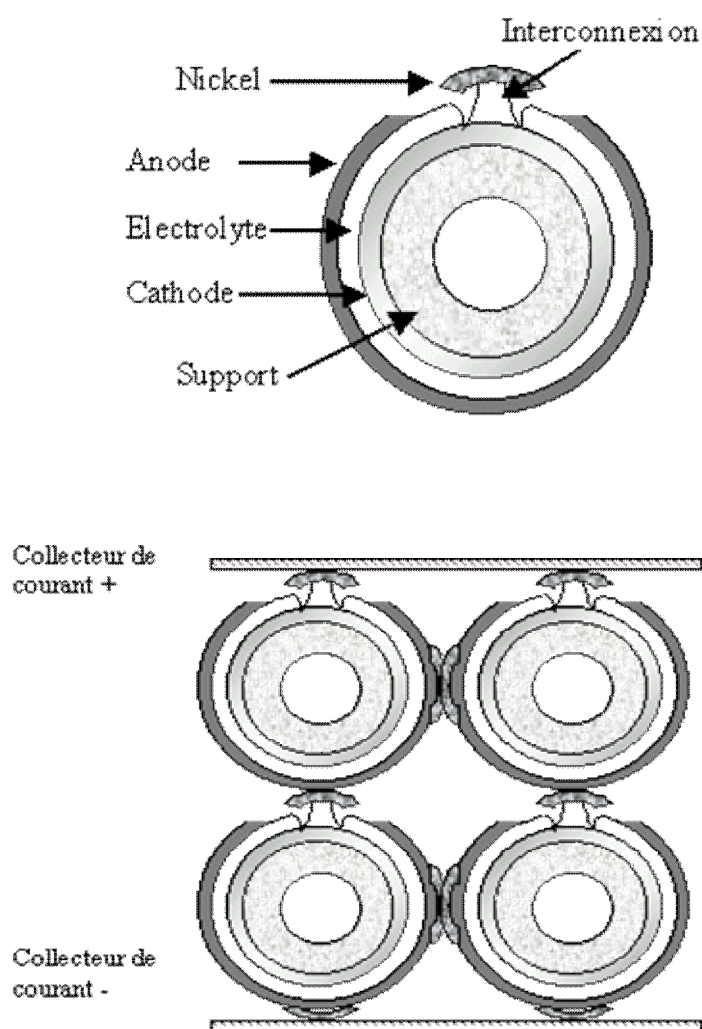


Figure-4-technologie tubulaire

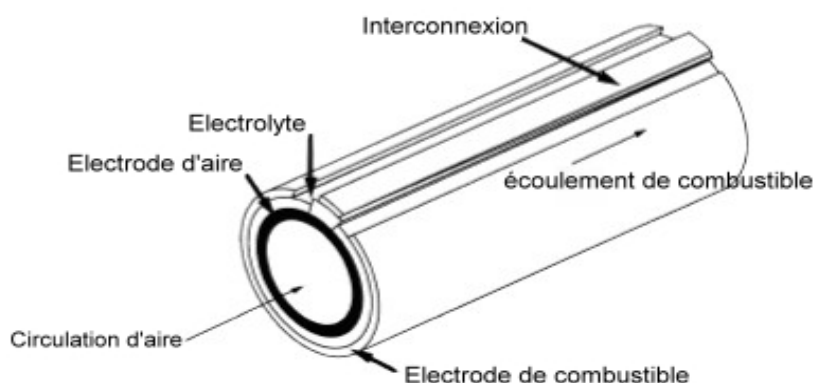


Figure 5: Conception pleine tubulaire de cellules de carburant d'oxyde

- **La technologie plane** développée par des entreprises telles que Siemens: on aboutit à une structure plus compacte et beaucoup plus simple. La cellule élémentaire est constituée par les électrodes entourant l'électrolyte, chacune étant reliée aux autres par des bipolaires et séparées des autres par des joints d'étanchéité. Le problème essentiel de ce type de structure vient de l'étanchéité des cellules

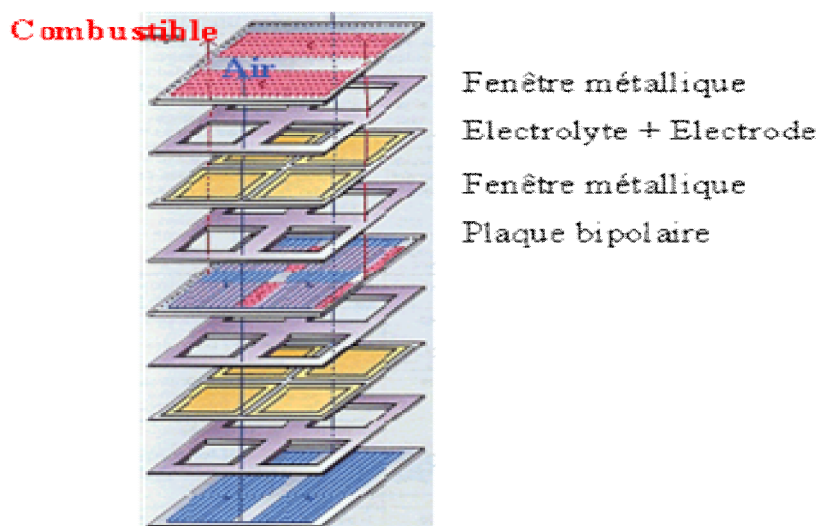
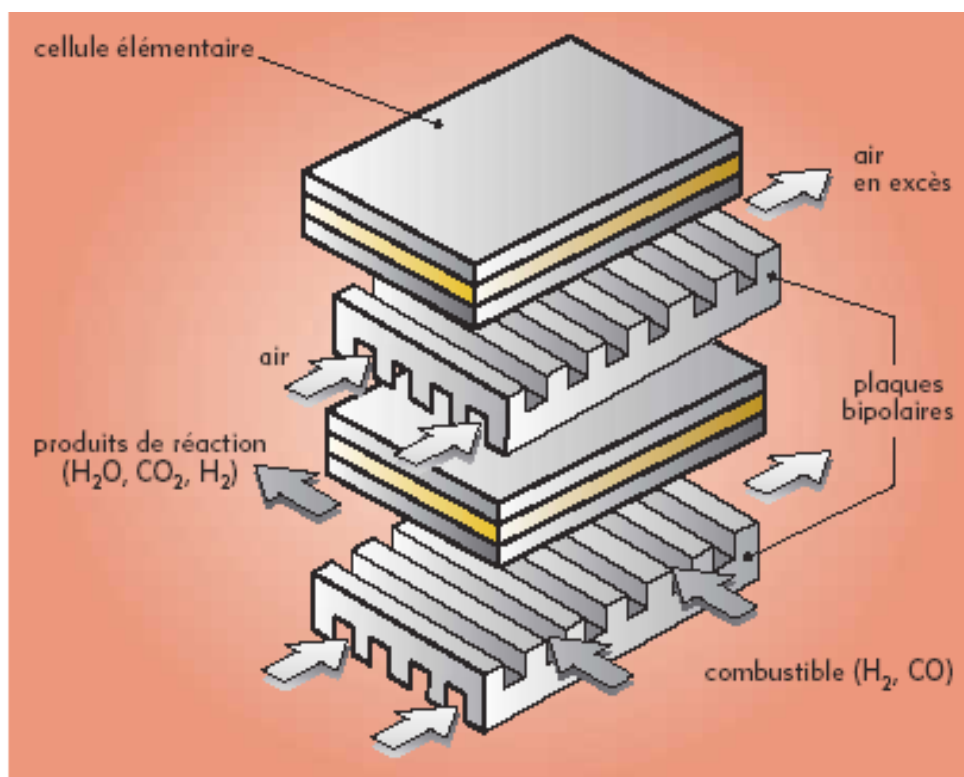


Figure 6: Technologies plane



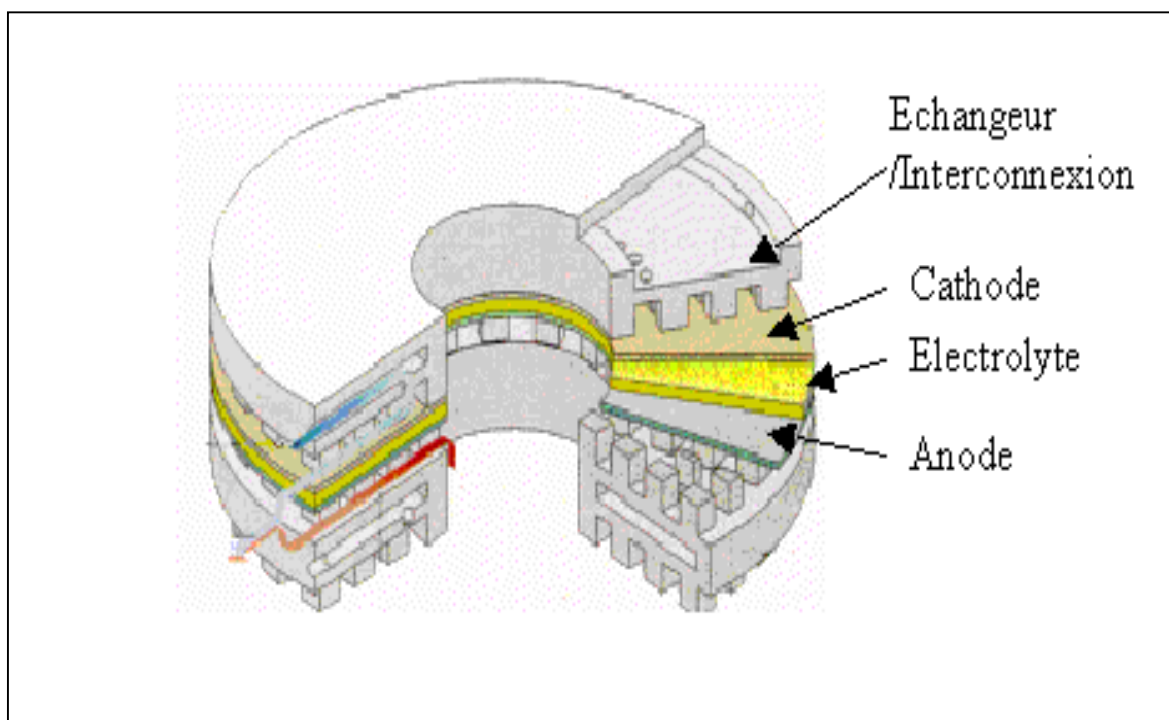


**Figure 7 : Vue schématique d'une SOFC de configuration plane**

Les plaques bipolaires assurent:

- (1) La distribution séparée des gaz
- (2) La collection du courant électrique.

- **la technologie de Sulzer hexis** est un peu particulière car ces SOFC sont planes et circulaires. Chaque cellule comporte l'électrolyte entouré et est séparée des autres par des échangeurs miniatures/interconnexions. Sulzer développe des piles de petite puissance (1 kW).



**Figure 8 : Pile de Sulzer Hexis**

De manière générale, les matériaux utilisés doivent être stables chimiquement à la fois dans des atmosphères réductrices ou oxydantes, mais aussi entre eux. De plus, vu le niveau de température, il est nécessaire que les composants aient des coefficients de dilatation identiques.

## **6-Application des sofc**

des applications domestiques pour un particulier ou un secteur résidentiel avec chauffage central collectif (l'électricité mais aussi la chaleur produite par ce dispositif sont compatibles aux besoins d'une maison: chauffage, eau chaude, piscine ou réfrigération); aux applications industrielles en moyenne industrie (électricité, vapeur, eau chaude...) ; en passant par le secteur tertiaire pour des bâtiments spécifiques type administratifs, hôpitaux, piscines, maisons de

retraite, centres commerciaux; et aussi les applications de secours ou de sécurité servant à alimenter des systèmes sensibles (banque).

Grâce à leur température élevée, les SOFC peuvent atteindre de hauts rendements électriques. Bien qu'en théorie, le rendement soit moins bon à haute température, il est possible de récupérer la chaleur produite soit pour l'utiliser pour de la cogénération, soit pour augmenter le rendement électrique par couplage avec une turbine à gaz: certains auteurs donnent alors des rendements de plus de 70%.

### **7-Modèle de défauts chimiques:**

C'est un modèle de défauts ponctuels aléatoires basé sur la présence deux états d'oxydation du  $\text{Cr}^x(\text{Cr}^{3+})$  et  $\text{Cr}^{\cdot}(\text{Cr}^{4+})$  qui sont peuplés dans des proportions variables dépendant de la température; Pression partielle d'oxygène et le pourcentage d'addition de Mg. Dans  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  la nonstoechiométrie assume des valeurs négatives qui s'expliquent par la présence des lacunes des ions oxygène qui sont totalement ionisés à haute température. En utilise la notation de Kroger vink pour décrire les défauts [4] . Les réactions de défauts peuvent être écrites dans un format semblable aux réactions chimiques normales, en utilisant la notation Kröger – VinK pour les défauts . [5]

**Tableau 1: Notation des différentes espèces dans notre modèle**

| Site cationique  | Notation                         | Site anionique   | Notation                           |
|------------------|----------------------------------|------------------|------------------------------------|
| $\text{Cr}^{4+}$ | $\text{Cr}'_{\text{cr}}$         | $\text{O}^{2-}$  | $\text{O}^{\times}_{\text{o}}$     |
| $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cr}^{\times}_{\text{cr}}$ | lacune d'oxygene | $\text{V}^{\cdot\cdot}_{\text{o}}$ |
| $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Mg}'_{\text{cr}}$         |                  |                                    |

### 7-1-Bilan de formation de l'oxygène déficitaire

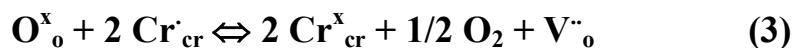
L'équation bilan correspondant est



Les électrons sont ensuite libérés sous l'effet de l'agitation thermique. Ils tendent à se recombiner au cation  $\text{Cr}^{4+}$  en position normale pour créer des ions  $\text{Cr}^{3+}$  :



L'équation bilan globale de création des défauts est la somme des deux équations (1) et (2), alors, on obtient :



La compensation de charges s'est ainsi effectuée par création de deux sites cationiques simplement ionisés, pour une lacune d'oxygène doublement ionisée.

La constante d'équilibre pour la réaction d'oxydation/réduction (Eq. (4)) de  $\text{LaCrO}_3$  accepteur dopant est en conséquence donnée par:

$$K_{\text{ox}} = \frac{[(\text{Cr}^x_{\text{cr}})^2 (\text{V}^{\cdot\cdot}_{\text{ox}})] \text{P}_{\text{O}_2}^{0.5}}{[(\text{Cr}^{\cdot}_{\text{cr}})^2 \text{O}^x_{\text{o}}]} \quad (4)$$

Où  $K_{\text{ox}}$ , représente la constante de l'équilibre.

## 8- Conditions de formation de l'oxygène déficitaire

### 8.1 - Condition de neutralité électrique :

La neutralité électrique du système est maintenue par la formation de lacunes d'oxygène  $\text{V}^{\cdot\cdot}_{\text{o}}$  et le changement dans l'état de valence des ions  $[\text{Cr}^{3+}]$  en  $[\text{Cr}^{4+}]$ , donc on a:

$$[\text{Mg}'_{\text{cr}}] = [\text{Cr}'_{\text{cr}}] + 2[\text{V}^{\cdot\cdot}_{\text{o}}] \quad (5)$$

### 8-2 Condition de conservation de masse.

La somme des concentrations des ions chrome tel que  $(\text{Cr}^{4+})$ ,  $(\text{Cr}^{3+})$  doit être égale à l'unité, C'est-à-dire la concentration initiale du  $(\text{Cr}^{3+})$  de  $\text{LaCrO}_3$  alors :

$$[\text{Mg}'] + [\text{Cr}'_{\text{cr}}] + [\text{Cr}^x_{\text{cr}}] = 1 \quad (6)$$

## 9- Description mathématique du système chimique

### 9-1 Définition du programme proposé

- On propose: Deux logiciels; l'excel et l'origine version 6.0, pour notre étude dans le système  $\text{La Cr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ .
- En utilisant l'excel pour calculer les concentrations des différent espèce et la pression partielle d'oxygène à l'équilibre.
- pour chaque composition (0.05, 0.10, 0.20) en partant d'une constante d'équilibre qui est obtenue, à partir des données thermogravimétriques expérimentales. [6]

Pour le calcul:

- On a créé plusieurs longues colonnes contenant chacune un peu plus 470 cellules.
- On calcule l'écart à la stoechiométrie  $\delta$  selon une suite géométrique.
- On admet seulement les résultats positifs pour  $\log$  (concentration);  $\log (cr^{3+})$ ,  $\log (cr^{4+})$  et  $\log (v_{ox})$ .
- On calcule la pression partielle d'oxygène à l'équilibre.
- Enfin on trace les courbes à partir des résultats obtenus dans l'excel.

Les constantes d'équilibre  $K_{ox}$  pour LCM ont été obtenues en utilisant les données thermogravimétriques expérimentales reportées antérieurement par H. U. Anderson, M. M. Nasrallah,\* B. K. Flandermeyer and A. K. Agarwal [6], ou leurs valeurs changent en fonction de la fraction d'addition  $x$  et la température d'utilisation qui sont 1016°C, 1200°C, 1304°C, 1368°C. Les valeurs des constantes d'équilibre obtenues sont présentées, par le tableau (2) suivant:

**Tableaux 2: valeurs de  $K_{ox}$  pour les compositions LCM10, LCM20, LCM5**

| composition | T(°C)  | $K_{ox}$   |
|-------------|--------|------------|
| LCM10       | 1016°C | 0,00005086 |
|             | 1200°C | 0,003      |
|             | 1304°C | 0,01468    |
|             | 1368°C | 0,03147    |
| LCM5        | 1304°C | 0,00822    |
| LCM20       | 1304°C | 0,0388     |

## 9.2 - Détermination des différentes concentrations

La concentration de l'espèce (Mg'<sub>cr</sub>) est égale à la fraction x, donc

$$[\text{Mg}'_{\text{cr}}] = x \quad (7)$$

La déficience en oxygène est exprimé par δ c'est a dire :

$$[\text{V}^{\cdot\cdot}_{\text{o}}] = \delta \quad (8) \Rightarrow [\text{O}^{\text{x}}_{\text{o}}] = 3 - \delta \quad (9)$$

1- L'équation (5) devient:

$$\Rightarrow [\text{Cr}^{\cdot}_{\text{cr}}] = x - 2\delta \quad (10)$$

2- selon les équations (6) et (10) la concentration [Cr<sup>x</sup><sub>cr</sub>] sera :

$$\begin{aligned} x + [\text{Cr}^{\cdot}_{\text{cr}}] + [\text{Cr}^{\text{x}}_{\text{cr}}] &= 1 \\ \Rightarrow [\text{Cr}^{\text{x}}_{\text{cr}}] &= 1 - x - [\text{Cr}^{\cdot}_{\text{cr}}] \\ \Rightarrow [\text{Cr}^{\text{x}}_{\text{cr}}] &= 1 - 2x + 2\delta \quad (11) \end{aligned}$$

3-En remplaçant les équations (8), (9), (10) et (11) dans l'équation (4) on obtient les deux formules de la constante d'équilibre et la pression partielle d'oxygène respectivement en fonction de x et δ alors:

$$K_{\text{ox}} = [(1 - 2x - 2\delta)^2] P_{\text{O}_2}^{0.5} / [(x - 2\delta)^2 (3 - \delta)] \quad (12)$$

$$p_{\text{O}_2} = K_{\text{ox}}^2 [(x - 2\delta)^4 (9 - \delta)^2] / [(1 - 2x + 2\delta)^4 \delta^2] \quad (13)$$

## 10-Résultats et discussions

Après avoir présenter toutes les équations mathématiques qui régissent le programme utilisé dans le cadre de notre étude il est essentiel d'étudier l'effet de pression sur les concentrations des différentes espèces présentes et l'effet de température sur la nonstoechiométrie. Nous avons établi les diagrammes de Brouwer, qui seront présentés ci dessous. Chaque figure sera suivie par un tableau de valeurs précisent la variation des différentes concentrations en fonction de la pression partielle

d'oxygène  $p_{\text{O}_2}$ .

### 10.1-calcul des concentrations des différentes espèces présentes

Les courbes présentées ci-dessous exposent l'évolution en fonction de la température et de la quantité d'adition  $x$ . On applique les équations 8-9-10-11 et 13 pour calculer les concentrations des différentes espèces et la pression partielle d'oxygène qu'on a présenté ces variations en coordonnées logarithmique dans un domaine des pressions partielle d'oxygène  $P_{\text{O}_2}$  du système  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ . Pour les trois compositions étudiées qui sont LCM5 ( $\text{La Cr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$ ), LCM10 ( $\text{LaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ ), LCM20 ( $\text{LaCr}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_3$ ).

Pour la comparaison on a choisi de présenter les concentrations de toutes les espèces dans le même diagramme de Brouwer. C'est-à-dire leurs concentrations en fonction de la pression partielle d'oxygène  $P_{\text{O}_2}$ .

Les figures (11), (12) et (13), (14), (15), (16) présentent les diagrammes de Brouwer pour LCM5 ( $X=0.05$ ), LCM10 (0.1), LCM20 (0.2)

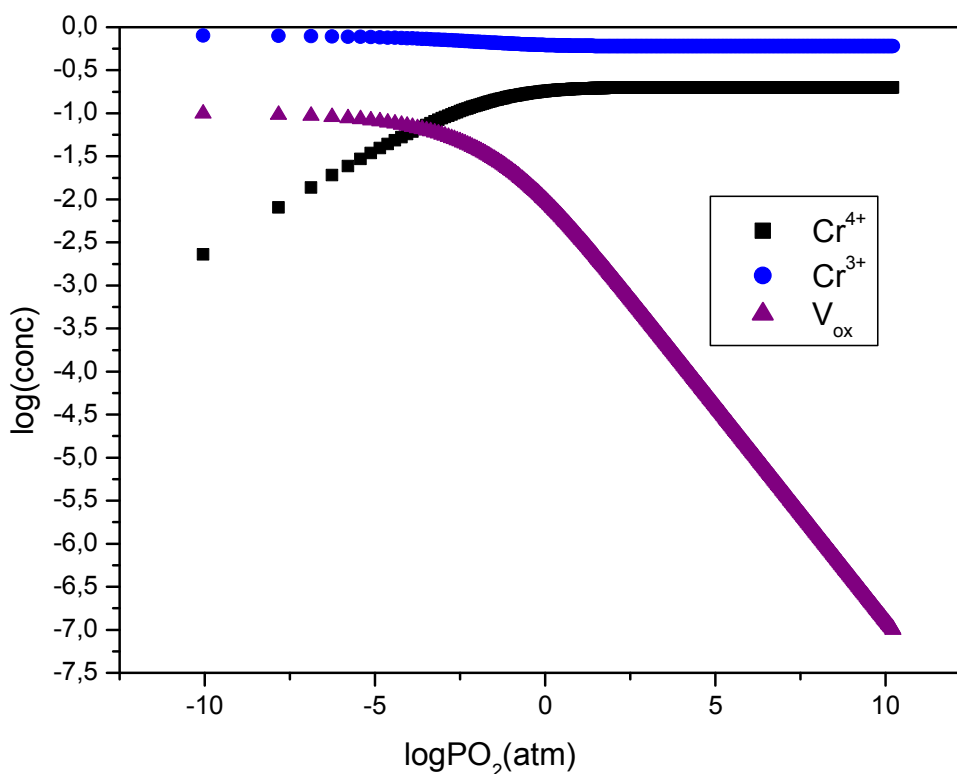


Figure.11-Diagramme de Brouwer à T=1304C° en fonction de  $p_{\text{O}_2}$  pour LCM20



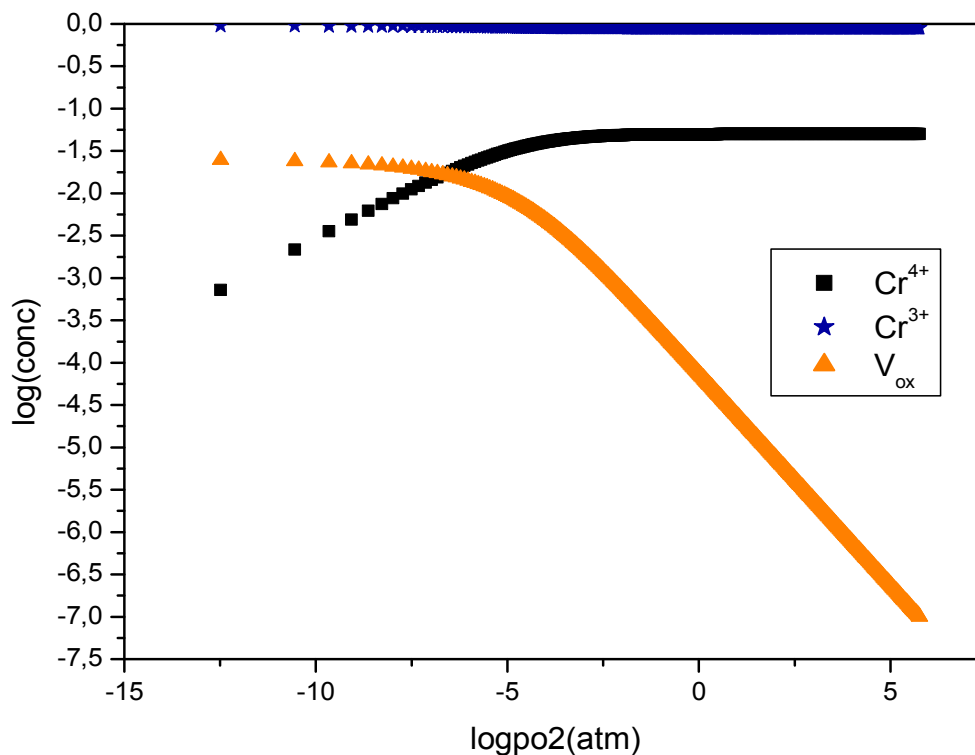


figure10:Diagramme de Brouwer à 1304C°en fonction de po2 pour LCM5

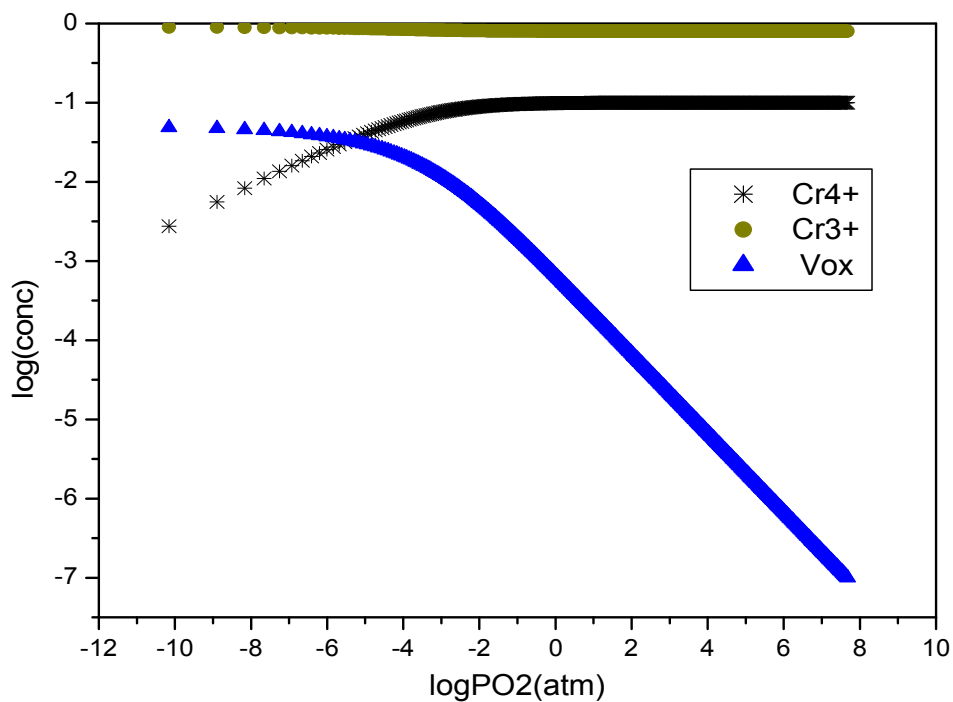


Figure.9-Diagramme de Brouwer à 1304C°pour LCM10

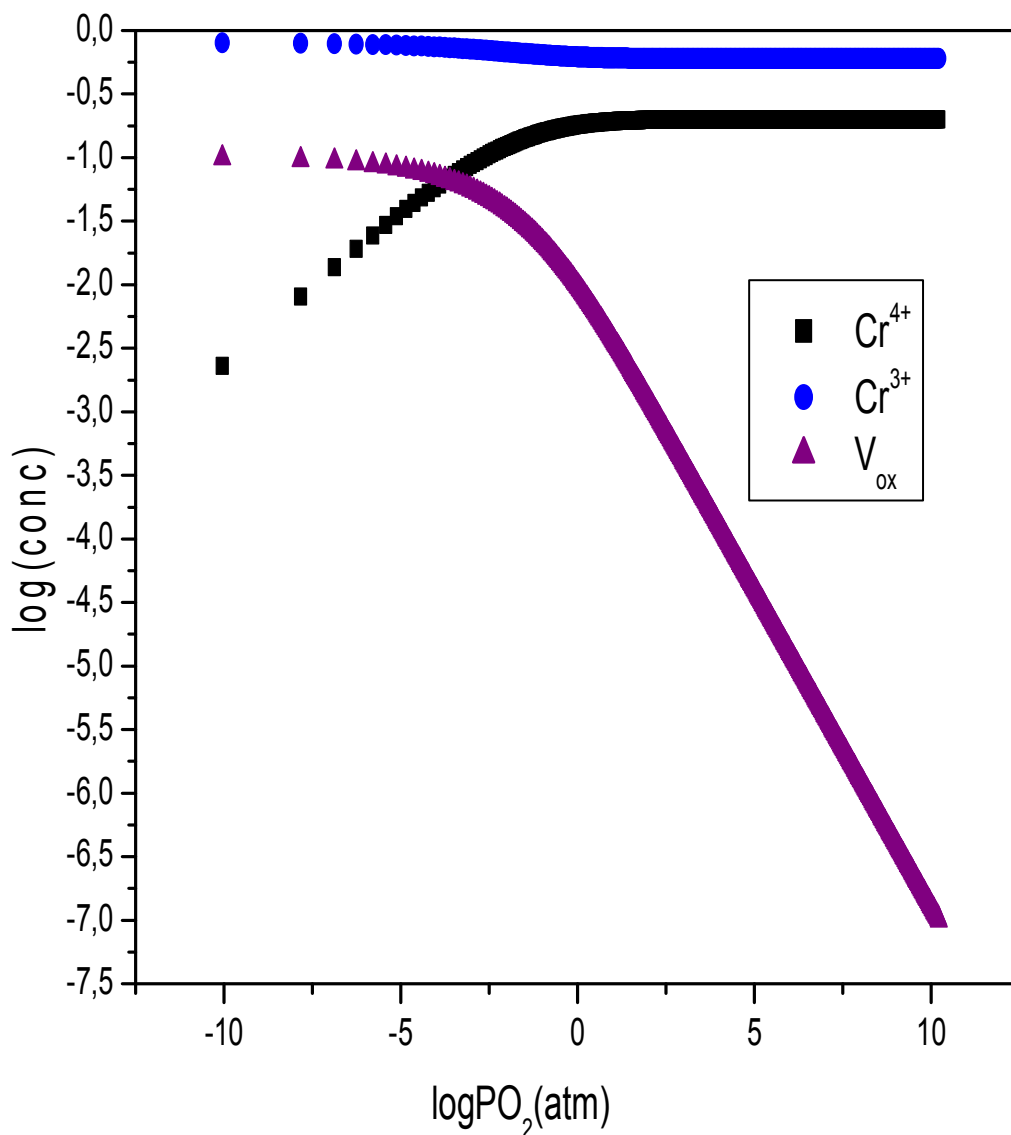


Figure.12-Diagramme de Brouwer à  $T=1304^\circ\text{C}$  en fonction de  $p_{\text{O}_2}$  pour LCM20

**Tableau 3: concentration de  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , et  $\text{Po}_2$  critique pour LCM10**

| LCM10  | Cr4+                  |           | Cr3+                  |            | Vox                   |           |
|--------|-----------------------|-----------|-----------------------|------------|-----------------------|-----------|
|        | Log<br>po2(crit)(atm) | Log(conc) | Log<br>po2(crit)(atm) | Log(conc)  | log<br>po2(crit)(atm) | log(conc) |
| 1016°C | $\geq -9,83$          | -1,4      | $\geq -9,5$           | -0,07      | $\leq -12,5$          | -1,33     |
|        | $< -9,83$             | $< -1,4$  | $< -9,5$              | $> -0,07$  | $> -12,5$             | $< -1,33$ |
| 1200°C | $\geq -7$             | -1,5      | $\geq -6,5$           | -0,125     | $\leq -9,5$           | -1,33     |
|        | $< -7$                | $< -1,5$  | $< -6,5$              | $> -0,125$ | $> -9,5$              | $< -1,33$ |
| 1304°C | $\geq -5,5$           | -1,5      | $\geq -5,5$           | -0,071     | $\leq -8$             | $< -1,33$ |
|        | $< -5,5$              | $< -1,5$  | $< -5,5$              | $> -0,071$ | $> -8$                | $< -1,33$ |
| 1368°C | $\geq -4,75$          | -1,5      | $\geq -4$             | -0,416     | $\leq -7,5$           | -1,33     |
|        | $< -4,75$             | $< -1,5$  | $< -4$                | $< -0,416$ | $> -7,5$              | $< -1,33$ |

**Tableau 4: concentration de  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}_{\text{ox}}$  et po2 critique pour LCM20**

| LCM20  | Cr4+                      |             | Cr3+                  |            | Vox                   |            |
|--------|---------------------------|-------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
|        | log<br>po<br>2(crit)(atm) | log<br>conc | log<br>po2(crit)(atm) | log(conc)  | log<br>po2(crit)(atm) | log (conc) |
| 1304°C | $\geq -5$                 | -1,375      | $\geq -5,625$         | -0,125     | $\leq -6,56$          | -1,125     |
|        | $< -5$                    | $< -1,375$  | $< -5,625$            | $< -0,125$ | $> -6,56$             | $> 0,092$  |

**Tableau5: concentration de  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $V_{\text{ox}}$  et  $P_{\text{O}_2}$  critique pour LCM5**

| LCM5   | Cr <sup>4+</sup>               |           | Cr <sup>3+</sup>               |           | V <sub>ox</sub>                |           |
|--------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|
|        | logp <sub>O2</sub> (crit)(atm) | Log(conc) | logp <sub>O2</sub> (crit)(atm) | Log(conc) | logp <sub>O2</sub> (crit)(atm) | Log(conc) |
| 1304°C | ≥-8,4375                       | -2,2      | ≥-10                           | 0         | ≤-8,75                         | -1,625    |
|        | <-8,4375                       | <-2,2     | <-10                           | <0,00     | >-8,75                         | >-1,625   |

De ces trois tableaux en peut tirer les remarques suivantes:

- Dans la gamme de pression  $p_{\text{O}_2} < p_{\text{O}_2}(\text{crit})$ , les ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont prédominants, cela veut dire que les ions  $\text{Cr}^{3+}$  ne sont pas encore oxydés. en augmentant la pression  $p_{\text{O}_2}$  il se produit une légère diminution de la concentration des ions  $\text{Cr}^{3+}$ .
- La concentration des ions  $\text{Cr}^{4+}$  augmente proportionnellement avec  $p_{\text{O}_2}$  Jus'qua l'entrée dans l'intervalle  $p_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2}(\text{crit})$  ou la croissance de  $[\text{Cr}^{4+}]$  est moins importante, et devient pratiquement constante.
- Le domaine de  $p_{\text{O}_2}$ , relative à la stabilisation de la concentration  $[V_{\text{ox}}]$  est défini par  $p_{\text{O}_2} \leq p_{\text{O}_2}(\text{crit})$ . a  $p_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2}(\text{crit})$ , on observe une chute brutale de la concentration  $[V_{\text{ox}}]$
- On remarque que  $\text{Log} [\text{Cr}^{4+}]$  devient de plus en plus grande, lorsque on augmente la quantité de magnésium ajoutée ou les valeurs des concentration de  $\text{log} [\text{Cr}^{4+}]$  pour LCM5, LCM10, LCM20 sont respectivement : -2.2,-1.5,-1.375; l'effet est inversé pour  $\text{log} [\text{Cr}^{3+}]$  est diminuée en augmentant la quantité de  $\text{Mg}^{2+}$  ajoutée : 0,-0.071,-0.125 pour LCM5, LCM10, LCM20, respectivement.
- La pression partielle critique d'oxygène à laquelle la compensation électrique a lieu, se déplace aux  $p_{\text{O}_2}$  élevées en augmentant la température ou la concentration de Magnésium.

- Augmentation de la quantité d'addition Mg , est accompagnée par un déplacement de la concentration de stabilisation de chaque espèce , vers les hautes valeurs de  $p\text{O}_2$  .
- les graphes indiquent également que la transition de la compensation ionique à la compensation électronique.

## 10-2 Etude de la non stoechiométrie

L'effet de la température sur la nonstoechiométrie pour LCM10 est représenté dans la figure (17) L'évolution de la concentration  $[\text{V}_{\text{ox}}]$  de composition LCM10 est expliqué par le tableau (6)

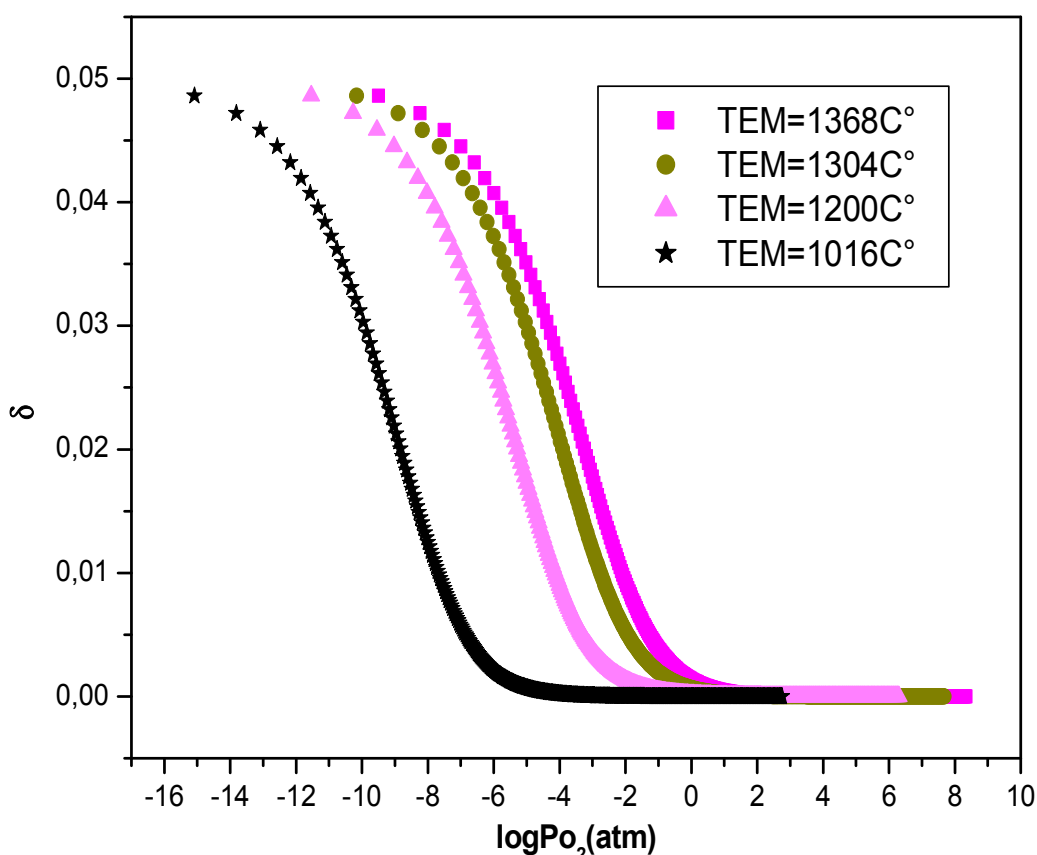


Figure 15: Non stoechiométrie d'oxygène, simulée en fonction de  $P\text{O}_2$  à quatre différentes température, pour LCM10

**Tableau 6: Nonstoechiometrie d'oxygène et  $p\text{O}_2$  (crit) , pour LCM10 à quatre température (1016°C -1368°C)**

| T(°C)  | LogPo2(atm)  | $\delta$              | $\delta=x/2$ |
|--------|--------------|-----------------------|--------------|
| 1016°C | $\leq -6,25$ | $2,5 \cdot 10^{-3}$   | 0            |
|        | $\geq -11,5$ | $4 \cdot 10^{-2}$     | $\leq 0,05$  |
| 1200°C | $\leq -2,4$  | $1,25 \cdot 10^{-3}$  | 0            |
|        | $\geq -7,5$  | $4,16 \cdot 10^{-2}$  | $\leq 0,05$  |
| 1304°C | $\leq -1,5$  | $1,25 \cdot 10^{-3}$  | 0            |
|        | $\leq -7$    | $4,5 \cdot 10^{-2}$   | $\leq 0,05$  |
| 1368°C | $\leq -0,75$ | $2,5 \cdot 10^{-3}$   | 0            |
|        | $\geq -6,25$ | $4,375 \cdot 10^{-2}$ | $\leq 0,05$  |

Ces résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Dans l'intervalle  $p\text{O}_2 < p\text{O}_2$  (crit), la quantité  $\delta$  prend des valeurs supérieures  $4 \cdot 10^{-2}$  avec un nouveau état stoechiométrique correspondant à  $\delta$  maximales.
- ApO<sub>2</sub>  $\geq$  PO<sub>2</sub> (crit), la quantité  $\delta$  reste constante est forme un plateau correspondant au premier état stoechiométrique ou  $\delta$  est pratiquement nulle; la largeur de ce plateau dépend de la température et de la fraction molaire Mg.
- la non stoechiométrie augmente avec le baissement de  $p\text{O}_2$  , il prend une valeur de saturation ou  $\delta \leq 0.05$ .
- A haute température la pression  $p\text{O}_2$  (crit) correspondante au début de formation des lacunes ( $V_{\text{ox}}$ , se déplace vers  $p\text{O}_2$  élevé ou l'intervalle de ce déplacement change de -6.25 à -0.75 pour LCM10.

- ce comportement est similaire à celui observé dans  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ . [6]

Pour comparer le comportement non stoechiométrique des trois compositions à température constante ( $T=1304^\circ\text{C}$ :  $x = 5\%$ ,  $10\%$ ,  $20\%$ ), on présente les trois courbes sur le même graphe.

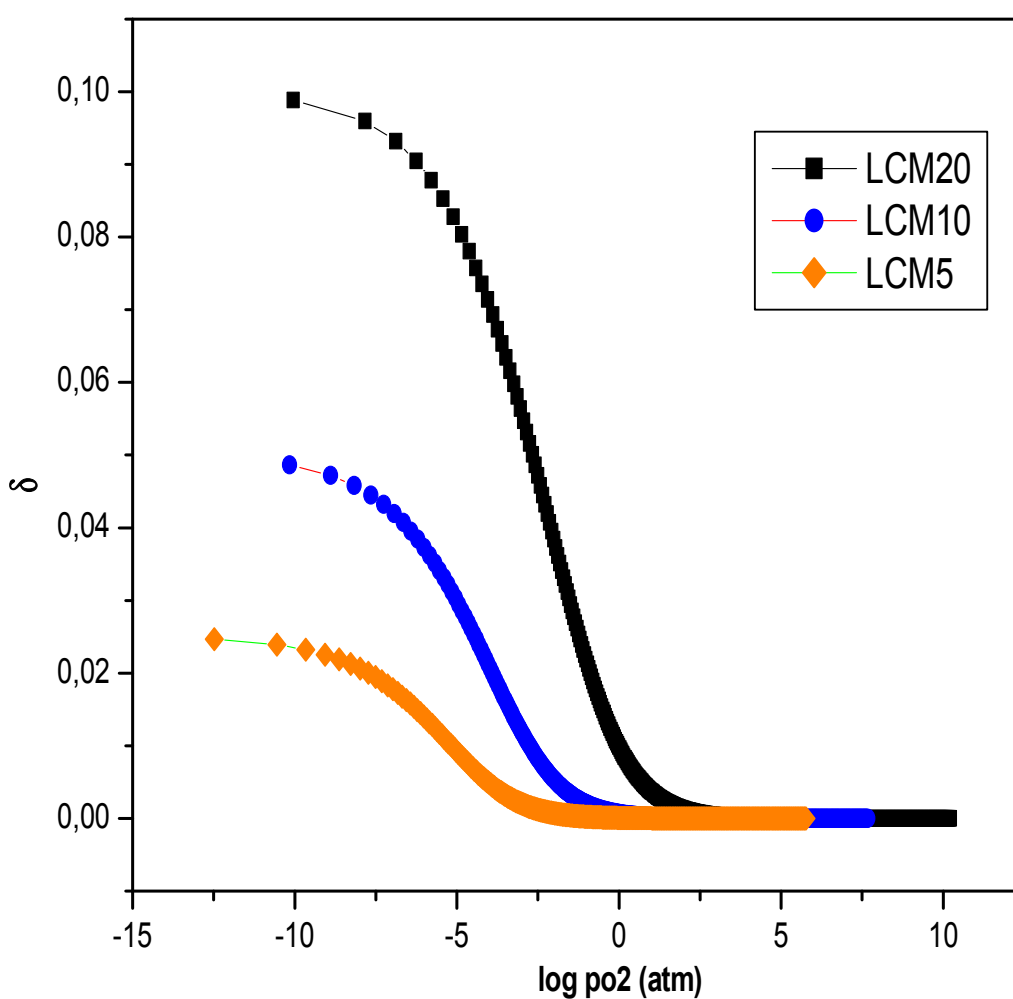


Figure16: Non stoechiometrie d'oxygène, simulée en fonction de  $p_{\text{O}_2}$  pour LCM20 et LCM10 et LCM5, à  $T=1304^\circ\text{C}$

Les résultats obtenus sont enregistrés dans le Tableau 8.

**Tableaux 8 : Non stoechiométrie d'oxygène et log pO<sub>2</sub> (crit) pour les trois compositions, LCM5, LCM10, LCM20 à T=1304°C**

| Composition | logPo2(atm) | δ(mésuré)             | δ=x/2   |
|-------------|-------------|-----------------------|---------|
| LCM5        | ≤-2,5       | 0                     | 0       |
|             | ≥-7,75      | 2 10 <sup>-2</sup>    | ≤ 0,025 |
| LCM10       | ≤-1,5       | 5 10 <sup>-3</sup>    | 0       |
|             | ≥-7,083     | 4,33 10 <sup>-2</sup> | ≤ 0,005 |
| LCM20       | ≤ 0,9375    | 5 10 <sup>-3</sup>    | 0       |
|             | ≥-6,875     | 9,33 10 <sup>-2</sup> | ≤ 0,1   |

- L'augmentation de la quantité Mg ajoutée résulte un déplacement des valeurs de pO<sub>2</sub> critiques à des valeurs plus élevées .Ce résultat suggère que les lacunes d'oxygène peuvent être formés facilement quand la concentration Mg<sup>2+</sup> augmente.
- la courbe prouve que le composé LCM 20 à la plus haute gamme de pO<sub>2</sub> (crit) correspondant à l'état stœchiométrie δ.= 9.33.10<sup>-2</sup>.
- comme on peut le voir dans le tableau 8, le domaine de pO<sub>2</sub> correspond à la limite supérieure de la non stœchiométrie de l'oxygène ou (δ= x/2) variant de - 7.75 à - 6.875, en augmentant la quantité Mg de 0.5 à 0.2.

### **11-Comparaison entre les deux modèles de défaut soit de type (A et B)**

A fin de comparer nos résultats calculés avec les résultats thermogravimétriques expérimentaux, et aussi avec le système La<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> CrO<sub>3-δ</sub> (LSC), on a représenté les courbes de la non stœchiométrie simulée et la non stœchiométrie expérimentale en fonction de pO<sub>2</sub> dans le même graphe.

Dans cette étude on a comparé entre les deux modèles de type A et B pour les deux composés LSC10 et LCM10 (T=1200°C et x=10%).



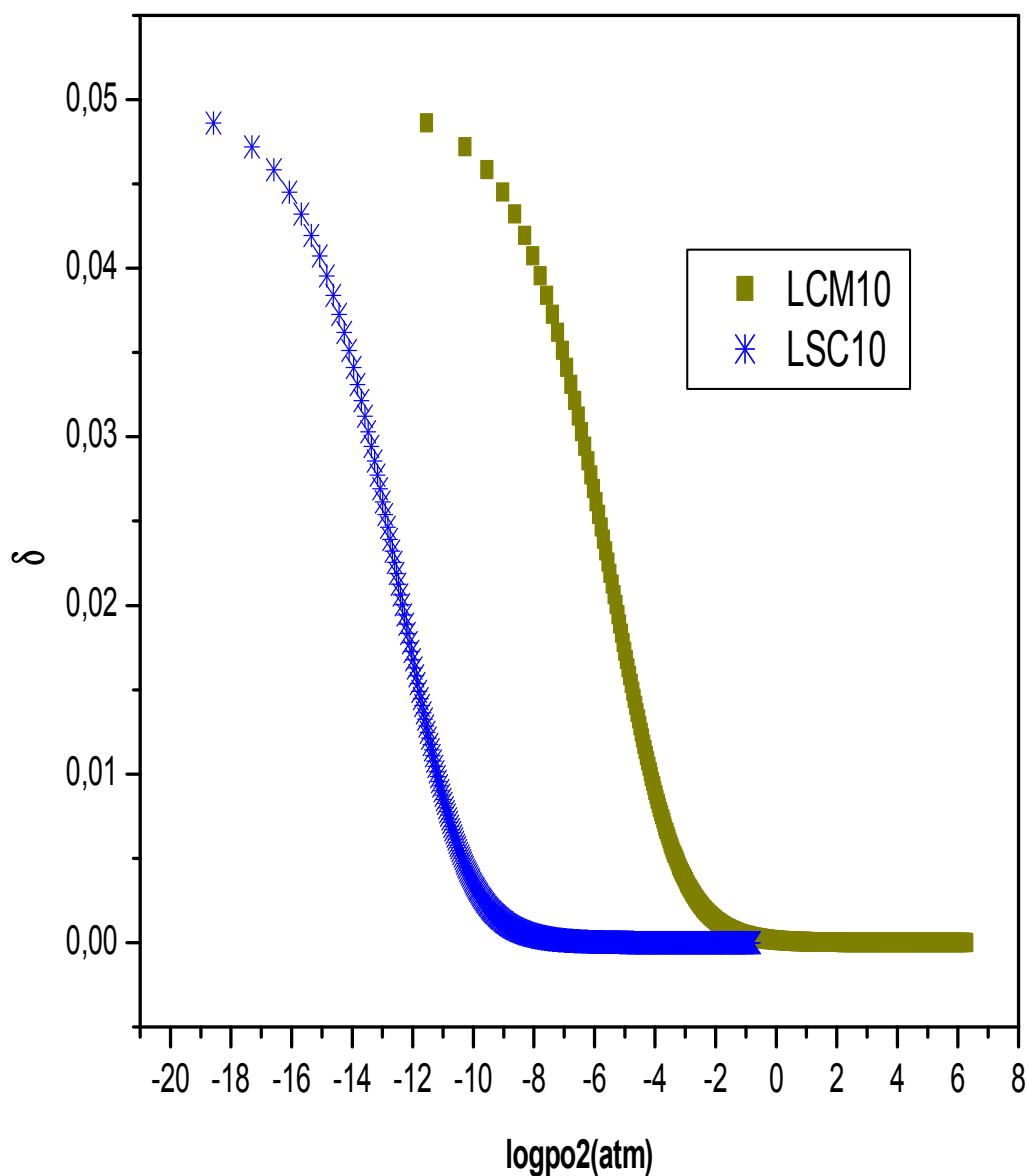
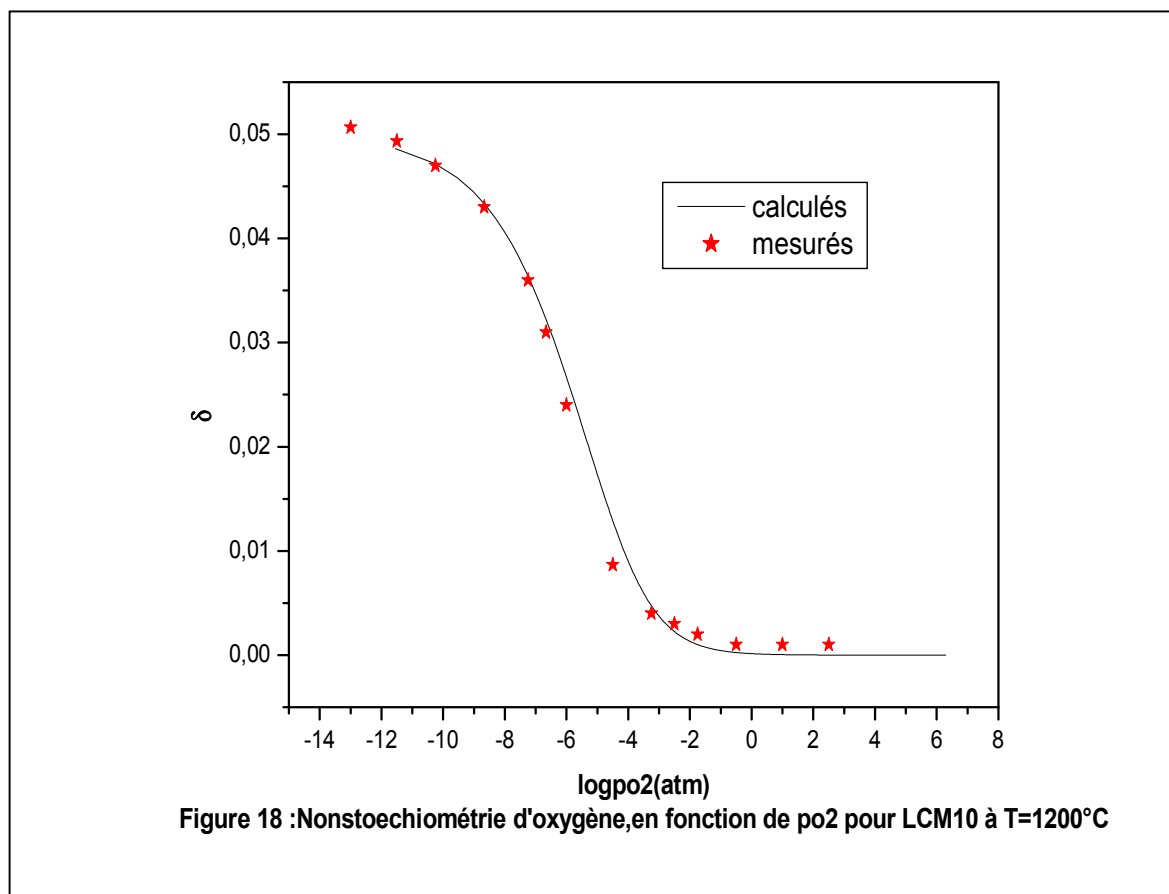


Figure 17: Nonstoichiometrie d'oxygene , en fonction de  $p_{\text{O}_2}$  pour LCM10 et LSC10, à  $T=1200^\circ\text{C}$

Le tableau ci-dessous conclut les résultats obtenus.

**Tableau 9: comparaison de la Non stœchiométrie d'oxygène et log pO<sub>2</sub> (crit) pour les deux couples (LSC10 et LCC10, LCM10 et LSC10)**

| T(°C) | compositions | logPO <sub>2</sub><br>(atm) | δ(mésuré)              | δ=x/2 | incertitude Δlogpo <sub>2</sub> (crit) |                                   |
|-------|--------------|-----------------------------|------------------------|-------|--|-----------------------------------|
| 1200  | LCM10        | ≤-2,5                       | ≥1,66 10 <sup>-3</sup> | 0     | LCM10<br>et<br>LSC10                   | Δlogpo <sub>2</sub> (crit) = -6,5 |
|       |              | ≥-8,5                       | ≤4,33 10 <sup>-2</sup> | ≤0,05 |  |                                   |
|       | LSC10        | ≤-9                         | ≥0                     | 0     |  | Δlogpo <sub>2</sub> (crit) = -7,5 |
|       |              | ≥-16                        | ≤4,5 10 <sup>-2</sup>  | ≤0,05 |  |                                   |



**Tableau 10: comparaison de la Non stoechiométrie et log pO<sub>2</sub> (crit) entre les valeurs calculées et mesurées pour LCM10**

| les coordonnées | logpO <sub>2</sub> (atm) | δ(mésurée)              | δ (calculée)           | Δδ=δ <sub>mésurée</sub> - δ <sub>calculée</sub> |
|-----------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|---|
| 1               | 2,5                      | 1 10 <sup>-3</sup>      | 0                      | +10 <sup>-3</sup>                               |
| 2               | 1                        | 10 <sup>-3</sup>        | 0                      | +10 <sup>-3</sup>                               |
| 3               | -0,5                     | 10 <sup>-3</sup>        | 0                      | +10 <sup>-3</sup>                               |
| 4               | -1,66                    | 22,5 10 <sup>-3</sup>   | 1,25 10 <sup>-3</sup>  | +1.25 10 <sup>-3</sup>                          |
| 5               | -2,5                     | 3,571 10 <sup>-3</sup>  | 2,857 10 <sup>-3</sup> | +0.7144 10 <sup>-3</sup>                        |
| 6               | -3,33                    | 4,2857 10 <sup>-3</sup> | 5 10 <sup>-3</sup>     | -0.714 10 <sup>-3</sup>                         |
| 7               | -4,5                     | 8,75 10 <sup>-3</sup>   | 13,33 10 <sup>-3</sup> | -4.58 10 <sup>-3</sup>                          |
| 8               | -6                       | 24,166 10 <sup>-3</sup> | 27,5 10 <sup>-3</sup>  | -3.334 10 <sup>-3</sup>                         |
| 9               | -6,5                     | 31,25 10 <sup>-3</sup>  | 32,5 10 <sup>-3</sup>  | -1.25 10 <sup>-3</sup>                          |
| 10              | -7,25                    | 36 10 <sup>-3</sup>     | 36 10 <sup>-3</sup>    | 0   |
| 11              | -8,66                    | 43,33 10 <sup>-3</sup>  | 43,33 10 <sup>-3</sup> | 0   |
| 12              | -10,2                    | 46,66 10 <sup>-3</sup>  | 46,66 10 <sup>-3</sup> | 0   |
| 13              | -11,5                    | 49,166 10 <sup>-3</sup> | 48,33 10 <sup>-3</sup> | +0.836 10 <sup>-3</sup>                         |

À partir de ces courbes on peut tirer les remarques suivantes :

- Dans tout le domaine de la pression partielle d'oxygène ou les valeurs de la non stoechiométrie isotherme calculées pour notre système sont relativement proches à celles à obtenues pour La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3-δ</sub>.
- Les courbes des système LSC et LCM sont semblable mais différent seulement par leur pO<sub>2</sub> critiques correspondantes aux leurs différents états stoechiométrique.
- Les non stoechiométries isothermes calculées sont en accord avec les données thermogravimétrie expérimentales.

## **Conclusion**

- A Log pO<sub>2</sub> élevée, la non stoechiométrie en oxygène atteint la limite  $\delta=x/2$  ce plateau correspond à un nouveau état stoechiométrique. Où tout le chrome est sous forme de Cr<sup>3+</sup> la lacune d'oxygène. Commencent à se former.

- A haute pression, la quantité  $\delta$  prend la valeur minimal ( $=0$ ) par contre à  $p\text{O}_2$  bas, la concentration  $\delta$  est maximale ( $\leq 0.05$ ).
- L'accroissement de la quantité  $x$ , conduit à l'augmentation de la pression  $p\text{O}_2$  critique, correspondante à l'entrer au premier état stoechiométrique ( $\delta=0$ ).
- La pression partielle critique d'oxygène à la quelle la compensation électronique a lieu, se déplace aux  $p\text{O}_2$  élevées en augmentant la température ou la concentration de magnésium.
- Dans la basse région d'activité de l'oxygène où le mécanisme ionique de compensation domine, le soulèvement de la température de  $1016^\circ\text{C}$  à  $1368^\circ\text{C}$  augmente la concentration de lacune de l'oxygène.
- L'augmentation de la magnésium dopant est accompagnée par l'augmentation des concentrations de  $\text{Cr}^{4+}$  et  $V_{\text{ox}}$ . La concentration de l'espece  $\text{Cr}^{3+}$  diminue faiblement en augmentant la pression  $p\text{O}_2$ .
- L'addition élevée du dopant Mg au système  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  nécessite une pression élevée pour obtenir l'équation bilan globale de création de défauts suivante :

$\text{O}_o^x + 2 \text{Cr}_{\text{cr}}^- \Leftrightarrow 2\text{cr}_{\text{cr}}^x + 1/2 \text{O}_2 + V_o^{\cdot\cdot}$  c'est à dire que la transition de la compensation ionique à la compensation électronique se produit.

### ***Bibliographie***

- [1] N.Q. Minh and T . Takahashi , Science and Technology of ceramic fuel cells , Elsevier (1995).
- [2] S . C . Singhal ,MRS Bulletin , 25 , 16 (2000).
- [3] Kinashita , E . j . Cairns , En cyclopedia of Chemical Technology , Vol . 11,p. 1098,1996.

- [4]- B.C.H. Steel in: Brit .Ceram.Proc., Institute of Materials , London (1997)
- [5]- F.A.Kröger et H, J.Vink, Ed.F. Seitz et d.Turndull, Solid State Physics, Academic press, 1966, New York, vol.3, p307
- [6] -H.U.Anderson ,MM.Nasrallah,\* B.K.Flandermeyer, and A.K.Agarwal , solid state chimistry,56(1985),3225-334  
.67(1984) 195.