



HAL
open science

Caractérisation de revêtements de silicate de lanthane de structure apatite dopé au magnésium réalisés par projection plasma en vue d'application comme électrolyte de pile à combustible de type IT-SOFC

Fu Sun

► **To cite this version:**

Fu Sun. Caractérisation de revêtements de silicate de lanthane de structure apatite dopé au magnésium réalisés par projection plasma en vue d'application comme électrolyte de pile à combustible de type IT-SOFC. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2010. Français. NNT : 2010BELF0141 . tel-00598644

HAL Id: tel-00598644

<https://theses.hal.science/tel-00598644v1>

Submitted on 7 Jun 2011

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.

Ecole Doctorale "Sciences pour l'ingénieur et Microtechnique"
Université de Franche-Comté
Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en
Sciences pour l'Ingénieur

Par

Fu SUN

**Caractérisation de revêtements de silicate de lanthane de
structure apatite dopé au magnésium réalisés par projection
plasma en vue d'application comme électrolyte de pile à
combustible de type IT-SOFC**

Présentée et soutenue publiquement le 10 décembre 2010

Membres du jury

Rapporteurs

Daniel Morvan Professeur, École nationale supérieure de chimie de Paris

Fabrice Mauvy Professeur, Université Bordeaux 1

Examineurs

Thierry Grosdidier Professeur, École Nationale d'Ingénieurs de Metz

Christian Coddet Professeur, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Hanlin Liao Professeur, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux et les Propriétés de Surface (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard(UTBM) sous la direction de Monsieur le professeur Hanlin LIAO.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur Christian Coddet, directeur du LERMPS, de m'avoir accueillie au sein de son équipe.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Monsieur le Professeur Hanlin Liao qui m'a soutenu et conseillé beaucoup tout au long de cette étude. En travaillant avec lui, j'ai appris beaucoup de connaissances scientifiques et morales qui sont très importantes pour mes futures projets. Je lui suis très reconnaissant des aides que il m'a apporté, non seulement techniques mais aussi des aides gentils dans la vie quotidienne.

Je remercie vivement Monsieur le professeur Thierry Grosdidier de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Messieurs les professeurs Fabrice Mauvy et Daniel Morvan pour avoir accepté de rapporter ma thèse.

Je remercie Monsieur le professeur Fabrice Mauvy et Mademoiselle Cécile Lalanne pour leurs aides de mesure des propriétés électriques de la pile à l'ICMCB.

Je tiens à adresser un remerciement spécial à Marie-Pierre Planche, Pierre-Laurent Coddet, Yoann Danlos, Pascale Hoog et Olivier Marchand pour leurs aides concernant les corrections de ma thèse.

Je remercie le CSC (Chine Scholarship Council) qui m'a soutenu financièrement pendant cette thèse.

Enfin, je voudrais adresser des remerciements particuliers à mes parents qui ont su être compréhensifs et patients.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I: Etude bibliographique	3
I.1. Piles à combustible à oxydes solides	4
I.1.1. Historique.....	4
I.1.2. Structure et fonctionnement d'une pile SOFC.....	4
<i>I.1.2.1. Principe de fonctionnement d'une pile</i>	4
<i>I.1.2.2. Géométries de piles existantes</i>	5
I.1.3. Matériaux utilisés pour les piles SOFC.....	7
<i>I.1.3.1. Cathode</i>	7
<i>I.1.3.2. Electrolyte</i>	8
<i>I.1.3.3. Anode</i>	10
<i>I.1.3.4. Interconnexion</i>	11
I.1.4. Pile IT-SOFC.....	12
I.2. Apatites	12
I.2.1. Structure.....	13
I.2.2. Propriétés électriques des apatites.....	15
I.2.3. Mécanismes de conduction.....	17
I.3. Projection thermique	21
I.3.1. Historique et principe de la projection thermique.....	21
I.3.2. Projection plasma.....	23
<i>I.3.2.1. Principe de la projection plasma</i>	23
<i>I.3.2.2. Développement de la projection plasma</i>	26
I.3.3. Utilisation de la projection thermique pour l'élaboration de la pile de type SOFC.....	28
<i>I.3.3.1. Fabrication de l'anode</i>	28
<i>I.3.3.2. Fabrication de la cathode</i>	28
<i>I.3.3.3. Fabrication de l'électrolyte</i>	29
I.4. Objectif de la recherche	30
I.5. Références bibliographiques	31
Chapitre II: Préparation du silicate de lanthane d'apatite dopé par magnésium	37

II.1. Méthode de synthèse des oxydes d'apatite.....	38
II.2. Procédé de synthèse.....	39
II.2.1. Matériaux	39
II.2.2. Procédés de frittage	42
II.3. Caractérisation de la poudre frittée	46
II.3.1. Densité.....	46
II.3.2. Phase	47
II.3.2.1. Diffraction des rayons X.....	47
II.3.2.2. Diagramme de phases du système $La_2O_3-SiO_2$	47
II.3.2.3. Analyse de phases	48
II.3.3. Microstructure	52
II.3.4. Conductivité électrique	53
II.3.4.1. Principe et dispositif de mesure.....	53
II.3.4.2. Conductivité électrique	56
II.4. Conclusions	58
II.5. Références bibliographiques	59
Chapitre III : Elaboration de l'électrolyte par projection plasma	61
III.1. Elaboration de l'électrolyte par projection APS	62
III.1.1. Protocole expérimental	62
III.1.1.1. Les poudres.....	62
III.1.1.2. Projection plasma sous air sur un substrat non préchauffé.....	63
III.1.1.3. Projection plasma sous air sur un substrat préchauffé.....	64
III.1.2. Résultats de DRX.....	67
III.1.2.1. Dépôts réalisés sur le substrat non préchauffé	67
III.1.2.2. Dépôts réalisés sur substrat préchauffé	69
III.1.2.3. Bilan	70
III.1.3. Microstructure des dépôts.....	71
III.1.3.1. Dépôt sur le substrat non préchauffé.....	71
III.1.3.2. Dépôt sur substrat préchauffé	75
III.1.3.3. Bilan	77
III.1.4. Propriétés électriques	78
III.1.4.1. Dépôts réalisés sur substrat non préchauffé	78
III.1.4.2. Dépôts réalisés sur substrat préchauffé	80
III.1.4.3. Bilan	83
III.1.5. Perméabilité	83

III.1.6. Cinétique de transition de phase	85
III.2. Elaboration de l'électrolyte par procédés LPPS et VLPPS	90
III.2.1. Montage expérimental	90
III.2.2. Structures des dépôts	92
III.2.3. Analyses de phases des dépôts	94
III.2.4. Perméabilités des dépôts élaborés par VLPPS	96
III.2.5. Bilan	98
III.3. Conclusions	99
III.4. Références bibliographiques	101
Chapitre IV: Fabrication de la pile de type SOFC et mesure des propriétés	
électriques	103
IV.1. Présentation de la cellule complète SOFC	104
IV.2. Elaboration de la cellule complète par projection thermique	105
IV.2.1. Préparation de la plaque support	105
IV.2.2. Elaboration de l'anode	106
IV.2.3. Elaboration de l'électrolyte	110
IV.2.4. Elaboration de la cathode	110
IV.2.5. Traitement thermique	114
IV.2.6. Structure de la cellule complète	115
IV.2.7. Bilan	116
IV.3. Propriétés électriques de la pile	116
IV.3.1. Principe de la mesure	116
IV.3.2. Caractéristiques I-E et I-P des cellules	119
IV.3.3. Résistance électrique de la cellule	122
IV.3.4. Vieillessement de la cellule	125
IV.4. Conclusions	125
IV.5. Références bibliographiques	127
Conclusions générales et perspectives	129

Introduction

La pile à combustible à oxyde solide est un générateur d'énergie qui permet de transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique via des réactions d'oxydo-réductions. Cette pile est considérée comme l'une des solutions pour combattre la crise énergétique grâce à son rendement global élevé (de l'ordre de 70%) et surtout grâce à son faible rejet de gaz carbonique.

Une pile à combustible à oxyde solide est constituée d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte fabriqué souvent par zircone yttrée (YSZ). Ce type de pile fonctionne uniquement à très haute température; supérieure à 1000°C qui correspond en fait à la température de conduction de la zircone. Une haute température de fonctionnement provoque quelques inconvénients, par exemple, des problèmes de contraintes thermiques, de réaction « frontière chimique » entre l'électrolyte et les électrodes, de coût de fabrication, et de durée d'usage de la pile trop courte, etc. Pour éviter ces inconvénients, la pile à combustible à oxyde solide à température intermédiaire (IT-SOFC), qui fonctionne à température entre 600 °C et 800°C, est étudiée. Il devient donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux d'électrolyte ayant de bonnes propriétés électriques à une température intermédiaire.

Ces dernières années, des oxyapatites dont la formule est $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ont été développées en tant qu'électrolyte pour la pile de type IT-SOFC. Il est possible d'améliorer les propriétés de conductivité électrique par le dopage en site de Si^{4+} . Parmi ces matériaux, le silicate de lanthane dopé par magnésium de formule $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ montre de bonnes potentialités en matière de conductivité électrique.

Puisqu'une pile se compose de différentes couches, les procédés de revêtement sont couramment utilisés pour la fabriquer. Parmi les techniques de dépôt, la projection thermique est moins coûteuse et efficace, et permet en plus d'élaborer des piles de type SOFC de différentes formes.

Cependant en tant que nouveau matériau de l'électrolyte, la mise en forme du dépôt de silicate de lanthane dopé par magnésium ($\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$) par projection plasma pose des difficultés. L'objectif de ce travail est d'étudier les processus de préparation du dépôt de l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ par projection plasma et d'aboutir à la réalisation de pile de type SOFC complète avec cet électrolyte.

Cette thèse est organisée suivant quatre chapitres : une étude bibliographique, la préparation de matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$, la préparation de l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ par projection plasma, et la préparation de la cellule complète avec l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ par projection thermique.

Le chapitre I, essentiellement bibliographique, est composé de trois parties: un bref rappel du principe de fonctionnement des piles de type SOFC, la structure et le principe de la conductivité électrique des oxyapatites et le principe de la projection thermique et son utilisation pour la préparation de la pile de type SOFC.

Le chapitre II décrit l'élaboration du matériaux $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$. Dans un premier temps, le procédé d'élaboration par voie solide est présenté. Ensuite les paramètres du frittage sont optimisés et un protocole est proposé pour élaborer ce matériau. Finalement, les propriétés du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ synthétisé (densité, phase, et propriétés électriques) sont présentées.

Le chapitre III concerne essentiellement la mise en forme du dépôt $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ en tant qu'électrolyte par projection plasma. D'abord, le dépôt $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ est réalisé sur le substrat non préchauffé par APS (projection plasma sous air). Le traitement thermique est étudié afin de réaliser la recristallisation et la densification des dépôts. La cinétique de cristallisation des dépôts à condition isotherme a été étudiée par la mesure de la conductivité électrique. La perméabilité et la conductivité électrique des dépôts avant et après traitement thermique sont également mesurées. Ensuite, la projection est réalisée sur substrat préchauffé aux températures 545°C et 700°C afin d'éviter la présence de la phase amorphe. Finalement, le dépôt est réalisé sur substrat préchauffé par procédé LPPS (projection plasma sous faible pression) et VLPPS (projection plasma sous très faible pression). Les microstructures, phases, et perméabilités des dépôts sont caractérisées.

Le chapitre IV montre l'élaboration par projection thermique de la cellule complète de la pile SOFC de structure planaire avec l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$. Les paramètres de préparation de la cathode et de l'anode sont optimisés afin d'obtenir une structure poreuse. Deux types de cellule avec l'électrolyte réalisé par technique APS sur substrat non préchauffé et par technique VLPPS sont élaborés. Les propriétés électriques des cellules ont été caractérisées à l'ICMCB (Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux).

Un dernier chapitre résume les principaux résultats de cette étude. Les perspectives afin d'améliorer ces travaux sont représentés finalement.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Piles à combustible à oxydes solides

I.1.1. Historique

Une pile à combustible à oxyde solide est un système qui peut transformer directement de l'énergie chimique en l'énergie électrique. Elle est une des solutions technologiques les plus prometteuses pour combattre la pollution résultant de la dépendance du monde aux énergies fossiles, parce qu'elle ne pollue pas l'atmosphère, ne fait pas de bruit et libère uniquement de l'eau et de la chaleur. Elle correspond à un type de piles à combustible.

En 1838, le principe de fonctionnement des piles à combustible fut découvert par Christian Friedrich Schoenbein. En 1839, le premier modèle de laboratoire de pile à combustible fut réalisé par William R. Grove. Ce système utilisait l'acide sulfurique comme l'électrolyte et le platine comme matériau des électrodes.

La première tentative de réalisation d'une pile à combustible haute température mettant en œuvre un électrolyte solide est due à Baur et Press [14], au début des années 30.

Depuis les années 1960 et l'exploitation des propriétés conductrices de la zircone stabilisée, les piles de type SOFC font l'objet d'études approfondies. Ces travaux participent d'un effort de recherche général sur les différents types des piles à combustible, effort motivé par des besoins nouveaux en matière de production et de stockage d'énergie liés aux développements de l'exploration spatiale ou sous-marine ainsi qu'à des applications militaires.

En 1990, parmi les laboratoires industriels qui consacrent un effort important aux PCHT on peut citer : Westinghouse (USA), Dornier (RFA), Asea Brown Boveri Co (Heidelberg RFA), ou encore Electrotechnical (Japon).

I.1.2. Structure et fonctionnement d'une pile SOFC

I.1.2.1. Principe de fonctionnement d'une pile

Le schéma de principe d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible de type SOFC est représenté sur la figure I.1. Elle est constituée par trois couches :

-un électrolyte solide

Il doit correspondre à une couche mince et étanche afin de séparer le combustible du côté anode du comburant du côté cathode pendant le fonctionnement de la pile. Il doit être isolant électrique et capable de conduire les ions oxygène de la cathode vers l'anode.

-une électrode à oxygène (cathode)

Elle doit correspondre à une couche poreuse afin de permettre au combustible d'atteindre l'interface cathode-électrolyte. C'est un conducteur électrique et ionique.

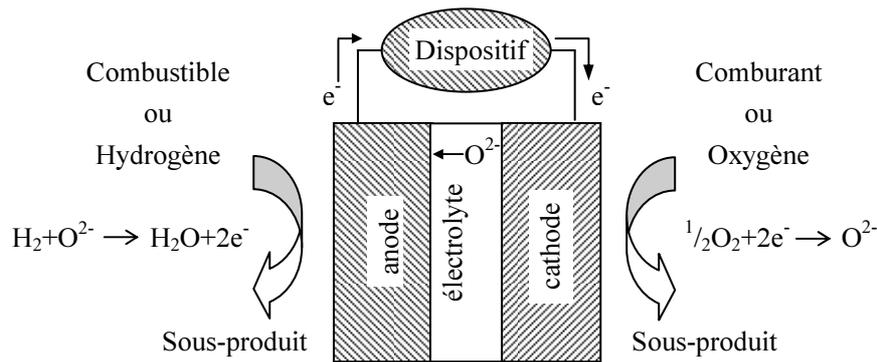
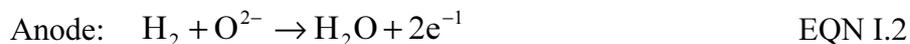
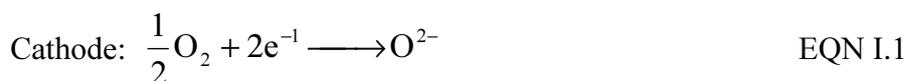


Figure I.1. Schéma de principe du fonctionnement d'une pile à combustible [10].

-une électrode à combustible (anode)

Elle doit correspondre à une couche poreuse afin de permettre à l'air d'atteindre l'électrolyte. C'est le côté positif de la pile qui doit conduire l'électricité.

La force motrice totale est définie par l'énergie de réaction chimique entre l'oxygène et le combustible (par exemple: H_2). La combustion chimique directe est empêchée par l'électrolyte dense et imperméable aux gaz. Mais l'électrolyte solide est un conducteur ionique. Du côté de la cathode qui est exposée à l'air, l'oxygène est réduit en ions oxygène (O^{2-}) (réaction notée I.1). Du côté de l'anode, la réaction chimique entre l'hydrogène et les ions oxygène qui traversent l'électrolyte solide a lieu, ce qui produit de l'eau (réaction notée I.2). La réaction chimique globale est donnée dans l'équation I.3.



Le flux de charges ioniques qui traverse l'électrolyte, doit être équilibré par un circuit extérieur. L'énergie électrique est donc produite par cet équilibre.

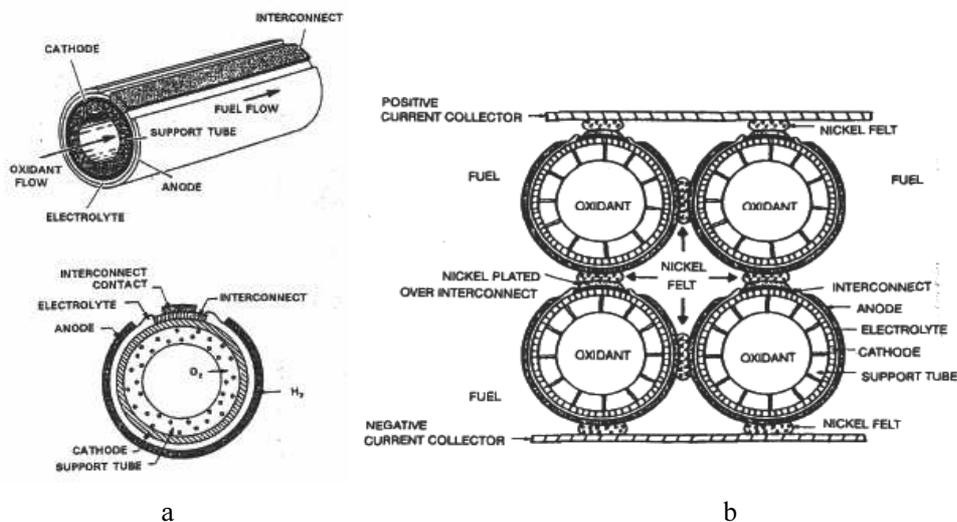
I.1.2.2. Géométries de piles existantes

Plusieurs cellules élémentaires sont connectées entre elles par un matériau d'interconnexion

conducteur électronique afin de constituer la batterie. Plusieurs architectures ont été étudiées pour confectionner ces cellules afin d'optimiser le fonctionnement de la batterie, par exemple les géométries tubulaires et planaires. Mais d'autres technologies ont également été imaginées par différentes sociétés.

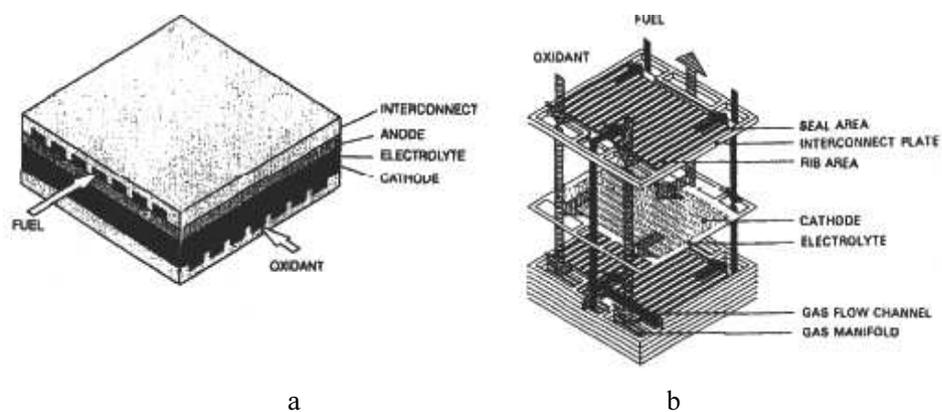
Configuration tubulaire

Cette technologie a été développée par la Cie Westinghouse et Brown Boveri Corporation. La cellule élémentaire est constituée d'un tube support (anode poreuse) sur lequel on dépose l'électrolyte dense et la cathode poreuse. Le système tubulaire Westinghouse est représenté en figure I.2.



Configuration bipolaire

Cette technologie permet d'obtenir directement une batterie avec empilement de cellules élémentaires. Le schéma de principe correspondant est représenté en figure I.3(a), et une structure à empilement comportant des plaques métalliques bipolaires est représenté en figure I.3(b).



Configuration monolithique

La batterie monolithique à empilement de plaques a été développée par Argonne National Laboratory, représentée en figure I.4.

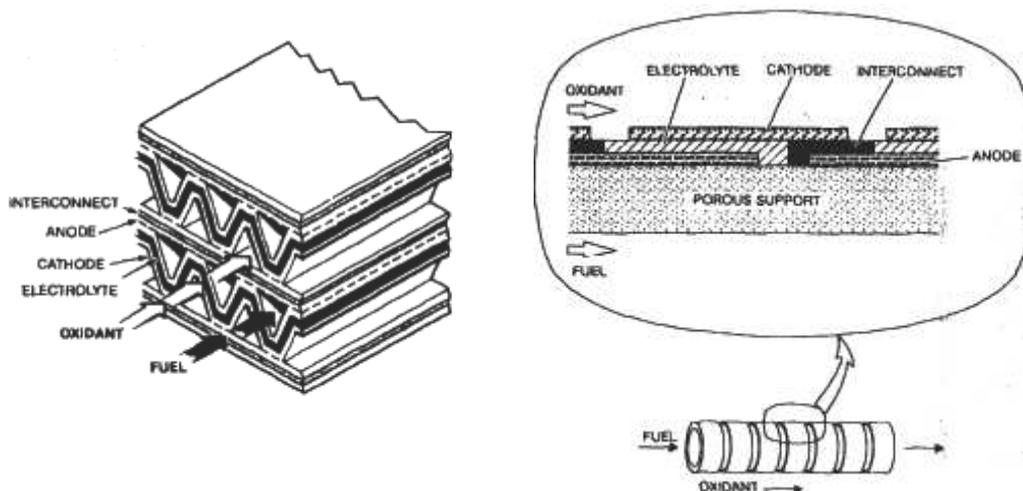


Figure I.4. Batterie monolithique à empilement de plaques.

I.1.3. Matériaux utilisés pour les piles SOFC

Comme mentionné ci-dessus, une pile à combustible de type SOFC est constituée par une anode, un électrolyte, une cathode et une interconnexion. Ces matériaux doivent posséder une stabilité chimique en température de fonctionnement afin d'éviter les réactions chimiques entre eux. Leurs coefficients de dilatation thermique doivent être proches afin de diminuer la contrainte thermique et permettre une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. L'électrolyte doit présenter une bonne conductivité ionique, et les électrodes doivent posséder de bonnes propriétés catalytiques.

I.1.3.1. Cathode

La cathode est le siège des réactions de réduction de l'oxygène. Outre les contraintes de stabilité chimique et thermique vis-à-vis de l'électrolyte et de l'oxygène, elle doit avoir une conductivité électrique élevée, et une activité électro-catalytique aussi élevée de manière à réduire l'oxygène. Elle doit avoir une porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux vers les sites actifs.

Les oxydes à base de LaMO_3 ($M=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Fe}$) de structure pérovskite présentent les meilleures caractéristiques [18] pour cette application. Toutefois et afin d'augmenter leurs propriétés, un dopage généralement au strontium est effectué sur le site de lanthane. Le manganite de lanthane dopé au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2, 0,3, \text{ ou } 0,4$) est utilisé

généralement dans la pile de type SOFC avec l'électrolyte YSZ. Sa conductivité électrique est de l'ordre de $130 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 700°C .

Les cobaltites possèdent généralement les meilleures conductivités électriques et une bonne propriété de conduction ionique. Outre les cobaltites, les ferrites ont été largement étudiées.

La performance des cathodes peut être augmentée par un mélange d'une certaine quantité de matériau d'électrolyte avec le matériau de la cathode afin de multiplier les zones de point triple [19, 20].

I.1.3.2. Electrolyte

Les qualités requises pour cet élément sont:

- Une structure cristalline stable entre l'ambiante et la température de fonctionnement,
- Une conductivité ionique élevée à la température de fonctionnement,
- Une inertie chimique vis-à-vis des gaz présents aux électrodes et vis-à-vis des matériaux électrodes.

L'électrolyte à base de Zircone

La zircone à l'oxyde d'yttrium, notée YSZ, est généralement le matériau électrolyte de la pile de type SOFC. La zircone dopée à l'yttrium (YSZ) avec 8 à 10% molaire de Y_2O_3 présente une conductivité purement ionique à température supérieure à 800°C .

Généralement encore, la zircone se présente sous forme cubique à haute température. La stabilisation de la zircone cubique, à température ambiante, peut être réalisée par création de solutions solides de substitution où l'ion Zr^{4+} est remplacé par des cations de valence inférieure (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+}). Dans le même temps, les lacunes d'oxygène sont créées, ce qui peut permettre le passage des ions O^{2-} au travers de l'électrolyte. Le mécanisme de création des ions O^{2-} peut être expliqué par l'équation suivante:



L'électrolyte à base de Cérine

Contrairement au matériau ZrO_2 , la cérine de formule CeO_2 a une structure de type fluorine qui n'a pas besoin d'être stabilisée. Afin d'augmenter sa conductivité électrique, il est nécessaire d'introduire des ions qui remplacent les ions Ce^{4+} . Ce dopage peut créer des lacunes d'oxygène qui conduisent à sa conductivité. La structure fluorite dopée par les ions M^{2+} ou M^{3+} est représentée en figure I.5.

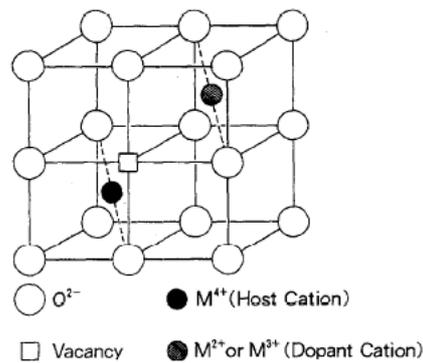


Figure I.5. Cellule de base de la moitié de la structure fluorite montrant le poste vacant du dopant cation-oxygène[3].

Les cérites (CeO_2) dopées Gadolinium (GDC), Yttrium (YDC) ou Calcium(CDC) avec une structure fluorite, présentent de bonnes conductivités électriques qui sont données en figure I.6

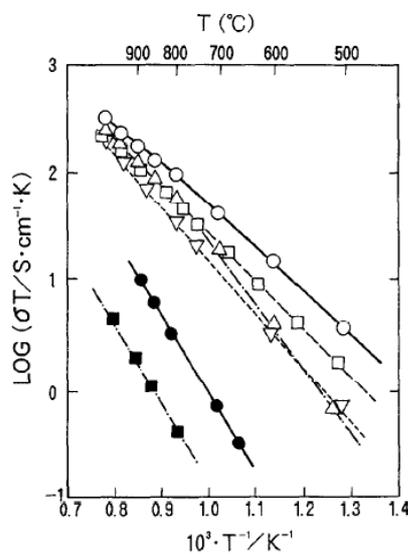


Figure I.6. Conductivité électrique des électrolytes à base de Cérite
 (○) $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_{1.5}\text{O})_{0.2}$ (△) $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$ (▽) $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$
 (□) $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{CaO})_{0.2}$ (■) CeO_2 (●) $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{YO}_{1.5})_{0.15}$ [11].

Cependant, elles présentent des conductivités électroniques élevées, spécialement aux faibles pressions partielles d'oxygène $P(\text{O}_2)$. Pour cette condition, CeO_2 devient CeO_{2-x} et la conductivité « n-type » augmente avec une la pression partielle $P(\text{O}_2)^{1/4}$ [10]. Ainsi,

l'utilisation des cérites comme électrolyte des piles SOFC est limitée à cause de leurs conductivités électroniques.

Les apatites

Les composés de structure apatite ont été développés par Nakeyama et al[21-23] dans les années 90s. Leur formule générale est $A_{10-x}(MO_4)_6O_{3+y}$ où M représente l'élément de terre rare ou l'élément alcalin et X représente l'élément de bloc P (P, Si ou Ge).

La conductivité électrique pour les compositions $A_{10}(SiO_4)_6O_3$ est présentée sur la figure I.7. L'élément $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ représente la meilleure conductivité électrique des compositions $A_{10}(SiO_4)_6O_3$ (A= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) pour des températures comprises entre 200°C et 800°C. La conductivité électrique de valeur $1,02 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ est obtenue à 700°C [9].

Récemment, les oxydes de type apatite dopés par MO ou M_2O_3 (M=Mg, Zn, Sr, Ca, Ti, Fe, etc.) ont été étudiés dans le but toujours d'augmenter la conductivité électrique [24-31, 5].

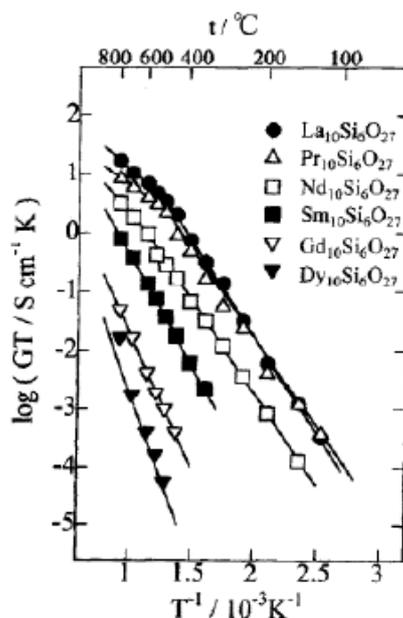


Figure I.7. Conductivité électrique pour les compositions $A_{10}(SiO_4)_6O_3$ [9].

I.1.3.3. Anode

Pendant le fonctionnement de la pile à combustible de type de SOFC, l'anode se trouve à côté des gaz combustibles. Elle doit avoir les propriétés suivantes:

- Une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle pour des conditions réductrices du combustible.
- Une conductivité électrique suffisante afin de permettre un passage des électrons à la température de fonctionnement.

- Une stabilité vis à vis de tous les composants de la pile, et en particulier avec le support et l'électrolyte.
- Un coefficient de dilatation proche de celui de l'électrolyte afin d'éliminer ou de diminuer les contraintes thermiques.
- Une porosité suffisante pour permettre aux gaz combustibles d'atteindre les sites actifs.
- Une activité catalytique suffisamment grande.

Généralement, l'anode est constituée par les deux matériaux : le métal catalytique (Ni, Cu , Pt etc.) et la céramique qui constitue l'électrolyte. Ni-YSZ et Ni-CDG sont les deux types d'anode couramment utilisés.

Cermet Ni-YSZ

Jusqu'à présent, les composites métal-céramique constitués par les matériaux YSZ et Ni, où la phase métallique agit en tant que conducteur électronique et catalyseur, sont les matériaux communs de l'anode de la pile de type SOFC[32-39]. YSZ peut augmenter la densité de puissance par augmentation des zones de point triple, et diminuer la contrainte thermique par ajustement des coefficients de dilatation.

Le ratio volumique entre Ni et YSZ est critique pour la performance de l'anode. Normalement, un pourcentage volumique de Ni supérieur à 30% peut assurer la conductivité électronique du cermet.

Cermet Ni-CDG

Depuis les premières tentatives (dans les années 1960) d'utilisation de la cérine pour les anodes de la pile SOFC [40, 41], les anodes à base de cérine sont considérées comme possédant une bonne conductivité et une bonne activité catalytique pour des gaz combustibles, et spécialement pour les hydrocarbures.

I.1.3.4. Interconnexion

L'interconnecteur peut correspondre à une couche métallique ou céramique qui permet d'assembler des cellules élémentaires en série ou en parallèle et finalement de constituer les batteries. Il doit séparer le gaz combustible de l'oxygène. Outre les critères de sélection requis pour les matériaux d'électrode en termes de compatibilité chimique et de dilatation thermique, les matériaux d'interconnexion doivent être stables en atmosphères réductrices et oxydantes, et doivent posséder une conductivité électrique prédominante.

Les interconnecteurs céramiques (par exemple LaCrO_3 dopé par Ca, Mg ou Sr) [42, 43], ont été largement utilisés pour les piles SOFC à haute température. Cependant, la difficulté de fabrication et le coût élevé, en limitent leurs utilisations [44]. Heureusement, il est possible d'utiliser des interconnecteurs métalliques pour les piles SOFC à température basse ou intermédiaire (500-800°C), par exemple ceux constitués à partir d'alliage à base de Fe, Ni ou

Cr [45, 46].

I.1.4. Pile IT-SOFC

Dans les conditions normales d'utilisation, la pile à combustible à oxyde solide avec l'électrolyte YSZ est capable de fonctionner à 1000°C. Néanmoins, à cette température de fonctionnement, cela provoque quelques désavantages par exemple, de contrainte thermique, d'interactions chimiques entre l'électrolyte et les électrodes, de coût de fabrication, ou de réduction de la durée d'utilisation de la pile [47]. Pour éviter ces désavantages, la pile à combustible à oxyde solide à température intermédiaire, qui fonctionne à température entre 600 °C et 800°C, est étudiée. Malheureusement, la diminution de température entraîne une baisse de la conductivité électrique de l'électrolyte et des propriétés catalytiques. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'électrodes pour d'améliorer la performance électrique globale de la pile.

I.2. Apatites

La formule chimique générale des apatites est $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, où Me représente généralement un cation divalent, XO_4 représente un anion trivalent, et Y représente un anion monovalent. Ces apatites ont une structure cristalline dans le système hexagonal compact de groupe spatial $P63/m$ [48].

Le tableau I.1 montre quelques exemples de substitutions possibles dans la structure de l'apatite. Il y a deux types de substitution dans cette structure [49]:

- Soit par des ions de même valence que ceux de l'apatite (fluorapatite ou hydroxyapatite): les différences de rayons ioniques engendrent dans ce cas des distorsions de maille.
- Soit par des ions de valence différente: on a dans ce cas non seulement des distorsions de mailles, mais aussi création de défauts ponctuels afin de compenser les charges. Il est à noter que ces défauts ponctuels n'apparaissent que sur les sites Me ou Y.

Tableau I.1. Quelques exemples de substitutions possibles dans la structure de l'apatite.

Formulation générale	Me ₁₀	(XO ₄) ₆	Y ₂
Substitutions stœchiométriques	Ca ²⁺	PO ₄ ³⁻	F-
	Sr ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Cl-
	Ba ²⁺	VO ₄ ³⁻	OH-
	Pb ²⁺	MnO ₄ ³⁻	Br-

Substitutions non stœchiométriques	Ln ³⁺	SiO ₄ ⁴⁻	O ²⁻
	Zr ³⁺	CO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
	Cs ³⁺	PO ₄ ²⁻	...
	Na ³⁺	HPO ₄ ²⁻	lacunes

I.2.1. Structure

Les apatites à base de silicate ont été recherchées dans les années 1990 en tant qu'électrolyte de la pile de type de SOFC. Afin de mieux comprendre le mécanisme de conductivité ionique, il est nécessaire de rechercher la structure de l'apatite. La Figure I.8 représente la structure cristalline de l'apatite de formule générale (Me⁻²)₁₀(XO₄⁻³)₆(Y⁻¹)₂. La position des atomes et leur symbolisation, dans le groupe d'espace P6₃/m sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Site de symétrie du groupe d'espace P6₃/m, d'après les Tables Internationales de Cristallographie

Site	Multiplicité et Symbole de Wyckoff	Positions équivalentes
Y	2a	(0; 0; 1/4), (0; 0; 3/4)
Me(I)	4f	(1/3; 2/3; z), (2/3; 1/3; z), (2/3; 1/3; z+1/2), (1/3; 2/3; 1/2-z)
Me(II)	6h	(x; y; 1/4), (1-y; x-y; 1/4), (y-x; 1-x; 1/4), (1-x; 1-y; 3/4), (y; y-x; 3/4), (x-y; x; 3/4)
X		
O(I)		
O(II)		
O(III)	12i	(x; y; z), (1-x; 1-y; 1-z), (1-x; 1-y; 1/2-z), (1-y; x-y; z), (y; y-x; 1-z), (y; y-x; 1/2+z), (1-y; x-y; 1/2-z), (y-x; 1-x; z), (x-y; x; 1-z), (x-y; x; 1/2-z), (x-y; 1-x; 1/2-z)

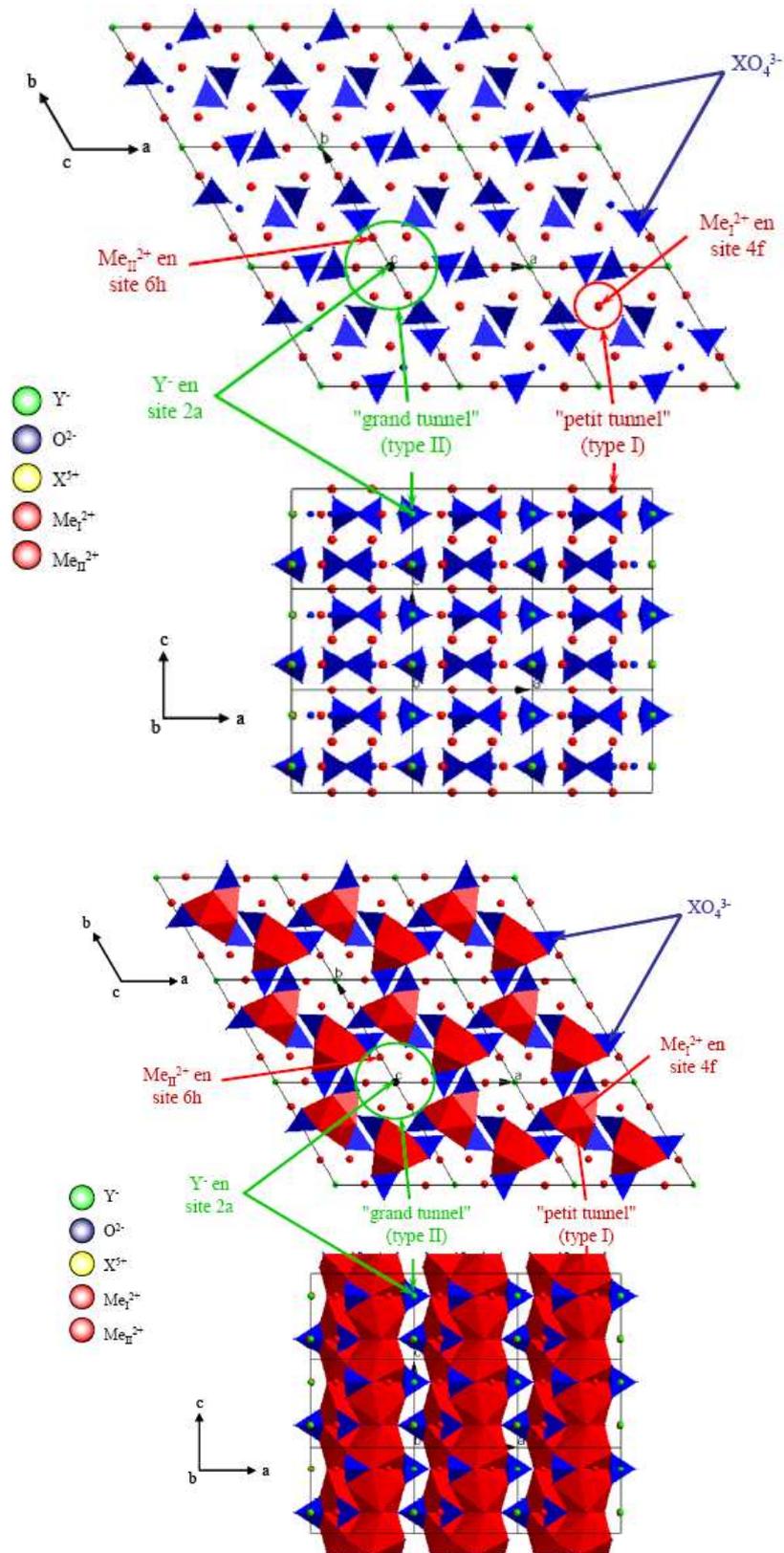


Figure I.8. Structure cristalline de l'apatite $A_{10-x}(MO_4)_6O_{3\pm y}$ (groupe d'espace $P6_3/m$).

Les cristaux d'apatites appartiennent au groupe d'espace $P6_3/m$, constitués par un tétraèdre XO_4 , anion Me et cation Y. Les ions X sont au centre du tétraèdre XO_4 coloré en bleu dans la figure I.8, est constitué par l'ion X qui se trouve au centre de tétraèdre et quatre ions O qui sont au sommet. Les cations Me se trouvent sur deux types de site: Me_I se trouve aux sites 4f ; Me_{II} se trouvent aux sites 6h. Les ions Y^- sont distribués le long de l'axe sénaire hélicoïdal et aux sites 2a.

Il y a deux types de tunnels parallèles à l'axe c:

- les premiers sont occupés par des cations Me_I .
- les seconds tunnels qui ont des diamètres plus grands que les précédents, contiennent les six autres cations Me_{II} .

Dans le cas d'utilisation des apatites en tant qu'électrolyte pour piles à combustible à oxyde solide, l'anion Y^- sera l'ion O^{2-} afin d'élever la conductivité électrique, Me sera l'élément de terre rare ou l'élément alcalin et X représente l'élément de bloc P (P, Si ou Ge).

La structure cristalline de $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ est du même type que celle décrite dans le paragraphe précédent. Dans ce cas, les changements de valence du cation ($Me^{2+} \rightarrow La^{3+}$) et de l'anion moléculaire ($XO_4^{3-} \rightarrow SiO_4^{4-}$) impliquent une compensation des charges électriques par création de 0,67 lacune sur le site Me(notée Y). Sa formule totale est $La_{9,33}Y_{0,67}(SiO_4)_6O_2$.

I.2.2. Propriétés électriques des apatites

Les apatites à base d'élément Ge ou Si présentent de bonnes conductivités électriques. Spécialement, les apatites de formule générale $La_{9,33+x}(SiO_4)_6O_{2+1,5x}$ ont une bonne stabilité chimique et une bonne propriété électrique [50-53] pour leur utilisation comme électrolyte de pile de type IT-SOFC. Elles ont des conductivités électriques élevées et des énergies d'activation faibles (présentées dans le tableau I.3).

Tableau I.3. Propriétés électriques des apatites de type $La_{9,33+x}(Si/GeO_4)_6O_{2+1,5x}$.

Formulations	Energie d'activation (ev)	Conductivité (S/cm)	Température (°C)
$La_{10}(SiO_4)_6O_3$		$1,8 \times 10^{-4}$ [51]	500
$La_{9,67}(SiO_4)_6O_{2,5}$		13×10^{-4} [51]	500
$La_{9,60}(SiO_4)_6O_{2,4}$		6×10^{-4} [51]	500
$La_{9,56}(SiO_4)_6O_{2,34}$	0,8[51]	$1,4 \times 10^{-3}$ [51]	500
$La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$	0,7[51]	$1,5 \times 10^{-4}$ [51]	500
$La_{9,60}(GeO_4)_6O_{2,4}$		20×10^{-4} [54]	600
$La_{9,55}(GeO_4)_6O_{2,32}$		16×10^{-4} [54]	600
$La_{9,33}(GeO_4)_6O_2$		29×10^{-4} [54]	600

H. Yoshioka [55] a montré l'évolution de la conductivité électrique à 800°C de compositions de type $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ (pour $x < 0$ et $x > 0$). Ces matériaux ont des conductivités électriques presque constantes de 1×10^{-4} S/cm lorsque $x \leq 0,4$. Ces conductivités s'augmentent rapidement lorsque $0,4 < x < 0,59$. Dans le cas où $0,59 \leq x \leq 0,92$, cette conductivité électrique peut atteindre 20×10^{-3} S/cm puis elle diminue à nouveau pour $x > 0,92$. Il apparaît alors que la conductivité présente un maximum pour $x = 0,67$.

Influence des substitutions sur les propriétés électriques

Les compositions de type de $\text{La}_{9,33+x}(\text{Si}/\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ dopées par MO ou M_2O_3 (M : Mg, Ca, Sr, Co, Cu, Al, Zn, Mg, Ti, Ge, Fe...) sont également intéressantes car elles montrent qu'il est possible d'améliorer les propriétés de conductivité électrique. Les dopants peuvent en effet modifier les propriétés électriques en changeant la quantité des porteurs de charges O^{2-} ou encore la taille des tunnels.

Il y a trois types de substitutions possibles selon les sites de substitution :

- Site La substitution par: Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Mn, Bi.
- Site Si substitution par: B, Al, Ga, Zn, Mg, Ti, Ge, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, P.
- Sites La et Si substitution par: Mg, Mn, Ni, Cu, Co.

Le tableau I.4 permet de faire la comparaison des propriétés électriques des apatites de type $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ dopées par M^{2+} ou M^{3+} . Les apatites $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ dans lesquelles on substitue une partie des cations Si^{4+} présentent la plus haute conductivité ionique et l'énergie d'activation la plus faible.

Tableau I.4. Propriétés électriques des apatites de type $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ dopées par MO ou M_2O_3 .

Site de substitution	Formules	Energie d'activation (eV)	Conductivité électrique (S/cm)	Température (°C)
La	$\text{La}_{8,67}\text{Ba}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [56]	0,67	$1,1 \times 10^{-4}$	500
	$\text{La}_{8,67}\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [56]	0,87	$8,3 \times 10^{-5}$	500
	$\text{La}_{8,67}\text{Mg}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [56]	1,13	$3,6 \times 10^{-6}$	500
	$\text{La}_{8,33}\text{Mg}_{1,5}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [56]	1,23	$1,2 \times 10^{-6}$	500
	$\text{La}_{8,67}\text{Ca}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [56]	0,86	$5,8 \times 10^{-5}$	500
	$\text{La}_9\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [57]	0,98	$2,1 \times 10^{-5}$	500
Si	$\text{La}_{8,67}\text{Ga}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{O}_{26}$ [56]	0,67	$4,6 \times 10^{-4}$	500
	$\text{La}_{10}\text{GaSi}_5\text{O}_{26}$ [56]	0,70	$2,4 \times 10^{-3}$	500

	$\text{La}_{10}\text{BSi}_5\text{O}_{26,5}$ [56]	0,68	$1,1 \times 10^{-3}$	500
	$\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$ [57]	0,67	$3,0 \times 10^{-3}$	500
La et Si	$\text{La}_{9,33}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$ [57]	0,80	$1,0 \times 10^{-4}$	500

I.2.3. Mécanismes de conduction

Afin de comprendre le mécanisme de conduction électrique des apatites, il est nécessaire de s'assurer de la présence des porteurs et des tunnels de conduction. Les conductions des différentes compositions d'apatites ont été mesurées dans différentes gammes de pressions partielles d'oxygène [29, 58, 59]. Ces études montrent que ces conductions sont insensibles à la pression partielle en oxygène, et que le nombre de transporteurs ioniques est suffisamment élevé. Finalement, il revient à dire que la conduction dans les apatites est assurée principalement par le déplacement des ions oxydes. Cette propriété permet d'éviter le court-circuit dans la pile de type de SOFC avec ce genre d'électrolyte à base apatite.

Dans l'électrolyte solide, la conduction s'effectue par le transport des porteurs de charges. Les principaux mécanismes d'échange et de transport sont représentés en figure I.9 :

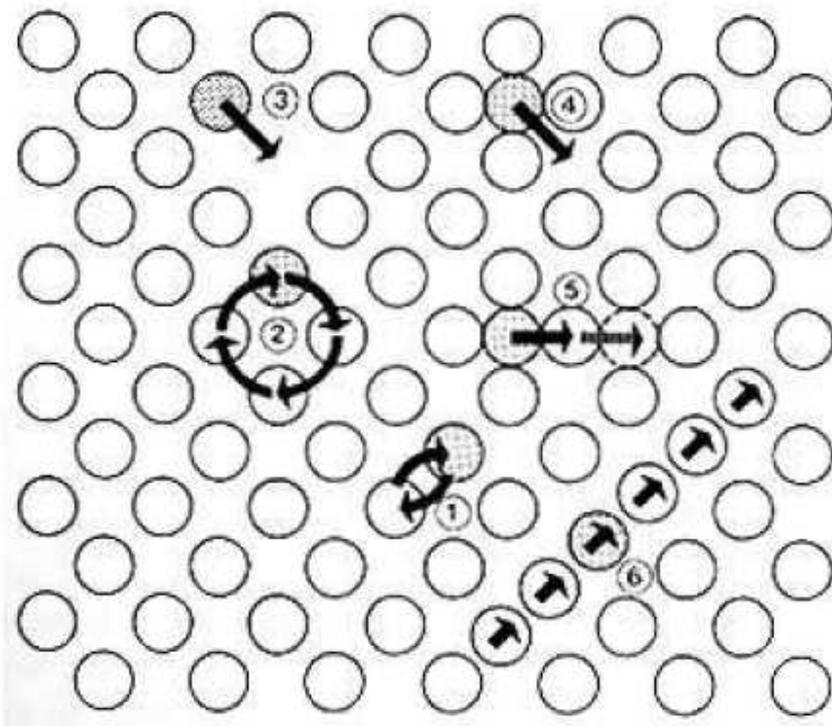


Figure I.9. Schéma des principaux mécanismes de diffusion (1) échange direct (2) échange par cycle (3) Transport lacunaire (4) Transport Interstitiel direct (5) Transport Interstitiel indirect (6) Crowdion.

- **Echange direct** : Un ion s'échange avec un autre ion voisin. Ce mécanisme crée des distorsions et des répulsions locales très importantes. Il peut être observé dans les composés ternaires ou plus complexes.

- **Echange par cycle** : Dans ce cas, il y a un mouvement coopératif de plusieurs espèces. Ce mécanisme ne suppose pas *a priori* l'existence de défauts ponctuels permanents dans le cristal, même si lors de la transition un désordre local apparaît nécessairement.

- **Transport lacunaire** : Le déplacement s'effectue par passage d'un atome d'un site normal à un site voisin vide. Cet atome pourra poursuivre son déplacement quand une nouvelle lacune se trouvera à son voisinage. Ces lacunes peuvent être formées, sous l'action de la température, par transfert d'atomes de A et B de sites normaux (pour un solide de composition $BmAn$) à l'intérieur du cristal sur les sites normaux à la surface du cristal.

- **Transport Interstitiel direct** : Dans ce cas, un atome passe d'un site interstitiel du réseau à un site interstitiel adjacent vide.

- **Transport Interstitiel indirect** : L'atome en position interstitielle passe, dans un site interstitiel voisin, en déplaçant un atome de même nature situé sur un site normal. Ce mécanisme met en jeu les sauts simultanés de deux espaces voisins, mais il faut remarquer que ces deux sauts ne sont pas nécessairement colinéaires (déplacement selon une sinusoïde).

- **Transport « Crowdion »** : Enfin, des mécanismes de sauts coopératifs, par exemple du type crowdion ont été proposés pour expliquer la conductivité dans certains conducteurs ioniques contenant une grande concentration de porteurs mobiles.

Plusieurs moyens sont utilisés afin de rechercher la microstructure cristalline et de trouver le tunnel de conduction dans les oxyapatites [60-62, 30, 49]. On peut citer la diffraction de rayons X, la diffraction de neutrons, la diffusion de Raman, et la simulation atomistique.

Comme présenté dans le paragraphe précédent, il y a deux tunnels de circulation des ions O^{2-} dans les apatites. Les ions semblent circuler principalement dans les tunnels de grande dimensions (notés dans la figure I.8) le long de l'axe c. Ce phénomène a été confirmé en mesurant la conductivité parallèlement et perpendiculairement à l'axe c des oxyapatites du monocristal. La conductivité « parallèle » est environ dix fois plus grande que celle « perpendiculaire » à l'axe c (donnée dans le tableau I.3).

Afin de rechercher le mécanisme de conduction en détail, des modèles atomiques des éléments $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et $La_8Sr(SiO_4)_6O_2$ ont été construits. Le matériau $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ a une bonne conductivité électrique alors que le matériau $La_8Sr(SiO_4)_6O_2$ présente une très faible conductivité [7]. L'oxygène interstitiel (montré dans la figure I.10), plutôt que d'être situé au centre du canal, se trouve alors situé à la périphérie du canal. Ce résultat a été confirmé par la diffractométrie de neutrons, par la simulation atomistique ainsi que dans

d'autres études [65, 28].

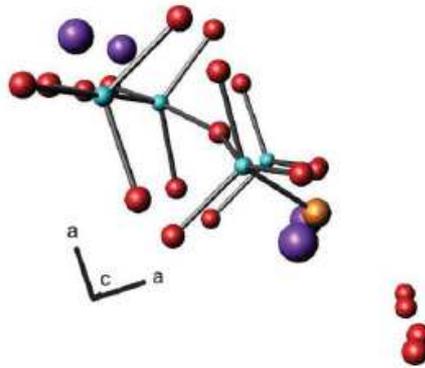


Figure I.10. Site oxygène interstitiel (sphère orange) à la périphérie du canal, et treillage associé (sphère violette =La, sphère bleue =Si) [5].

En plus d'identifier la position inertielle du site le plus favorable, il est nécessaire de rechercher les modèles possibles de conduction. La simulation atomique ainsi que la simulation de la dynamique moléculaire ont été utilisées par Julian R. Tolchard et al [7]. Les mécanismes de conduction des matériaux $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et $\text{La}_8\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ sont différents. Le mécanisme de conduction dans le matériau $\text{La}_8\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ se fait par les lacunes (montrées sur la figure I.11), mais celui du matériau $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ se fait grâce au mécanisme interstitiel. Le chemin de la conduction interstitielle, qui est dit « sinusoïdal », est représenté en figure I.12. Dans ce cas, la migration des ions oxydes se fait le long de sites interstitiels situés au bord des grands canaux de l'oxyapatite.

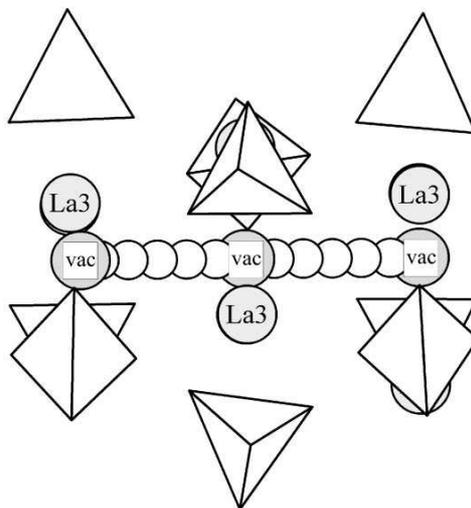


Figure I.11. Chemin de migration lacunaire des ions oxyde dans le matériau $\text{La}_8\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

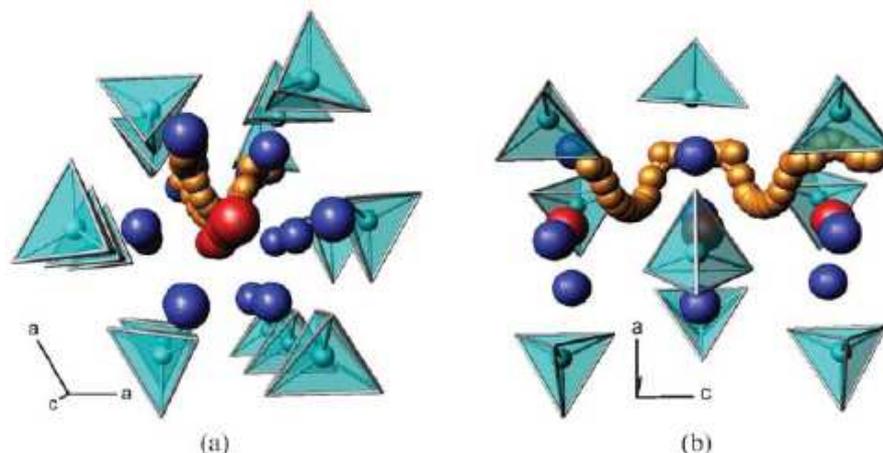


Figure I.12. Chemin de migration interstitiel des ions oxyde dans le matériau $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (a) vu de l'axe a, (b) vu perpendiculaire à l'axe c [5].

L'anisotropie de conduction des oxyapatites du monocristal (donnée dans le tableau I.5) montre que les canaux de l'oxygène sont responsables de la conduction élevée de l'oxyde ionique. L'augmentation de la conduction le long de l'axe c, n'est pas aussi élevée que prévu. En plus, l'énergie d'activation pour la conduction le long de l'axe c et le long de l'axe a ou b sont assez similaires, ce qui suggère que, bien que la voie de conduction principale soit le long des canaux d'ions oxyde, la conduction perpendiculaire de l'axe c est également non négligeable. C'est-à-dire qu'il y a un mécanisme de conduction relatif aux inter-canaux.

Tableau I.5. Evolution de la conductivité électrique dans les deux directions, parallèle et perpendiculaire à l'axe c, de monocristaux de structure apatite [63, 64].

Composition		$\sigma(\text{S/cm})$ at 500°C	$E_a(\text{eV})$ (basse Temp./haute temp.)
$\text{Sm}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Parallele à l'axe c	$1,2 \times 10^{-2}$	0,77/0,50
	Perpendiculaire à l'axe c	$2,6 \times 10^{-3}$	0,69/0,49
$\text{Pr}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Parallele à l'axe c	$6,4 \times 10^{-2}$	0,68/0,33
	Perpendiculaire à l'axe c	$1,3 \times 10^{-3}$	0,62/0,48
$\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Parallele à l'axe c	$1,3 \times 10^{-2}$	0,62/0,31
	Perpendiculaire à l'axe c	$1,2 \times 10^{-3}$	0,61/0,50

Une explication possible est proposée par la modélisation dans la littérature [5]. Le chemin de conduction inter-canaux est représenté sur la figure I.13. La relaxation locale autour du site

interstitiel conduit à la réduction de la distance par rapport à une unité voisine SiO_4 . Cela pourrait effectivement créer un chemin, par laquelle un oxyde interstitiel-ion est déplacé entre des canaux adjacents par une série de deux processus de type " SN_2 " (SN_2 = substitution nucléophile bimoléculaire), avec une rotation d'accompagnement des tétraèdres.

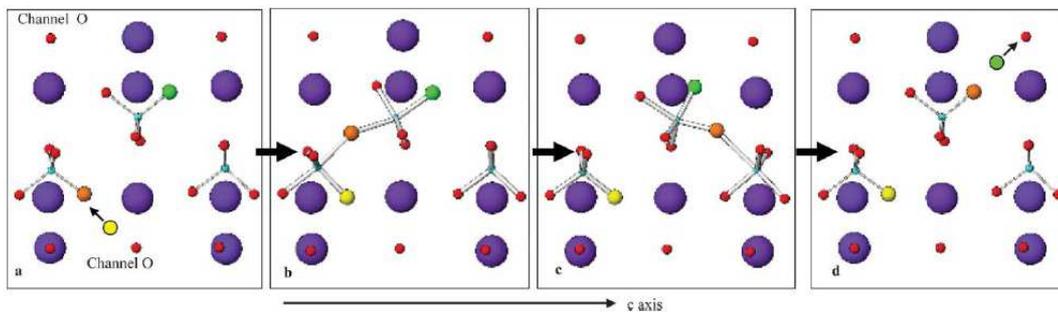


Figure I.13. Chemin de conduction entre des canaux adjacents via le processus de type " SN_2 " avec une rotation d'accompagnement des tétraèdres, obtenus à partir des résultats de simulation du matériau $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. L'intégration d'une périphérie interstitielle oxyde-ion (jaune) (a) les forces de l'oxygène de silicate (orange) entre les deux unités SiO_4 formant une unité Si_2O_9 (b), l'unité supérieure de silicate de rotation pour former une unité Si_2O_9 avec une unité voisine de silicate (c), et de l'oxygène sur le silicate de haut unité (vert) est lâché en tant que interstitielle dans un canal différent (d)[5].

I.3. Projection thermique

La projection thermique regroupe les procédés qui permettent de fondre et projeter un matériau sur un support où il se solidifie, afin d'élaborer le dépôt ou le revêtement. Récemment, l'intérêt de la projection thermique pour préparer les piles à combustible de type SOFC [66-73, 8, 74-80] s'est amplifié dû à ses avantages en termes d'efficacité de fabrication élevée, d'un coût de fabrication faible et d'une flexibilité importante entre autres.

I.3.1. Historique et principe de la projection thermique

La première utilisation de la projection thermique remonte au début du 20ème siècle par M.U.Schoop, en Suisse. Il eut l'idée d'utiliser un chalumeau oxyacétylénique pour projeter un métal à bas point de fusion sur un substrat (pièce à revêtir) [81]. Cette technique était utilisée afin de protéger des pièces en acier par des revêtements de zinc et d'aluminium.

Depuis

1911: Utilisation de la projection à l'arc électrique par M.U.Schoop

- 1951: Invention de la projection plasma
1955: Naissance du canon à détonation
1975: Création de la projection plasma sous faible pression de gaz inerte
1983: Début de la projection à flamme supersonique (HVOF)
1991: Emergence de la projection plasma sous gaz neutre à pression supérieure à la pression atmosphérique
1995: Développement de la projection froide.

La projection thermique consiste à utiliser une source de chaleur afin de fondre et d'accélérer un matériau en le confinant pour qu'il vienne s'écraser sous forme de lamelles sur le substrat et construire le dépôt par empilement successif de ces lamelles [82, 83]. Le matériau à projeter se présente généralement sous forme de poudre, fils ou baguettes [82].

La source de chaleur doit pouvoir fournir suffisamment de chaleur pour chauffer le matériau et produire un jet gazeux capable de transporter le matériau jusqu'au substrat. Plusieurs procédés de projection thermique peuvent être différenciés par la source d'énergie mise en œuvre :

- Source d'énergie chimique de combustible :

La projection à la flamme

Ce procédé utilise la combustion d'un gaz pour porter le matériau à déposer à sa température de fusion et le projeter sur le substrat. Ce procédé permet de déposer des matériaux, par exemple de type Zn, Al, Ni, Al₂O₃ revêtu de Ni, etc. Il est possible de projeter le matériau sous forme de poudre ou de fils. Ce procédé est le plus simple et le moins coûteux parmi les techniques de projection thermique. Mais il est limité en température et en vitesse de projection.

La projection à la flamme supersonique

Elle utilise le même principe que la projection à la flamme. Mais dans ce cas, une vitesse de gaz de 1800 à 2200 m·s⁻¹ et une température de 2500 à 2800 °C sont atteintes. Elle permet donc de réaliser un dépôt plus dense que celui réalisé par la projection à la flamme.

La projection par détonation

Comme la projection à flamme supersonique, cette projection a le même principe que la projection à la flamme. Dans ce cas, la combustion utilisée comme source de chaleur est discontinue. Elle se produit dans un canon à l'aide d'une bougie qui enflamme un mélange acétylène-oxygène par exemple. La poudre est chauffée par cette explosion et entraînée par l'onde de choc (3000 m·s⁻¹).

-Source d'énergie électrique :**La projection à l'arc électrique**

Elle utilise comme source de chaleur pour fondre le matériau un arc électrique entre deux électrodes qui se présentent sous forme de fils consommables. Ce procédé de projection est simple et économique. La température de zone de fusion peut être de l'ordre de 6000K. Le matériau fondu est accéléré par l'air ou un gaz neutre comprimé. Ce procédé est limité aux matériaux conducteurs.

La projection plasma

Dans ce procédé, le plasma est généré à partir des gaz injectés dans une torche de courant continu ou d'induction. Les propriétés du plasma thermique sont favorables à des transferts thermiques et cinétiques. Le plasma a une température suffisamment élevée (environ 15000°C à cœur) pour fondre tous les matériaux et une vitesse assez élevée (de 200 à 2000 m.s⁻¹) pour accélérer les matériaux [83]. Ce procédé sera décrit plus précisément dans le chapitre I.2.3.

Projection à froid

Cette technique très récente est encore en développement. Elle consiste à utiliser un jet de gaz sous haute pression pour projeter des particules sous forme solide à grande vitesse ; c'est avec la déformation plastique que les particules s'adhèrent au substrat. Ce procédé permet de diminuer l'oxydation des particules et de limiter l'échauffement des matériaux et des contraintes résiduelles.

I.3.2. Projection plasma

La projection plasma est un procédé qui permet de projeter des particules métalliques ou céramiques dans un état fondu ou semi-fondu, sur le substrat. Elle a de très nombreuses applications dans les domaines industriels [84, 85, 72, 8, 1, 86-88] : par exemple pour les revêtements dans le domaine du biomédical, pour les dépôts pour des applications tribologiques, pour les couches de protection contre la corrosion, les barrières thermiques, les revêtements de protection contre les gaz chauds, les couches isolantes électriques à haute température, etc. Aujourd'hui, plus de 90% des systèmes industriels de projection plasma utilisent les torches plasma de courant continu [89]. Dans cette partie, on présentera principalement la projection plasma de courant continu.

I.3.2.1. Principe de la projection plasma

Le plasma produit par le passage d'un écoulement gazeux dans un arc électrique, est utilisé en tant que source de chaleur. La poudre injectée dans le plasma, est chauffée et projetée sur le substrat. Ce procédé peut se décomposer en 4 étapes différentes (représentées sur la figure I.14) :

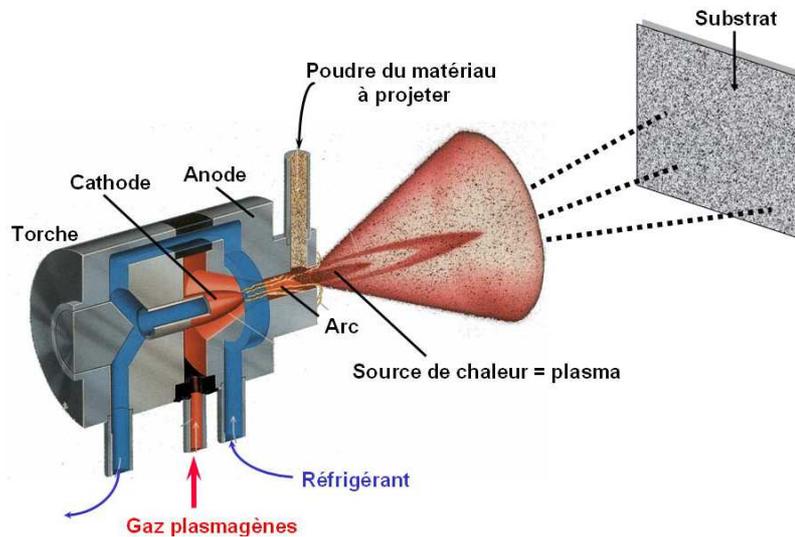


Figure I.14. Représentation schématique de la projection plasma [1].

- **1^{ère} étape : génération du plasma** : Un arc électrique de forte intensité est généré entre l'anode et la cathode à l'aide d'une alimentation électrique afin d'ioniser les gaz (argon, hydrogène, hélium ou azote). Le plasma créé, est électriquement neutre et constitué d'un mélange de molécules, d'ions, d'atomes et d'électrons.

Les plasmas ont des propriétés de hautes températures, de vitesses élevées, et possèdent de bonnes conductivités thermique et électrique. La nature des gaz jouent un rôle important sur les propriétés du plasma [90]. L'ajout d'hydrogène entraîne par exemple une augmentation de l'enthalpie du plasma. De par sa conductivité thermique, l'hydrogène favorise aussi le transfert de quantité de chaleur aux particules. L'ajout d'hélium dans les gaz, sert à augmenter la viscosité du jet.

- **2^{ème} étape : injection de la poudre à l'aide d'un gaz porteur** : Normalement, le matériau sous forme de poudre est injecté dans le plasma jet à l'aide d'un gaz porteur, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur de l'anode. Afin d'augmenter le temps de contact entre plasma et particules ou encore permettre d'éviter le colmatage des particules fondues sur l'anode, des angles différents entre l'injecteur de poudre et l'axe de plasma jet, peuvent être ajustés. Le débit de gaz porteur joue alors un rôle important sur la trajectoire des particules.

- **3^{ème} étape : chauffage et accélération des particules dans le jet de plasma** : les particules

sont fondues et accélérés par le jet de plasma. L'état de fusion des particules dépend de la température du jet de plasma et du temps de séjour des particules dans le jet. Le principal mécanisme de chauffage des particules est celui de la conducto-convection dans la couche limite thermique [91]. Les autres paramètres jouent aussi un rôle sur le chauffage, par exemple: la morphologie de la poudre ou encore la conductivité thermique du matériau. L'accélération des particules est due à plusieurs forces qui sont la force de traînée, la force d'inertie, la force de gravité, la force due au gradient de pression. En général, la force de traînée est la force principale, elle est exercée par le plasma, et est fonction de la taille des particules, de la viscosité du plasma et de la vitesse relative entre le jet et les particules.

- **4^{ème} étape : construction du dépôt** : Le dépôt réalisé par projection plasma se construit par empilements de lamelles issues de particules plus ou moins bien fondues. En effet, lors de la collision des particules avec le substrat, celles-ci prennent une forme écrasée ressemblant à des lamelles. L'énergie cinétique et thermique des particules se transforment alors en déformation visqueuse et en énergie de surface. La formation du dépôt peut être divisée par les étapes suivantes:

La formation d'une lamelle écrasée, la formation d'une couche constituée par empilement de lamelles écrasées, le surchappement des cordons pour former une passe, la dernière étape correspondant au temps entre deux passages successifs de la torche au même endroit. L'étalement de la particule peut être décomposée en trois étapes de l'impact initial (une phase très courte, de quelques nanosecondes, correspondant à l'impact initial avec le plus souvent un phénomène d'éclaboussure), à l'étalement de la particule (une deuxième phase de l'ordre de la microseconde), et enfin au refroidissement et à la solidification de la lamelle (quelques microsecondes pour le refroidissement de la lamelle), comme montrées sur la figure I.15. L'étalement des particules est un phénomène complet qui dépend de nombreux paramètres.

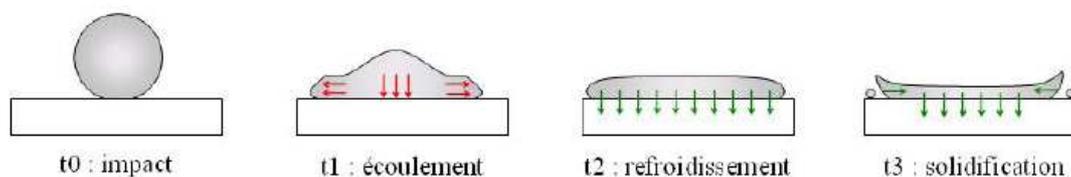


Figure I.15. Mécanismes d'étalement des lamelles.

La microstructure du dépôt réalisé par la projection plasma est illustrée en figure I.16. Le revêtement comprend certains défauts: des particules infondues, des porosités, des fissures interlamellaires (macrofissuration), ou encore des fissures intralamellaires (microfissuration).

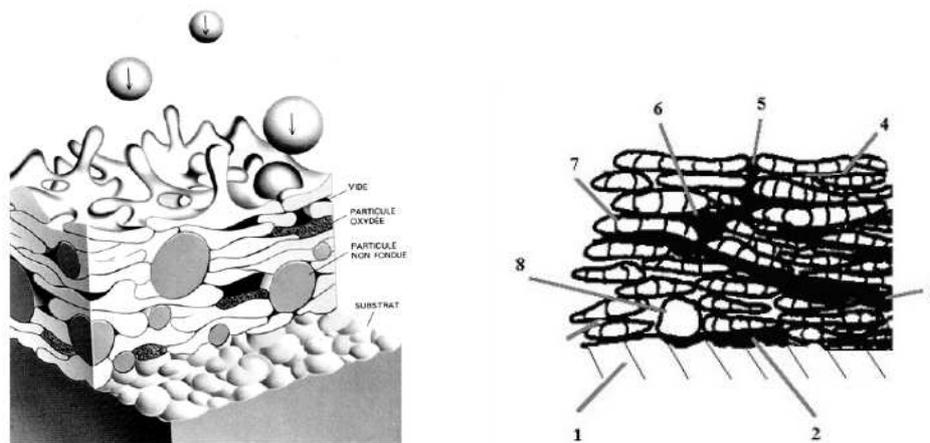


Figure I.16. Représentation schématique de l'empilement de lamelles en projection plasma (a)[1] et microstructure d'un dépôt (b)[13] 1 substrat fondu, 2 défaut d'adhérence, 3 microfissures parallèles à la surface dues aux contraintes thermiques, 4 microfissures interlamellaires, 5 microfissures perpendiculaires à la surface, 6 porosité ouverte, 7 microfissures interlamellaires dues aux contraintes de trempe 8 particule infondue.

La microstructure dépend des paramètres de la projection plasma. Quelques paramètres importants influençant la qualité du dépôt [83] sont listés ci après : puissance, pression du gaz principale, pression de gaz auxiliaire, débit de poudre, angle d'injection, rugosité de la surface, température du substrat, distance de projection, atmosphère de projection.

I.3.2.2. Développement de la projection plasma

La projection plasma sous air est la plus couramment utilisée, car elle permet de projeter des matériaux insensibles à l'oxygène. Afin d'augmenter le domaine d'application de la projection plasma, plusieurs procédés sont développés :

-La projection en atmosphère inerte

Ce procédé représente une solution pour projeter les matériaux sensibles à l'oxygène. Généralement, cela est réalisé dans une chambre remplie d'argon.

-La projection plasma sous haute pression

Dans une atmosphère à haute pression, l'expansion du plasma est beaucoup plus faible qu'à pression atmosphérique (figure I.17). On peut ainsi confiner la puissance du plasma et améliorer le chauffage de la poudre.

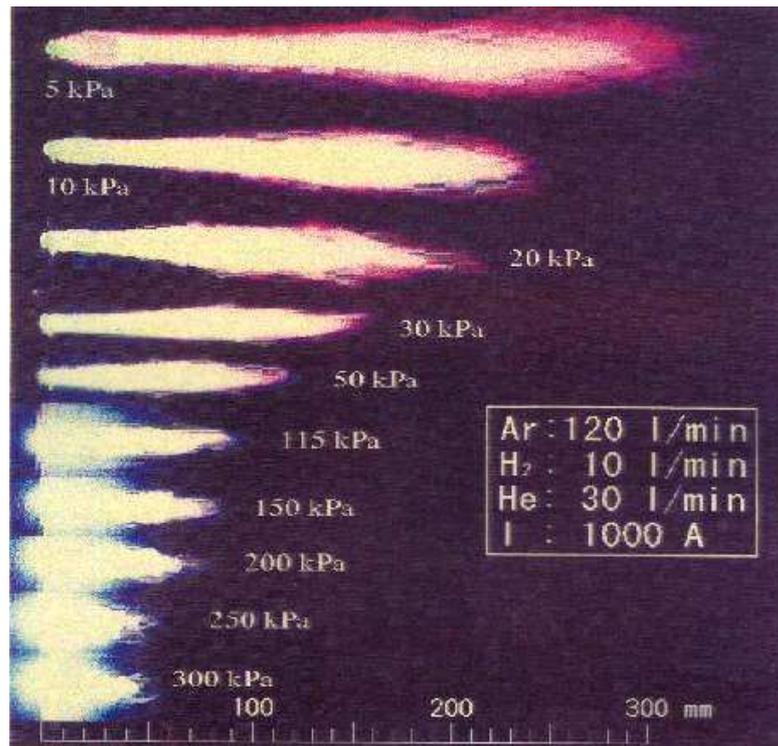


Figure I.17. Evolution du plasma en fonction de la pression dans l'enceinte de projection [8].

-La projection plasma sous faible pression

Avec une faible pression, l'expansion du plasma est beaucoup plus grande qu'à la pression atmosphérique (montré aussi sur la figure I.17). Un jet de plasma expansé permet d'accélérer des particules à une vitesse plus grande. Cela contribue à améliorer l'étalement des particules, donc la densité et l'adhérence du dépôt. Mais l'expansion du plasma diminue la densité d'énergie, ce qui s'accompagne alors de la difficulté de projeter les matériaux à haut point de fusion. C'est pourquoi, la conception d'un procédé de type PS-PVD est donc proposé, qui permet d'évaporer les matériaux avec le plasma et de fabriquer les revêtements de structure colonnaire de type PVD. Ce procédé est développé au LERMPS (France) et Sulzer (Suisse). La figure I.18 représente les microstructures de revêtement de YSZ et de Cu de structure colonnaire.

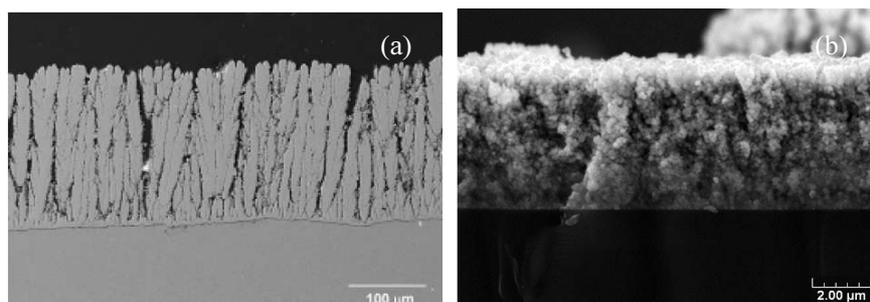


Figure I.18. Revêtement de YSZ de structure colonnaire déposé par PS-PVD (a)YSZ [6] (b)Cu.

I.3.3. Utilisation de la projection thermique pour l'élaboration de la pile de type SOFC

Au cours des dernières années, la projection plasma a été largement appliquée pour élaborer des composants de la pile à combustible de type SOFC [68, 76, 77, 80]. Elle a la capacité d'augmenter l'efficacité de la production et de diminuer le coût de fabrication. Différents types de projection plasma (APS, VPS, et SPS) ont été utilisés pour fabriquer les éléments anode, cathode et électrolyte.

I.3.3.1. Fabrication de l'anode

La couche constitutive de l'anode doit être poreuse afin de permettre au combustible d'atteindre l'électrolyte. Généralement, le dépôt réalisé par projection plasma a une porosité de l'ordre de 5 vol% à 15 vol%, qui est moins importante que celle souhaitée : environ 40% vol. L'augmentation de la porosité de l'anode projetée par plasma, peut être réalisée par la réduction de NiO dans le dépôt [77, 92]. L'utilisation de graphite revêtu de Ni au lieu du Ni favorise l'augmentation de la porosité de l'anode.

L'anode avec un changement graduel des compositions et microstructures peut être élaborée par projection plasma en changeant progressivement les débits des poudres pendant la projection. Par le contrôle des compositions et microstructures, cela permet de diminuer la contrainte thermique et d'augmenter les zones de point triple dans le dépôt.

I.3.3.2. Fabrication de la cathode

La projection plasma est un procédé qui permet d'élaborer aussi la cathode [75, 80, 93]. La réaction chimique entre les matériaux de la cathode et de l'électrolyte, peut être évitée grâce à une forte vitesse de refroidissement des particules. Le principal problème lié au procédé est la décomposition du matériau de la cathode, spécialement pour le manganite de lanthane de structure pérovskite. Pour résoudre ce problème, un traitement thermique, doit être réalisé afin de régénérer la structure cristalline de la pérovskite.

La projection plasma sous air, la projection plasma sous faible pression et la projection à la flamme sont principalement utilisées pour réaliser la cathode. Une interface entre la cathode poreuse et l'électrolyte dense devrait être obtenue avec un grand nombre de points de contact pour améliorer les caractéristiques de la pile de type SOFC. Généralement, il est impossible d'injecter des particules trop petites (inférieure à 5 micromètres), par ces procédés. Cela peut être obtenu grâce à la projection de suspensions, dont le principe est d'injecter des particules de l'ordre du nanomètre ou micromètre [75].

I.3.3.3. Fabrication de l'électrolyte

La projection thermique sous pression atmosphérique (APS) est souvent utilisée pour fabriquer l'électrolyte de la pile de type SOFC. Un traitement thermique ou chimique du dépôt après projection est parfois nécessaire afin de densifier l'électrolyte. Mais dans certains cas, cela n'est pas permis après projection. Un autre moyen pour augmenter la densité de l'électrolyte est alors de projeter des poudres plus fines. La projection de suspension (SPS) devient alors une méthode susceptible de réaliser cet électrolyte dense. Mais il y a beaucoup de paramètres qui influencent la qualité du dépôt.

Après une recherche d'une dizaine d'années, il semble que la projection LPPS soit capable de fabriquer le dépôt dense. En effet, des électrolytes de YSZ denses et minces ont été réalisés avec la torche de F4VB et la buse supersonique par DLR (Allemagne), ou avec la torche O3CP (Sulzer).

Les microstructures de l'électrolyte de YSZ, réalisés par APS, SPS, LPPS ou VLPPS sont montrés en figure I.19.

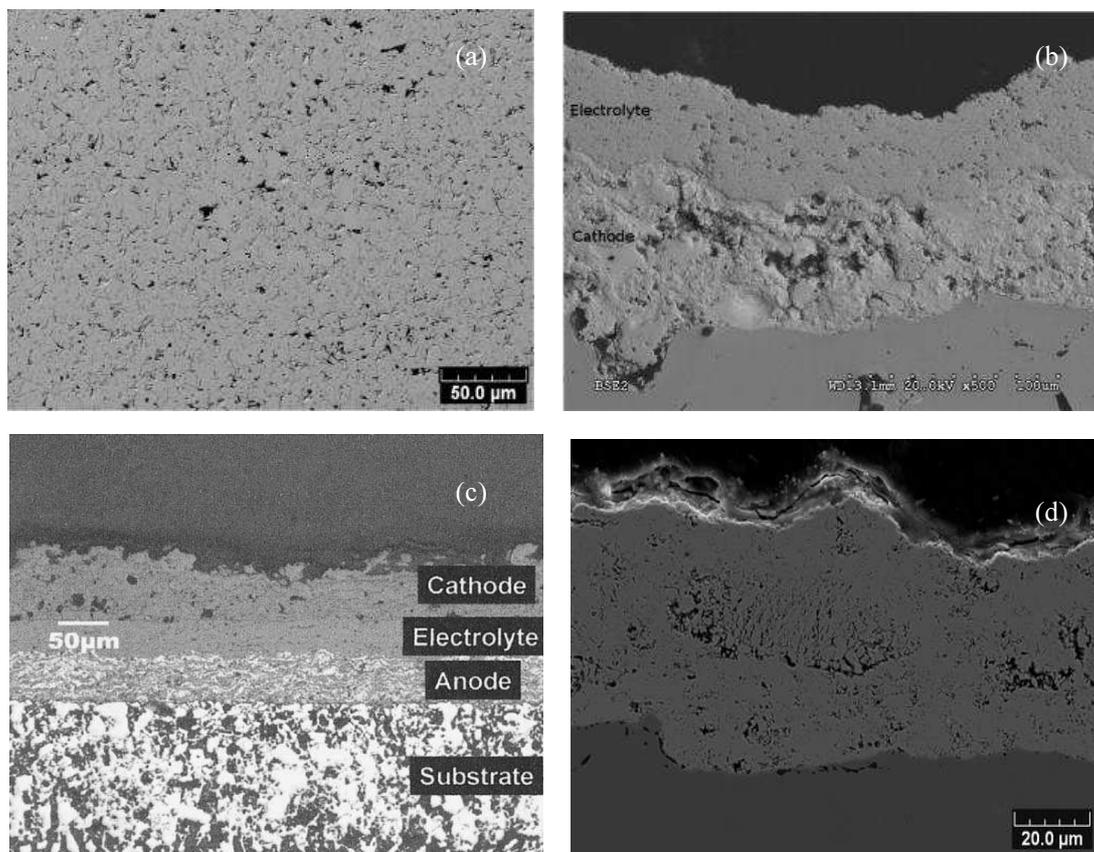


Figure I.19. Microstructure de l'électrolyte YSZ réalisé par (a) APS [12] (b)SPS [15] (c)VPS [16](d)VLPPS [17].

I.4. Objectif de la recherche

Ce chapitre montre que les oxyapatites à base de silicate substitué au site de Si représentent de bonnes potentialités notamment en matière de conductivités électriques pour une application d'électrolyte de pile à combustible de type SOFC à température intermédiaire. En tant que nouveau matériau pour l'électrolyte, il pose la difficulté de la réalisation d'un dépôt par projection thermique qui reste l'une des techniques les moins coûteuses et les plus efficaces d'un point de vue rendement.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le processus de synthèse du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ et de réaliser le dépôt de ce matériau par projection thermique dans le but de l'utiliser comme électrolyte de pile IT-SOFC.

Ce matériau sera initialement synthétisé par frittage en phase solide à haute température et sera projeté ensuite par projection thermique pour deux conditions environnementales sous air et sous faible pression. Une étude du procédé du traitement thermique du dépôt sera menée afin de réaliser sa recristallisation et sa densification. La cinétique de la cristallisation isotherme du dépôt réalisé par projection plasma sous air, sera déterminée par mesure de la conductivité électrique. Finalement, afin de vérifier la faisabilité de la préparation de la pile constituée de l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$, des piles de structure planaire seront élaborées.

I.5. Références bibliographiques

1. Herman, H., Plasma-sprayed Coatings. *Scientific American*, 1988. 259: p. 112-117.
2. P.D.Lilley, E.E., F.Gross. EUR Report 12249,. 1988. Luxemburg: Office for Official Public of the European Communities.
3. J.A. Kilner , B.C.H.S., In: O.T. Sorensen. Nonstoichiometric Oxides. in Academic Press. 1981. New York.
4. J.T.Brown, Solid oxide fuel cell technology. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 1988. 3(2): p. 193-198.
5. Emma Kendrick, M.S.I., Peter R.slater, Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties. *Jouranl of Materials chemistry*, 2007. 17: p. 3104-3111.
6. von Niessen, K., M. Gindrat, and A. Refke, Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD™. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010. 19(1): p. 502-509.
7. Julian R. Tolchard, M.S.I.a.P.R.S., Defect Chemistry and Oxygen Ion Migration in the Apatite-Type Materials $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Jouranl of Materials chemistry*, 2003. 13: p. 1956-1961.
8. Sodeoka, S., M. Suzuki, and K. Ueno, Effects of high-pressure plasma spraying for yttria-stabilized zirconia coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1996. 5(3): p. 277-282.
9. Nakayama, S. and M. Sakamoto, Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *Journal of the European Ceramic Society*, 1998. 18(10): p. 1413-1418.
10. Haile, S.M., Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, 2003. 51(19): p. 5981-6000.
11. Yahiro, H., et al., Electrical properties and microstructure in the system ceria-alkaline earth oxide. *Journal of Materials Science*, 1988. 23(3): p. 1036-1041.
12. Zhang, C., et al., Study on gas permeation behaviour through atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia coating. *Surface and Coatings Technology*, 2008. 202(20): p. 5055-5061.
13. S.Kuroda. Properties and characterization of thermal sprayed coating-A review of recent research progress. in *Thermal spraying: meeting the challenge of the 21 st century*. 1998. USA: ASM International.
14. E.Baur, H.Z.P., ed. *Z.elektrochem*. Vol. 43. 1937. 727.
15. Waldbillig, D. and O. Kesler, The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2009. 203(15): p. 2098-2101.
16. M. Lang, A.D., T. Franco, Z. Ilhan, A. Nestle and G. Schiller et al., Electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed planar solid oxide fuel cells and short stacks for mobile application. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2005. 26(4): p. 67-74.
17. C. Verdy, C.Z., D. Sokolov; H. Liao, D. Klein, C. Coddet Gas-Tight Coatings Produced by Very Low Pressure Plasma Spraying. in *International Thermal Spray Conference & Exposition 2008*. 2008: ASM.

18. Ohtani, T., et al., Electrical resistivity and thermopower of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ and $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ at elevated temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000. 20(16): p. 2721-2726.
19. Liu, Y., C. Compson, and M. Liu, Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate-temperature SOFCs. *Fuel Cells Bulletin*, 2004. 2004(10): p. 12-15.
20. Suzuki, T., et al., Composite $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ -YSZ cathode for SOFC. *Solid State Ionics*, 2006. 177(19-25): p. 2071-2074.
21. S. Nakayama, H.A.a.Y.S., Ionic Conductivity of $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy). *Chem. Lett*, 1995. 24: p. 431.
22. S. Nakayama, M.S., M. Higuchi, K. Kodaira, M. Sato, and T.S.a.K.I. S. Kakita, *J. Eur. Ceram. Soc*, 1999. 19: p. 507.
23. Sakamoto, S.N.a.M., *J. Eur. Ceram. Soc.* 18(1998): p. 1413.
24. Hideki Yoshioka, Y.N., Shigeo Tanase, Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions. *Solid State Ionics*, 2008.
25. Yoshioka, H., Y. Nojiri, and S. Tanase, Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions. *Solid State Ionics*, 2008. 179(38): p. 2165-2169.
26. Mineshige, A., et al., Electrical properties of $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ -based oxides. *Solid State Ionics*, 2008. 179(21-26): p. 1009-1012.
27. Yoshioka, H. and S. Tanase, Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2005. 176(31-34): p. 2395-2398.
28. Kendrick, E., M.S. Islam, and P.R. Slater, Investigation of the structural changes on Zn doping in the apatite-type oxide ion conductor $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$: A combined neutron diffraction and atomistic simulation study. *Solid State Ionics*, 2007. 177(39-40): p. 3411-3416.
29. Shaula, A.L., et al., Oxygen ionic and electronic transport in apatite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. 25(12): p. 2583-2586.
30. Kharlamova, T., et al., Fe- and Al-doped apatite-type lanthanum silicates: Structure and property characterization. *Solid State Ionics*, 2009. 180(11-13): p. 796-799.
31. Slater, P.R., J.E.H. Sansom, and J.R. Tolchard, Development of apatite-type oxide ion conductors. 2004. p. 373-384.
32. Huijsmans, J.P.P., *Ceramics in solid oxide fuel cells. Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2001. 5(4): p. 317-323.
33. Minh, N.Q., *Solid oxide fuel cell technology--features and applications. Solid State Ionics*, 2004. 174(1-4): p. 271-277.
34. Steele, B.C.H., *Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. Journal of Materials Science*, 2001. 36(5): p. 1053-1068.
35. Yamamoto, O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. Electrochimica Acta*, 2000. 45(15-16): p. 2423-2435.
36. Iida, T., et al., Internal Reforming of SOFCs. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(2): p. B234-B241.
37. Jung, G.-B., K.-F. Lo, and S.-H. Chan, Effect of pretreatments on the anode structure

- of solid oxide fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007. 11(10): p. 1435-1440.
38. Li, S., et al., A direct-methane solid oxide fuel cell with a double-layer anode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007. 11(1): p. 59-64.
 39. Sarantaridis, D. and A. Atkinson, Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review. 2007. p. 246-258.
 40. Etsell, T.H. and S.N. Flengas, Electrical properties of solid oxide electrolytes. *Chemical Reviews*, 1970. 70(3): p. 339-376.
 41. Kharton, V.V., E.N. Naumovich, and A.A. Vecher, Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. I. ZrO₂-based ceramic materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1999. 3(2): p. 61-81.
 42. Huang, W. and S. Gopalan, Bi-layer structures as solid oxide fuel cell interconnections. *Solid State Ionics*, 2006. 177(3-4): p. 347-350.
 43. Duran, P., et al., Formation, sintering and thermal expansion behaviour of Sr- and Mg-doped LaCrO₃ as SOFC interconnector prepared by the ethylene glycol polymerized complex solution synthesis method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. 24(9): p. 2619-2629.
 44. Piccardo, P., et al., Interconnect materials for next-generation solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009. 39(4): p. 545-551.
 45. Fergus, J.W., Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering A*, 2005. 397(1-2): p. 271-283.
 46. Yang, Z., G-G. Xia, and J.W. Stevenson, Evaluation of Ni-Cr-base alloys for SOFC interconnect applications. *Journal of Power Sources*, 2006. 160(2): p. 1104-1110.
 47. J.Molenda, K.S., W.Zajac, Functional materials for the IT-SOFC. *Journal of Power Sources*, 2007. 173: p. 657-670.
 48. Naray-Szabo, S., Zeitsch-Krist, 1930. 75: p. 387.
 49. PQNTEIX, P.-J., Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique. 2005, Université de LIMOGES. p. 21.
 50. Tomoyuki Iwata, K.F., Emilie Bechade, Structural change of oxide-ion-conducting lanthanum silicate on heating from 295 to 1073 K. *Solid State Ionics*, 2007. 178: p. 1523-1529.
 51. Béchade, E., et al., Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008. 28(14): p. 2717-2724.
 52. Nakao, T., et al., Chemical stability of La₁₀Si₆O₂₇ and its application to electrolytes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2008. 179(27-32): p. 1567-1569.
 53. Nakayama, S. and M. Sakamoto, Ionic conductivities of apatite-type La_x(GeO₄)₆O_{1.5X-12} (X=8-9.33) polycrystals. *Journal of Materials Science Letters*, 2001. 20(17): p. 1627-1629.
 54. L. Leon-Reina, M.C.M.S., E.R. Losilla, et al, Crystalchemistry and oxide ion conductivity in the lanthanum oxygermanate apatite series. *Chem. Mater.*, 2003. 15: p. 2099-2108.
 55. Yoshioka, H., Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006. 408-412: p. 649-652.

56. Najib, A., et al., Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors. *Dalton Transactions*, 2004(19): p. 3106-3109.
57. E. Kendrick, J.E.H.S., J. R. Tolchard, M. S. Islam and P. R. Slater, Neutron diffraction and atomistic simulation studies of Mg doped apatite-type oxide ion conductors. *Faraday Discuss*, 2007. 134: p. 181-194.
58. Shaula, A.L., V.V. Kharton, and F.M.B. Marques, Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type $\text{La}_{10-x}(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{26\pm\delta}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005. 178(6): p. 2050-2061.
59. Kharton, V.V., F.M.B. Marques, and A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*, 2004. 174(1-4): p. 135-149.
60. J.E.H.Sansom, D.R., P.R.SLATER, A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases, $\text{La}_9.33\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *solid state ionics*, 2001. 139: p. 205-210.
61. J.R.Tolchard, P.R.S., A high temperature powder neutron diffraction structural study of the apatite-type oxide ion conductor, $\text{La}_{9.67}\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$. *journal of physics and chemistry of solids*, 2008. 69: p. 2433-2439.
62. Jo, S.H., P. Muralidharan, and D.K. Kim, Raman and Si-29 NMR spectroscopic characterization of lanthanum silicate electrolytes: Emphasis on sintering temperature to enhance the oxide-ion conductivity. *Electrochimica Acta*, 2009. 54(28): p. 7495-7501.
63. Nakayama, S. and M. Highchi, Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (RE = Pr, Nd and Sm) single crystals. *Journal of Materials Science Letters*, 2001. 20(10): p. 913-915.
64. Nakayama, S., et al., Ionic conductivities of apatite type $\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5x-12}$ (X = 9.20 and 9.33) single crystals. *Journal of Materials Science Letters*, 2000. 19(2): p. 91-93.
65. Laura León-Reina, E.R.L., María Martínez-Lara, Sebastián Bruque and Miguel A. G. Aranda, Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes. *Jouranal of Materials chemistry*, 2004. 14: p. 1142-1149.
66. Okumura, K., et al., Development of thermal spraying-sintering technology for solid oxide fuel cells. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000. 9(3): p. 354-359.
67. Zheng, R., et al., A study of Ni + 8YSZ/8YSZ/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ITSOFC fabricated by atmospheric plasma spraying. *Journal of Power Sources*, 2005. 140(2): p. 217-225.
68. Zhang, C., et al., Characterization of YSZ solid oxide fuel cells electrolyte deposited by atmospheric plasma spraying and low pressure plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006. 15(4): p. 598-603.
69. White, B.D., O. Kesler, and L. Rose, Air plasma spray processing and electrochemical characterization of SOFC composite cathodes. *Journal of Power Sources*, 2008. 178(1): p. 334-343.
70. Vařn, R., et al., Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS). *Surface and Coatings Technology*, 2007. 202(3): p. 499-508.
71. Tsukuda, H., A. Notomi, and N. Histatome, Application of plasma spraying to tubular-type solid oxide fuel cells production. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000. 9(3): p. 364-368.
72. Thompson, J.A. and T.W. Clyne, The effect of heat treatment on the stiffness of

- zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs. *Acta Materialia*, 2001. 49(9): p. 1565-1575.
73. Sttöer, D., et al., Plasma_sprayed components for SOFC applications. *Surface and Coatings Technology*, 2006. 201(5): p. 2002-2005.
 74. Rambert, S., A.J. McEvoy, and K. Barthel, Composite ceramic fuel cell fabricated by vacuum plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. 19(6-7): p. 921-923.
 75. Monterrubio-Badillo, C., et al., Preparation of LaMnO₃ perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes. *Surface and Coatings Technology*, 2006. 200(12-13): p. 3743-3756.
 76. Li, C.-X., C.-J. Li, and G.-J. Yang, Development of a Ni/Al₂O₃ Cermet-Supported Tubular Solid Oxide Fuel Cell Assembled with Different Functional Layers by Atmospheric Plasma-Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009. 18(1): p. 83-89.
 77. Li, C.-X., C.-J. Li, and L.-J. Guo, Effect of composition of NiO/YSZ anode on the polarization characteristics of SOFC fabricated by atmospheric plasma spraying. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(7): p. 2964-2969.
 78. Jia, L. and F. Gitzhofer, Induction Plasma Synthesis of Nano-Structured SOFCs Electrolyte Using Solution and Suspension Plasma Spraying: A Comparative Study. *Journal of Thermal Spray Technology*. 19(3): p. 566-574.
 79. Hwang, C. and C.-h. Yu, Formation of nanostructured YSZ/Ni anode with pore channels by plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2007. 201(12): p. 5954-5959.
 80. Hui, R., et al., Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges. *Journal of Power Sources*, 2007. 170(2): p. 308-323.
 81. Fauchais, P., A. Vardelle, and B. Dussoubs, Quo vadis thermal spraying? *Journal of Thermal Spray Technology*, 2001. 10(1): p. 44-66.
 82. LECH.PAULOWSKI. The science and engineering of thermal spray coatings. 1995: WILEY.
 83. B.Heimann, R., plasma-spraying coating. 1996.
 84. Zhang, X.C., et al., Modeling of the residual stresses in plasma-spraying functionally graded ZrO₂/NiCoCrAlY coatings using finite element method. *Materials & Design*, 2006. 27(4): p. 308-315.
 85. Varacalle Jr, D.J., et al., Titanium carbide coatings fabricated by the vacuum plasma spraying process. *Surface and Coatings Technology*, 1996. 86-87(Part 1): p. 70-74.
 86. Guipont, V., et al., High-pressure plasma spraying of hydroxyapatite powders. *Materials Science and Engineering A*, 2002. 325(1-2): p. 9-18.
 87. Georgiopoulou, E. and A. Tsetsekou, Development of YBCO coatings by atmospheric plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000. 20(16): p. 2779-2787.
 88. Chwa, S.O. and A. Ohmori, Microstructures of ZrO₂-8wt.%Y₂O₃ coatings prepared by a plasma laser hybrid spraying technique. *Surface and Coatings Technology*, 2002. 153(2-3): p. 304-312.
 89. Fauchais, P., et al., Developments in direct current plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2006. 201(5): p. 1908-1921.

90. Janisson, S., et al., Plasma spraying using Ar-He-H₂ gas mixtures. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1999. 8(4): p. 545-552.
91. Chen, X., particle heating in a thermal plasma. *Pure&Appl.Chem*, 1988. 60(5): p. 651-662.
92. Kim, S., et al., Development and microstructure optimization of atmospheric plasma-sprayed NiO/YSZ anode coatings for SOFCs. *Surface and Coatings Technology*, 2008. 202(14): p. 3180-3186.
93. Nie, H., et al., LSM cathodes for SOFC prepared by plasma spraying. *Journal of Materials Science Letters*, 2002. 21(24): p. 1951-1953

Chapitre II

Préparation du silicate de lanthane d'apatite dopé par magnésium

Afin d'élaborer la couche électrolyte de la pile de type SOFC par projection plasma, il est nécessaire de préparer la poudre qui sera utilisée en projection. Comme présenté dans la bibliographie, le silicate de lanthane d'apatite présente une conductivité électrique élevée, spécialement pour le dopage du site cation Si^{4+} . L'objectif de cette partie des travaux est la préparation du silicate de lanthane dopé par magnésium ($\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$) par voie solide à haute température, où le cation de type Mg^{2+} remplace le cation de type Si^{4+} ceci dans le but d'élever sa conductivité ionique. Les paramètres de préparation ont été optimisés. Les phases ainsi que et la microstructure ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Les propriétés électriques ont été mesurées par la méthode quatre points en courant continu.

II.1. Méthode de synthèse des oxydes d'apatite

Les synthèses par voie solide ou gel-sol sont les deux principales méthodes permettant de synthétiser les oxyapatites silicatées. La synthèse par voie solide consiste à porter à haute température un mélange de précurseurs sous forme d'oxydes solides avec des composés en proportion stœchiométrique. Les oxydes sont mélangés et chauffés à une température élevée mais qui reste inférieure à leur température de fusion. La réaction se passe à la surface de contact entre les particules solides. Le frittage est nécessaire afin de densifier la poudre en dessous de sa température de fusion en matériau massif. Pour les oxyapatites, un nouveau produit est obtenu par traitement thermique à une température d'environ 1600°C [3-6]. Cette méthode reste peu coûteuse et très facile à mettre en œuvre. Néanmoins, les produits obtenus en fin de synthèse ne sont pas toujours purs. En effet, les phases secondaires sont facilement formées lors de la synthèse des poudres, comme par exemple La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Ces phases isolantes influencent fortement les propriétés électriques.

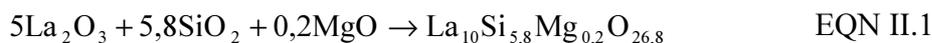
Afin d'éviter les problèmes rencontrés fréquemment avec la voie solide (température de frittage élevée, pureté relative des poudres, existence de phases secondaires, etc.), selon la littérature [2, 7, 8], un procédé basé sur la méthode de sol-gel peut être utilisé. Cela permet de synthétiser les oxyapatites sous forme de poudre ou massif à des températures relativement faibles.

Outre les synthèses par voie solide ou gel-sol, les méthodes par fusion de zone, gel-coulée en moule, ou broyage à sec sont aussi utilisées [9-11] pour parvenir à la synthèse des oxyapatites.

Dans cette étude, la voie solide a été choisie pour synthétiser le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ parce que c'est un moyen efficace pour préparer le matériau en grande quantité.

II.2. Procédé de synthèse

La voie solide a été utilisée pour préparer le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ de structure apatite à partir d'une poudre d'oxyde de lanthane (La_2O_3), d'oxyde de silicium (SiO_2), et d'oxyde de magnésium (MgO). La synthèse s'effectue par le frittage à température élevée selon la réaction chimique suivante:



Le frittage comportant deux étapes est employé afin de d'obtenir une bonne cristallisation du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$.

II.2.1. Matériaux

La synthèse s'effectue à partir d'oxydes sous forme de poudre. Les caractéristiques de ces trois poudres sont présentées ici.

- L'oxyde de silicate (SiO_2)

La silice existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes et à l'état combiné dans les silicates. Dans cette étude, la silice (fournie par la société Sinopharm Chemical Reagent Co, Ltd. Shanghai, Chine) est amorphe, de pureté de 99,99%, de masse molaire de $60,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de densité de $2,144 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Une micrographie de la poudre de silice amorphe observée par MEB est donnée sur la figure II.1.

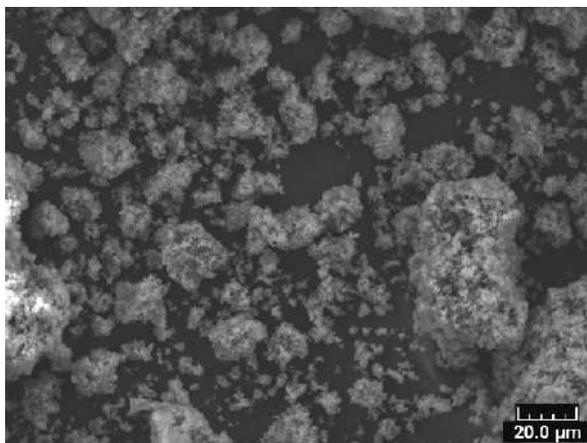


Figure II.1. Micrographie MEB de la poudre de silice amorphe.

La distribution de taille des particules de poudre SiO_2 , a été mesurée par granulomètre laser (MASTERSIZER 2000, Malvern Instruments Ltd., UK). Cette distribution est représentée sur la figure II.2.

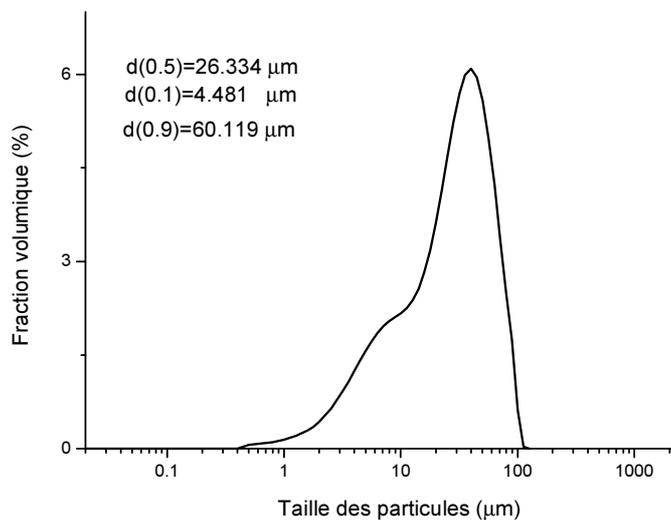


Figure II.2. Distribution de la taille des particules de poudre de SiO_2 .

- L'oxyde de lanthane

L'oxyde de lanthane (La_2O_3), fourni par la société Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd en Chine pur à 99,99%, 4N) est utilisé dans cette étude. Sa masse molaire et sa densité sont respectivement $325,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $6,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Une analyse par granulométrie laser (MASTERSIZER 2000, Malvern Instruments Ltd., UK) donne un diamètre moyen de $4,572 \mu\text{m}$ (figure II.3).

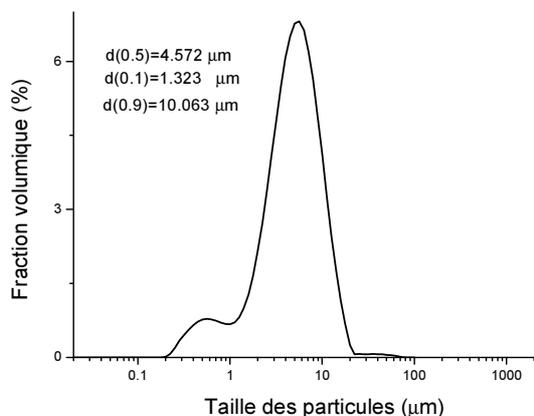


Figure II.3. Distribution de la taille des particules de poudre de La_2O_3 .

La morphologie de la poudre évaluée par MEB, est représentée sur la figure II.4. La poudre d'oxyde lanthane, très sensible à l'humidité et au dioxyde de carbone de l'air serait en fait un mélange d'oxyde La_2O_3 , d'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$ et d'hydroxycarbonate hydraté $\text{La}(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorphe. La diffraction des rayons X (figure II.5) montre l'existence de cet élément $\text{La}(\text{OH})_3$, qui influence la pureté de la poudre et des composés du produit fritté. Ce phénomène a été étudié [2,12] par une analyse thermogravimétrique couplée à analyse thermique différentielle.

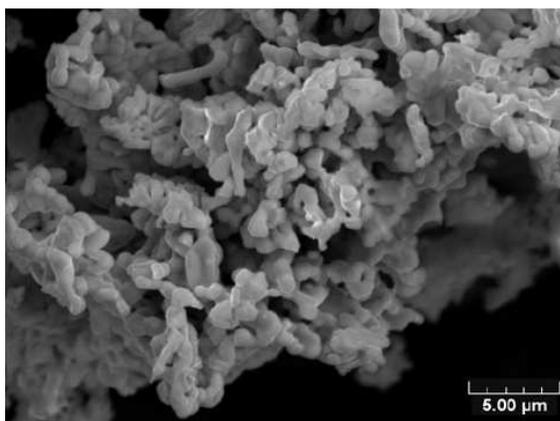


Fig II.4. Micrographie MEB de la poudre d'oxyde de lanthane.

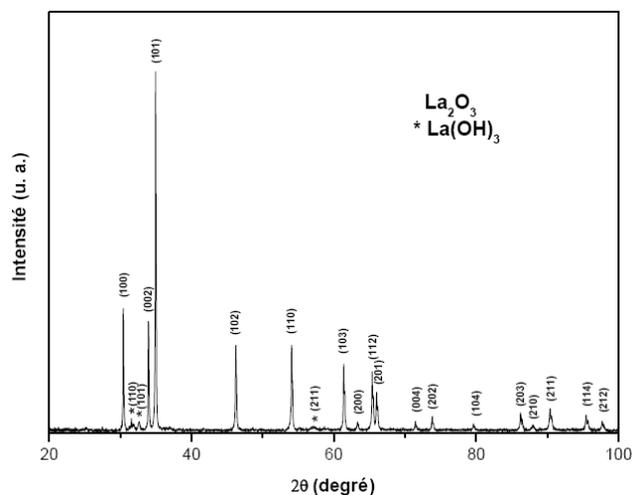


Figure II.5. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de lanthane.

Les décompositions du matériau $\text{La}(\text{OH})_3$ et $\text{La}(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ peuvent être divisées en trois étapes :

La première étape (a) correspondrait à deux réactions simultanées : perte d'une molécule

d'eau par $\text{La}(\text{OH})_3$, ainsi que déshydratation de l'hydroxycarbonate à 284°C selon :



La deuxième étape serait associée au départ d'une deuxième molécule d'eau de LaOOH à 417°C selon :



La troisième étape et dernière serait due à un départ de CO_2 de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ à 604°C selon :



Différentes températures de traitements thermiques (827°C et 1000°C) sont suggérées dans la littérature [2, 13] afin de régénérer complètement la phase La_2O_3 pure.

Dans cette étude, afin de résoudre ce problème causé par la sensibilité de l'oxyde La_2O_3 à l'humidité et au dioxyde de carbone, une calcination de la poudre à 1000°C est réalisée et peut permettre une décomposition de l'élément en phases secondaires. La pesée de la poudre pour faire le mélange avant frittage a été réalisée immédiatement après cette calcination.

- L'oxyde de magnésium

La magnésie (MgO), fournie par la Société ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH (Allemagne), a une pureté supérieure à 99%, une densité de plus de 99% et une surface spécifique de $7,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Comme l'oxyde de dopage, la taille moyenne des particules est inférieure à 100 nm.

II.2.2. Procédés de frittage

Le protocole de synthèse du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ est présenté dans la figure II.6. Le frittage comportant deux étapes est utilisé. Avant le frittage, il est nécessaire de préparer un mélange de réactifs ayant une stœchiométrie contrôlée. Les poudres d'oxyde de lanthane La_2O_3 et d'oxyde de silicium SiO_2 sont chauffées à 1000°C dans un four électrique sous air pendant 4 heures pour la déshydratation, et sont pesées dès la sortie du four afin limiter les contacts avec l'air. Les pourcentages massiques en poids des trois poudres calculés selon la composition théorique sont montrés dans le tableau II.1.

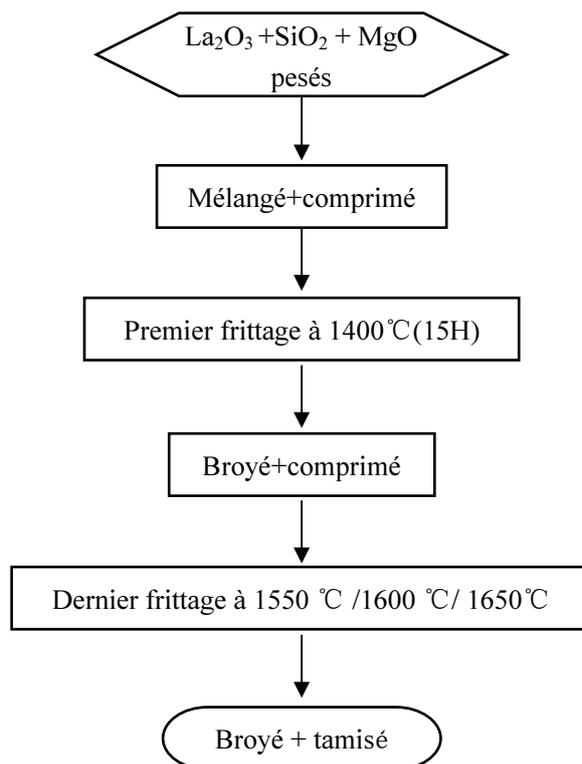


Figure II.6. Protocole de synthèse du matériau
 $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$.

Tableau II.1. Pourcentage massique des poudres.

Poudre	Pourcentage massique
La_2O_3	82.043%
SiO_2	17.551%
MgO	0.406%

- Mélange de poudres

Un mélange homogène des trois poudres pesées est nécessaire afin d'amorcer une réaction chimique uniforme. D'abord, une suspension de la poudre d'oxyde de magnésium MgO dans l'alcool est préparée à l'aide d'un bain ultrasonique pendant 15 minutes afin d'éliminer les agglomérats. Le mélange de poudres La_2O_3 et SiO_2 est préalablement homogénéisé au turbulats pendant 30 minutes (montré en figure II.7). Ensuite, le mélange de poudres de La_2O_3 et SiO_2 est ajouté dans la suspension d'oxyde de magnésium MgO . Le mélange de ces trois poudres est agité à l'aide d'un barreau aimanté pendant 4 heures. Ce procédé permet d'assurer une homogénéité de mélange de ces trois poudres (La_2O_3 , SiO_2 et MgO). Finalement le liquide mélangé est placé dans un étuve à 100°C pendant 10 heures afin

d'évaporer l'alcool.



Figure II.7. Photographie d'un turbulat

Les poudres mélangées et séchées, sont mises sous forme de pastilles de 30 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur par un pressage uniaxial pendant 20 minutes à l'aide d'une matrice en acier et d'une presse hydraulique permettant d'appliquer des pressions allant jusqu'à 40 MPa. Finalement, cette pastille est introduite sur une plaque de zircone yttrée dans un four électrique à haute température.

- Frittage

Suite à la mise en forme de pastille par pressage à sec, le frittage doit être effectué afin d'obtenir le matériau ($\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$) cristallisé. Le procédé de frittage consiste en une consolidation et une densification par action de la chaleur sans fusion d'un de ses constituants.

Le moteur de frittage est constitué par trois parties [14] :

- la courbure de surface des particules.
- la pression externe appliquée.
- la réaction chimique.

Dans cette étude, il n'y a pas de pression externe appliquée pendant le frittage. Le principal moteur de frittage naturel est la réaction chimique. Trois constituants (La_2O_3 , SiO_2 et MgO) entrent en réaction pendant le frittage. La densification se fait par la formation de la phase de l'apatite.

L'augmentation de la température de frittage permet d'améliorer la pureté de la phase et certaines propriétés (conductivité électrique, propriétés élastiques et densification).

Dans cette étude, le procédé de frittage comportant deux étapes est appliqué. Les courbes de chauffage sont montrées dans la figure II.8. Le frittage est réalisé dans un four à haute température (figure II.9)

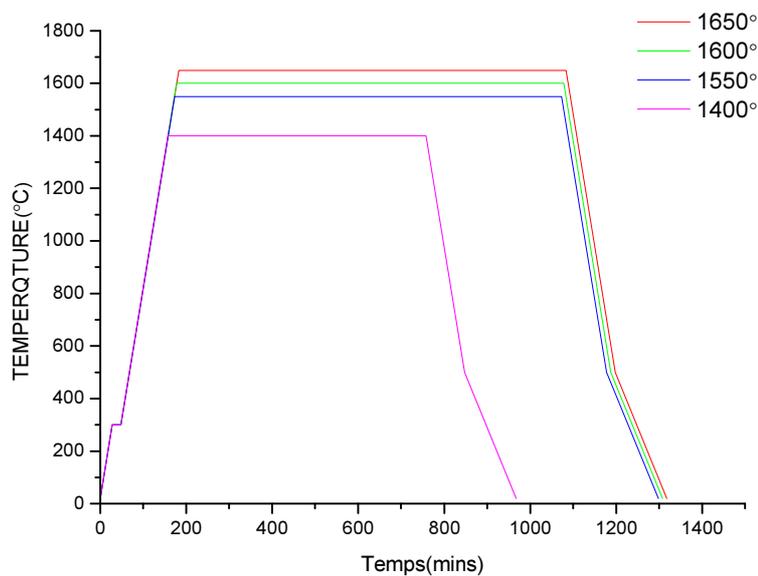


Figure II.8. Courbes de chauffage



Figure II.9. Four de frittage

Le préfrittage est composé d'un premier palier à 1400°C pendant 10h (avec une vitesse de chauffe de 10°C·min⁻¹). Afin d'optimiser la température de frittage, la dernière étape est réalisée à 1550°C, 1600°C, ou 1650°C pendant 15h. Entre les deux étapes de frittage, les pastilles sont broyées et mises en forme de même façon à nouveau. Le support de la zircone yttrée permet d'éviter la réaction chimique entre la pastille et le support d'alumine, isolant du four, à température élevée.

II.3. Caractérisation de la poudre frittée

II.3.1. Densité

La densité des pastilles frittées est déterminée à partir des mesures de la masse et du volume de la pastille, et calculée par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{m}{e \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4}} \quad \text{EQN II.6}$$

Avec, m la masse de la pastille ; d son diamètre ; e son épaisseur.

Les taux de densification calculés par le rapport entre la densité calculée expérimentalement et la densité théorique, sont représentés dans la figure II.10.

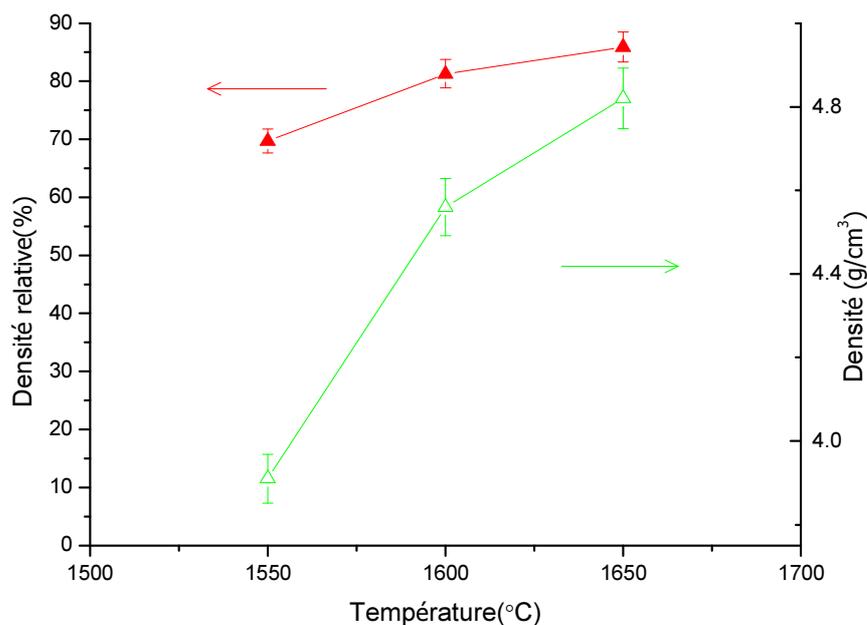


Figure II.10. Densité des pastilles frittées aux différentes températures

L'augmentation de la température de frittage permet d'améliorer le taux de densification des pastilles. La densité de la pastille frittée à 1550°C est environ 3,91 g/cm³, ce qui représente 69,70% de la densité théorique (5,66 g/cm³). Le taux de densification est 81,28% lors de frittage à 1600°C pendant 15h. La densité la plus élevée (4,82 g/cm³) a été réalisée par l'augmentation de la température de frittage jusqu'à 1650°C.

II.3.2. Phase

II.3.2.1. Diffraction des rayons X

Cette technique permet, dans le cas des céramiques, de savoir si on a obtenu la phase désirée et si la réaction a bien eu lieu. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Le dispositif utilisé dans cette étude, est de marque Bruker AXS D8 FOCUS. Il est équipé d'un compteur courbe, et permet de faire des mesures sous une incidence fixe de 4°. Le dispositif est équipé d'une anticathode en cobalt ($\lambda = 0,17889$ nm).

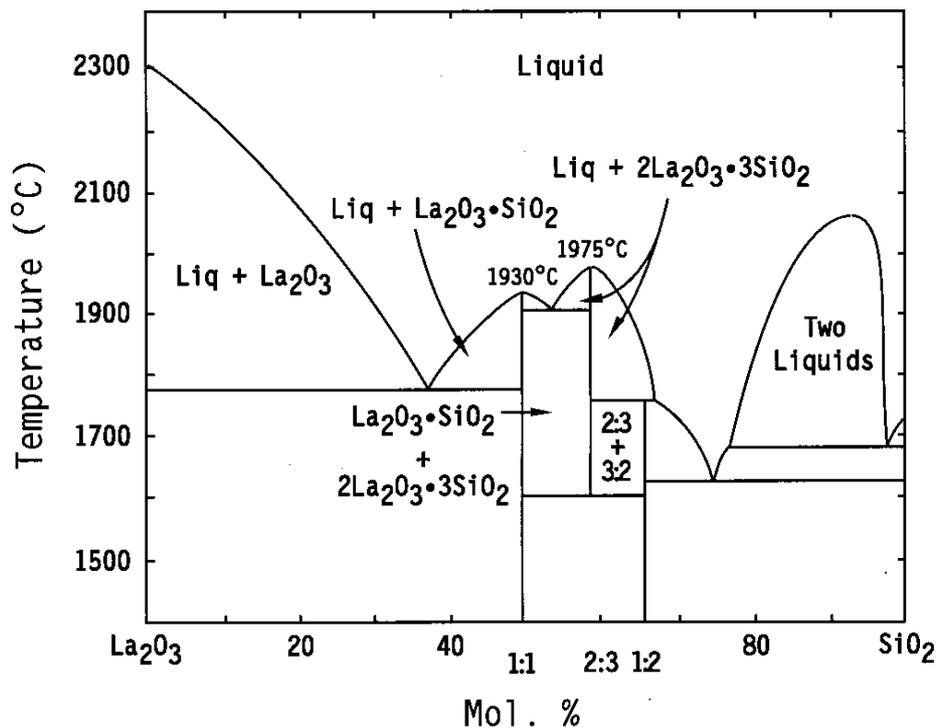
Les phases sont identifiées par comparaison avec les références du fichier ICDD (International Center for Diffraction Data). Les fiches PDF (Powder Diffraction File) utilisées pour identifier les composants synthétisés sont reportées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Fiches PDF de référence pour l'indexation des diffractogrammes.

Composés	N° PDF	Indexations sur les diffractogrammes
La ₁₀ (SiO ₄) ₆ O ₃	053-0291	A
La ₂ SiO ₅	040-0234	B
La ₂ O ₃	005-0602	C
SiO ₂ (cristobalite)	039-1425	D
La ₂ Si ₂ O ₇	082-0729	E

II.3.2.2. Diagramme de phases du système La₂O₃-SiO₂

La réaction chimique principale a eu lieu entre La₂O₃ et SiO₂ pendant le frittage en formant La₁₀Si_{5,8}Mg_{0,2}O_{26,8}. L'étude du diagramme de phases du système La₂O₃-SiO₂ (montré sur la figure II .11), permet de définir les différentes phases qui peuvent se former à l'équilibre thermodynamique selon le rapport molaire du mélange initial d'oxydes.

Figure II.11. Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [1]

Deux phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 sont définies dès la température ambiante. Un autre élément remarquable apparaît sur ce diagramme de phase: la phase qui a une structure apatite théorique à base de silicate, n'est pas répertoriée. Mais elle est formée en référence aux travaux cités [10, 15-17]. Par rapport à l'apatite, La_2SiO_5 est une phase qui est excédentaire en lanthane, et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est une phase qui est excédentaire en silicium. L'existence de ces deux phases influence la conductivité électrique de l'échantillon fritté.

II.3.2.3. Analyse de phases

L'objectif de ce travail est la préparation du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ bien cristallisé afin de limiter l'influence des phases secondaires. Les spectres de diffraction des échantillons frittés aux différentes étapes sont montrés dans la figure II.12.

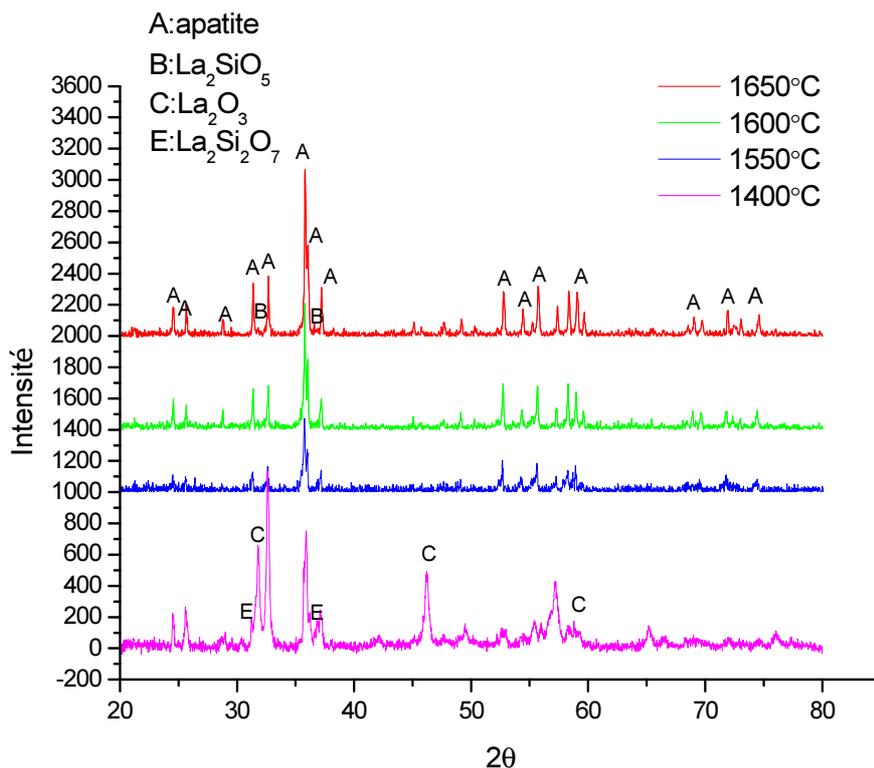


Figure II.12. Diagrammes de diffraction des rayons X du matériau fritté à 1400°C, 1550°C, 1600°C, ou 1650°C.

Après la première étape de frittage à 1400°C pendant 10 h, la phase apatite est détectée par DRX. C'est-à-dire qu'il y a réaction chimique entre La_2O_3 et SiO_2 pendant ce processus. Des traces de phases secondaires silicatées de formules La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont détectées sur le matériau fritté à 1400°C. Il y a également des phases de l'oxyde de silicium La_2O_3 à cette température. La détection sur les diffractogrammes RX de ces deux phases secondaires traduit le fait que le mélange n'est probablement pas suffisamment homogène ou que la durée et/ou la température du traitement thermique n'est pas suffisante. Afin de synthétiser le matériau bien cristallisé et de limiter le grossissement des grains, la deuxième étape de frittage est réalisée en appliquant des températures supérieures à 1400°C.

Après la première étape, les pastilles sont broyées et à nouveau et mises en forme, ce qui permet d'introduire l'énergie de surface et de diminuer la température de frittage. Afin de déterminer la température optimale de frittage de la dernière étape, trois différentes températures respectivement (1550°C/1600°C/1650°C) ont été appliquées à l'échantillon pendant 15 h.

Dans tous les cas, la phase majoritaire de structure apatite peut être indexée avec la fiche PDF

de $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$. Dans le cas où le frittage est réalisé à 1550°C , ces diffractogrammes montrent également que les deux phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont détectées. La phase apatite étant hypothétiquement située, dans le diagramme de phases $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, entre ces deux composés définis, elle devrait interdire la coexistence des phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 . L'intensité des pics de diffraction obtenue par DRX est la plus faible, ce qui signifie que le taux de cristallinité est plus faible aussi.

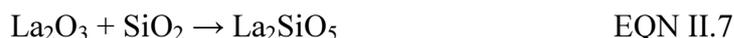
Dans le cas où le frittage est réalisé à 1650°C , les traces de la phase secondaire de formule $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ont disparu à cause d'une température de frittage plus élevée. Des traces de la phase secondaire sous la forme de La_2SiO_5 sont détectées. L'intensité des pics de diffraction obtenue par DRX est plus grande que pour les échantillons frittés à 1550°C et 1600°C .

Les diagrammes de DRX du matériau fritté à 1600°C présentent la phase majoritaire de l'apatite et très peu de traces de la phase secondaire de formule La_2SiO_5 . Apparemment, la température de 1600°C correspond à la température minimale de frittage pour obtenir une bonne cristallisation de ce matériau.

Comme présenté précédemment, la synthèse à haute température du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ à partir d'oxydes (La_2O_3 , SiO_2 et MgO), conduit à la formation de deux phases secondaires principales (La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) qui influencent la pureté et la conductivité électrique. Il est nécessaire d'étudier les mécanismes de formation de ces phases.

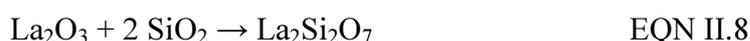
Le rapport des éléments La et Si dans le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ est égal à $10/5,8=1,72$. Ce rapport est inférieur à celui de La_2SiO_5 , égal à 2 et supérieur à celui de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, qui est égal à 1. Le mécanisme réactionnel possible dans le cas d'un excès local de l'un et l'autre des réactifs est proposé afin d'expliquer la formation de La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dans les apatites [2]. La figure II.13 illustre les mécanismes réactionnels possibles dans l'une ou l'autre de ces configurations.

Dans le cas d'un excès local d'oxyde de lanthane, on a donc dissolution complète d'un grain de silice dans les grains d'oxyde de lanthane environnants selon la réaction:



Le grain de silice se trouve donc entièrement consommé par la réaction et laisse un vide. Le silicate de lanthane formé est ainsi localisé à la surface des grains d'oxyde de lanthane, dont l'excès reste confiné au coeur des grains.

Si la silice est en excès, la phase secondaire excédentaire en silicium se forme selon la réaction :



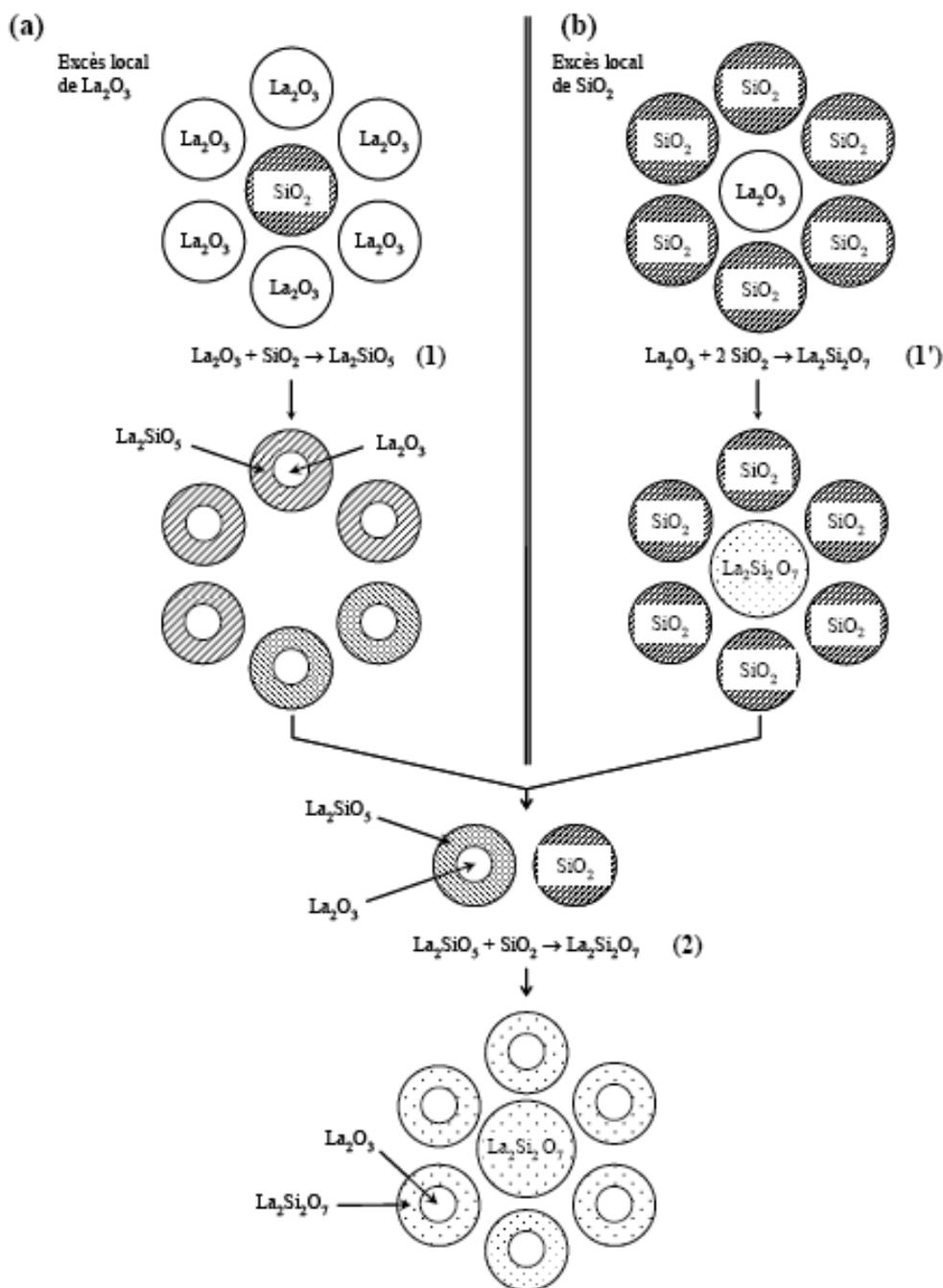


Figure II.13. Mécanismes de formation des phases secondaires dans le cas d'un excès local de l'un et l'autre des réactifs [2].

Les grains de silice voient leur dimension réduite de par leur participation à la réaction. Le grain d'oxyde de lanthane est totalement converti en $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Ces deux réactions se passent simultanément, selon les hétérogénéités locales du mélange. On peut également imaginer que si le traitement thermique se prolonge, les produits des réactions précédentes (grains de La_2O_3 "enrobés" de La_2SiO_5 et grains de SiO_2 restant après consommation de l'oxyde de lanthane de la réaction (EQN II.8)) seront susceptibles de se

retrouver suffisamment proches les uns des autres pour permettre une réaction enrichissant la phase secondaire déficitaire en silicium selon la réaction:



La présence de zones d'hétérogénéité dans le mélange conduirait donc (avec des traitements thermiques suffisamment longs pour le permettre) à deux types de grains comportant la même phase secondaire :

- des grains massifs de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ issus de la consommation totale de grains d'oxyde de lanthane en présence d'un excès de silice.
- des grains d'oxyde de lanthane isolés des autres phases du mélange par une couche de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, elle-même issue d'un enrichissement en silicium de la phase La_2SiO_5 formée par la présence d'un excès d'oxyde de lanthane autour d'un grain de silice.

Le mécanisme réactionnel décrit ici semble bien correspondre aux phénomènes observés par diffraction des rayons X. La formation simultanée des deux phases secondaires apparaissant après la première étape de frittage est attribuée à un excès local de SiO_2 ou La_2O_3 et à une température de frittage relativement faible. Après cette première étape, les pastilles sont broyées et mises à nouveau en forme, ce qui permet de diminuer des hétérogénéités du mélange réactionnel. De plus, la température plus élevée de la deuxième étape permet une meilleure diffusion des atomes. Cela peut expliquer la diminution ou disparition des phases secondaires après le frittage réalisé lors de la deuxième étape.

Ce mécanisme est basé sur l'hypothèse de départ que les réactions se font par dissolution de la silice dans l'oxyde de lanthane. Un schéma parallèle peut être suivi en supposant que l'inverse peut avoir lieu (dissolution de l'oxyde de lanthane dans la silice). Pour cet nouveau schéma, le résultat du mécanisme amènerait à l'inverse de ce qui est observé et détaillé ci-dessus: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tendrait à disparaître au profit du La_2SiO_5 , donnant au final des grains de La_2SiO_5 et des grains constitués d'un cœur de silice "enrobé" par La_2SiO_5 .

Quoiqu'il en soit, la formation de phases secondaires est avant tout due à des hétérogénéités du mélange réactionnel. Cet aspect est le premier inconvénient des synthèses par voie solide. La qualité du mélange de départ reste donc un paramètre essentiel, de plus, la température plus élevée et la durée plus longue du traitement permet d'éliminer la formation de phases secondaires par la diffusion des atomes.

II.3.3. Microstructure

Dans cette étude, la méthode de gravage thermique est utilisée afin d'étudier la microstructure

des pastilles préparées par frittage en deux étapes. Après la deuxième étape de frittage à 1600°C, l'échantillon est poli sur du papier SiC et toile avec de la pâte diamantée ($\Phi = 1 \mu\text{m}$). Ensuite, un gravage thermique sous air est réalisé dans le four électrique, qui permet de révéler les joints de grains. Celui-ci consiste à calciner les échantillons polis pendant 30 minutes à 1550°C (température inférieure de 50°C à la température de frittage). La microstructure de la surface de la pastille est observée par microscopie électronique à balayage (MEB) (appareil JSM 5800LV, JEOL, Japan).

La figure II.14 représente la microstructure polycristalline de pastilles constituées de grains, des joints de grains et des pores résiduels. Les joints de grains ont été révélés après un gravage thermique à 1550°C pendant 30 minutes. Les grains équiaxiaux sont séparés par les joints de grains. Les grains de taille moyenne d'environ 10 μm sont représentés dans la figure II.14. La croissance des grains est causée par la haute température (1600°C) et la durée longue (15h) du traitement. Outre les grains et les joints des grains, il y a encore beaucoup de pores résiduels, cela peut conduire à un taux de densification faible.

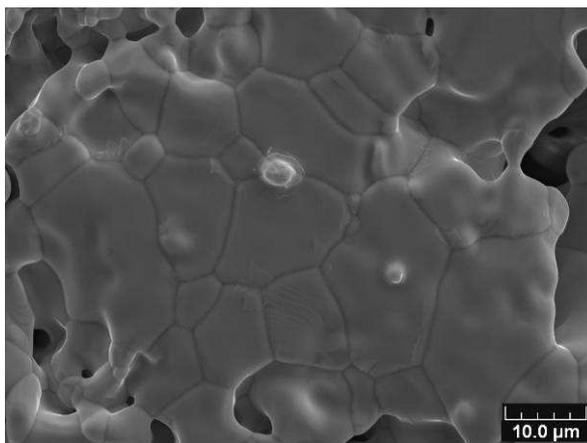


Figure II.14. Micrographies MEB de pastilles de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ frittées à 1600 °C pendant 15h.

II.3.4. Conductivité électrique

La conductivité électrique de matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ fritté est une propriété très importante pour l'utilisation de l'électrolyte. Dans cette étude, la conductivité électrique est mesurée par la méthode de courant continu. Le principe et le dispositif de la mesure sont présentés.

II.3.4.1. Principe et dispositif de mesure

La méthode des quatre points en courant continu est utilisée afin de mesurer la conductivité électrique de l'échantillon d'épaisseur 1 mm, comme illustrée sur la figure II .15.

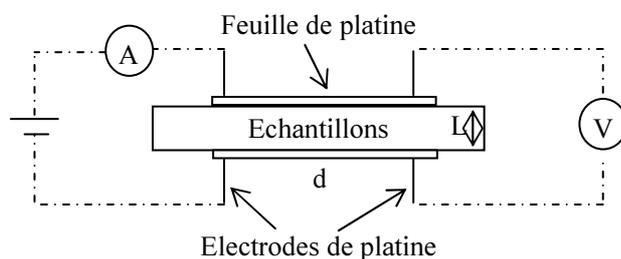


Figure II.15. Schéma de la méthode de quatre points.

Cette méthode permet d'éviter l'influence de la résistance des électrodes. Pendant la mesure, il faut faire circuler un courant et mesurer la tension résultante entre deux points de l'échantillon. La résistance peut être calculée par la loi d'Ohm:

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{EQN II.10}$$

Avec U : la tension, en Volts.

I : intensité de courant, en Ampères.

R : résistance de l'échantillon, en Ohm.

La résistivité, qui représente la capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique, peut être calculée par la formule suivante :

$$\rho = \frac{L}{RA} \quad \text{EQN II.11}$$

Avec, ρ : la résistivité, en $\Omega \cdot m$.

L : l'épaisseur de l'échantillon, en m.

A : la surface de l'échantillon, en m^2 .

La conductivité est l'aptitude à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique, qui est l'inverse de la résistivité, donc :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R \cdot A} \quad \text{EQN II.12}$$

Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1m de longueur et $1m^2$ de section. Généralement, son unité est Ω^{-1}/cm ou S/cm.

Dans cette étude, la mesure de la résistance est réalisée à une température entre $500^\circ C$ et $900^\circ C$. Le montage utilisé pendant la mesure est représenté sur la figure II.16.

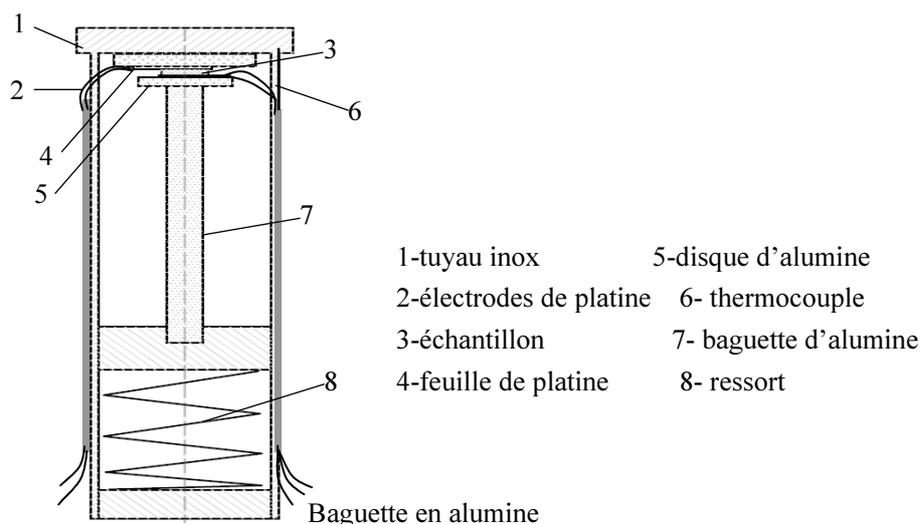


Figure II.16. Montage de mesure de la conductivité électrique.

La pâte en platine est appliquée sur deux surfaces opposées de l'échantillon et cette pâte en platine s'étale et forme deux zones circulaires de diamètre 6 mm. Cette zone sera considérée plus tard comme la surface réelle de passage de courant lors du calcul. L'échantillon subit ensuite un cycle de frittage à 800 °C pendant 30 minutes, permettant de solidifier la pâte de platine.

Deux feuilles et deux fils de platine sont placés à la surface de cette section. Pour assurer un bon contact électrique entre les feuilles en platine et l'échantillon, une pression est assurée par un ressort qui se trouve dans la partie froide du tube. L'isolation entre l'échantillon et le montage est assurée par une barre et un disque en alumine. Le montage est placé et chauffé



Figure II.17. Dispositif de mesure de la conductivité.

dans le four (figure II.17). La température de l'échantillon est contrôlée par le four, et vérifiée par un thermocouple introduit dans le montage. La mesure électrique s'effectue pendant 30 minutes lorsque la température de mesure est atteinte afin d'assurer l'uniformité de la température de l'échantillon.

Une alimentation (HM8001, Allemagne) est employée pour appliquer la tension, et un multimètre à double affichage (Fluke-45, Etats-Unis) est utilisé pour mesurer le courant.

La variation de la conductivité électrique en fonction de la température suit une loi d'Arrhenius et peut se mettre sous la forme simplifiée suivante:

$$\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{EQN II.13}$$

où, σ représente la conductivité ionique (S/cm), T : la température (K), E_a : l'énergie d'activation (eV), k : la constante de Boltzmann ; $8,62 \times 10^{-5}$ eV/K.

L'énergie d'activation du processus de conduction peut être calculée par la pente de la droite obtenue lors du tracé de $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ selon l'équation II.13.

Cependant, le tracé de $\log_{10}(\sigma) = f(1/T)$ peut également être intéressant, dans la mesure où il donne une lecture directe de la conductivité des échantillons, sans avoir à corriger la valeur lue par le facteur T .

De plus, l'utilisation du logarithme décimal permet d'avoir un accès plus direct à l'ordre de grandeur. Les deux représentations ($\log(\sigma T)$ et $\log(\sigma)$) sont donc tracées.

II.3.4.2. Conductivité électrique

La dépendance thermique de la conductivité de l'échantillon est présentée dans la figure II.18. La conductivité électrique augmente régulièrement avec la température entre 500°C et 900°C. Sa valeur varie de $1,38 \times 10^{-4}$ S/cm à $6,47 \times 10^{-3}$ S/cm. La meilleure conductivité électrique est obtenue à 900°C. Dans la littérature [17], le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ fritté à 1750°C présente la meilleure conductivité électrique $8,8 \times 10^{-2}$ S/cm à 800°C qui est supérieure à celle de cette étude. Les propriétés électriques dépendent de la composition et de la microstructure de l'échantillon. Comme montré précédemment, la pastille frittée a un taux de densification faible et une grande porosité, cela peut conduire à la diminution de sa conductivité électrique. De plus, la présence de la phase secondaire isolante (La_2SiO_5) influe aussi sur la valeur de conductivité électrique.

La relation linéaire entre $\log(\sigma T)$ et $1/T$ est représentée dans la figure II.19. L'énergie d'activation (calculée à partir des pentes des droites d'Arrhenius), est environ 0,85 eV (valeur inférieure à celle trouvée dans la littérature [17]). Cela peut être attribué à la porosité de la pastille frittée.

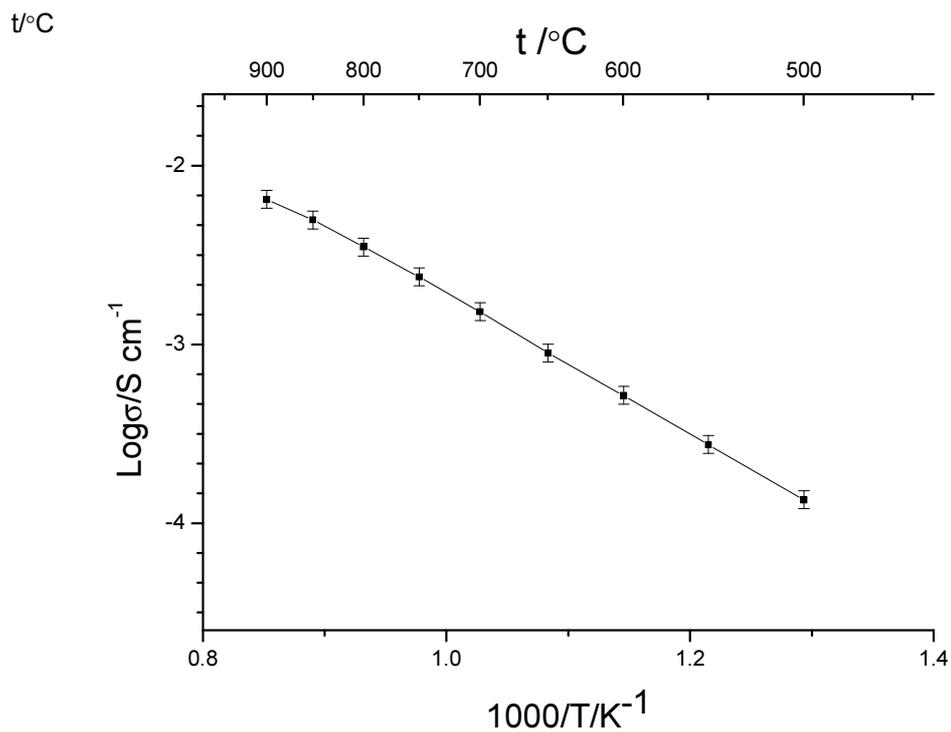


Figure II.18. Conductivité électrique en fonction de la température.

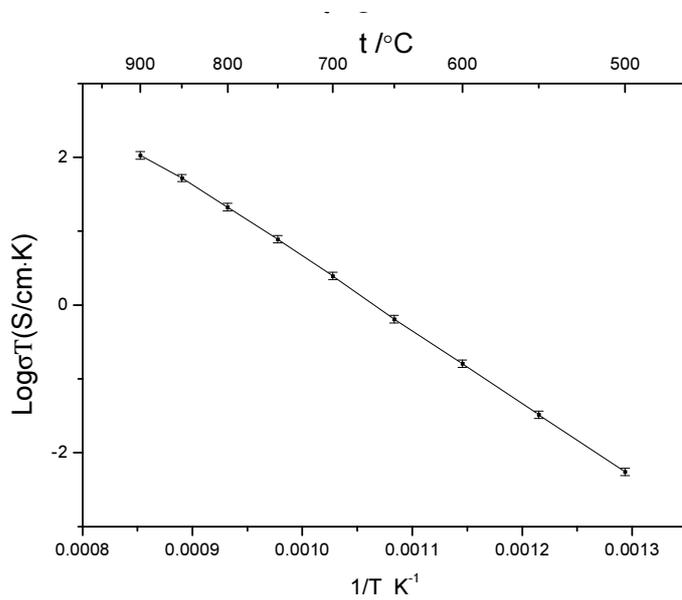


Figure II.19. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité électrique en fonction de la température.

II.4. Conclusions

Dans cette étude, le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ est synthétisé à partir des oxydes (La_2O_3 , SiO_2 et MgO) par voie solide dans le but d'être utilisable ultérieurement en projection thermique. Le procédé de frittage comportant deux étapes permet de préparer le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ bien cristallisé. Les résultats de DRX indiquent que la phase majoritaire d'une structure de l'apatite est détectée après la deuxième étape de frittage. L'augmentation de la température de frittage lors de la deuxième étape peut diminuer la trace des phases secondaires et augmenter le taux de cristallinité. Après optimisation, une température de frittage de 1600°C est retenue pour la deuxième étape permettant d'obtenir un matériau bien cristallisé.

Les observations MEB font état d'un taux de porosités dans les pastilles frittées à 1600°C important ce qui conduit à une diminution de leur densité et de leur conductivité électrique. Néanmoins, ce caractère n'est pas critique pour leur utilisation en projection thermique, puisque celles-ci seront par la suite broyées.

II.5. Références bibliographiques

1. E. M. Levine, C.R.R., and H. F. McMurdie, Phase Diagram for Ceramists. 1985, The American Ceramic Society.
2. PANTEIX, P.-J., Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique. 2005, Université de Limoges: Limoges.
3. Hideko Yoshioka, S.T., Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2005. 176: p. 2395-2398.
4. J.E.H.Sansom, E.K., J.R.Toichard, A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping in the conductivities of apatite-type rare earth silicates. *J. Solid state electrochem*, 2006. 10: p. 562-568.
5. Panteix, P.J., et al., Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008. 28(4): p. 821-828.
6. Mineshige, A., et al., Electrical properties of $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ -based oxides. *Solid State Ionics*, 2008. 179(21-26): p. 1009-1012.
7. Tao, S. and J.T.S. Irvine, Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Materials Research Bulletin*. 36(7-8): p. 1245-1258.
8. Teterskii, A., S. Stefanovich, and N. Turova, Sol-gel synthesis of oxygen-ion conductors based on apatite-structure silicates and silicophosphates. *Inorganic Materials*, 2006. 42(3): p. 294-302.
9. Jiang, S.P., et al., Synthesis and characterization of lanthanum silicate apatite by gel-casting route as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009. 189(2): p. 972-981.
10. Kharlamova, T., et al., Low-temperature synthesis and characterization of apatite-type lanthanum silicates. *Solid State Ionics*, 2008. 179(21-26): p. 1018-1023.
11. Fuentes, A.F., et al., Room-temperature synthesis of apatite-type lanthanum silicates by mechanically milling constituent oxides. *Solid State Ionics*, 2006. 177(19-25): p. 1869-1873.
12. Bernal, S., et al., Thermal evolution of a sample of La_2O_3 exposed to the atmosphere. *Thermochimica Acta*, 1993. 66(1-3): p. 139-145.
13. Gao, W., Synthèse et caractérisation de revêtements de silicates delanthane de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux piles à combustibles IT-SOFCs. 2008, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard: Belfort.
14. M.N.Rahaman, ceramic processing and sintering. 2003.
15. Nakao, T., et al., Chemical stability of $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ and its application to electrolytes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2008. 179(27-32): p. 1567-1569.
16. Tomoyuki Iwata, K.F., Emilie Bechade, Structural change of oxide-ion-conducting lanthanum silicate on heating from 295 to 1073 K. *Solid State Ionics*, 2007. 178: p. 1523-1529.
17. Yoshioka, H., Y. Nojiri, and S. Tanase, Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions. *Solid State Ionics*, 2008. 179(38): p. 2165-2169.

Chapitre III

Elaboration de l'électrolyte par projection plasma

Comme présenté dans le deuxième chapitre, le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ bien cristallisé a été préparé par voie solide à haute température. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la réalisation par projection plasma de dépôts de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ en tant qu'électrolyte de la pile combustible de type SOFC.

Les procédés de projection plasma sous air, sous faible pression et très faible pression ont été employés dans ces travaux afin d'élaborer des dépôts denses et imperméables. La projection plasma est réalisée sur les substrats non chauffés et préchauffés. Le traitement thermique a été étudié afin de réaliser la recristallisation et la densification du dépôt. La cinétique de cristallisation des dépôts à condition isotherme a été étudiée par la mesure de la conductivité électrique en temps réel. Les microstructures et phases des dépôts sont caractérisées par analyses MEB et DRX. La perméabilité et la conductivité électrique des dépôts sont également caractérisées.

III.1. Elaboration de l'électrolyte par projection APS

III.1.1. Protocole expérimental

III.1.1.1. Les poudres

La poudre, utilisée lors des projections plasma, a été produite en broyant des pastilles de silicate lanthane dopé par magnésium $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ frittées, puis en tamisant les résidus obtenus. La figure III.1 représente la morphologie de la poudre. La distribution de taille des particules de poudre (figure III.2) est mesurée par granulométrie laser (MASTERSIZER 2000, Malvern Instruments Ltd., UK). Le diamètre moyen $d(0,5)$ est égal à $20,1 \mu\text{m}$. Avant la projection plasma, la poudre est chauffée à 80°C dans un étuve électrique afin d'améliorer sa coulabilité.

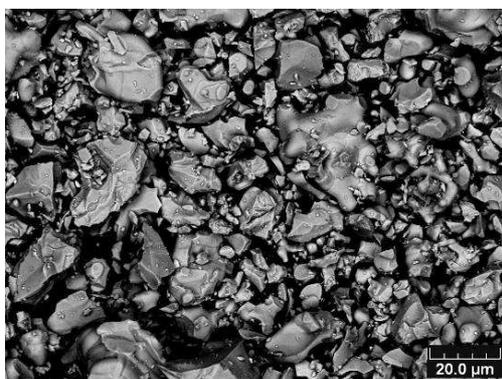


Figure III.1. Morphologie de la poudre $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$.

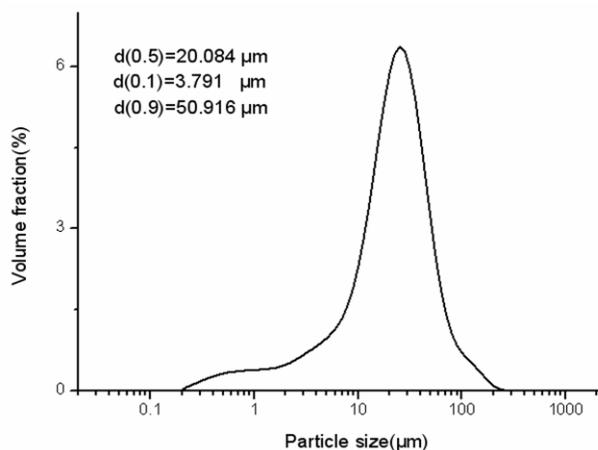


Figure III.2. Distribution de taille de la poudre $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$.

III.1.1.2. Projection plasma sous air sur un substrat non préchauffé

Des substrats en aluminium de 19mm de diamètre ont été employés pour la réalisation du dépôt de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$. Avant de réaliser les revêtements, ces substrats ont été préalablement dégraissés et sablés au corindon blanc pour augmenter leur rugosité de la surface.

Une torche F4-MB de Sulzer Metco a été utilisée pour cette partie de travail. Elle est fixée sur un robot ABB (figure III.3.b) ce qui permet d'obtenir un balayage précis de l'échantillon permettant d'assurer une homogénéité d'épaisseur du dépôt. L'injection de la poudre est

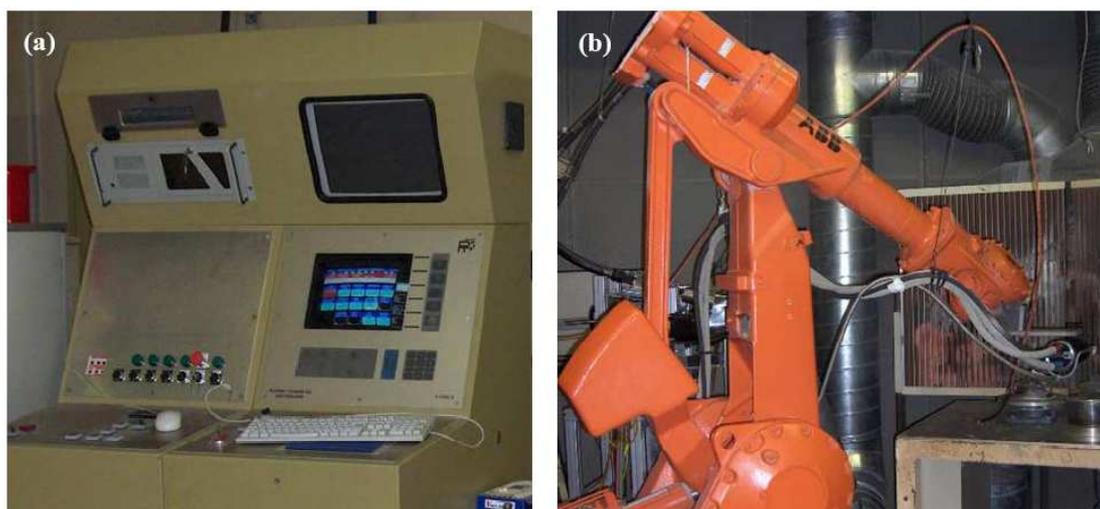


Figure III. 3. Dispositif de projection plasma.

assurée par un distributeur de poudre (10 twins systems, Plasma-Technik, Suisse). Les paramètres de la projection plasma, contrôlés par le système PT-3000 (figure III.3.a) ont été optimisés du point de vue de la microstructure et de la conductivité électrique des dépôts par Dr.GAO Wei [1]. Le tableau III.1 présente les paramètres de projection plasma lors de l'élaboration des revêtements. Au cours de la projection, les substrats sont refroidis par air comprimé. Après la projection, les échantillons sont plongés dans une solution de soude NaOH afin de séparer, par réaction chimique entre l'aluminium et la soude, le dépôt du substrat.

Tableau III.1. Paramètres de la projection plasma sous air.

Débit de Ar (L/min)	35
Débit de H ₂ (L/min)	3
Intensité de courant(A)	600
Tension (V)	54,1
Distance de projection (cm)	10

III.1.1.3. Projection plasma sous air sur un substrat préchauffé

Afin d'étudier l'effet du préchauffage sur la cristallisation des dépôts, la projection a été effectuée sur des substrats préchauffés. Une torche à flamme (CastoDyn 8000) est fixée sur un plateau coulissant au dos des substrats. La température du substrat est détectée par un thermomètre infrarouge. Les substrats en acier inoxydable sont ainsi chauffés jusqu'à 545°C, 700°C, ou 900°C par la flamme. Les différentes températures de préchauffage ont été obtenues en faisant varier la distance entre la torche à flamme et le substrat. La torche plasma (F4-MB Sulwer Metco Suisse) fixée sur robot permet de réaliser la projection plasma sur ces substrats préchauffés. Une plaque en acier est fixée autour des substrats afin d'éviter l'influence du jet plasma sur la torche à flamme. Le schéma de principe de cette projection est donné figure III.4 : Initialement, la torche à flamme est allumée afin de chauffer les substrats. Ensuite, la distance entre la torche à flamme et le substrat est ajustée afin d'assurer une température du substrat à peu près constante. Dès que la température se stabilise vers la valeur de consigne, la projection est lancée et réalisée par la torche plasma manipulée par le robot.

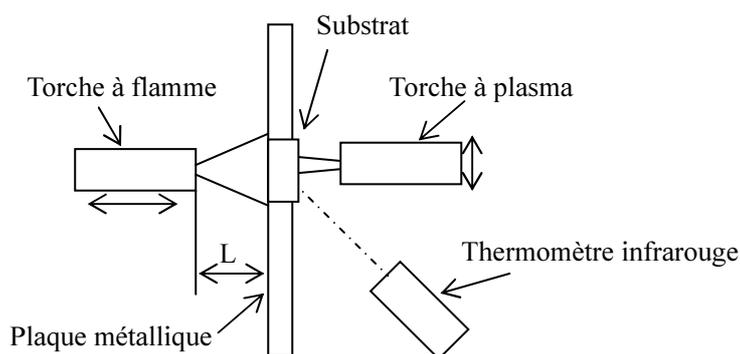


Figure III.4. Schéma de la projection plasma sous air sur substrat préchauffé.

III.1.1.4. Traitement thermique de dépôt

Les dépôts réalisés par projection plasma atmosphérique sur substrat non préchauffé sont traités thermiquement afin de les recristalliser et de les densifier. Le traitement thermique des dépôts est réalisé dans un four électrique sous air (figure II.9). Les différents échantillons sont respectivement chauffés avec une cinétique de 5°C/min jusqu'à un palier de quatre heures à 500°C, 800°C, 900°C ou 1000°C. Après 4h de traitement thermique, les échantillons sont refroidis jusqu'à 500°C avec une diminution de température de 5°C/min. Ensuite, le refroidissement se fait suivant l'inertie thermique du four. Les évolutions de température en fonction de temps sont représentées dans la figure III.5.

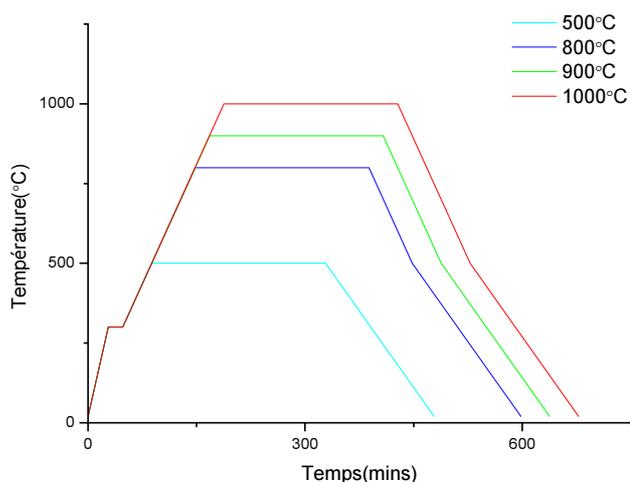


Figure III.5. Courbes de chauffage de traitement thermique

III.1.1.1. Méthode d'analyse des dépôts

Les dépôts sont préalablement découpés afin d'avoir une vue de coupe à la fois du dépôt et du substrat. Ensuite, la méthode d'imprégnation de résine est utilisée pour renforcer les échantillons avant la procédure de polissage. Dans cette étude, l'imprégnation de résine est réalisée sous vide. A la suite de l'imprégnation, les échantillons sont polis mécaniquement de manière à obtenir un polissage spéculaire.

Les microstructures des dépôts sont observées par Microscope Electronique à Balayage (appareil JSM 5800LV, JEOL, Japon ou VEGA-LMU, TESCAN, Etas-Unix). Dans le cadre de cette étude, les analyses par MEB (ou par microscopie optique pour certains échantillons) ont permis de mesurer la porosité des différents dépôts à l'aide d'un logiciel d'analyses d'images (Scion Image). Dans les dépôts réalisés par projection thermique, les pores sont représentés par les zones sombres de l'image.

Les mesures de composition chimique ont été effectuées sur un appareil MEB Jeol 5800LV équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie PGT (Princeton Gamma Tech) IMIX-PTS.

L'analyse de phases des dépôts est réalisée par la diffraction des rayons X (appareil Bruker AXS D8 FOCUS ou D/max-2000).

Dans cette partie, la cinétique de cristallisation des dépôts sous condition isotherme est étudiée par la mesure de leur conductivité électrique.

Le dépôt réalisé par projection plasma doit être dense et imperméable aux gaz en tant qu'électrolyte de la pile de type SOFC. En effet l'électrolyte doit séparer le combustible, qui circule du côté de l'anode, de l'air, qui est du côté de la cathode. Afin de caractériser l'étanchéité des dépôts, la perméabilité des dépôts qui représente la capacité à laisser passer un fluide, est mesurée par le dispositif montré sur la figure III.6.

Le principe de la mesure consiste à établir une différence de pression de gaz constante de chaque côté d'un échantillon, et de mesurer simultanément le débit de gaz. Afin d'augmenter la fiabilité des mesures, plusieurs différences de pression ont été imposées au système. Dans cette étude, l'échantillon, un dépôt sans substrat, de diamètre 19 mm est placé dans une cellule en acier et collé à la périphérie par résine époxy afin d'assurer l'étanchéité. L'oxygène et l'hydrogène purs sont employés pour ce test. La différence de pression est contrôlée par le régulateur de pression et détectée par deux manomètres. Le débit de gaz est mesuré par un

débitmètre de faible débit (Drycall M1-500, Etats-Unis).

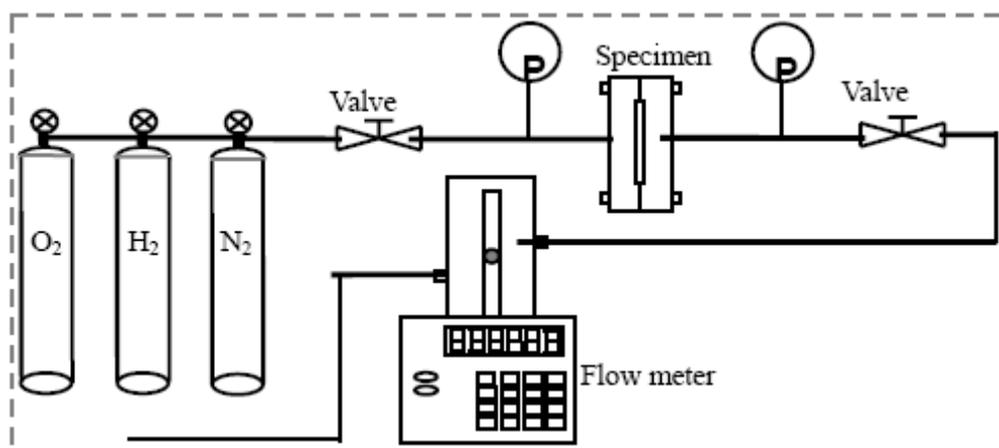


Figure III.6. Schéma du dispositif expérimental développé pour mesurer la perméabilité des dépôts.

La perméabilité est calculée par la formule suivante selon la loi de Darcy:

$$k = K \cdot v = \frac{q \cdot \delta}{A \cdot \Delta p} \cdot v \quad \text{EQN III.1}$$

Avec

- k la perméabilité intrinsèque du milieu poreux.
- v la viscosité dynamique du gaz.
- q le débit volumique de gaz.
- δ l'épaisseur de l'échantillon.
- Δp la différence de pression.
- A la surface de l'échantillon.

III.1.2. Résultats de DRX

Il est nécessaire d'étudier la composition de phases des dépôts réalisés par projection APS, parce qu'elle joue un rôle important du point de vue des propriétés électriques des dépôts.

III.1.2.1. Dépôts réalisés sur le substrat non préchauffé

La figure III.7 montre les diffractogrammes des analyses DRX des dépôts réalisés par projection APS sur substrat non préchauffé avant et après traitements thermiques à 500°C,

800°C, 900°C et 1000°C pendant 4h.

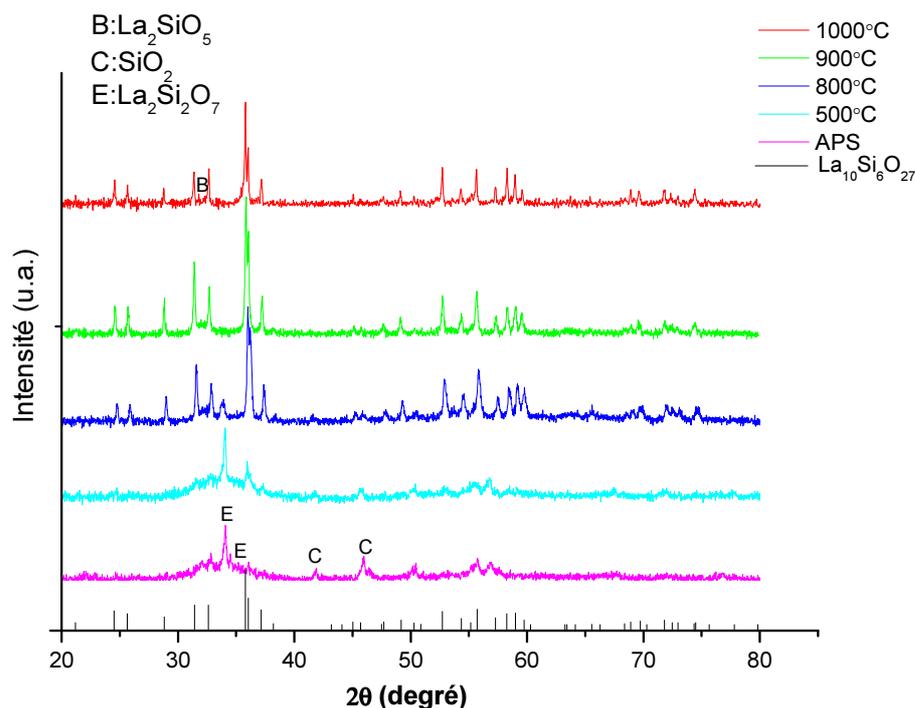


Figure III.7. Diffractogrammes DRX des dépôts réalisés par projection APS avant et après traitements thermiques.

Dans le spectre des analyses DRX du dépôt brut, la présence d'une bosse située entre $2\theta=30^\circ$ et $2\theta=40^\circ$ est observée. Ceci caractérise la phase amorphe dans lequel l'arrangement des atomes ne respecte aucun ordre à moyenne et grande distances. Outre la présence de cette bosse, les pics des phases de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et SiO_2 apparaissent dans le spectre. Cela indique que la structure cristalline de la poudre $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ est détruite pendant la projection. C'est-à-dire qu'il y a transformation de la phase cristalline en phase amorphe et une décomposition pendant la projection plasma. Ces phénomènes sont également souvent observés pour d'autres matériaux, par exemple pour des dépôts d'hydroxyapatite projetés par projection plasma. La formation de phase amorphe des dépôts dépend des propriétés du matériau ainsi que de la vitesse de refroidissement pendant la solidification des gouttelettes. La poudre est injectée dans le jet plasma et accélérée à haute vitesse. Cela peut fournir une énergie suffisante pour former des lamelles de matière avec une grande surface spécifique. Les zones de contact facilitent un transfert rapide de chaleur qui favorise la formation de phases amorphes. La solidification rapide due à une grande vitesse de refroidissement des particules fondues pendant la projection plasma produit la phase amorphe [2-4].

La composition de phase joue un rôle important pour les propriétés électriques des dépôts. Il est donc nécessaire de réaliser la recristallisation du dépôt. Le traitement thermique est un processus efficace permettant de réaliser la recristallisation par la diffusion des atomes. L'influence de la température de traitement sur le comportement de recristallisation du dépôt a été étudiée dans cette partie.

Après 4h à 500°C de traitement, la phase de l'apatite commence à apparaître, mais il y existe toujours les phases amorphes, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et SiO_2 . En effet les pics de phase de l'apatite se retrouvent entre 35° et 40° malgré les faibles intensités. Les intensités de phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et SiO_2 sont plus faibles qu'avant traitement thermique.

Le taux de cristallinité du dépôt augmente avec l'augmentation de la température du traitement. Après le traitement thermique à 800°C pendant 4h, l'intensité des pics de la phase de l'apatite est plus élevée que ceux du dépôt traité à 500°C. Les pics de la phase SiO_2 ont disparu, mais il reste encore la phase amorphe et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La disparition de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est obtenue par l'élévation de la température du traitement jusqu'à 900°C. Cependant une trace d'un composé amorphe reste encore dans le dépôt. La recristallisation complète du dépôt est réalisée après traitement à 1000°C pendant 4h. Néanmoins, la phase de La_2SiO_5 se trouve toujours dans le dépôt.

III.1.2.2. Dépôts réalisés sur substrat préchauffé

Comme présenté précédemment, la vitesse de refroidissement rapide est la principale raison de la formation de la phase amorphe dans le dépôt élaboré par projection APS. Le préchauffage du substrat permet de diminuer cette vitesse de refroidissement des particules fondues et donc de limiter la formation de phases amorphes. Dans cette étude, les substrats ont été préchauffés jusqu'à 545°C, 700°C et 900°C.

La figure III.8 montre les diffractogrammes DRX, mesurés par l'appareil D/max-2000 (anticathode de cuivre), des dépôts réalisés par projection APS sur le substrat préchauffé. Ces spectres de diffraction de dépôts présentent la phase majoritaire de l'apatite correspondant à la fiche JCPDS n° 053-0291. La présence d'une bosse située entre $2\theta=25^\circ$ et $2\theta=33^\circ$ est constatée, ceci met en évidence la présence de la phase amorphe dans le dépôt. Outre la phase de l'apatite et la phase amorphe, des traces des phases secondaires (La_2SiO_5 et SiO_2) se trouvent aussi dans les dépôts, leur présence est, en effet, détectée dans le spectre. Cela confirme que le préchauffage du substrat peut maintenir la phase de l'apatite et éviter la présence de la phase amorphe dans le dépôt en dépit de la coexistence de plusieurs phases (l'apatite, amorphe, La_2SiO_5 et SiO_2).

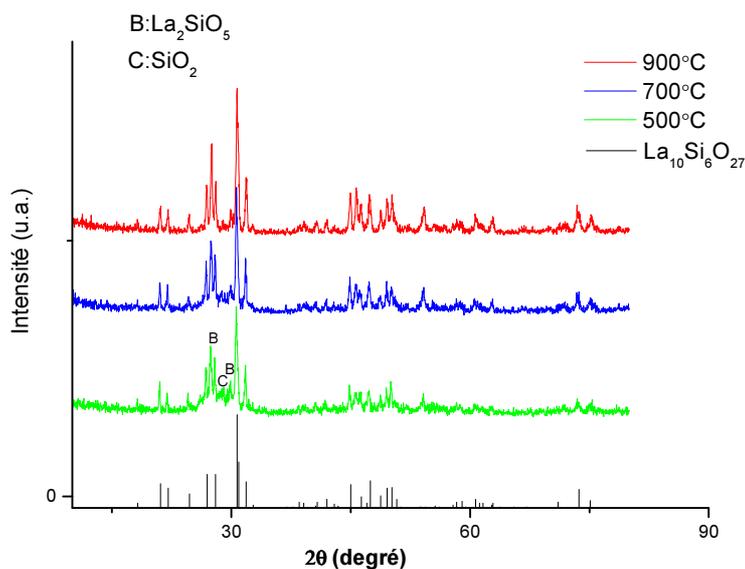


Figure III.8. Diffractogramme DRX des dépôts réalisés par projection APS sur le substrat préchauffé jusqu'à 545°C, 700°C, ou 900°C.

Le tableau III.2 représente les taux de cristallinité calculés selon les spectres de DRX. Il faut noter que les valeurs obtenues ne sont pas des taux de cristallinités absolus. Les valeurs déterminées par DRX sont employées pour comparer le niveau de cristallisation.

Tableau III.2. Taux de cristallinité des dépôts réalisés sur substrat préchauffé.

Température du substrat	545°C	700°C	900°C
Taux de cristallinité	50.9%	53.5%	71.9%

La cristallinité des dépôts varie en fonction de la température de préchauffage du substrat. Dans les dépôts réalisés sur le substrat préchauffé à 545°C et 700°C, les taux de cristallinité restent presque identiques. Cela indique que l'augmentation de la température de 545°C à 700°C ne permet pas d'améliorer considérablement la cristallinité. Au contraire, l'augmentation de la température de 700°C à 900°C permet d'élever sensiblement la cristallinité du dépôt.

III.1.2.3. Bilan

Les compositions de phases des dépôts réalisés sur le substrat non préchauffé et préchauffé

ont été étudiées par analyses DRX. La coexistence d'une phase amorphe et de phases cristallines (traces de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et SiO_2) peut être observée dans le dépôt réalisé sur le substrat non préchauffé. La recristallisation du dépôt peut être réalisée par traitement thermique. Comparativement, le préchauffage du substrat permet de réduire la formation de la phase amorphe par diminution de la vitesse de refroidissement des particules fondues. L'augmentation de la température du substrat peut favoriser la cristallisation des dépôts, en particulier jusqu'à 900°C . Néanmoins, il reste encore la phase amorphe et des traces des phases secondaires (La_2SiO_5 et SiO_2) dans les dépôts.

III.1.3. Microstructure des dépôts

Comme les composés de phases, les microstructures des dépôts jouent un rôle aussi important quant à la conductivité électrique et à l'imperméabilité du dépôt mais également quant à ses propriétés mécaniques. Dans cette étude, les microstructures de coupe et le faciès de rupture des dépôts sont observées par analyses MEB

III.1.3.1. Dépôt sur le substrat non préchauffé

La figure III.9 présente les microstructures des dépôts réalisés sur le substrat non préchauffé avant et après traitement thermique à 1000°C pendant 4h. La figure III.10 présente les micrographies MEB du faciès de rupture de ces dépôts. On observe que des microstructures typiques de celles observées dans les dépôts réalisés par projection plasma se trouvent dans les dépôts. En effet des structures lamellaires, des pores ainsi que des fissures sont présentes sur ces observations. Outre la recristallisation, un traitement thermique permet d'améliorer les microstructures des dépôts, et permet de relaxer les contraintes résiduelles. Cela permet alors de réduire les défauts tels que les pores ou les fissures pour obtenir un dépôt dense et imperméable.

Dans le dépôt brut, il existe de nombreuses bulles de gaz qui ont été piégées dans les lamelles lors de l'empilement des particules étalées. De plus, il apparaît des pores de plus grande taille créés par les défauts d'empilement. Ils se forment notamment lors de l'impact d'une particule mal fondue dans le dépôt. Dans cette étude, de très grands pores n'existent pas dans les dépôts, et la taille moyenne des pores est d'environ quelques micromètres. Dans le dépôt avant traitement thermique, la porosité est d'environ 3,01% en volume, ce qui est plus faible que la valeur moyenne des dépôts céramiques réalisés par projection APS. Cela confirme une bonne qualité du chauffage des particules dans le jet plasma qui s'accompagne d'un bon

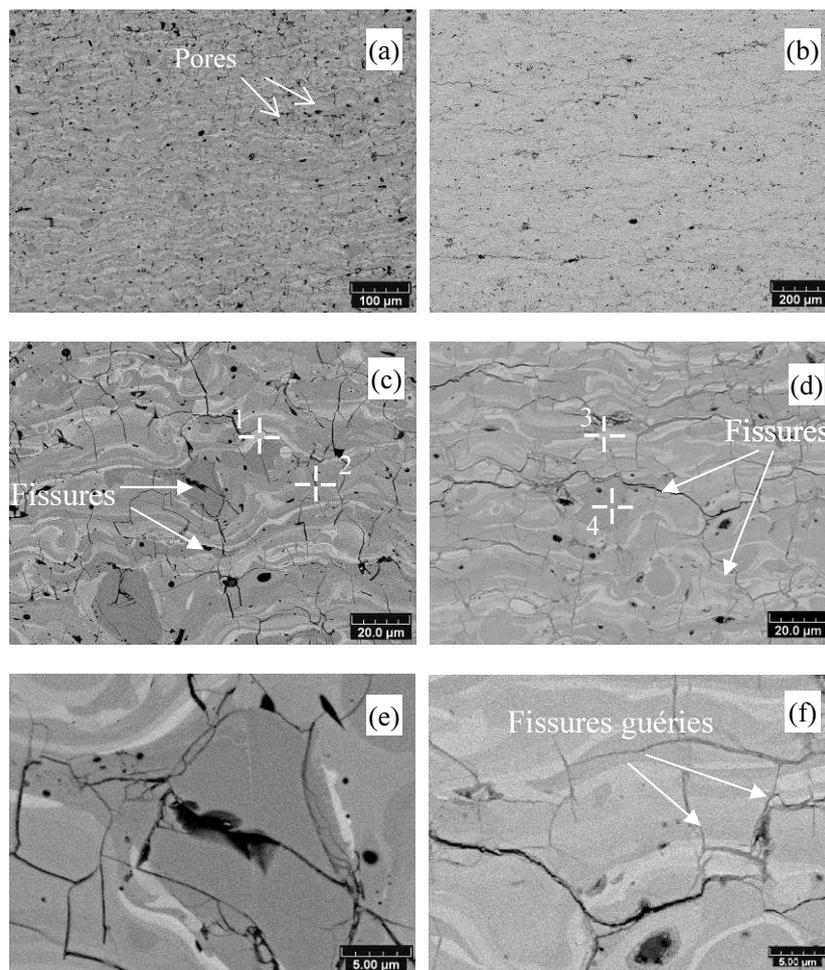


Figure III.9. Micrographies MEB de sections de dépôts de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ élaborés sur le substrat non préchauffé (a) (c) (e) avant (b) (d) (f) après traitement à 1000°C pour 4h.

étalement de la particule sur le substrat. Le traitement thermique permet de diminuer davantage la porosité du dépôt par diffusion à l'état solide. Après traitement thermique à 1000°C pendant 4h, la porosité de dépôt est diminuée jusqu'à 1,04% en volume.

La présence de fissures est un autre type de défaut couramment observé dans les dépôts réalisés par projection plasma. Comme présenté dans le chapitre I.3.2, il existe deux types de fissures: les fissures inter-lamellaires et intra-lamellaires. Les fissures inter-lamellaires issues d'un mauvais étalement des particules sont parallèles au plan de la lamelle. Au contraire, les fissures intra-lamellaires issues de la solidification des lamelles et du dépôt en général sont perpendiculaires au plan des lamelles et traversent parfois plusieurs lamelles.

On peut constater que les fissures intra-lamellaires qui ont une influence sur les propriétés du dépôt, en particulier sur l'imperméabilité, se trouvent dans le dépôt brut. Pendant la projection, les particules fondues se solidifient immédiatement et génèrent alors des

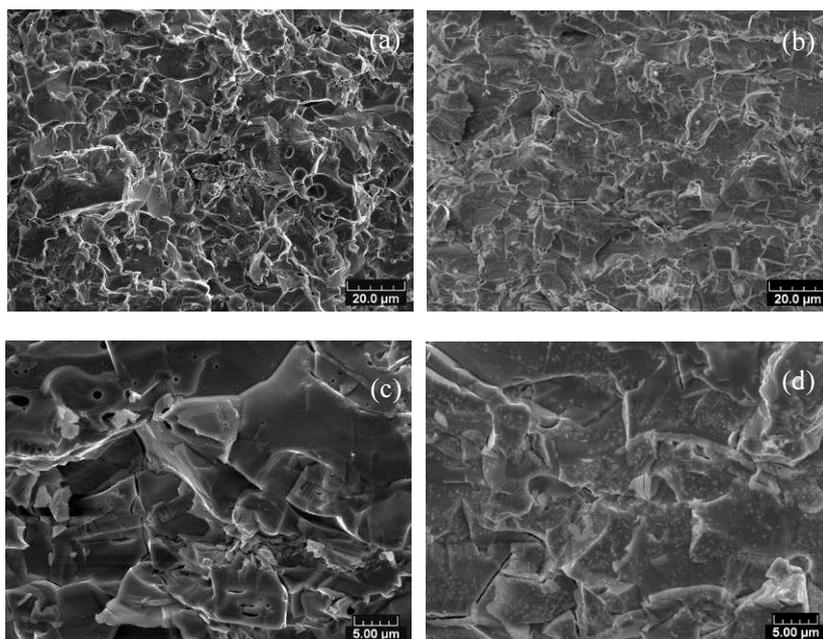


Figure III.10. Micrographies MEB du faciès de rupture du dépôt de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ élaboré sur le substrat non préchauffé (a) (c) avant (b) (d) après traitement thermique à 1000°C pendant 4h.

contraintes de trempe. Dans les matériaux fragiles, ces contraintes entraînent une relaxation par fissuration et les fissures se forment dans les particules étalées. Lorsque le contact entre les lamelles est parfait, ces contraintes sont relaxées par les fissurations perpendiculaires au sens des lamelles.

Après traitement thermique à 1000°C pendant 4h, la plupart des fissures intra-lamellaires ont été comblées (figure III .9c). Le mécanisme qui permet de boucher les fissures est similaire à celui de la densification lors du frittage et s'effectue par la diffusion des atomes à haute température pendant le traitement thermique [5-7]. Les résultats de DRX des dépôts représentent la présence de la transition de la phase amorphe à la phase cristalline pendant le traitement thermique. Cela favorise la guérison des fissures intra-lamellaires.

Au contraire, les fissures inter-lamellaires apparaissent dans le dépôt après traitement thermique (figure III .9d). Dans le dépôt élaboré par projection APS, il existe des contraintes résiduelles créées pendant la projection. De plus, pendant ce traitement thermique, des contraintes dans les lamelles peuvent se créer lors de la transition de la phase amorphe à la phase cristalline (accompagnées d'une modification du paramètre cristallin). La distribution des contraintes favorise probablement la propagation des fissures le long des interfaces lamelles/ lamelles qui peuvent présenter des défauts de contact.

Le changement de microstructure du dépôt modifie les propriétés. La diminution des fissures intra-lamellaires et des pores permet, non seulement, d'assurer l'imperméabilité du dépôt, mais également, d'augmenter la conductivité électrique. Cependant la présence de fissures perpendiculaires à la direction de l'épaisseur du dépôt diminue sa conductivité.

Dans les dépôts avant et après traitement thermique (la figure III.9), des lamelles claires et grises peuvent être distinctement observées. L'analyse quantitative des éléments (La, Si, O et Mg) dans différentes régions a été effectuée par EDS. Les régions détectées sont représentées sur la figure III.9 c et d. Les points 1 et 2 représentent, respectivement, la région claire et la région grise dans le dépôt avant traitement thermique. Les points 3 et 4 représentent, respectivement, la région claire et la région grise dans le dépôt après traitement à 1000°C pendant 4h. La figure III.11 montre le spectre EDX pour les régions de contrastes gris et clair des dépôts avant et après traitement thermique. Les compositions chimiques détectées figurent dans le tableau III.3. Il faut noter que les valeurs obtenues ne sont pas les teneurs en masses absolues, en particulier pour l'élément Mg. Mais ces valeurs permettent de comparer la composition chimique dans les différentes régions. Dans le dépôt, avant traitement thermique, les teneurs en masse de La et Si dans les régions grises sont proches des valeurs théoriques dans la phase apatite (68,98% et 9,48%, respectivement). La déviation de composition chimique se trouve dans la région claire où l'élément Si est en plus faible concentration tandis que l'élément La est en excédent. Cela indique qu'il y a une perte d'élément Si au cours de la projection. Les particules de $\text{La}_{10}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_{5,8}\text{O}_{26,8}$ sont chauffées par le jet plasma à une température supérieure à leur point de fusion. La température relativement élevée du jet plasma conduit à la décomposition et à l'évaporation d'une partie du matériau. Par conséquent, l'évaporation préférentielle de l'élément Si pendant la projection conduit, finalement à sa diminution en teneur en masse dans les régions claires.

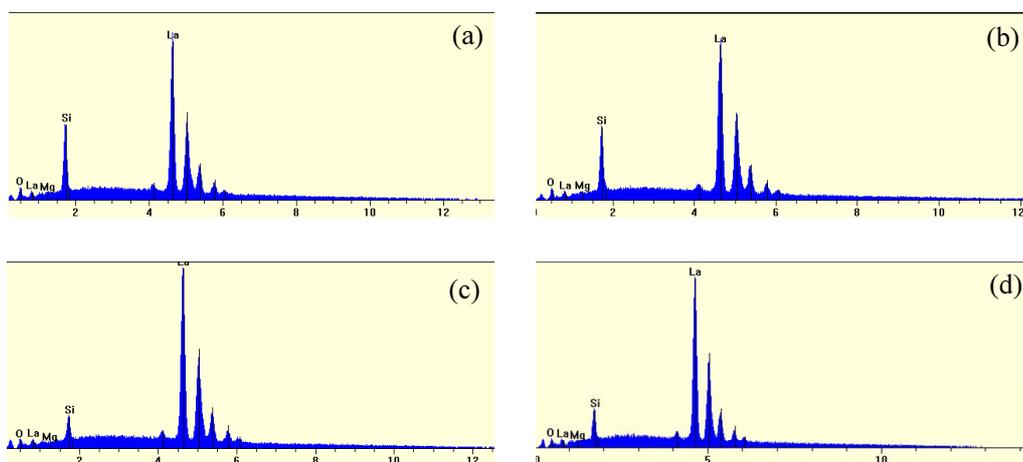


Figure III.11. Spectres EDX pour les régions de contrastes gris (a) point 1, (b) point 2, (d) point 3 et (c) point 4.

Tableau III.3. Teneur en masse des éléments dans les différentes régions.

Dépôts	Région	La (Wt%)	Si (Wt%)	O (Wt%)	Mg (Wt%)
Avant traitement	Point 1	81,47	4,06	14,45	0,02
	Point 2	72,10	10,46	17,03	0,41
Après traitement à 1000°C pendant 4 h	Point 3	81,31	5,28	13,24	0,16
	Point 4	72,97	9,97	16,55	0,51

Des résultats similaires ont été observés dans le dépôt après le traitement à 1000°C pendant 4h. Cela montre qu'il est difficile de réaliser une distribution homogène des éléments par le traitement thermique.

III.1.3.2. Dépôt sur substrat préchauffé

Outre la vitesse et la température des particules, la température du substrat influence aussi la microstructure du dépôt [8-11]. Des coupes transversales polies et des ruptures des dépôts réalisées sur le substrat préchauffé ont été observées par MEB (appareil VEGA-LMU, TESCAN, Etats-Unis). La figure III.12 présente les microstructures des sections des dépôts élaborés sur le substrat préchauffé à 545°C, 700°C et 900°C.

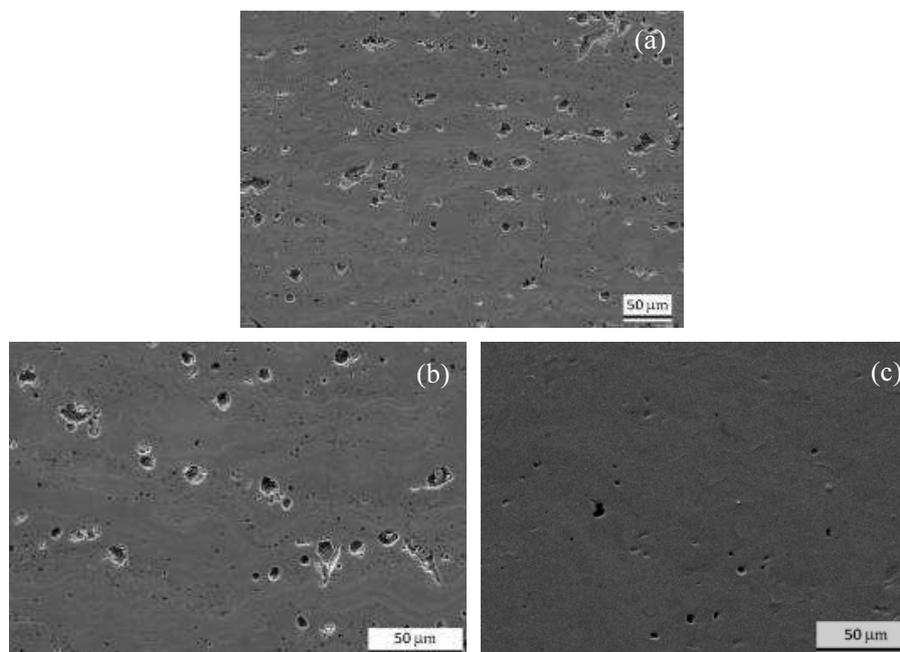


Figure III.12. Micrographies MEB de section de dépôt de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ réalisé sur le substrat préchauffé à 545°C (a), 700°C (b), 900°C (c).

Par rapport au revêtement réalisé sur le substrat non préchauffé, plus de pores peuvent être observés dans ce dernier dépôt. Les tailles des pores sont plus grandes que celles trouvées dans les dépôts élaborés sur le substrat non préchauffé. Les valeurs des porosités des revêtements déposés sur substrat préchauffé sont présentées dans le tableau III.4. La porosité du dépôt diminue avec l'augmentation de la température du substrat.

Tableau III.4. Taux de porosité des dépôts élaborés sur substrat préchauffé.

Température du substrat	545°C	700°C	900°C
Porosité	5,64%	4,21%	1,42%

Par rapport au dépôt réalisé sur le substrat non préchauffé, il y a moins de micro fissures dans le dépôt élaboré sur le substrat préchauffé. Cependant un décollement du dépôt vis-à-vis du substrat se produit pendant la projection. Le préchauffage du substrat permet de diminuer la différence de température entre les particules fondues et le substrat, et d'améliorer l'homogénéité de la température du dépôt. Cela modifie la distribution de contraintes pendant la projection, ce qui explique la diminution des fissures dans les dépôts. Pendant le refroidissement du dépôt, la contrainte thermique augmente à cause de la différence de dilatation entre le dépôt et le substrat. La relaxation de la contrainte résiduelle est obtenue via la propagation des fissures dans le dépôt, spécialement près de l'interface entre dépôt et substrat. Cela peut provoquer le décollement du dépôt et la formation des macro-fissures dans le dépôt. L'oxydation du substrat à haute température est probablement aussi une cause de décollement du dépôt.

La figure III.13 présente les microstructures des faciès des dépôts réalisés sur le substrat préchauffé à 545°C, 700°C et 900°C. Les micrographies montrent des microstructures similaires aux ruptures de céramique frittée, en particulier pour le dépôt réalisé sur le substrat préchauffé à 900°C. Des pores ronds sont présents dans le dépôt. Il est difficile d'identifier les interfaces des contacts entre lamelles. Cela confirme que le préchauffage du substrat permet d'améliorer le contact entre lamelles.

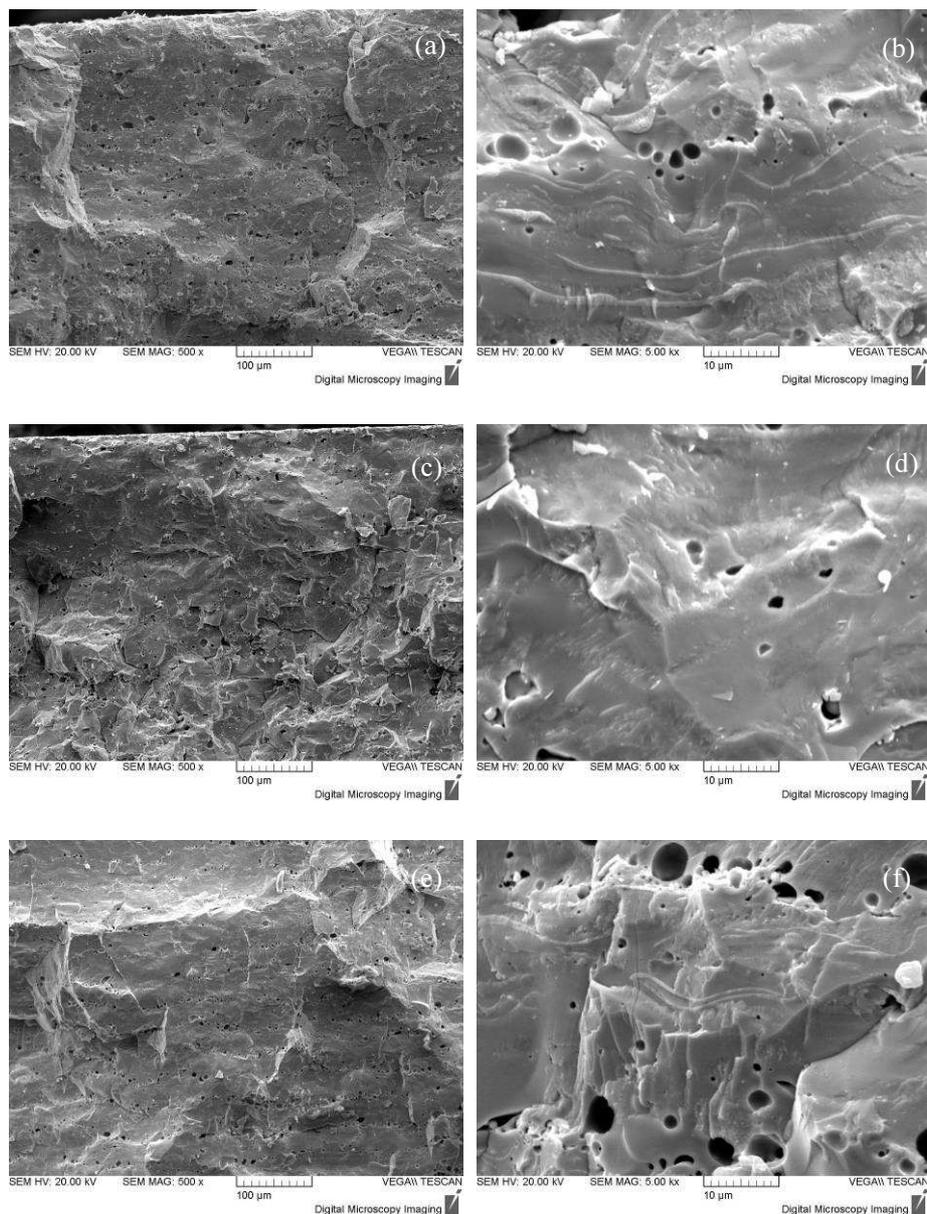


Figure III.13. Micrographies MEB de rupture du dépôt de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ élaboré sur substrats préchauffés à 545°C (a) (b), 700°C (c) (d), 900°C (e) (f).

III.1.3.3. Bilan

Les microstructures des dépôts ont été analysées par MEB. Le traitement thermique permet de diminuer les défauts dans le dépôt élaboré sur substrat non préchauffé, et spécialement les fissures intra-lamellaires. Cela favorisera une augmentation de l'imperméabilité du dépôt et une amélioration de sa conductivité. Le préchauffage du substrat favorise une amélioration des contacts entre les lamelles. Néanmoins, la température élevée du substrat provoque

l'introduction d'autres défauts dans le dépôt comme des macro fissures et des pores de grande taille.

III.1.4. Propriétés électriques

III.1.4.1. Dépôts réalisés sur substrat non préchauffé

La Figure III.14 montre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température variant de 500°C à 900°C, pour les dépôts de $\text{La}_{10}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_{5,8}\text{O}_{26,8}$ obtenus sur substrats non préchauffés avant et après traitement thermique à 900°C, 1000°C et 1200°C. Le dépôt sans traitement thermique possède une relativement faible conductivité électrique. La conductivité a très peu augmenté entre 500°C et 650°C. L'augmentation de la conductivité électrique est plus importante à partir de 650°C. Le dépôt traité à 900°C pendant 4h possède la meilleure conductivité électrique. Les valeurs sont respectivement d'environ $1,35 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ et $3,16 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ aux températures de mesure de 800°C et 900°C. Cela montre que le traitement thermique des dépôts permet d'améliorer ses conductivités électriques. Mais une augmentation continue de la température du traitement diminuera la conductivité électrique. Dans ces expériences les valeurs de la conductivité pour le dépôt traité à 1000°C

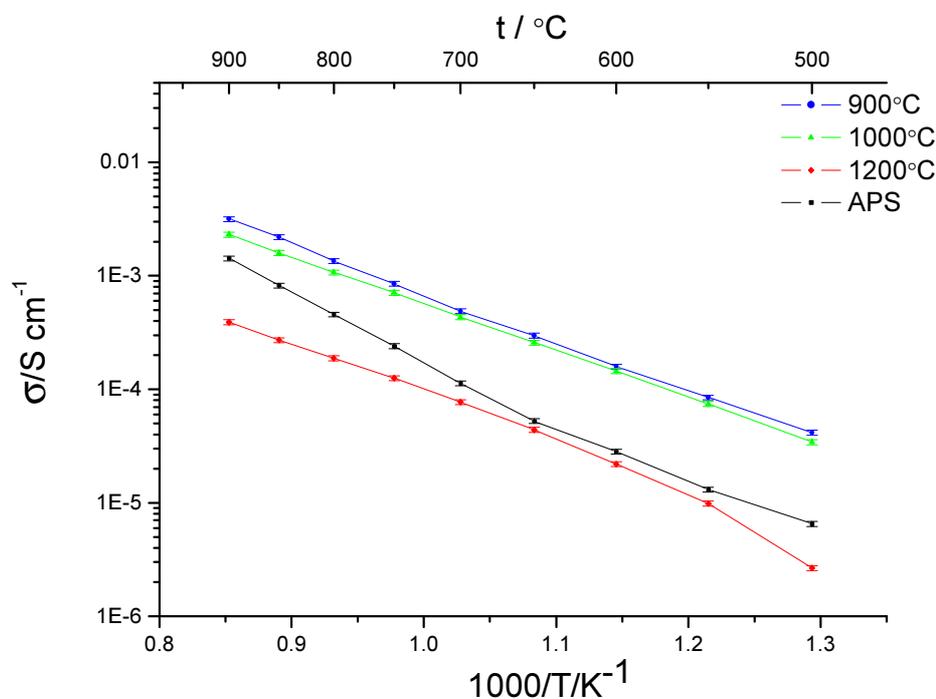


Figure III.14. Conductivité électrique en fonction de la température des dépôts réalisés sur substrat non préchauffé après le traitement à 900°C, 1000°C ou 1200°C.

pendant 4h sont respectivement $1,07 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ et $2,03 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ environ aux températures de mesure de 800°C et 900°C . Le dépôt traité à 1200°C pendant 4h possède quant à lui la plus faible conductivité électrique. Les valeurs sont respectivement $1,87 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ et $3,91 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ à 800°C et 900°C .

Les phases présentes dans le dépôt jouent un rôle important vis-à-vis des propriétés électriques. Le résultat des analyses DRX du dépôt avant traitement thermique, présenté dans le chapitre III.1.2, montre la présence d'une phase amorphe et des traces d'autres phases (La_2SiO_5 et SiO_2) qui diminuent la conductivité électrique. Cela explique la relativement faible conductivité électrique du dépôt avant le traitement. Pendant la mesure de la conductivité, le taux de recristallisation du dépôt augmente avec l'élévation de la température de mesure. Cela conduit à une augmentation du taux de croissance de la conductivité électrique en fonction de la température. Après le traitement à 900°C pendant 4h, le dépôt est constitué en majorité de l'apatite avec cependant la présence de la phase amorphe. Cette recristallisation du dépôt permet d'améliorer considérablement sa conductivité électrique.

Les défauts dans le dépôt réalisé par projection plasma influence les propriétés électriques [12-14]. La microstructure de ces revêtements est caractérisée par l'empilement de lamelles avec d'autres caractéristiques microstructurales. Parmi les différents défauts de microstructure, une mauvaise interface entre les lamelles perpendiculaires à la direction de l'épaisseur du dépôt, joue un rôle important dans la conductivité électrique. En effet un mauvais contact inter-lamellaire diminue les sections conductibles dans le dépôt. Outre la transition de la phase, la diminution des défauts d'interfaces entre les lamelles grâce au traitement thermique à 900°C permet d'améliorer la conductivité électrique. L'augmentation de la température du traitement à une température trop élevée conduit à la présence de macro-fissures perpendiculaires à la direction de l'épaisseur (figure III.9). Cela peut expliquer la diminution de la conductivité électrique des dépôts traités à 1000°C et 1200°C .

Le figure III.15 montre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température de 500°C à 900°C , des dépôts de $\text{La}_{10}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_{5,8}\text{O}_{26,8}$ élaborés sur le substrat non préchauffé avant et après le traitement à 900°C , 1000°C et 1200°C . Mis à part le dépôt sans traitement, les conductivités de dépôts présentent une relation linéaire entre $\log(\sigma T)$ et $1/T$. L'énergie d'activation des dépôts traités à 900°C , 1000°C et 1200°C (calculée à partir des pentes des droites d'Arrhenius), est représentée dans le tableau III.5. Le dépôt traité à 1000°C possède la plus faible énergie d'activation

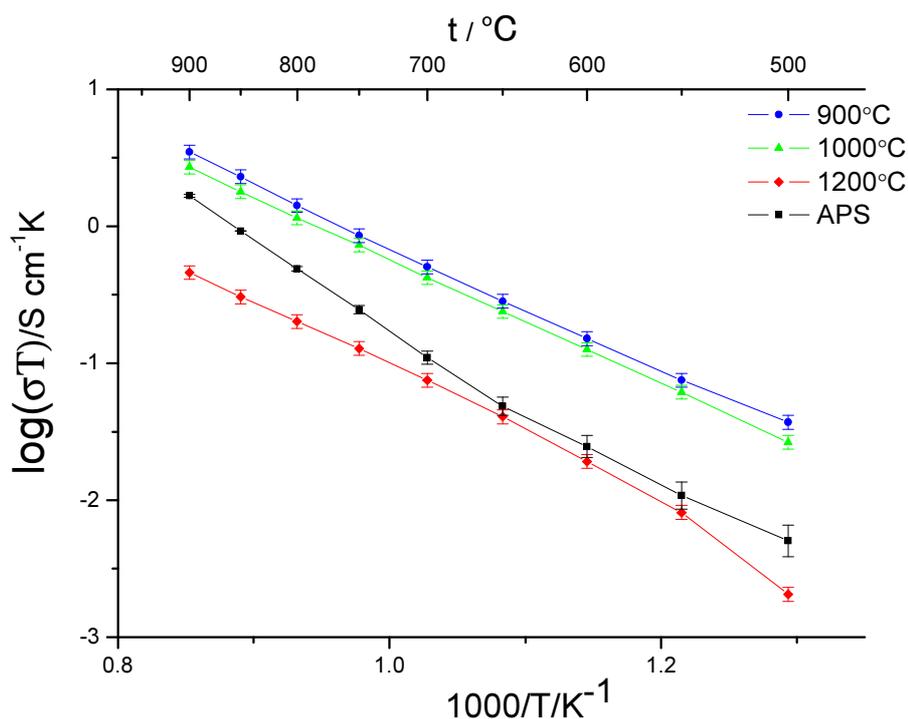


Figure III.15. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité électrique en fonction de la température, pour les dépôts réalisés sur le substrat non préchauffé après traitement thermique à 900°C, 1000°C ou 1200°C.

Tableau III.5. Energie d'activation des dépôts réalisés sur le substrat non préchauffé et traité à différentes températures.

Température du traitement (°C)	900	1000	1200
Energie d'activation (EV)	0,830	0,819	0,920

III.1.4.2. Dépôts réalisés sur substrat préchauffé

Le Figure III.16 présente l'évolution de la conductivité électrique, en fonction de la température variant de 500°C à 900°C, pour les dépôts de $\text{La}_{10}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_{5,8}\text{O}_{26,8}$ réalisés sur substrat préchauffé. Les dépôts déposés sur substrat préchauffé à 545°C et 700°C, possèdent une relativement faible conductivité électrique. Les valeurs pour le dépôt obtenu sur le substrat préchauffé à 545°C sont, respectivement, d'environ $3,56 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ et $8,71 \times 10^{-4} \text{S/cm}$

à 800°C et 900°C. Le dépôt élaboré sur substrat préchauffé à 700°C représente une plus faible conductivité électrique que celle obtenue pour le dépôt réalisé à 545°C. Une des raisons possibles de cette différence est la présence de plus de macro-fissures dans le dépôt réalisé à 700°C.

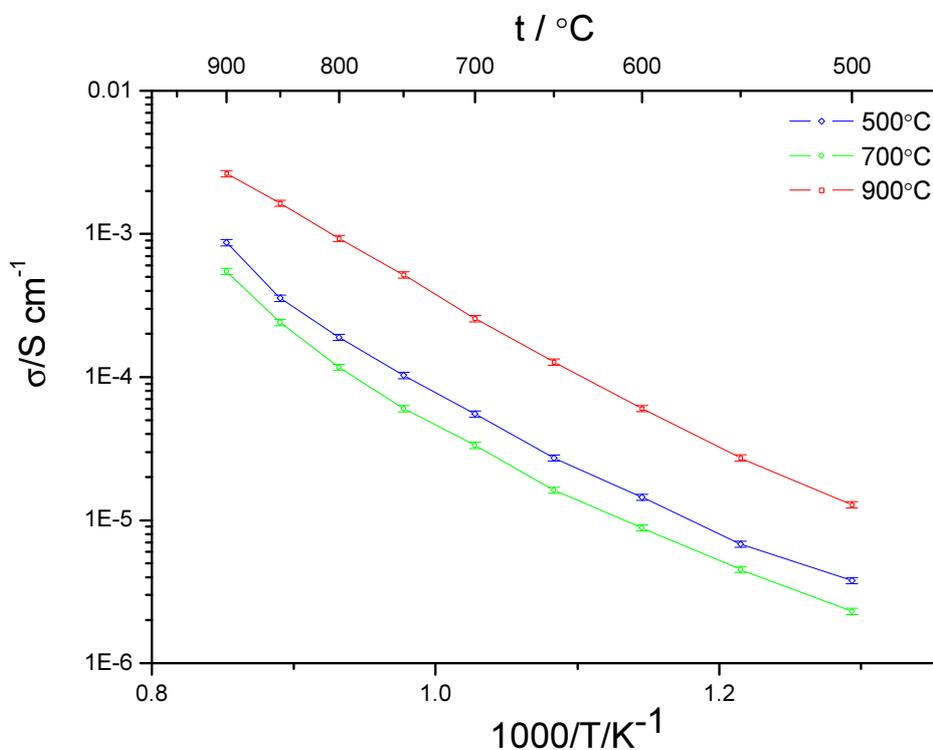


Figure III.16. Conductivité électrique en fonction de la température des dépôts réalisés sur le substrat préchauffé à 545°C, 700°C ou 900°C.

Le dépôt déposé sur le substrat préchauffé à 900°C possède la meilleure conductivité électrique. Les valeurs sont, respectivement, d'environ $1,64 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ et $2,64 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ à 800°C et 900°C. L'augmentation de la température du substrat permet d'élever le taux de cristallisation du dépôt. Cela conduit à l'augmentation de la conductivité électrique. Un bon contact entre les lamelles peut d'ailleurs être observé pour ce dépôt (figure III.13), ce qui améliore la conductivité électrique du revêtement.

La Figure III.17 présente le diagramme d'Arrhenius de la conductivité électrique en fonction de la température variant de 500°C à 900°C, pour les dépôts élaborés sur substrat préchauffé à 545°C, 700°C ou 900°C. Les dépôts élaborés sur substrats à 545°C et 700°C ne présentent pas de relation linéaire entre $\log(\sigma T)$ et $1/T$. Le taux de croissance de la conductivité électrique augmente en fonction de la température. Cela peut être attribué à l'augmentation du taux de cristallisation des dépôts pendant la mesure. Les résultats d'analyses DRX pour les

dépôts réalisés à 545°C et 700°C avant et après la mesure de la conductivité (figure III.18) permettent de vérifier le fait que l'augmentation du taux de cristallisation est due à la mesure de la conductivité électrique.

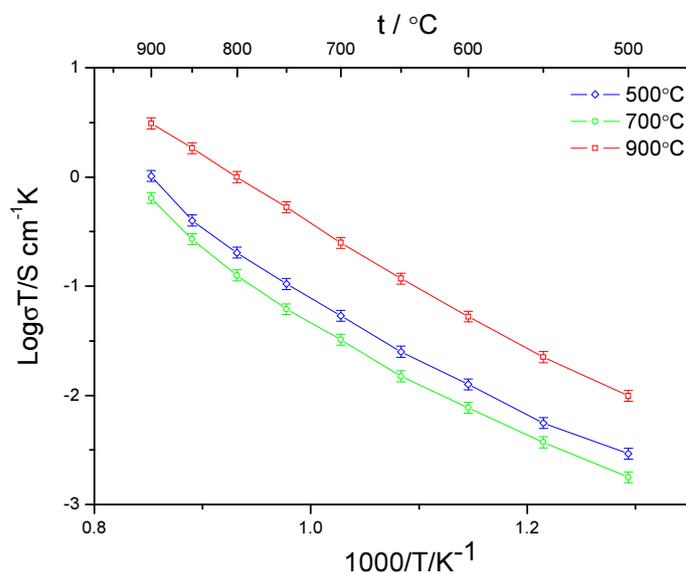


Figure III.17. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité électrique, en fonction de la température des dépôts réalisés sur substrat préchauffé à 545°C, 700°C ou 900°C.

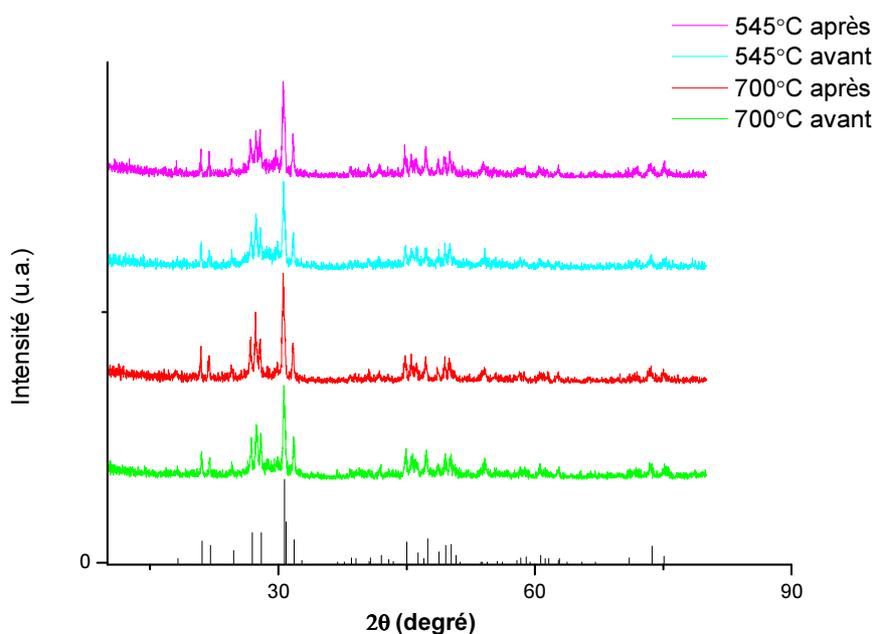


Figure III.18. Diffractogramme DRX des dépôts élaborés par projection APS sur substrat préchauffé à 545°C et 700°C avant et après mesure de la conductivité électrique.

Le dépôt déposé sur substrat à 900°C présente une relation linéaire entre $\log(\sigma T)$ et $1/T$. La phase du dépôt reste stable pendant la mesure de la conductivité électrique. Son énergie d'activation

(calculée à partir des pentes des droites d'Arrhénius), est de 0,68eV. Cette valeur est plus faible que celle des dépôts réalisés sur le substrat non préchauffé et traités thermiquement à différentes températures.

III.1.4.3. Bilan

Dans cette partie de travail, les propriétés électriques des dépôts réalisés par projection APS ont été étudiées. Le dépôt élaboré sur le substrat non préchauffé, avant traitement thermique, présente une faible conductivité électrique en raison de la présence de la phase amorphe. Le traitement thermique permet d'améliorer la conductivité électrique, et le dépôt traité à 900°C possède la plus forte valeur. Cependant le préchauffage du substrat ne permet pas d'augmenter de façon très importante la valeur de cette conductivité électrique, bien que les contacts entre lamelle soient améliorés. Les dépôts obtenus à 545°C et 700°C présentent une relativement faible conductivité électrique. L'élévation de la température du substrat, jusqu'à 900°C, permet d'augmenter la conductivité électrique du dépôt.

III.1.5. Perméabilité

La perméabilité permet de caractériser la capacité d'un élément à laisser passer un fluide. Dans le cas d'un électrolyte de pile de type SOFC, la perméabilité du dépôt doit être la plus faible possible afin de séparer le combustible de l'oxygène. Dans cette étude, la perméabilité des dépôts réalisés sur substrat non préchauffé a été étudiée. Le principe et le dispositif de la mesure de la perméabilité du dépôt ont été présentés dans le chapitre III.1.

La figure III.19 représente l'évolution du débit du gaz, en fonction de la différence de pression, pour les dépôts réalisés sur le substrat non préchauffé avant traitement et après les traitements thermiques à 700°C, 800°C, et 900°C. Conformément à la loi de Darcy, pour les dépôts, la différence de pression et le débit de gaz sont liés par une relation linéaire.

Les perméabilités des dépôts, traités à différentes températures, sont calculées par l'équation III.1 et représentées sur la figure III.20. Le dépôt sans traitement thermique possède la plus grande perméabilité. Le traitement thermique diminue la perméabilité des dépôts.

L'augmentation de la température de traitement permet de diminuer la perméabilité. En particulier, après le traitement thermique à 1000°C pendant 4h, le dépôt est étanche.

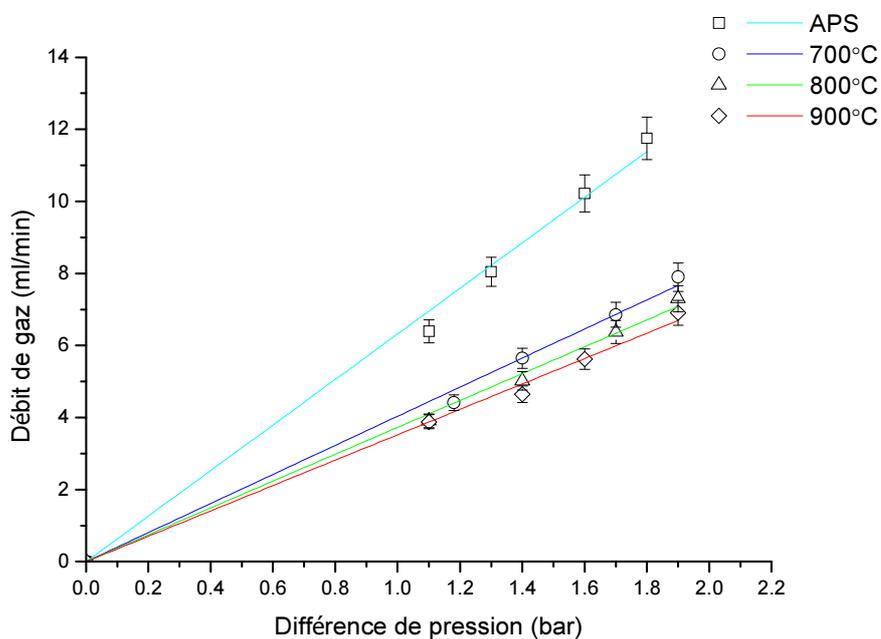


Figure III.19. Evolution du débit de gaz en fonction de la différence de pression, pour les dépôts réalisés sur substrat non préchauffé avant traitement et après les traitements thermiques à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

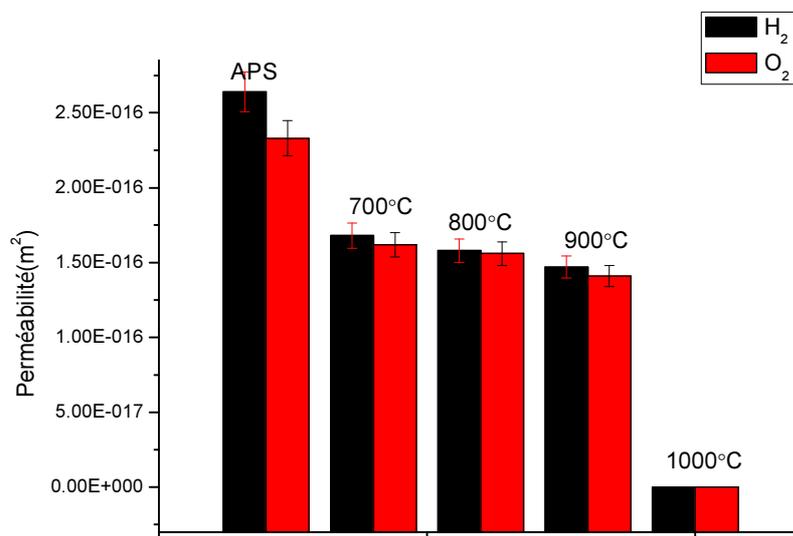


Figure III.20. Perméabilité des dépôts avant et après traitement thermique à 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

Les défauts permettent au gaz de traverser le dépôt qui est constitué d'un empilement de lamelles. Le passage du gaz se fait à travers les pores ouverts et les fissures du revêtement. L'observation de la microstructure montre qu'il y a une faible porosité et pas de macro-fissure dans les dépôts. Afin de décrire l'écoulement du gaz, un modèle simplifié a été proposé [15] pour des conditions similaires à celles observées sur les dépôts obtenus au cours de cette étude (faible porosité et absence de macro-fissure). La figure III.21 représente l'écoulement typique d'un gaz à travers un dépôt réalisé par projection. Les gaz s'écoulent à travers la lamelle par des microfissures intra-lamellaires parallèles à l'épaisseur du dépôt. De plus, il passe à travers l'espace vide entre les lamelles jusqu'à ce qu'il atteigne une autre microfissure à proximité de la lamelle sous-jacente.

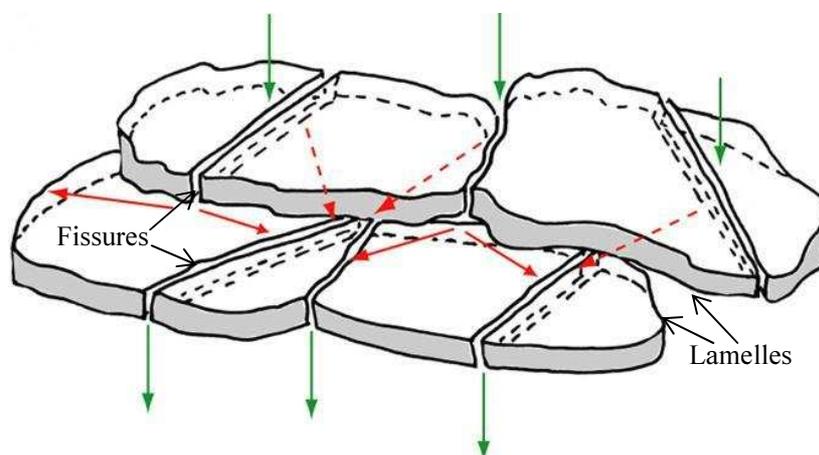


Figure III.21. Représentation géométrique de l'écoulement du gaz [15].

Dans cette étude, les défauts, et plus spécifiquement les fissures intra-lamellaires dans le dépôt sans traitement thermique, sont observés. La présence de ces fissures conduit à une plus grande perméabilité. L'effet du traitement thermique sur le changement des microstructures du dépôt a été étudié dans le chapitre III.1. Le taux de porosité est diminué et les fissures, surtout les fissures intra-lamellaires après le traitement thermique sont guéries par un mécanisme similaire à celui observé lors du frittage du matériau. Cet effet a été confirmé par l'observation MEB (figure III.9). La diminution de la perméabilité en fonction de la température de traitement est due à la densification de la structure du revêtement.

III.1.6. Cinétique de transition de phase

Les résultats des analyses DRX montrent la présence de la phase amorphe dans le dépôt élaboré par projection APS. Cette phase amorphe diminue la conductivité électrique. Le

traitement thermique permet de recristalliser le matériau. Afin de comprendre le mécanisme de cristallisation, l'étude de la cinétique de cristallisation est réalisée par l'observation de l'évolution de la conductivité électrique, en fonction du temps, au cours de traitement isotherme à 900°C, 925°C, 950°C et 975°C, pour les dépôts obtenus par projection APS sur substrat non préchauffé. Cette méthode permet, de plus, d'étudier l'effet de la température et du temps de traitement sur la conductivité électrique.

Les hypothèses suivantes sont proposées afin d'étudier la cinétique de cristallisation selon le modèle théorique :

La distribution de température dans le dépôt est homogène lorsque la température de mesure est atteinte. L'effet du changement de microstructure des dépôts sur la conductivité électrique est négligé. La présence de traces de phases cristallines au sein du revêtement est négligeable aussi.

La figure III.22 représente l'évolution de la conductivité électrique, en fonction du temps, lors du traitement thermique isotherme à différentes températures, au cours de transition de la phase amorphe à la phase cristalline des dépôts réalisés par projection APS sur le substrat non préchauffé. Ces mesures montrent que la conductivité électrique augmente en fonction de la durée du traitement thermique. L'augmentation de la conductivité électrique diminue en fonction de cette même durée. La conductivité électrique maximale est accrue et elle augmente lorsque la température du traitement thermique est accentuée de 900°C à 975°C. De plus, il est constaté que l'augmentation de la température du traitement thermique conduit à la diminution du temps total nécessaire pour accomplir la cristallisation.

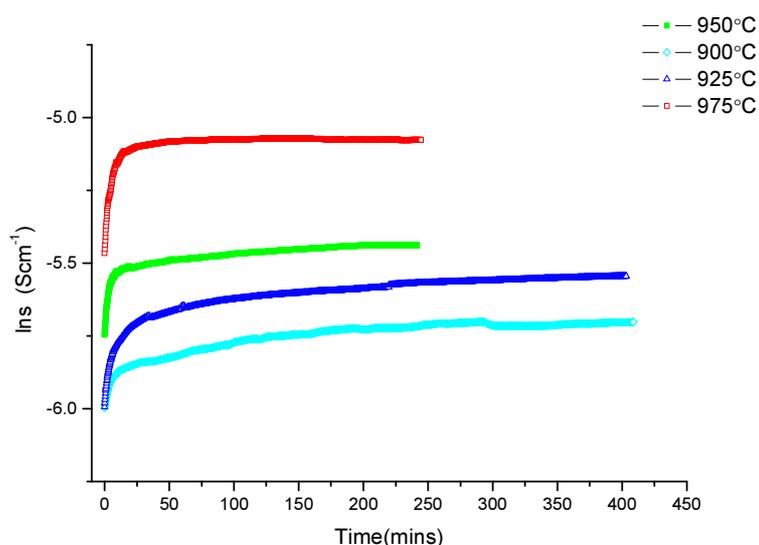


Figure III.22. Evolution de la conductivité électrique en fonction de la durée du traitement thermique isotherme, à différentes températures.

L'évolution de la conductivité électrique correspond aux résultats de DRX des dépôts avant et après le traitement thermique à ces différentes températures (figure III.7). Le dépôt brut présente une phase amorphe majoritaire, ce qui permet d'expliquer la faible conductivité électrique au début de traitement isotherme pour quatre valeurs de températures. Le traitement thermique permet une cristallisation du dépôt, et le taux de cristallisation augmente en fonction du temps. Cela conduit à l'augmentation de la conductivité électrique au cours de traitement isotherme (figure III.22). Comme il a été montré dans la figure III.7, après un traitement de 4h à 900°C, la cristallisation a presque terminé malgré de la présence d'une trace d'un composé amorphe. Corrélativement, la conductivité électrique du dépôt traité à 900°C reste presque constante après 4h de traitement. Par conséquent, on peut déduire qu'il existe une relation entre le taux de cristallisation et la conductivité électrique. Selon Kotkata et al. [16], les valeurs expérimentales $\ln \sigma$ ont été utilisées afin de déterminer la valeur du taux de cristallisation $x(t)$ en tous temps intermédiaires par l'équation suivante:

$$x(t) = \frac{\ln \sigma_t - \ln \sigma_a}{\ln \sigma_c - \ln \sigma_a} \quad \text{EQN III.2}$$

La conductivité électrique σ_a correspond à l'état amorphe et σ_c correspond à l'état complet cristallin. σ_t est la conductivité d'un mélange amorphe au cours de la transformation cristalline.

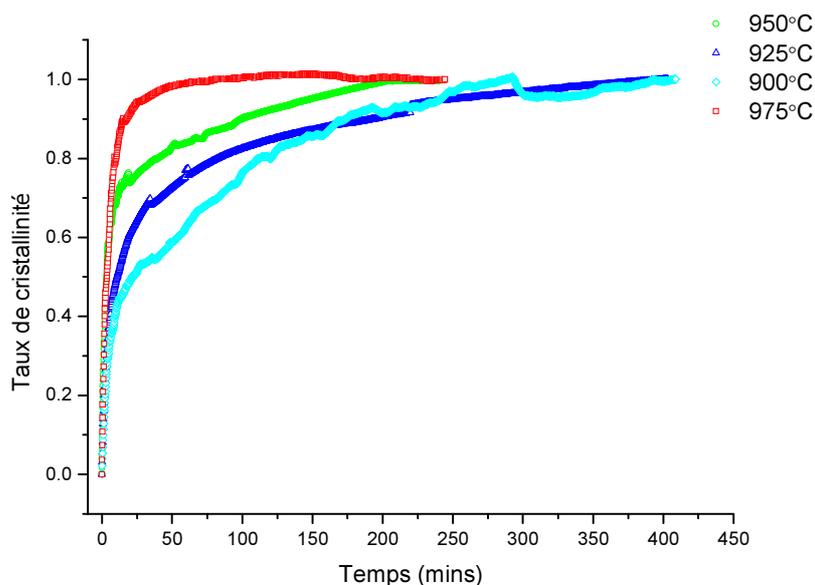


Figure III.23. Evolution du taux de cristallinité en fonction de la durée du traitement thermique isotherme à différentes températures.

La figure III.23 montre le taux de cristallisation (x) en fonction du temps (t) pour cinq températures isothermes (900°C, 925°C, 950°C et 975°C). L'augmentation de la température du traitement thermique accentue la pente de la courbe. Le processus de cristallisation est en effet plus rapide à des températures plus élevées. Cela signifie que l'augmentation de la température permet de diminuer le temps de traitement afin de réaliser la cristallisation, ce qui est en accord avec la théorie de la cristallisation.

La cristallisation isotherme est généralement décrite par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), qui donne la relation entre le taux de cristallisation (x) à partir d'une phase amorphe et le temps (t) de recuit thermique comme suit [17]:

$$1 - x(t) = \exp[-kt^n] \quad \text{EQN III.3}$$

où n est l'exposant Avrami et ne peut prendre que l'une des trois valeurs entières 1, 2 ou 3 selon que l'on représente un, deux ou trois dimensions de croissance. Il reflète les caractéristiques de la nucléation de la croissance et des processus de cristallisation. k est la constante qui correspond à la fois au taux de nucléation et au taux de croissance. Généralement ce terme est dépendant de la température suivant l'équation d'Arrhenian:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_c}{RT}\right] \quad \text{EQN III.4}$$

où k_0 est le facteur de fréquence, R la constante universelle des gaz parfaits (8.314 J/mol.K),

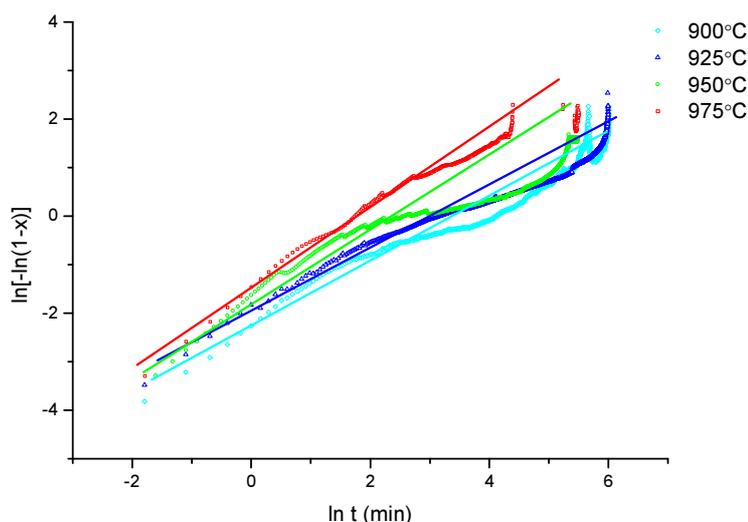


Figure III.24. Evolution de $\ln[-\ln(1-x)]$ en fonction de $\ln(t)$ à différentes températures.

et E_C l'énergie d'activation pour le processus de cristallisation. Le paramètre k_0 prend en compte à la fois le taux de germination et le taux de croissance des cristaux (ces hypothèses sont valides pour la gamme de température utilisée dans cette étude [16]). A partir de l'équation III.3, il est possible d'écrire une relation entre $\ln[1/(1-x)]$ et $\ln t$:

$$\ln\left[\ln\frac{1}{1-x}\right] = -\ln k + n \ln t \quad \text{EQN III.5}$$

D'après cette équation, il existe une relation linéaire entre $\ln[-\ln(1-x)]$ et $\ln t$ avec la pente de droite n . Cette relation est représentée figure III.24. $\ln k$ pour chaque température de traitement thermique peut être calculé selon l'équation III.5 et la figure III.24.

Selon l'équation III.4, $\ln k$ et $1/T$ sont reliés par la relation linéaire :

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_C}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{EQN III.7}$$

$-E_C/R$ est la pente de droite entre $\ln k$ et $1/T$. La figure III.25 représente l'évolution de $\ln k$ en fonction de la température. L'énergie d'activation de cristallisation est égale à 127,7 kJ/mol.

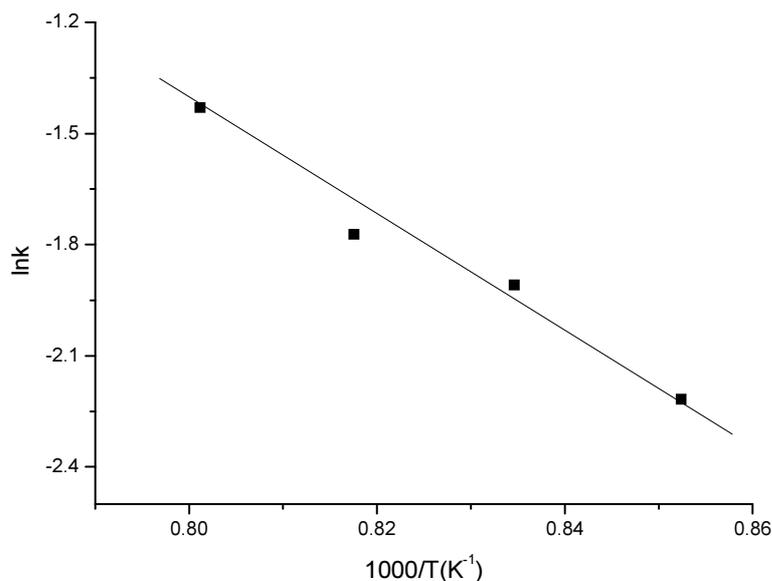


Figure III.25. Diagramme d'Arrhenius de k en fonction de la température.

III.2. Elaboration de l'électrolyte par procédés LPPS et VLPPS

La projection sous faible pression (LPPS : Low Pressure Plasma Spaying) et la projection sous très faible pression (VLPPS : Very Low Pressure Plasma Spraying) permettent, par diminution de la pression dans la chambre de projection de modifier les caractéristiques du jet plasma. Les particules atteignent des vitesses plus élevées, ce qui améliore leur étalement et en conséquence conduit à des dépôts plus denses. En plus le préchauffage du substrat peut être réalisé à une température plus haute sans oxydation de celui-ci. Dans cette partie de l'étude, des dépôts de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ sont réalisés par LPPS et VLPPS pour l'application électrolyte de pile à combustible SOFC.

III.2.1. Montage expérimental

La figure III.26 présente une photographie et un schéma du système de projection LPPS utilisé dans cette étude. Ce système est constitué de deux chambres similaires. Une bride intermédiaire munie de deux joints à chaque face est installée entre ces deux chambres. Cette dernière permet d'assurer l'étanchéité lors de fermeture de l'enceinte. Un plateau et un robot (ABB) sont installés à l'intérieur de l'enceinte. Trois groupes des pompes à vide sont connectés à la chambre par les conduites de pompage. Ce système permet de réaliser la projection à une pression minimale de 1mbar.

La torche utilisée est une F4VB Sulzer Metco, d'une puissance maximale de 55kW. Les paramètres de projection sont contrôlés par un pupitre PT-2000. La torche est fixée sur le robot qui permet de la déplacer précisément et d'élaborer des dépôts d'épaisseurs homogènes.

La morphologie et la distribution de taille de la poudre utilisée sont présentées figure III.1 et 2. L'injection de la poudre est assurée par un distributeur de poudre. Deux types de substrat sont utilisés pendant la projection: un substrat d'inox, et un substrat poreux en cermet d'une épaisseur de 1mm, obtenu par projection à flamme à partir de la poudre $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Alumine revêtue de Nickel). Ce substrat en cermet est employé afin de permettre de mesurer la perméabilité des dépôts, donc l'épaisseur est 100 μm environ. Les substrats d'inox ou de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont préchauffés par le jet plasma avant l'injection de la poudre. La température du substrat est mesurée par un pyromètre infrarouge.

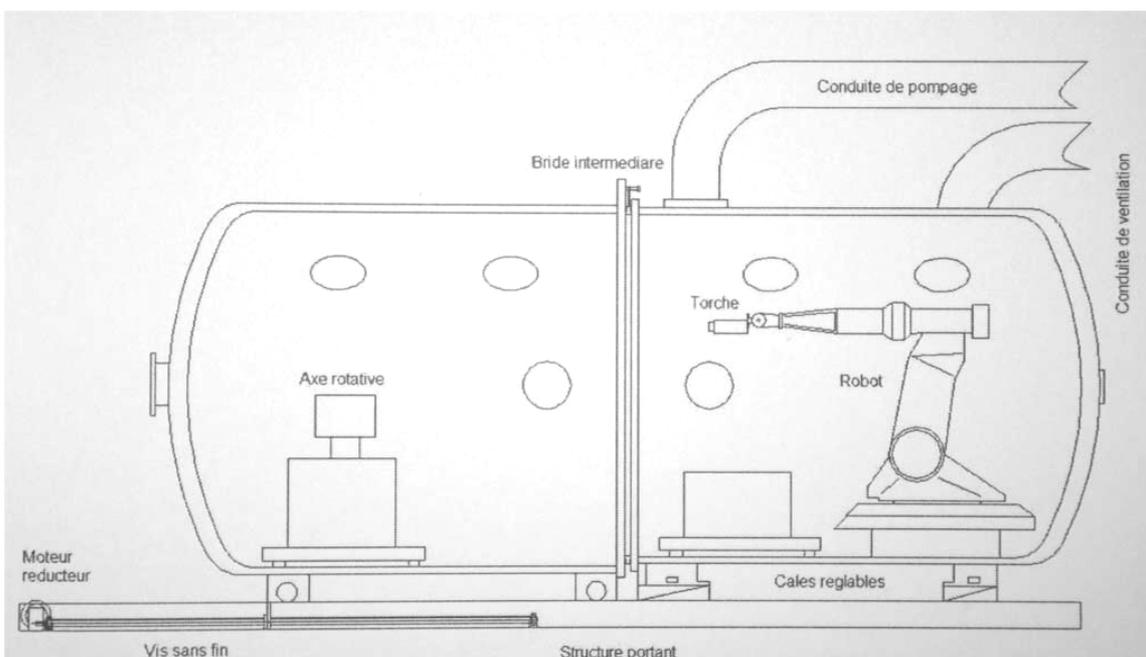
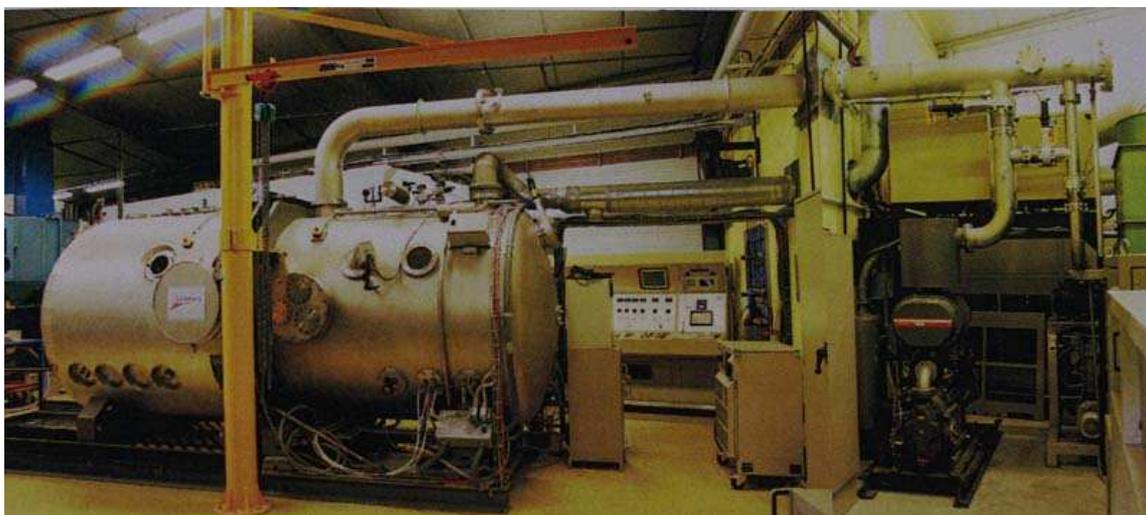


Figure III.26. Photographie et schéma du système de projection LPPS.

Les paramètres utilisés sont indiqués dans le tableau III.6. Les méthodes d'analyse des dépôts (microstructures, phase et perméabilité) sont présentées dans le chapitre III.1.

Tableau III.6. Paramètres de projection LPPS et VLPPS.

	VLPPS	LPPS
Pression (mbar)	1	200
Intensité de courant (A)	700	700
Débit Ar (L/min)	48	45
Débit H ₂ (L/min)	6	14
Distance (mm)	700	260
Poudre	La ₁₀ Si _{5,8} Mg _{0,2} O _{26,8}	La ₁₀ Si _{5,8} Mg _{0,2} O _{26,8}
Substrat	inox	Inox Cermet poreux de Al ₂ O ₃ /Ni
Torche	F4VB	F4VB
Température de préchauffage (°C)	840	1050

III.2.2. Structures des dépôts

La figure III.27 montre les microstructures des coupes des dépôts réalisés par LPPS et VLPPS. Il y a très peu de pores par rapport aux dépôts élaborés par projection APS (figures III.9 et 12). La porosité du dépôt obtenu par VLPPS est de 1,35%, ce qui est légèrement plus faible que celle du dépôt réalisé par LPPS (égale à 1,42%). Ces faibles porosités confirment que les particules sont bien fondues et étalées pendant la projection. Outre la diminution de la porosité, les procédés peuvent améliorer le dépôt par diminution des microfissures. Il n'y pas de fissures visibles dans les dépôts réalisés par projection LPPS et VLPPS contrairement à ce qu'il a été possible d'observer pour les dépôts réalisés par APS.

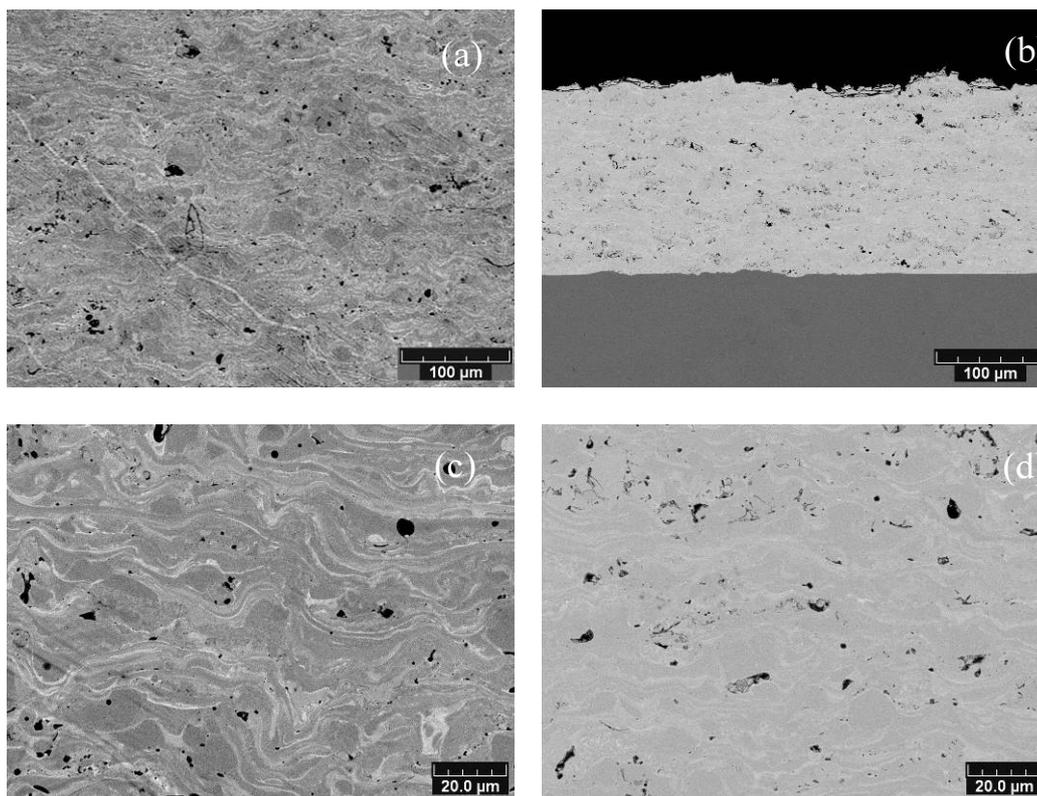


Figure III.27. Micrographies MEB des sections des dépôts de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ réalisés par (a) LPPS (b) VLPPS. (c) LPPS (d) VLPPS.

La Figure III.28 présente les microstructures des faciès de ruptures de dépôts élaborés par procédés LPPS et VLPPS. Les microstructures sont similaires à celles des dépôts réalisés par projection APS sur substrat préchauffé à 900°C (figure III.13). Il est difficile de trouver des interfaces non liées entre les lamelles dans les dépôts réalisés par procédés LPPS ou VLPPS. Il existe des microfissures parallèles au substrat dans le dépôt obtenu par LPPS. Cela peut être attribué à la relaxation des contraintes qui est causée par la différence de coefficient de dilatation thermique entre dépôt et substrat.

Il est possible de constater que les procédés LPPS et VLPPS peuvent améliorer les microstructures des dépôts par rapport à la projection APS, en particulier en ce qui concerne la diminution de la porosité et du nombre de microfissures. Cela est dû à la baisse de pression au cours de la projection. Une faible pression favorise l'augmentation de la vitesse du jet plasma. Après l'injection dans le jet à grande vitesse, les particules reçoivent une énergie cinétique importante et sont donc fortement accélérées. Cette vitesse importante favorise l'augmentation de la force d'impact cinétique, et ainsi limite la non-adhérence des particules fondues. De plus, le jet plasma est plus long et de plus grand diamètre ce qui facilite le préchauffage du substrat et diminue son oxydation. L'augmentation de la température du substrat permet d'améliorer la liaison entre lamelles.

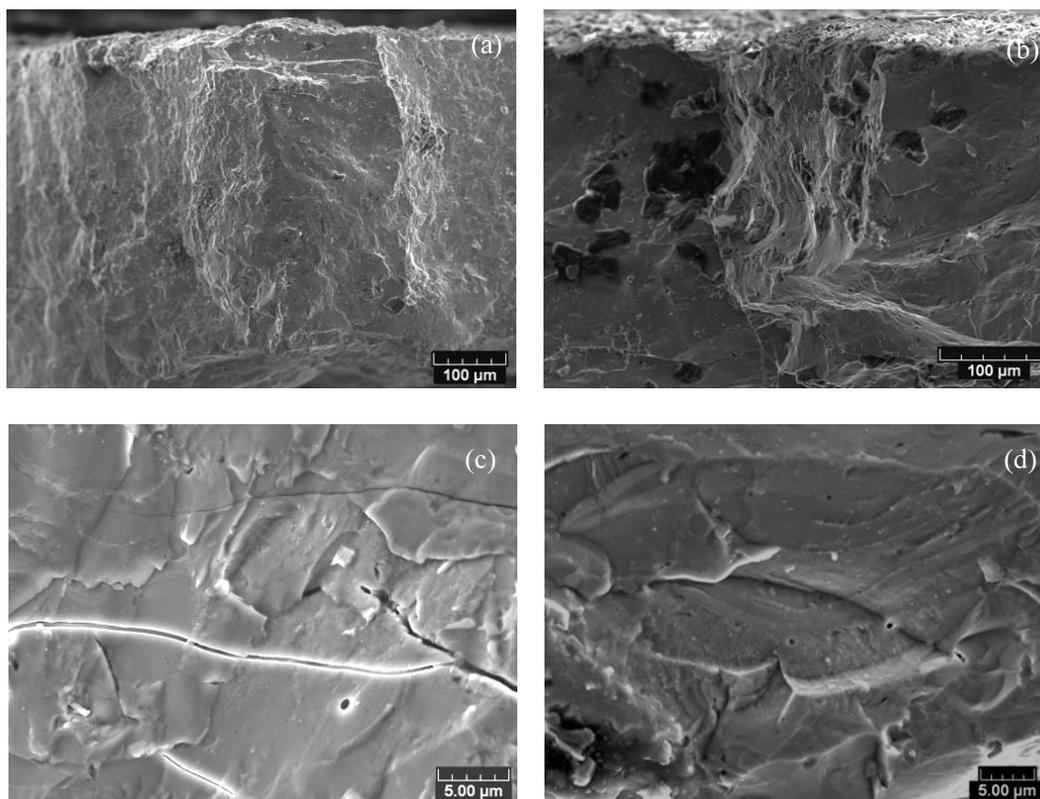


Figure III.28. Fractographies MEB des dépôts $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ réalisés par (a) (c) LPPS (b) (d) VLPPS.

Il existe une différence des microstructures entre les dépôts réalisés par LPPS et VLPPS, qui est due à la différence de pression de projection. L'effet de la pression sur la température et la vitesse des particules, pour la projection plasma, sous pression faible, a été étudié au LERMPS [18]. La diminution de la pression permet d'augmenter la vitesse des particules. Au contraire, la température des particules diminue en fonction de la pression. Cependant, la relativement faible température de fusion du matériau d'apatite de base silice, permet de faciliter sa fusion dans le jet plasma à pression très faible. La microstructure des dépôts élaborés par procédé VLPPS montre que les particules sont bien fondues pendant la projection. De plus, la température de préchauffage du substrat pendant la projection VLPPS est plus élevée que celle de la projection LPPS. Cela permet d'expliquer l'amélioration de microstructure de dépôt élaboré par VLPPS par rapport à celui obtenu par LPPS.

III.2.3. Analyses de phases des dépôts

Comme mentionné ci-dessus, il existe des composés amorphes dans les dépôts

$\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ élaborés par projection APS. Un traitement thermique est nécessaire pour recristalliser le dépôt. Mais le traitement thermique, après la projection, complique le procédé de préparation de l'électrolyte bien que cela permette de réaliser la recristallisation. Le préchauffage du substrat ne permet pas d'améliorer complètement la cristallisation du dépôt en raison de la présence de composés amorphes. Le procédé LPPS ou VLPPS peut, peut-être proposer une solution plus appropriée.

La figure III.29 montre les diagrammes de DRX des dépôts obtenus par projections LPPS et VLPPS. Les diagrammes de diffraction du dépôt réalisé par LPPS présentent la phase majoritaire de l'apatite correspondant à la fiche JCPDS n° 053-0291. La présence d'une bosse met en évidence la présence de la phase amorphe dans le dépôt. En plus de la phase de l'apatite et amorphe, des traces des phases secondaires La_2SiO_5 se trouvent dans les dépôts. Cela confirme que la projection LPPS ne peut pas éliminer la phase amorphe au sein du revêtement.

Dans le dépôt élaboré par VLPPS, il reste bien la structure apatite après la projection malgré la présence de la phase secondaire La_2SiO_5 . L'intensité du pic de cette phase dans le spectre de DRX est plus grande que celui observé pour le dépôt obtenu par LPPS. Comme présenté dans le chapitre III.2, la formation de la phase amorphe est causée par la grande vitesse de refroidissement. Le jet plasma, plus long, du VLPPS facilite le chauffage du substrat. Ainsi,

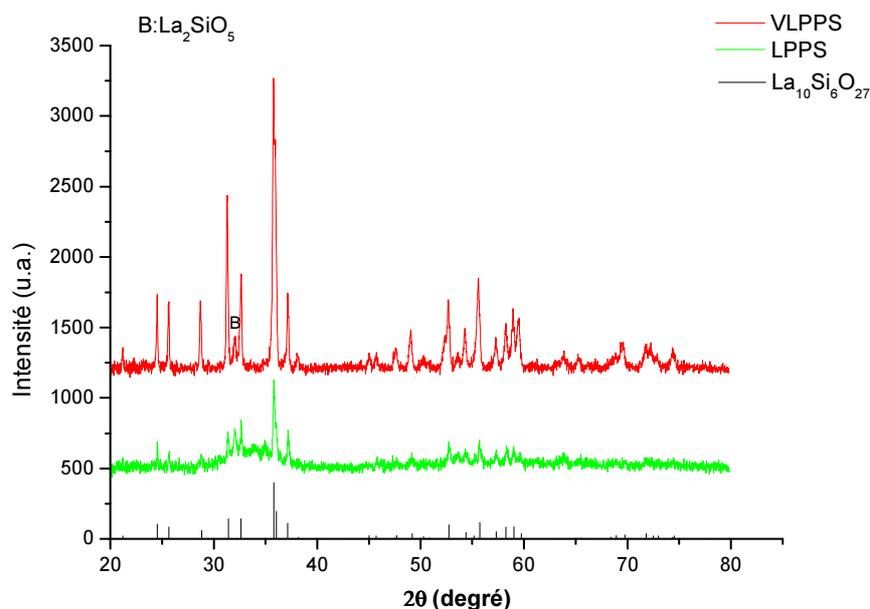


Figure III.29. Résultats des analyses DRX des dépôts réalisés par procédés LPPS ou VLPPS.

ce dernier atteint une température plus élevée que celle de la projection LPPS. Dans le procédé de VLPPS, le substrat est chauffé à 1000°C, ce qui est une température plus élevée que celle du procédé LPPS. De plus, la vitesse de refroidissement du dépôt après la projection diminue en fonction de la pression en raison de la diminution de la déperdition de chaleur causée par les phénomènes de convection. Par conséquent, le procédé VLLPS est un bon candidat pour préparer des dépôts correctement cristallisés grâce à une température plus élevée du substrat et de la plus faible vitesse de refroidissement du dépôt.

III.2.4. Perméabilités des dépôts élaborés par VLPPS

L'analyse des microstructures des dépôts réalisés par procédé VLPPS montre que ceux-ci présentent une faible porosité. La perméabilité est mesurée à température ambiante afin de vérifier l'étanchéité des dépôts élaborés par VLPPS.

Le dépôt d'une épaisseur 100µm est préparé sur le cermet de Ni/Al₂O₃ poreux. La microstructure de rupture est représentée figure III.30.

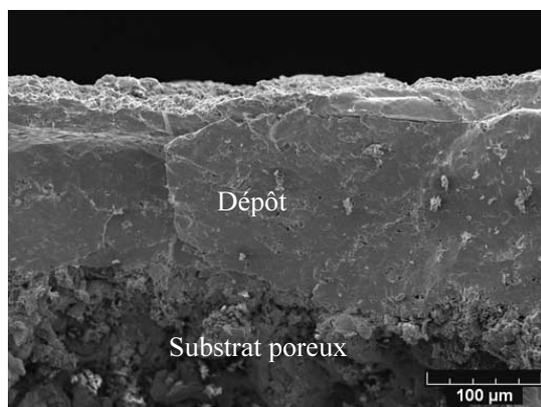


Figure III.30. Microstructure du dépôt élaboré par procédé VLPPS sur substrat poreux.

La figure III.31 montre le schéma de la mesure de perméabilité du dépôt sur ce substrat poreux. Le calcul de la perméabilité du dépôt s'effectue par le processus suivant :

Selon l'équation III.1, la différence de pression entre les deux côtés du substrat poreux peut être calculée par l'équation suivante :

$$P - P_{in} = \frac{q \cdot L_s}{k_s \cdot A} \quad \text{EQN III.8}$$

- où, k_s est la perméabilité du substrat poreux, $3,36 \times 10^{-13} \text{ m}^2$.
 v est la viscosité dynamique du gaz.
 q est le débit volumique de gaz.
 L_s est l'épaisseur du substrat.
 P est la pression proche du substrat.
 P_{in} est la pression de l'interface entre substrat et dépôt.
 A est la surface de l'échantillon.

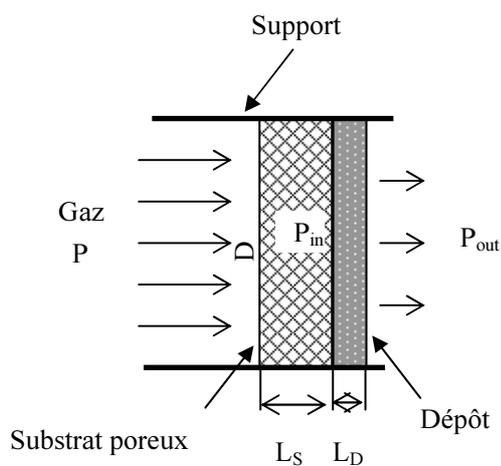


Figure III.31. Schéma de mesure de la perméabilité du dépôt sur substrat poreux.

La différence de pression entre les deux côtés du dépôt peut être calculée par l'équation suivante :

$$P_{in} - P_{out} = \frac{q \cdot L_D}{k_D \cdot A} v \quad \text{EQN III.9}$$

- Où k_D est la perméabilité du dépôt.
 L_D est l'épaisseur du dépôt.
 P_{out} est la pression proche du dépôt.

Selon les équations III.8 et 9, la perméabilité du dépôt peut être calculée par:

$$k_D = \frac{q \cdot L_D}{A \left[P - P_{out} - \frac{q \cdot L_s}{k_s \cdot A} v \right]} \quad \text{EQN III.10}$$

La mesure de la perméabilité est réalisée avec l'hydrogène et l'oxygène en appliquant une différence de pression de plus de 3bar. En effet, le débit de gaz est très faible lorsque la différence de la pression est inférieure à cette valeur.

La Figure III.32 présente la perméabilité du dépôt élaboré par procédé VLPPS. La perméabilité mesurée avec l'hydrogène ($3,58 \times 10^{-19} \text{ m}^2$) est plus élevée que celle mesurée avec l'oxygène ($1,79 \times 10^{-19} \text{ m}^2$). La perméabilité du dépôt obtenu par VLPPS est plus faible que celle du revêtement réalisé par projection APS (10^{-15} - 10^{-16} m^2). La perméabilité dépend de la microstructure du dépôt. Comme présenté précédemment, l'écoulement du gaz se fait à travers les défauts (pores ouverts, microfissures parallèles et perpendiculaires au substrat). Le dépôt élaboré par VLPPS possède une faible porosité et très peu de fissures inter-lamellaires (figure III.27 et III.28). La température du substrat relativement élevée et la vitesse importante des particules fondues permettent d'améliorer les contacts entre lamelles. Cela peut expliquer la diminution de la perméabilité du dépôt par rapport à celle trouvée pour les dépôts élaborés par projection APS.

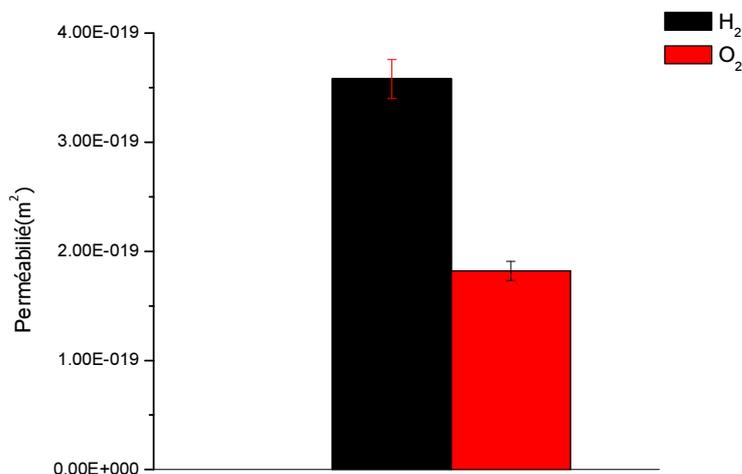


Figure III.32. Perméabilité des dépôts élaborés par VLPPS.

III.2.5. Bilan

Dans cette partie, les procédés de projection LPPS et VLPPS ont été utilisés afin d'élaborer des dépôts de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ utilisables en tant qu'électrolytes de pile à combustible

SOFC. Ces deux procédés de projection permettent de réaliser des dépôts plus denses que ceux élaborés par projection APS. En plus de la phase de l'apatite, des traces de phases amorphes et secondaires La_2SiO_5 ont été détectées dans les revêtements obtenus par procédé LPPS. Néanmoins, dans le dépôt élaboré par procédé VLPPS, la structure cristalline de l'apatite est conservée après projection, malgré la présence de la phase secondaire La_2SiO_5 . De plus, le dépôt préparé par procédé VLPPS, sans traitement thermique, présente une relativement faible perméabilité au gaz.

III.3. Conclusions

L'élaboration du dépôt $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ par projection plasma (APS, LPPS et VLPPS) a été étudiée dans ce chapitre, afin de trouver les procédés d'élaboration de l'électrolyte de la pile de type SOFC.

Dans les dépôts réalisés par projection APS, sur substrat non préchauffé, il existe des phases amorphes et des traces de phases cristallines $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et SiO_2 , qui diminuent la conductivité électrique. De plus, les pores et les fissures perpendiculaires à la direction de l'épaisseur du dépôt conduisent à une perméabilité élevée.

Le traitement thermique permet de réaliser la recristallisation du dépôt préparé par projection APS. La cinétique de cristallisation est étudiée par la mesure de la conductivité électrique au cours du traitement isotherme à différentes températures de 900°C à 975°C . L'énergie d'activation de transition de la phase cristalline à la phase amorphe est égale à $127,7 \text{ kJ/mol}$. Le traitement thermique permet, de plus, de diminuer les pores et les fissures dans le dépôt élaboré par projection APS. L'imperméabilité du dépôt augmente en fonction de la température du traitement thermique, en particulier après le traitement à 1000°C . Le dépôt traité à 900°C pendant 4h présente la meilleure conductivité électrique.

Le préchauffage du substrat permet, en diminuant la vitesse de refroidissement des particules fondues, et en améliorant le contact entre les lamelles, d'augmenter le taux de cristallisation du revêtement. La conductivité du dépôt est de façon importante augmentée après l'augmentation de la température du substrat jusqu'à 900°C . Néanmoins, une température élevée du substrat conduit à la formation de macro fissures dans le dépôt qui sont causées par la relaxation des contraintes ainsi que par l'oxydation et la déformation du substrat, qui complique son utilisation pour élaborer l'électrolyte.

Les procédés LPPS et VLPPS permettent de réaliser des dépôts plus denses que ceux élaborés par procédé APS sans traitement thermique du fait de la température plus élevée du substrat, et de la plus grande vitesse des particules fondues. Dans le dépôt réalisé par procédé VLPPS, la structure cristalline de l'apatite est présente après projection, malgré la présence de la phase secondaire La_2SiO_5 . Au contraire, dans le dépôt réalisé par LPPS, la phase amorphe est présente, ce qui limite son utilisation en électrolyte. De plus, le revêtement préparé par VLPPS, sans traitement thermique, possède une très faible perméabilité au gaz, ce qui fait que ce dépôt est particulièrement adapté au rôle d'électrolyte d'une pile à combustible SOFC.

Parmi toutes les méthodes étudiées, la projection plasma sous air (APS) sur le substrat non préchauffé, suivie d'un traitement thermique et la projection plasma très faible pression (VLPPS), sont les techniques les plus adéquates et ont été choisies afin d'élaborer l'électrolyte de la pile de type SOFC.

III.4. Références bibliographiques

1. Gao, W., Synthèse et caractérisation de revêtements de silicates de lanthane de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux piles à combustibles IT-SOFCs. 2008, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard: Belfort.
2. Claussen, N., G. Lindemann, and G. Petzow, Rapid solidification in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{---ZrO}_2$ system. *Ceramics International*. 9(3): p. 83-86.
3. Mukhina, T.P.S.a.L.V. Formation behaviour of new amorphous and composite materials in detonation gun and plasma spraying. in *Thermal Spray Industrial Applications*. 1994. Materials Park, OH: ASM International.
4. G. Tremouilles, J.L.D., and R. Portier. Plasma-coated metal-zirconia interface. in *Advances in Thermal Spraying*. 1986. New York: Pergamon Press.
5. Thompson, J.A. and T.W. Clyne, The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs. *Acta Materialia*, 2001. 49(9): p. 1565-1575.
6. Trice, R.W., et al., Effect of heat treatment on phase stability, microstructure, and thermal conductivity of plasma-sprayed YSZ. *Journal of Materials Science*, 2002. 37(11): p. 2359-2365.
7. Chu, M.-C., et al., Crack-healing in reaction-bonded silicon carbide. *Materials Letters*, 2004. 58(7-8): p. 1313-1316.
8. Sarikaya, O., Effect of the substrate temperature on properties of plasma sprayed Al_2O_3 coatings. *Materials & Design*, 2005. 26(1): p. 53-57.
9. Sampath, S., et al., Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering A*, 1999. 272(1): p. 181-188.
10. Jiang, X., J. Matejicek, and S. Sampath, Substrate temperature effects on the splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings: Part II: case study for molybdenum. *Materials Science and Engineering A*, 1999. 272(1): p. 189-198.
11. Mellali, M., P. Fauchais, and A. Grimaud, Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1996. 81(2-3): p. 275-286.
12. Chen, Y., et al., Ionic conductivity of plasma-sprayed nanocrystalline yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cells. *Scripta Materialia*, 2009. 60(11): p. 1023-1026.
13. Xing, Y.-Z., et al., Microstructure development of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia and its effect on electrical conductivity. *Solid State Ionics*, 2008. 179(27-32): p. 1483-1485.
14. Ning, X.-J., et al., Effect of powder structure on microstructure and electrical properties of plasma-sprayed 4.5vol% YSZ coating. *Vacuum*, 2006. 80(11-12): p. 1261-1265.
15. Golosnoy, I.O., S. Paul, and T.W. Clyne, Modelling of gas permeation through ceramic coatings produced by thermal spraying. *Acta Materialia*, 2008. 56(4): p. 874-883.

16. M.F. Kotkata, M.F.E.-M., F.M. Ayad, Acta Phys, 1979. 46(19).
17. M. Avrami, J.C., J. Chem. Phys., 1940. 8: p. 212.
18. SALHI, Z., Développement de techniques pour le diagnostic des procédés de projection thermique sous pression réduite. 2004, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.

Chapitre IV

**Fabrication de la pile de type SOFC et mesure des propriétés
électriques**

L'élaboration du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ et du dépôt en tant qu'électrolyte de la pile de type SOFC, ont été étudiées et présentées dans les deux derniers chapitres. Dans celui-ci, la cellule de la pile SOFC plane avec l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ a été préparée par les procédés de projection thermique (projection à flamme, APS et VLPPS). Les paramètres de préparation de l'anode et de la cathode ont été optimisés afin d'obtenir des structures poreuses. Les propriétés électriques des cellules ont ensuite été mesurées.

IV.1. Présentation de la cellule complète SOFC

Comme présenté dans le chapitre I.1.2, la structure plane facilite l'empilement des piles de type SOFC. Cette structure permet de réaliser l'élaboration sur la plaque supportant la cellule. Dans cette étude, des cellules SOFC planes de diamètre de 40 mm supportées par des plaques poreuses ont été préparées, par la technologie de projection thermique. La structure de la cellule complète est présentée dans la figure IV-1. Elle est constituée par la plaque poreuse, l'anode poreuse, l'électrolyte dense et la cathode poreuse.

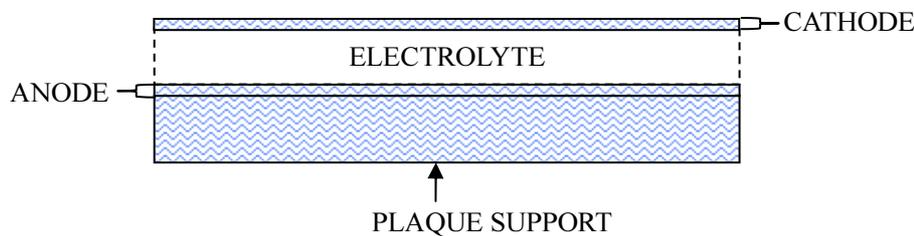


Figure IV.1. Pile à combustible supportée par la plaque.

Les matériaux, dimensions et procédés de préparation de la plaque support, l'anode, l'électrolyte et la cathode sont représentés dans le tableau IV-1.

L'élaboration de cellules est réalisée selon l'ordre suivant:

D'abord, la plaque poreuse est élaborée par projection à flamme à partir de la poudre $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ensuite, l'anode de $\text{Ni}/\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ est préparée par projection à flamme sur la surface de la plaque poreuse. Les techniques APS et VLPPS sont choisies afin d'élaborer le dépôt $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ en tant qu'électrolyte. Finalement, la cathode est réalisée par projection à flamme à partir de la poudre $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

Tableau IV.1. Matériaux, dimension et méthode d'élaboration de chaque partie de la cellule.

Cellules	couches	matériaux	Epaisseur (μm)	Diamètre (cm)	Procédé de réalisation
1	Support (coté anode)	Ni/Al ₂ O ₃	1100	40	Projection à la flamme
	Anode	Ni/La ₁₀ Si ₆ O ₂₇ (3:7 vol)	50	40	Projection à la flamme
	Electrolyte	La ₁₀ Si _{5,8} Mg _{0,2} O _{26,8}	70	40	Projection APS
	Cathode	La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	20	36	Projection à la flamme
2	Support (coté anode)	Ni+Al ₂ O ₃	1100	40	Projection à la flamme
	Anode	Ni+ La ₁₀ Si ₆ O ₂₇ (3:7 vol)	50	40	Projection à la flamme
	Electrolyte	La ₁₀ Si _{5,8} Mg _{0,2} O _{26,8}	60	40	Projection VLPPS
	Cathode	La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	20	25	Projection à la flamme

IV.2. Elaboration de la cellule complète par projection thermique

IV.2.1. Préparation de la plaque support

La plaque poreuse est élaborée par projection à la flamme. La torche de type Castodyn 8000 (Castolin-Eutectic) avec une buse M30, est employée et fixée sur un robot de type 4400 (ABB) pour préparer un dépôt d'une épaisseur homogène. Les paramètres de la projection sont présentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Paramètres de la projection à la flamme.

Conditions flamme	Pression Acétylène (bar)	0,8
	Pression O ₂ (bar)	4
	Pression Air comprimé (bar)	1
	No Buse	M30
Condition cinétique	Distance de projection (mm)	100
	Vitesse linéaire du robot (mm/s)	300
	Pas de balayage (mm)	5

La poudre de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de granulométrie $-120+60 \mu\text{m}$ est employée. L'injection de la poudre est assurée par un distributeur de poudre (10 twins systems, Plasma-Technik, Suisse). La projection est réalisée sur le substrat d'aluminium de diamètre 40 mm. Cela permet de détacher le dépôt par élimination du substrat d'aluminium avec la solution de soude après projection.

La figure IV.2 représente les microstructures de dépôt poreux de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par projection à la flamme.

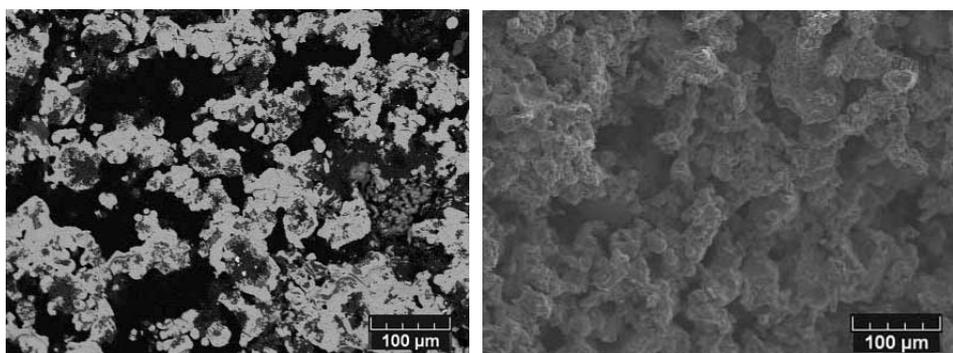


Figure IV.2. Micrographies MEB de section (a) et de rupture (b) de dépôt de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ poreux préparées par projection à la flamme.

IV.2.2. Elaboration de l'anode

L'anode est une couche intermédiaire entre la plaque $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$. Il existe de grandes différences de propriétés chimiques et physiques entre elles, notamment la différence de dilatation thermique qui génère les contraintes résiduelles et influe sur les propriétés électriques de la pile SOFC. De plus, le matériau doit être compatible chimiquement avec le support et l'électrolyte afin d'éviter la réaction chimique pendant le fonctionnement de la pile. Dans cette étude, $\text{Ni}/\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ est choisi en tant qu'électrolyte. Le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ est préparé par voie solide avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour la préparation du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$. Afin d'assurer la conductivité électrique du dépôt ainsi constitué, les poudres de Ni et $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (3:7 en volume) sont mélangées dans le turbulot pendant 30 minutes (figure II.6). Les poudres mélangées sont mixées avec une solution de 5 % PVA (alcool polyvinylique) afin de former de plus grands granulés. Après un séchage à 150°C , les granulés sont concassés. Finalement, les poudres sont tamisées avec un tamis de $80\mu\text{m}$, et séchées dans un four

électrique à 150°C pendant 2h.

La couche de l'anode doit être poreuse afin de laisser passer le combustible et multiplier les zones de point triple. Dans cette étude, la projection à la flamme est utilisée pour réaliser le dépôt de l'anode. Le tableau IV.3 présente les paramètres d'élaboration. Le type de buse de torche, et la distance de projection sont optimisés afin de préparer le dépôt poreux.

Tableau IV.3. Paramètres de préparation de l'anode par projection à flamme.

Anode	Buse	Acétylène (bar)	O ₂ (bar)	Air comprimé (bar)	Distance de projection (mm)
a	M10	0,7	4	1	100
b					120
c	M20	0,8	4	1	100
d					120
e	M30	0,8	4	1	100
f					120

La figure IV.3 présente les microstructures des dépôts réalisés avec les paramètres différents observées par microscopie optique. Il n'y a pas d'influence notable de la distance de projection sur les microstructures. En revanche, le type de buse influence considérablement les microstructures des dépôts. Les dépôts réalisés avec la buse M30 montrent la plus faible porosité. La buse M10 permet de réaliser le dépôt de porosité plus élevée. Néanmoins, la quantité du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ dans le dépôt réalisé avec la buse M10 est plus faible que celle dans les poudres. La diminution du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ peut conduire à l'augmentation de contraintes pendant le fonctionnement de la pile. Finalement, les paramètres utilisés pour préparer l'anode c (tableau V.4) sont choisis afin d'élaborer l'anode dans la cellule complète.

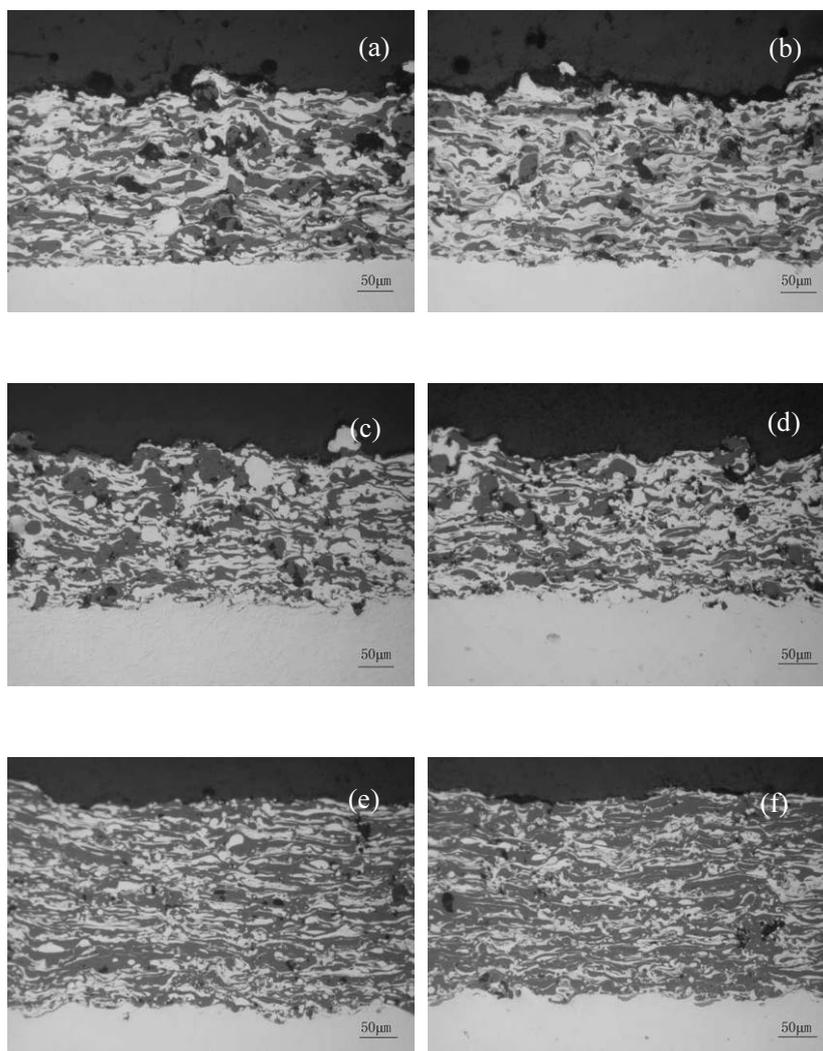


Figure IV.3. Microstructures de coupe des dépôts réalisées par projection à la flamme (a) buse 10 d=100mm (b) buse 10 d=120mm (c) buse 20 d=100mm (d) buse 20 d=120mm (e) buse 30 d=100mm (f) buse 30 d=120mm.

Les figures IV.4 a et b présentent la microstructure observée par MEB de l'anode optimisée. Les figures IV.4c d et e, présentent la distribution des éléments Ni, Si, et La mesurées par EDS.

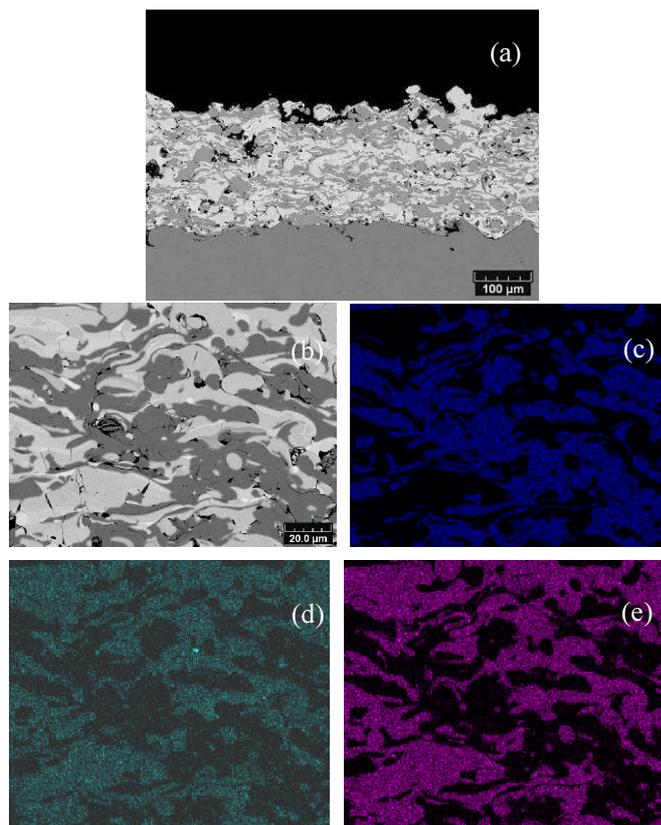


Figure IV.4. Microstructure observée par MEB de l’anode optimisée (a) (b) et distributions des éléments Ni(c) Si (d) La(e).

La figure IV.5 présente les résultats d'analyses DRX dans le dépôt en tant qu'anode. Les phases de l'apatite et Ni se trouvent dans le dépôt. L'intensité de Ni est plus grande que celle de l'apatite.

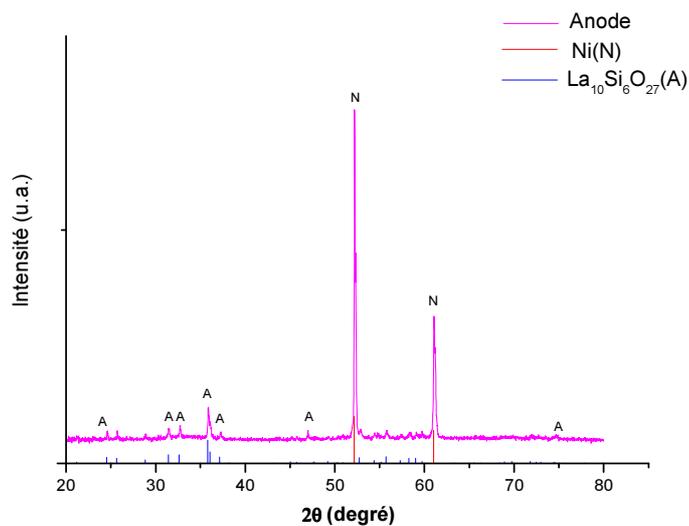


Figure IV.5. DRX de l’anode préparée par projection flamme.

IV.2.3. Elaboration de l'électrolyte

La l'élaboration par projection plasma de l'électrolyte en matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$, a été étudiée dans le chapitre III. Deux méthodes sont choisies afin d'élaborer le dépôt en tant qu'électrolyte :

La première est la projection plasma sous air (APS) sur substrat non préchauffé. Le traitement thermique s'effectue ensuite afin de réaliser la recristallisation de l'électrolyte. Le processus et les paramètres sont représentés dans le chapitre III.1.1.

La deuxième est la projection plasma sous très faible pression (VLPPS). Le processus et les paramètres sont représentés dans le chapitre III.2.1.

IV.2.4. Elaboration de la cathode

Le matériau de la cathode de la pile de type SOFC doit être stable en milieu réducteur tout en étant conducteur ionique et électronique. Parmi de nombreux matériaux susceptibles d'être utilisés pour cette application, les manganites de lanthane dopés au strontium (LSM) ont été largement étudiés. Dans cette étude, la poudre $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ de granulométrie $-25+5\mu\text{m}$ (Inframat Advanced Materials, USA) est utilisée en tant que le matériau de la cathode. Afin d'améliorer la coulabilité et préparer le dépôt poreux, la poudre de grande taille est préparée à partir de la poudre originelle avec la même méthode de préparation de la poudre que pour l'anode décrite auparavant.

De manière similaire à l'anode, la cathode doit présenter une structure poreuse afin de permettre un transport de masse rapide des réactifs. Normalement, le procédé APS est souvent utilisé pour préparer la cathode [1, 2]. Dans cette étude, la projection à la flamme et la projection APS sont utilisées afin d'optimiser la structure du dépôt poreux. Les paramètres de projection sont listés dans les tableaux IV.4 et 5.

Tableau IV.4. Paramètres de préparation de la cathode par APS.

Cathode	Torche	Intensité de courant (A)	Ar (L/min)	H ₂ (L/min)	Distance(mm)
a	F4 MB	500	60	6	120
b		500	60	6	130

Tableau IV.5. Paramètres de préparation de la cathode par projection à la flamme.

Cathode	Buse	Acétylène (bar)	O ₂ (bar)	Air comprimé (bar)	Distance de projection (mm)
a	M20	0,8	4	1	100
b					120
c	M30	0,8	4	1	100
d					120

La figure IV.6 présente les microstructures observées par microscopie optique des dépôts réalisés par projection APS. Il n'y a pas beaucoup de pores observés dans le dépôt. L'augmentation de la distance de projection de 100 à 120 mm ne permet pas d'augmenter la porosité du dépôt.

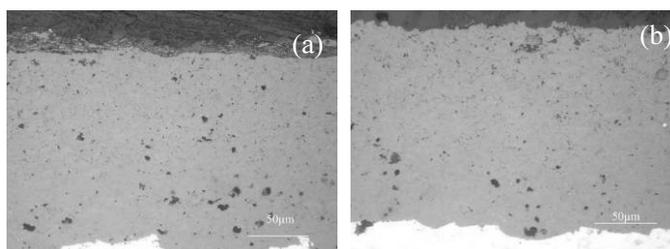


Figure IV. 6. Microstructure des sections des dépôts réalisés par projection APS (a) d=120mm, (b) d=130mm.

La figure IV.7 présente des microstructures observées par microscopie optique des dépôts réalisés par projection à la flamme. Les dépôts réalisés par la buse M20 sont plus poreux que ceux élaborés par la buse M30. L'effet de la distance de projection sur les microstructures du dépôt n'est pas évident. De plus, l'augmentation de la distance de projection de 100 à 120 mm diminue le rendement de projection du dépôt. Finalement, les paramètres utilisés pour préparer l'anode c (tableau IV.5) sont choisis afin d'élaborer la cathode des cellules complètes.

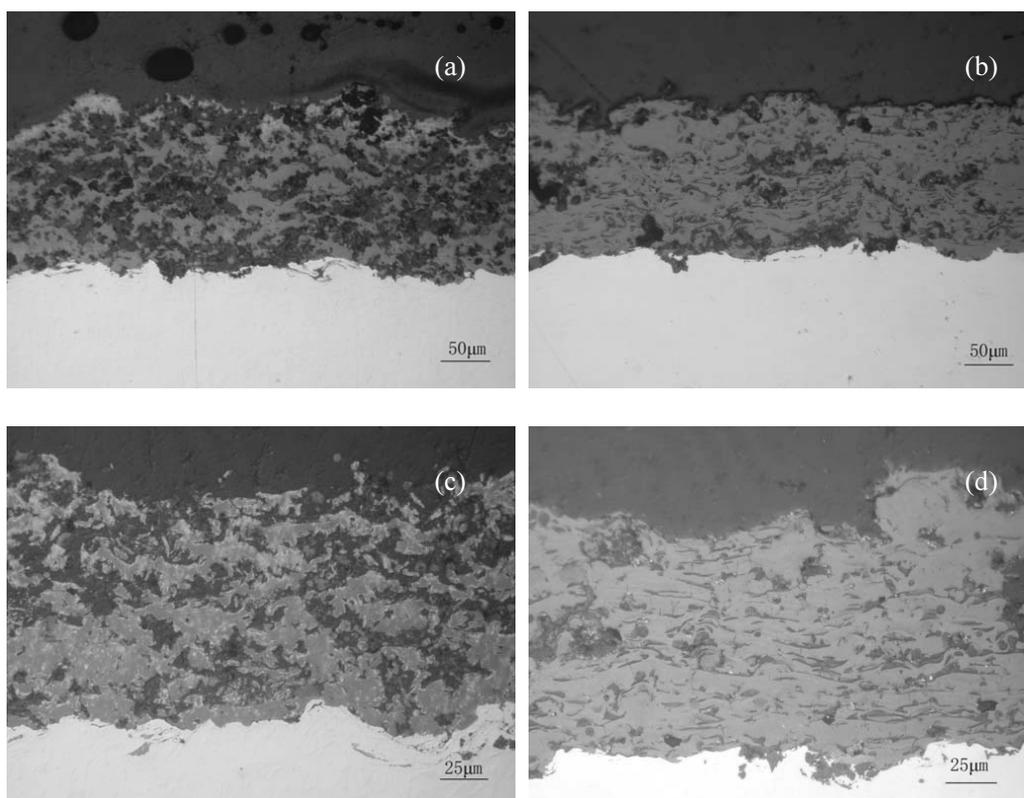


Figure IV.7. Cathodes réalisés par projection à la flamme (a) buse M20 d=100 mm (b) buse M30 d=100 mm (c) buse M20 d=120 mm (d) buse M30 d=120 mm.

La microstructure du dépôt projeté avec la flamme est observée par MEB et comparée avec le dépôt réalisé par projection APS (figure IV.8). Les paramètres de la projection à la flamme optimisés permettent d'augmenter considérablement la porosité dans le dépôt par rapport à l'APS.

La phase de la cathode joue un rôle important sur les propriétés catalytiques. La figure IV.9 présente les résultats des analyses DRX de la cathode réalisée par projection à la flamme avec les paramètres optimisés. La présence des pics ne correspond pas tout à fait à $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, cela met en évidence une décomposition de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ pendant la projection. Le recuit est réalisé à 900°C pendant 2h. Le dépôt après le recuit présente une structure cristalline de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$

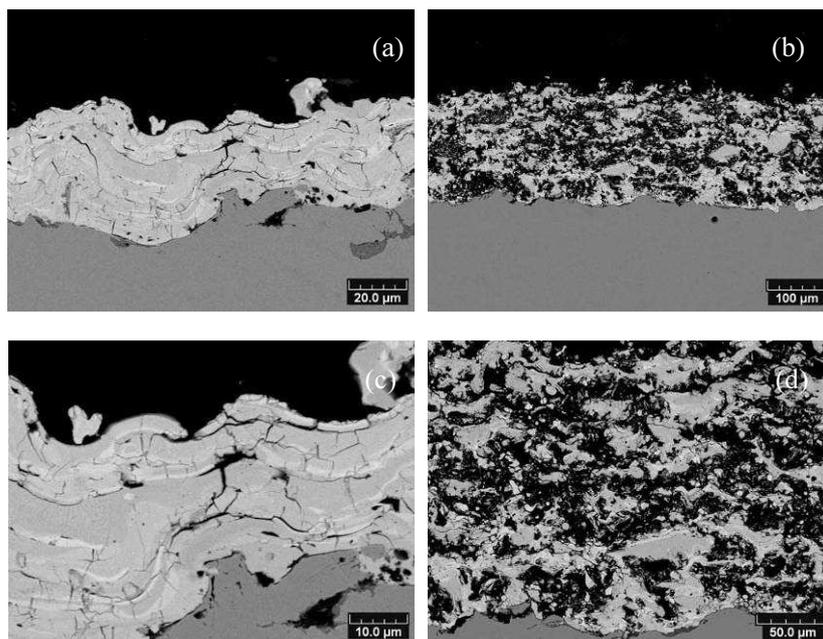


Figure IV.8. Microstructures des sections des dépôts réalisés par projection APS (a) (c) et projection à la flamme (b) (d).

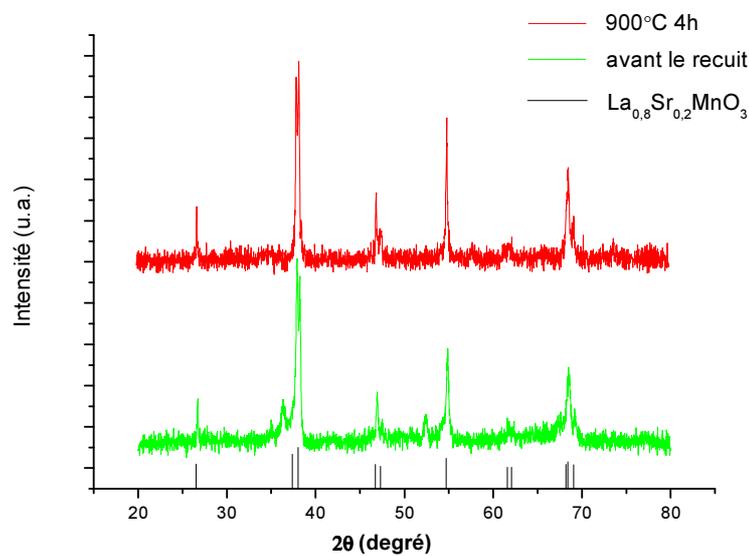


Figure IV.9. Diffractogramme DRX de la cathode préparée par projection à la flamme avant et après recuit.

IV.2.5. Traitement thermique

Enfin, deux types de cellules ont été préparés selon le procédé de préparation de l'électrolyte : la cellule 1, l'électrolyte est réalisé par projection APS, et la cellule 2, l'électrolyte est réalisé par procédé VLPPS. Pour la cellule 1, il existe des composés amorphes dans les dépôts de l'électrolyte et la décomposition de la cathode. Pour la cellule 2, il existe une décomposition dans le dépôt de la cathode. Le traitement thermique après projection est donc nécessaire pour les deux cellules afin de réaliser la recristallisation. Le traitement thermique des cellules est réalisé dans un four à atmosphère d'argon afin d'éviter l'oxydation de l'anode et du support. La figure IV.10 présente la courbe de chauffage du traitement thermique des cellules. Les cellules sont chauffées jusqu'à un palier de 900°C. Le temps du traitement est de 4h et de 2h respectivement pour la cellule 1 et la cellule 2. Afin de diminuer la déformation des cellules causée par la différence de dilatation thermique entre les différentes couches, la vitesse de chauffage et de refroidissement sont contrôlées à 3°C/min.

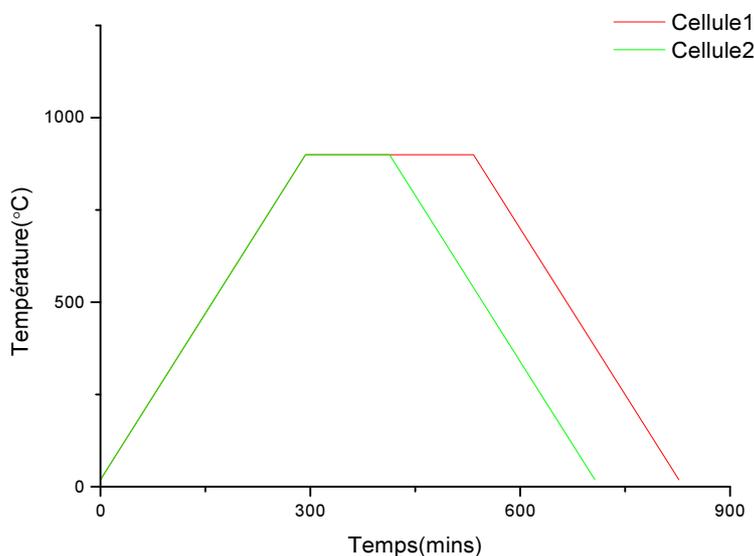


Figure IV.10. Courbes de chauffage du traitement thermique des cellules.

IV.2.6. Structure de la cellule complète

La figure IV.11 présente les photos de cellules complètes réalisées par projection thermique. Les cellules ne sont pas déformées après le recuit, ce qui permet de réaliser les tests des propriétés électriques.

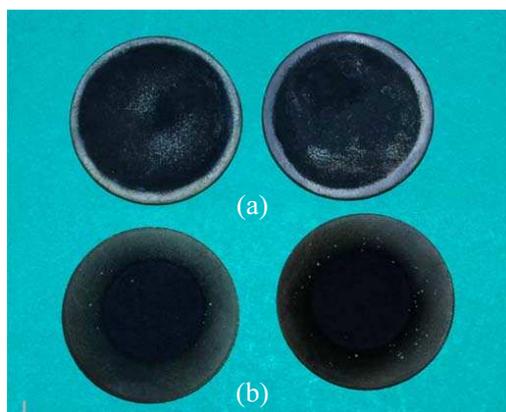


Figure IV.11. Photographie des cellules complètes avec l'électrolyte réalisé par (a) APS (b) VLPPS.

La figure IV.12 présente les microstructures des sections des échantillons pour lesquels l'électrolyte a été réalisé par projection APS. La figure IV.13 présente les microstructures des sections des échantillons pour lesquels l'électrolyte a été réalisé par procédé VLPPS.

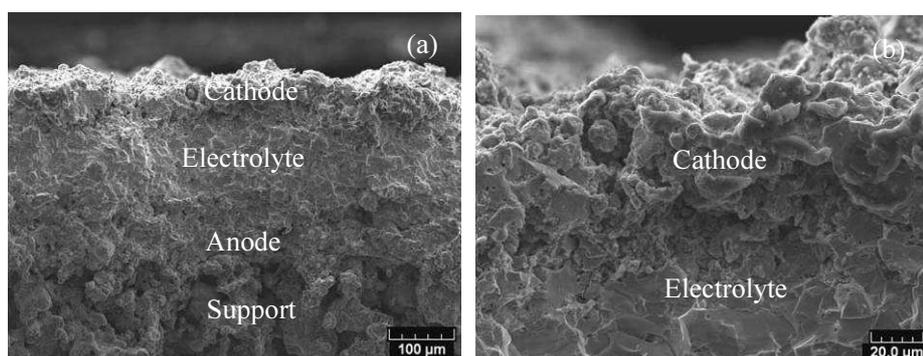


Figure IV.12. Fractographies MEB de cellules ayant un électrolyte réalisé par APS.

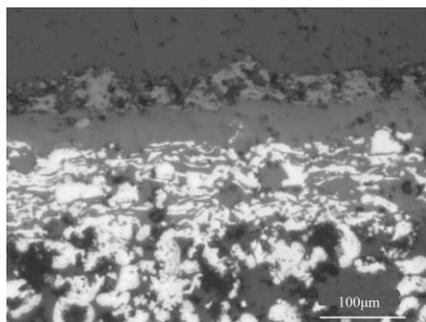


Figure IV.13. Microstructure de la section de la cellule formée d'un électrolyte réalisé par VLPPS.

IV.2.7. Bilan

L'objectif de ce travail est la préparation de cellule complète avec l'électrolyte formé du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ par projection thermique. Les paramètres de la préparation de l'anode et de la cathode poreuse ont été optimisés. L'anode et la cathode ont été préparées par la projection à la flamme avec des paramètres optimisés. Finalement, deux types de cellules avec l'électrolyte réalisé par projection soit APS soit VLPPS, ont été préparés. Les cellules ont été traitées thermiquement à 900°C afin de réaliser la recristallisation de l'électrolyte ou de la cathode. Les cellules ne sont pas déformées après le recuit, ce qui permet de réaliser les tests des propriétés électriques.

IV.3. Propriétés électriques de la pile

IV.3.1. Principe de la mesure

Après leur élaboration, les propriétés électriques des cellules complètes sont mesurées à l'ICMCB.

La cellule est placée sur le support du banc de test, représenté figure IV.14. La figure IV.15 présente le schéma du support. Afin de collecter les signaux électriques, deux grilles d'or sont placées sur les deux côtés de la cellule. Le thermocouple est situé à coté de la cathode. L'isolation électrique est réalisée par deux plaques de laine d'alumine des deux côtés de la cellule. L'uniformité de la distribution des gaz est assurée par ces deux plaques de laine. Finalement, l'ensemble est pressé entre deux disques en inconel, et une pression est pratiquée par un ressort afin de garantir un bon contact entre grilles et cellule. Le support est placé dans

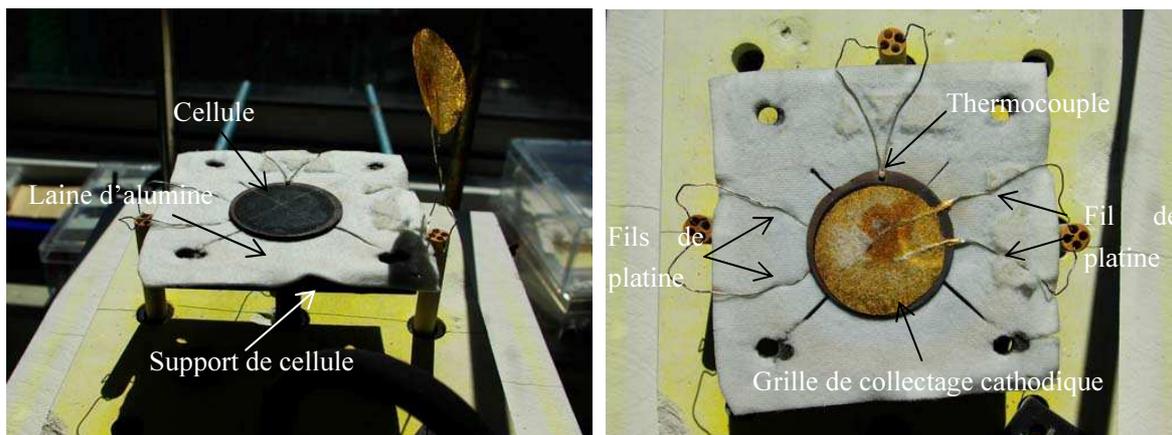


Figure IV.14. Zone de support de cellule.

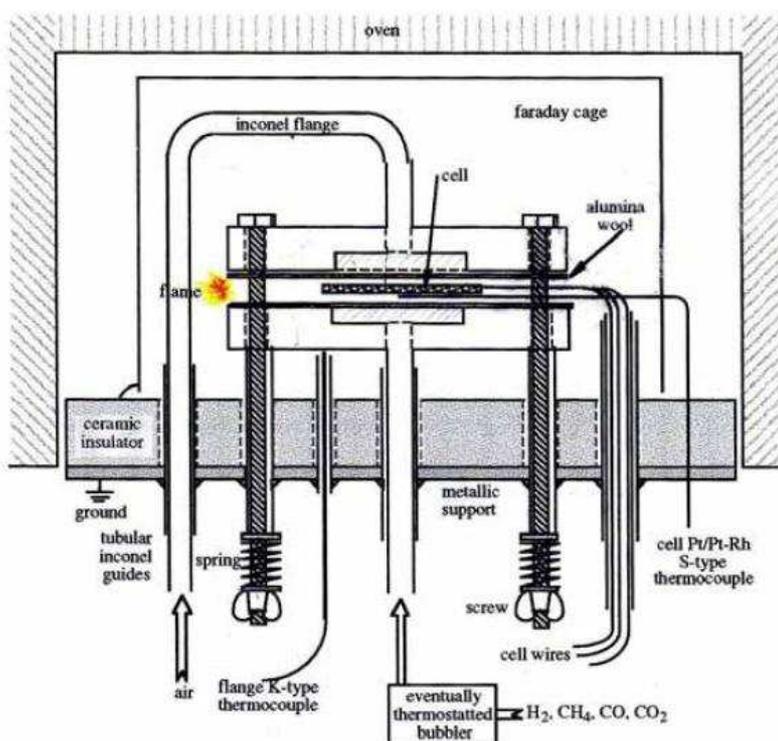


Figure IV.15. Schéma du support de cellule.

le four électrique. Finalement, le thermocouple et les grilles de collectage sont reliés à des fils de platine permettant ainsi de connecter les appareils nécessaires aux diverses mesures (Multimètres, analyseur de réponse en fréquence, lecteur de température, potentiostat). La figure IV.16 représente le banc de test de la pile.

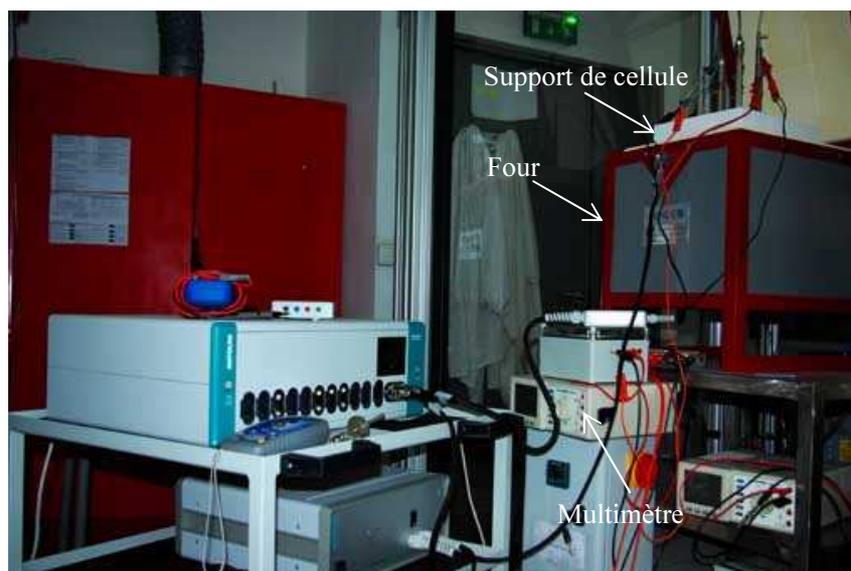


Figure IV.16. Banc de test de la pile à combustible.

L'alimentation en gaz du compartiment anodique est réalisée grâce à un générateur d'hydrogène (électrolyseur à membrane). La cellule de mesure ne possédant pas de système d'étanchéité, l'hydrogène et l'oxygène injectés au centre de l'échantillon vont diffuser radialement puis se rencontrer en périphérie de la cellule, créant une flamme. De l'hydrogène non consommé par la cellule peut éventuellement sortir de la cellule de mesure : le banc de test de pile à combustible est situé sous une hotte ayant un haut débit d'extraction. De plus, deux détecteurs d'hydrogène sont placés sous la hotte et dans la salle de mesure.

La mesure est réalisée à température comprise entre 600°C et 900°C. La cellule est chauffée progressivement sous azote humidifié à 3%, injecté à l'anode, la cathode étant sous air ambiant sec. Les flux totaux sont 120 mL/min, côté anodique et 250 mL/min, côté cathodique. Puis la quantité d'hydrogène dans le compartiment anodique est progressivement augmentée, de 0 à 100%.

Lorsque le compartiment anodique est alimenté avec 100% d'hydrogène humidifié, la pile est alors prête pour les mesures de courbes de polarisation (I, E) et de spectroscopie d'impédance complexe.

IV.3.2. Caractéristiques I-E et I-P des cellules

Dans un premier temps, les caractéristiques intensité - potentiel (I - E) et intensité - puissance (I-P) ont été déterminées. La figure IV.17 représente les courbes de polarisation de la cellule avec l'électrolyte réalisée par projection APS.

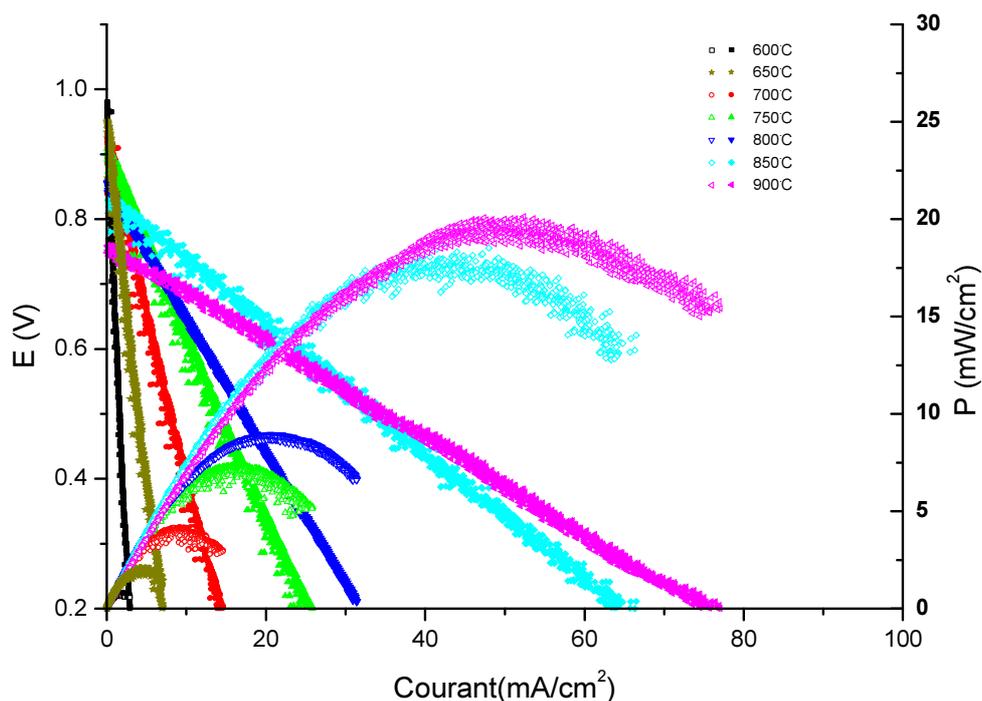


Figure IV.17. Courbe de polarisation de la cellule avec l'électrolyte réalisé par VLPPS.

Le tableau IV.6 présente la tension du circuit ouvert de la cellule avec l'électrolyte réalisé par APS. La tension expérimentale du circuit ouvert correspond à moins de 1V, ce qui est plus faible que la valeur théorique. La valeur de l'OCV mesurée diminue avec l'augmentation de la température de fonctionnement.

Tableau IV.6. Tension du circuit ouvert de la cellule avec l'électrolyte réalisé par projection APS.

Température (°C)	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
OCV (V)	0,981	0,95	0,933	0,912	0,860	0,830	0,760

Le travail maximum électrique délivré par la pile à combustible fonctionnant à une pression et température constantes peut être calculé par la variation d'enthalpie libre de la réaction électrochimique [3]:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad \text{EQN IV.1}$$

Dans cette formule, W_{el} est le travail maximum électrique, ΔG est la variation d'enthalpie, E est la force électromotrice théorique de la pile, F est la constante de Faraday. La variation d'enthalpie ΔG diminue avec l'augmentation de la température de fonctionnement de la pile. Par conséquent, l'augmentation de la température conduit à une diminution de E . Cela peut expliquer la diminution de l'OCV en fonction de la température.

Si on considère le cas où les réactifs et les produits sont à l'état standard, alors

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad \text{EQN IV.2}$$

L'équation Nernst fournit une relation entre le potentiel standard idéal pour la réaction de la cellule et le potentiel à l'équilibre idéal pour d'autres conditions de température et de pression partielles des réactifs et des produits:

$$E_{\text{NERNST}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0,5}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad \text{EQN IV.3}$$

où, P_{H_2} est la pression partielle de l'hydrogène.

P_{O_2} est la pression partielle de l'oxygène.

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ est la pression partielle de l'eau.

R est la constante des gaz parfaits.

T est la température de fonctionnement.

E^0 est le potentiel standard idéal.

Comme présenté précédemment, les valeurs de l'OCV sont plus faibles que la valeur théorique. C'est-à-dire que l'étanchéité de l'électrolyte n'est pas suffisante pour empêcher le mélange des gaz. Cela conduit au changement de la pression partielle de l'oxygène et de l'hydrogène.

Plus la température de la mesure est élevée, plus les densités de courant et de puissances

mesurées sont élevées. Les densités de puissance maximales sont respectivement de 1,971, 4,071, 7,256, 8,853, 17,7 et 19,70 mW/cm² à 600, 650, 700, 750, 800, 850 et 900°C. La puissance maximale fonctionne sous 0,401V et 49,127 mA/cm² à 900°C. A un point classique du fonctionnement sous un potentiel de 0,7V, la densité de courant et la puissance sont respectivement de 8,146 mA/cm² et 5,702 mW/cm².

La figure IV.18 présente les courbes de polarisation de la cellule avec l'électrolyte réalisé par VLPPS. Le tableau IV.7 représente la tension du circuit ouvert de la cellule avec l'électrolyte réalisé par APS. La tension expérimentale du circuit ouvert est moins de 1V, ce qui est plus faible que la valeur théorique. Un phénomène anormal a lieu pendant la mesure : la valeur de l'OCV mesurée augmente avec l'augmentation de la température de fonctionnement. Une des raisons possibles est le changement de microstructure de la cellule pendant la mesure.

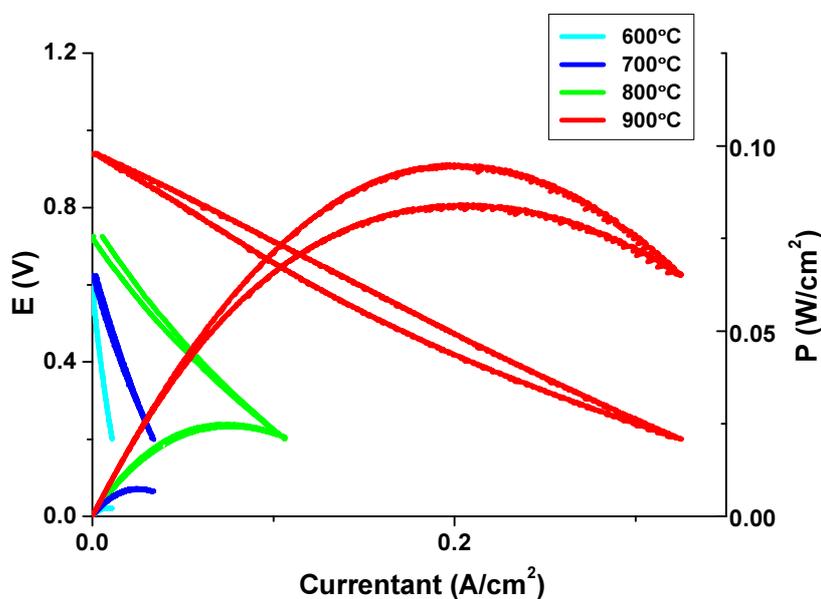


Figure IV.18. Courbe de polarisation de la cellule avec l'électrolyte réalisé par procédé VLPPS.

Tableau IV.7. Tension du circuit ouvert de la cellule avec l'électrolyte réalisé par projection VLPPS.

Température (°C)	600°C	700°C	800°C	900°C
OCV (V)	0,601	0,625	0,726	0,941

Les densités de puissance maximales sont respectivement de 2,772, 7,625, 24,220, et 94,480 mW/cm² à 600, 700, 800, et 900°C. La puissance maximale fonctionne sous une tension de 0,48V et la densité du courant de 0,197 A/cm² à 900°C. A un point classique du fonctionnement sous un potentiel de 0,7 V, la densité de courant et la puissance sont respectivement de 0,106 A/cm² et 74,240 mW/cm².

Dans cette étude, les densités de puissance des deux types de cellules délivrées restent faibles par rapport à celles mentionnées dans la littérature. Les densités de puissance obtenues par Yoshioka, Hideki *al.* sont plus élevées, de l'ordre de 120 mW/cm² à 800°C [4].

IV.3.3. Résistance électrique de la cellule

Les mesures d'impédance complexe ont été réalisées à l'OCV ($i = 0$) sur les cellules. Un exemple de diagramme typique est reporté dans la figure IV.19 représentant la résistance de la cellule avec l'électrolyte réalisé par projection APS. L'affinement des diagrammes d'impédance complexe montre une contribution résistive à haute fréquence attribuée à la chute ohmique (R_s) de la cellule. Elle est du même ordre de grandeur que la somme des résistances de polarisation des deux électrodes mesurées à moyenne et basse fréquence. La résistance diminue en fonction de la température de mesure. La figure IV.20 représente la résistance de la cellule avec l'électrolyte réalisé par procédé VLPPS. Les résistances ohmiques de la cellule comportant l'électrolyte réalisé par ce dernier procédé sont plus faibles que celles de la cellule constituée de l'électrolyte réalisé par projection APS

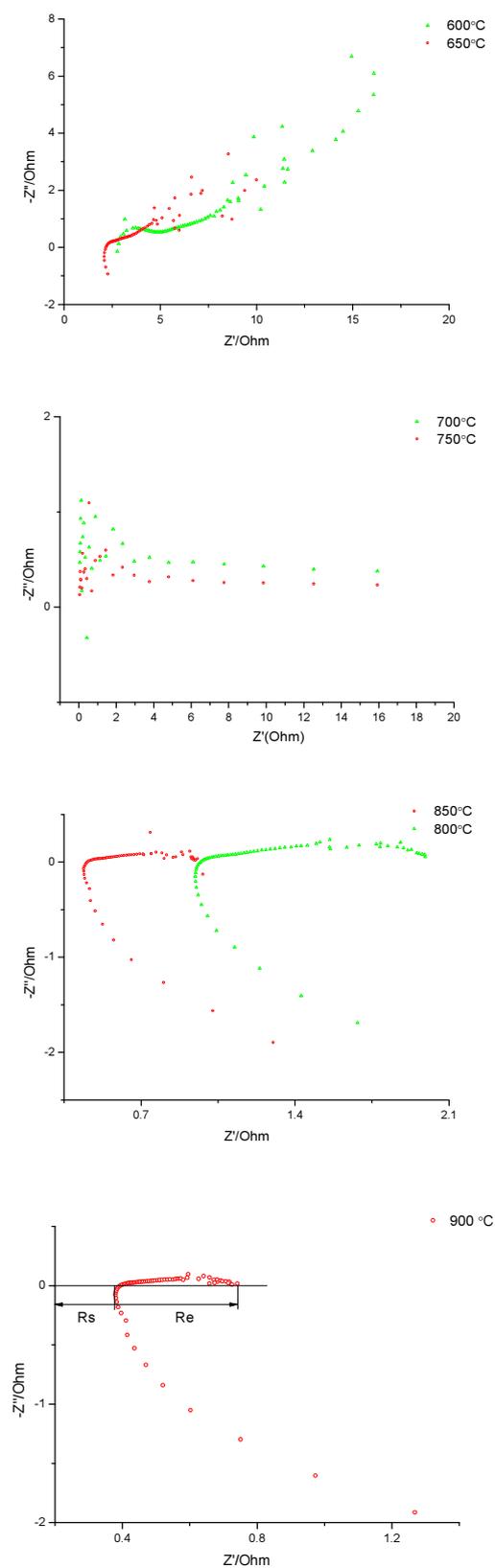


Figure IV.19. Résistance de la cellule avec l'électrolyte réalisé par projection APS.

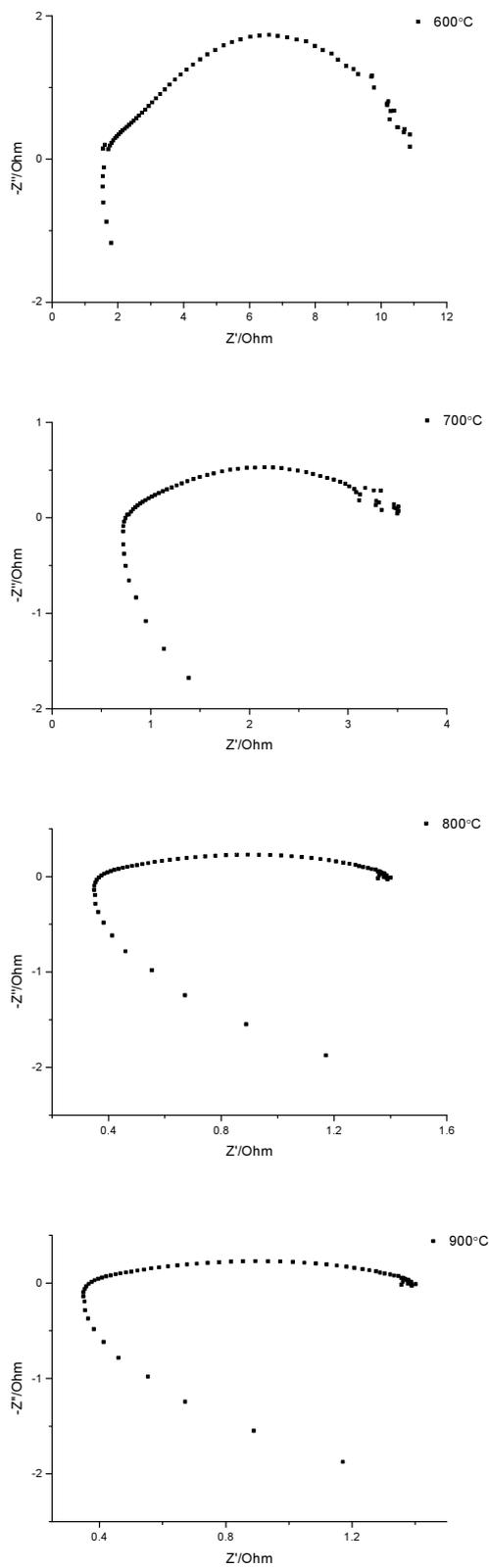


Figure IV.20. Résistance de la cellule avec l'électrolyte réalisé par procédé VLPPS.

IV.3.4. Vieillessement de la cellule

Le vieillissement d'une cellule a consisté à mesurer les variations avec le temps des caractéristiques électriques sous polarisation d'un échantillon. La figure IV.21 représente la variation en fonction du temps de la tension de la cellule comprenant l'électrolyte réalisé par projection APS.

La mesure du vieillissement de la cellule est réalisée à 800°C. Le choix du courant initial a été établi sur la base des performances de la cellule, 100mA correspondant à une tension de cellule de 0,715 V (figure IV.21). La tension reste constante pendant 18 heures.

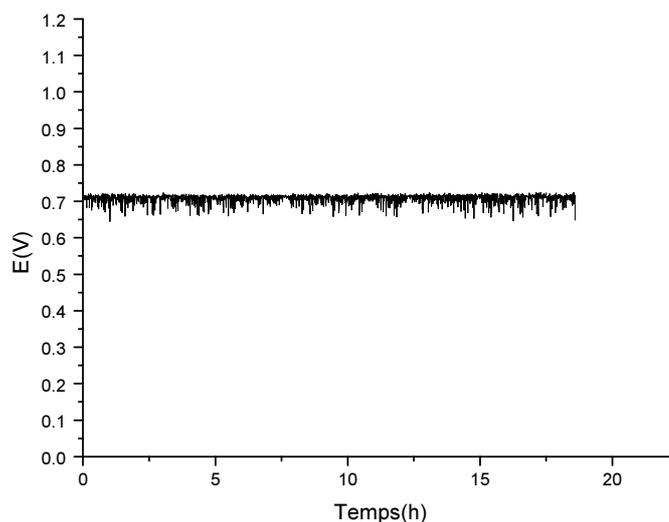


Figure IV.21. Variation en fonction du temps de la tension de la cellule avec l'électrolyte réalisé par projection APS.

IV.4. Conclusions

Dans ce chapitre, les cellules complètes avec l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ ont été élaborées par projection thermique. Leurs propriétés électriques ont été mesurées entre 600°C et 900°C.

Le cermet de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ poreux a été préparé par projection à la flamme en tant que support de la cellule. L'anode et la cathode ont été aussi préparées par projection à la flamme avec les

paramètres optimisés.

Finalement, deux types de cellules avec l'électrolyte réalisé par projections APS ou VLPPS, ont été fabriqués. Les cellules ont été traitées thermiquement à 900°C afin de réaliser la recristallisation de l'électrolyte ou celle de la cathode.

La densité de puissance de la cellule avec l'électrolyte réalisé par projection APS est relativement faible (19,70 mW/cm² à 900°C).

Le procédé VLPPS permet d'augmenter la densité de puissance de la cellule jusqu'à 94,48 mW/cm² à 900°C et de diminuer sa résistance.

Par rapport aux meilleurs records donnés dans la littérature, nos cellules sont légèrement moins performantes. Cela est dû probablement à une adaptation non-appropriée de la cathode et de l'anode pour les cellules fonctionnant à cette température. Néanmoins, les procédés de synthèse de matériau et de fabrication de la cellule ont été parfaitement vérifiés.

IV.5. Références bibliographiques

1. Ning, X.-J., Study on the fabrication of zirconia based electrolyte for SOFC by atmospheric plasma spraying. 2005, Xi'an Jiaotong University.
2. ZHANG, C., Etude de la perméation de gaz et de la conductivité ionique des revêtements de zircone stabilisée à l'yttrium réalisés par projection plasma pour piles à combustible à oxyde solide. 2008, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard: Belfort.
3. Williams, M.C., Fuel Cell Handbook (Sixth Edition). 2002.
4. Yoshioka, H., Y. Nojiri, and S. Tanase, Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions. Solid State Ionics, 2008. **179**(38): p. 2165-2169.

Conclusions générales et perspectives

Les objectifs de cette thèse étaient :

- d'étudier les processus d'élaboration du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26}$.
- de réaliser par projection plasma des dépôts de ce matériau dans le but de les utiliser en tant qu'électrolyte de la pile combustible de type SOFC.
- de développer un protocole pour préparer par projection thermique une cellule complète, comprenant l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26}$.

Cette étude s'est organisée en trois parties :

- l'élaboration du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26}$ par voie solide et l'optimisation des paramètres de procédé (chapitre 2).
- l'étude de la préparation par projection plasma et de la caractérisation (phase, microstructure, perméabilité, et conductivité électrique) des dépôts de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26}$, synthétisés dans la première partie de l'étude (chapitre 3).
- l'optimisation de la préparation de l'anode et de la cathode, l'élaboration des cellules planaires complètes, et la détermination de la performance des cellules.

Les principales conclusions sont les suivantes :

(1) Le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ a été synthétisé avec succès à partir des oxydes (La_2O_3 , SiO_2 et MgO) par voie solide en tant que précurseur pour la projection thermique. Le procédé de frittage comportant deux étapes a été choisi, et la température de frittage de la deuxième étape a été optimisée. Les résultats des analyses DRX indiquent que la phase majoritaire d'une structure de l'apatite est formée après la deuxième étape de frittage. L'augmentation de la température de frittage durant la deuxième étape peut réduire la présence de la phase secondaire et augmenter la masse volumique. Finalement, le frittage comportant la première étape à 1400°C pendant 10h et la deuxième étape à 1600°C pendant 15h, a été retenu afin de préparer le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ utilisé comme précurseur pour la projection thermique. Le revêtement de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ élaboré a une conductivité électrique, en courant continu, de $6,47 \times 10^{-3}$ S/cm à 900°C et une masse volumique de $4,60$ g/cm³ représentant 81,28% de la valeur théorique ($5,66$ g/cm³).

(2) L'élaboration du dépôt de $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ par projection plasma (procédés APS, LPPS

et VLPPS) a été étudiée, afin de choisir les procédés les mieux appropriés pour cette élaboration de l'électrolyte de la pile de type SOFC. Les conditions de traitement thermique pour recristalliser les dépôts ont été également étudiées.

La projection APS a été réalisée sur substrats non préchauffé et préchauffé. Dans le dépôt réalisé par APS sur le substrat non préchauffé, il existe des phases amorphes et des traces de phases cristallines $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et SiO_2 , qui diminuent la conductivité électrique. De plus, les pores et fissures perpendiculaires à la direction de l'épaisseur du revêtement conduisent à une augmentation de sa perméabilité. Le traitement thermique permet de réaliser la recristallisation du dépôt préparé par projection APS sur le substrat non préchauffé.

La cinétique de cristallisation a été étudiée par la mesure de la conductivité électrique au cours d'un traitement isotherme à différentes températures variant de 900°C à 975°C . La cristallisation s'effectue principalement sur les quelques dizaines premières minutes du traitement. L'augmentation de la température permet de réduire la durée du traitement afin de réaliser la cristallisation. L'énergie d'activation de transition de la phase cristalline à la phase amorphe est égale à $127,7 \text{ kJ/mol}$. Outre la recristallisation, le traitement thermique permet aussi de diminuer les pores et les fissures dans le dépôt réalisé par projection APS. La perméabilité du dépôt diminue en fonction de la température du traitement thermique, en particulier quand la température du traitement est supérieure à 1000°C , le dépôt devient imperméable. Le dépôt traité à 900°C pendant 4h présente la meilleure conductivité électrique qui égale à $2,03 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ à 900°C .

Le préchauffage du substrat permet d'augmenter son taux de cristallisation en diminuant la vitesse de refroidissement des particules fondues, et il permet également d'améliorer le contact entre les lamelles. Le taux de cristallisation du dépôt augmente avec l'élévation de la température du substrat. Néanmoins cela ne permet pas d'éliminer la présence de la phase amorphe. La conductivité électrique du dépôt est augmentée de façon importante jusqu'à $2,64 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ à 900°C après augmentation de la température du substrat jusqu'à la même température. Néanmoins, la température élevée du substrat conduit à la formation de macros fissures dans le dépôt. Ces défauts sont initiés par la relaxation des contraintes ainsi que par l'oxydation et la déformation du substrat, ce qui rend difficile l'utilisation de ce traitement pour l'élaboration de l'électrolyte.

Les procédés de projection LPPS et VLPPS permettent de réaliser des dépôts plus denses que ceux réalisés par APS sans traitement thermique à cause de la température du substrat forte et d'une grande vitesse des particules fondues. La température élevée permet d'augmenter le taux de cristallisation du dépôt. Notamment dans le dépôt réalisé par procédé VLPPS, la phase majoritaire est la structure cristalline de l'apatite après la projection malgré la présence de la phase secondaire La_2SiO_5 . Au contraire, la présence de la phase amorphe est trouvée dans le dépôt réalisé par procédé LPPS, ce qui limite l'utilisation de ce procédé pour fabriquer l'électrolyte. De plus, le revêtement élaboré par procédé VLPPS, sans traitement

thermique, présente une très faible perméabilité au gaz, ce qui fait de ce procédé un candidat intéressant pour la réalisation de l'électrolyte.

Parmi toutes les méthodes étudiées, la projection plasma sous air (APS) sur le substrat non préchauffé accompagné ensuite d'un traitement thermique et la projection plasma sous très faible pression (VLPPS), sont les méthodes les plus efficaces et ont été retenues afin d'élaborer le dépôt $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ en tant qu'électrolyte de la pile de type SOFC.

(3) Des cellules complètes avec l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ supportées par le cermet de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été élaborées intégralement par les procédés de projection thermique. Le cermet de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ poreux d'une épaisseur de 1,1mm, a été élaboré par projection à flamme sur un substrat d'aluminium.

Le matériau $\text{Ni}/\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ est choisi en tant que matériau constituant l'anode afin de diminuer les contraintes thermiques et d'éviter une réaction chimique avec l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$. Pour élaborer l'anode poreuse, les paramètres de la projection à la flamme (plus spécifiquement le type de buse) ont été optimisés de manière à obtenir des microstructures des dépôts optimisées aussi. Finalement, l'anode a été obtenue avec la buse M20 et la distance de projection de 10mm.

Afin d'élaborer la cathode $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ poreuse, la projection APS et la projection à la flamme ont été testées. La cathode réalisée par projection à la flamme est plus poreuse que celle réalisée par procédé APS. De manière similaire à la préparation de l'anode, le type de buse de la projection à la flamme influence de façon importante les microstructures de la cathode. Enfin, la cathode a été préparée par projection à la flamme avec la buse M20 et la distance de projection de 10mm.

Finalement, deux types de cellules avec l'électrolyte réalisé par procédés APS et VLPPS, ont été obtenus. Un traitement thermique à 900°C des cellules a été appliqué afin de réaliser la recristallisation de l'électrolyte ou celle de la cathode.

Les performances électriques des cellules ont été mesurées à différentes températures (de 600°C à 900°C). La tension en circuit ouvert est plus faible que la valeur théorique. La densité de puissance maximale de la cellule avec l'électrolyte réalisé par projection APS est relativement faible ($19,70 \text{ mW}/\text{cm}^2$ à 900°C).

La projection VLPPS permet d'augmenter la densité de puissance jusqu'à $94,48 \text{ mW}/\text{cm}^2$ à 900°C et de diminuer la résistance des cellules.

Les performances des piles fabriquées dans cette étude sont comparables avec celles des piles constituées des mêmes types de matériaux. Il faut noter que les méthodes utilisées dans cette étude, pour synthétiser le matériau, et les procédés employés pour élaborer les piles, sont assez innovants pour cette application. Cette étude a montré une voie potentielle pour fabriquer complètement des piles de type IT-SOFC.

En perspective, certaines recherches pouvant améliorer l'étude actuelle pourraient être conduites:

- (1) Afin d'augmenter davantage le taux de cristallisation et d'éliminer la présence des phases secondaires, un broyage pourrait être réalisé pendant la préparation du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$. Les matériaux avec des compositions différentes pourraient être choisis et préparés afin d'améliorer les propriétés électriques.
- (2) Les paramètres de la projection plasma doivent être optimisés afin d'éliminer ou d'éviter l'évaporation de l'élément Si pendant la projection. En même temps, la densité du dépôt $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ doit être assurée.
- (3) Afin d'améliorer l'étanchéité de l'électrolyte de la cellule, il conviendrait encore d'étudier les potentialités d'autres procédés de traitement thermique pour la réalisation du dépôt $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ qui présente une faible épaisseur sur un substrat poreux.
- (4) Enfin, optimiser les matériaux de l'anode et de la cathode afin d'améliorer les propriétés électriques de la cellule serait intéressant: les anodes à base de cériine sont considérées comme ayant une bonne conductivité et une bonne activité catalytique. Les cobaltites ou nickélites peuvent être utilisées comme matériaux pour la cathode.

Résumé

La pile à combustible à oxyde solide qui permet de transformer l'énergie chimique en énergie électrique, est l'une des solutions envisagées pour résoudre la crise énergétique grâce à son rendement global élevé et son fonctionnement sans aucun rejet dans l'environnement. Ces dernières années, des apatites dont la formule est $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ont été développées en tant qu'électrolyte pour la pile de type SOFC fonctionnant à température intermédiaire. Il est possible d'améliorer les propriétés électriques des apatites par le dopage en site de Si^{4+} . Parmi ces matériaux, le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ présente une bonne propriété électrique.

Les objectifs de cette étude sont d'étudier les processus de synthèse du matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$, d'utiliser ce matériau synthétisé pour élaborer par projection plasma l'électrolyte de la pile à combustible et enfin de rechercher les procédés les mieux adaptés pour préparer des cellules complètes de pile combustible de type SOFC comprenant cet électrolyte. Le matériau $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ a été synthétisé à partir des poudres d'oxydes (La_2O_3 , SiO_2 et MgO) par voie solide et a été utilisé ensuite en tant que précurseur pour la projection thermique. Les paramètres de frittage ont été optimisés et une gamme de procédures a été établie pour élaborer ce matériau. La réalisation du dépôt par différents procédés de projection plasma (APS, LPPS et VLPPS) a été étudié afin d'optimiser pour élaborer cet électrolyte. La recristallisation du dépôt après projection a été étudiée et un processus de traitement thermique est proposé pour obtenir des dépôts cristallisés et denses. Des cellules complètes de structure planaire avec l'électrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ supporté par le cermet de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été finalement élaborées par projection thermique. Les performances électriques des cellules ont été mesurées à température variant de 600°C à 900°C .

Mots clés: Pile à combustible à oxyde solide, Projection thermique, Apatites, Frittage, Traitement thermique, Cinétique de cristallisation, Electrolyte, Conductivité électrique, Perméabilité de gaz.

Abstract

Solid oxide fuel cell, which can transfer chemical energy into electrical energy directly, is treated as a method to solve the global energy crisis because of its high conversion efficiency and environmental friendship. In recent years, apatite-type lanthanum silicate ($\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$) has been developed as an electrolyte material for the IT-SOFC. It is possible to improve the electrical properties by doping in Si^{4+} sites. Among these materials, $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ represents good electrical property.

The objective of this study is to investigate the preparation of the electrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ by plasma spraying and trying to prepare the complete solid oxide fuel cell with this electrolyte. The material $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ was synthesized from the oxides (La_2O_3 , SiO_2 and MgO) by the solid-state route for its use during the thermal spraying using optimized sintering parameters. The fabrication of coating $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ by plasma spraying (APS, LPPS and VLPPS) was investigated to find methods of preparing the electrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ of solid oxide fuel cell. The complete and planar cell with electrolyte $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ supported by the $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cermet was prepared by thermal spraying. The electrical performances of cells were measured at temperatures from 600°C to 900°C .

Key words: Solid oxide fuel cell, Thermal spraying, Apatite, Sintering, Thermal treatment, Crystallization kinetic, Electrolyte, Electrical conductivity, Gas permeability.