

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

CENTRE DE RECHERCHE SUR LA MATIÈRE DIVISÉE

THÈSE présentée par :
Sophie DRU

soutenue le : **23 novembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : Physique

**Mise en forme de silicates de lanthane par
projection plasma pour les piles à
combustible à oxyde solide fonctionnant à
température intermédiaire**

THÈSE dirigée par :

Marie-Louise SABOUNGI

Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Ghislain MONTAVON

Professeur, LERMPS, UTBM

Félix FERNANDEZ-ALONSO

Professeur, Rutherford Appleton Laboratory

JURY :

Jean-Claude GRENIER

Directeur de Recherche, ICMCB

Karine WITTMANN-TENEZE

Docteur, CEA Le Ripault

Erick MEILLOT

Docteur, CEA Le Ripault

Roland BENOIT

Ingénieur de Recherche, CRMD

Dominique BILLIERES

Ingénieur, St Gobain

Tables des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.1. Introduction	9
I.2. Les piles à combustible	10
I.2.1. Introduction - Généralités sur les piles à combustible	10
I.2.1.1. Historique des piles à combustible	10
I.2.1.2. Les différents types de piles à combustible	11
I.2.2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	11
I.2.2.1. Principe de fonctionnement	12
I.2.2.2. Propriétés requises et matériaux classiquement utilisés pour un fonctionnement entre 800 et 1000°C	14
I.2.2.2.1. L'électrolyte	14
I.2.2.2.2. L'anode	14
I.2.2.2.3. La cathode	15
I.2.2.3. Diminution de la température de fonctionnement des piles SOFC	15
I.2.2.4. Electrolytes envisagés dans le cadre de la diminution de la température de fonctionnement	17
I.3. Les apatites	19
I.3.1. Les apatites - quelques généralités	19
I.3.2. La structure apatite	21
I.3.3. Mécanisme de conduction des apatites	22
I.3.3.1. Anisotropie des propriétés de conduction ionique	22
I.3.3.2. Hypothèse sur les mécanismes de conduction ionique	22
I.3.4. Les substitutions dans les apatites et leurs conséquences sur les propriétés de conduction	24
I.3.4.1. Influence de la nature du cation lanthanide	24
I.3.4.2. Substitutions sur le site du lanthane	25
I.3.4.3. Substitutions sur le site du silicium	26
I.3.4.3.1. Substitution sur le site cationique Si par des cations de charge inférieure	26
I.3.4.3.2. Substitution sur le site cationique Si par des cations de charge égale ou supérieure	27
I.3.5. Influence de la stoechiométrie sur les propriétés de conductivité ionique de l'apatite	28
I.3.5.1. Sous-stoechiométrie cationique	28
I.3.5.2. Stœchiométrie en oxygène	29
I.3.6. Influence de la pureté et de la microstructure des apatites sur les propriétés de conduction	29
I.3.6.1. Influence de la microstructure sur les propriétés de conduction ionique	29
I.3.6.2. Influence de la pureté	31
I.3.7. Méthodes d'élaboration des apatites pour les piles SOFC	32
I.3.8. Conclusion	34
I.4. Mise en forme des matériaux d'apatite par projection plasma	35
I.4.1. Principe de la projection plasma	35
I.4.2. Formation et propriétés thermodynamiques du plasma	36
I.4.2.1. Ecoulement et extinction du jet de plasma	37
I.4.2.2. Comportement dynamique de l'arc	38
I.4.2.3. Propriétés thermodynamiques et de transport des mélanges plasmagènes	39
I.4.2.4. Intensité du courant d'arc et diamètre de tuyère	41
I.4.3. Interactions plasma-particules	42
I.4.3.1. Injection de la poudre	43
I.4.3.2. Traitement thermocinétique des particules dans le jet de plasma	43
I.4.4. Etalement et solidification des particules à l'impact sur le substrat	45
I.4.4.1. Etalement des particules à l'impact sur le substrat	45
I.4.4.2. Refroidissement des particules à l'impact sur le substrat	47
I.4.5. Construction du dépôt	47
I.4.5.1. Empilement des lamelles	47
I.4.5.2. Structure d'un dépôt	48
I.4.5.3. Contraintes au sein d'un dépôt	49
I.4.6. Conclusion	50

I.5.	Post-traitement des dépôts plasma par frittage	50
I.5.1.	Post-traitement des dépôts plasma par frittage conventionnel	51
I.5.2.	Post-traitement des dépôts plasma par frittage flash ou “ Spark Plasma Sintering ”	51
I.6.	Conclusion	53
 CHAPITRE II. STRATEGIE EXPERIMENTALE		55
II.1.	Introduction	57
II.2.	Elaboration des dépôts par projection plasma	57
II.2.1.	Matériaux d’apatite	57
II.2.1.1.	Caractéristiques de la poudre du fournisseur MARION TECHNOLOGIES	58
II.2.1.2.	Caractéristiques de la poudre du fournisseur ST GOBAIN	59
II.2.1.2.1.	Microstructure et composition de la poudre	59
II.2.1.2.2.	Température de fusion de la poudre	61
II.2.2.	Paramètres de projection	63
II.2.2.1.	Injection de la poudre	63
II.2.2.2.	Torche de projection	63
II.2.2.3.	Cinématique de projection	63
II.2.2.4.	Substrat	64
II.2.2.5.	Régulation en température	64
II.2.2.6.	Caractéristiques du mélange plasmagène et intensité du courant d’arc	65
II.3.	Métrologie pour l’étude des interactions plasma-particules	65
II.3.1.	Le DPV 2000	66
II.3.1.1.	Principe du DPV	66
II.3.1.2.	Conditions de mesures	67
II.3.2.	Collecte de particules fondues	67
II.3.3.	Collecte de particules étalées	67
II.4.	Techniques de caractérisation des dépôts	68
II.4.1.	Microscopie électronique à balayage	68
II.4.2.	Microsonde de Castaing	69
II.4.3.	Microscopie électronique en transmission	70
II.4.4.	Mesures de densité et de porosité ouverte	70
II.4.4.1.	Porosité ouverte par poussée hydrostatique	70
II.4.4.2.	Porosité totale par analyse d’image	71
II.4.5.	Mesures d’étanchéité	71
II.4.6.	Analyses thermiques	72
II.4.6.1.	Analyses dilatométriques	72
II.4.6.2.	Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles	72
II.4.7.	Analyses chimiques élémentaires	73
II.4.8.	Etudes structurales	73
II.4.8.1.	Diffraction des rayons X	73
II.4.8.2.	Diffraction des neutrons	74
II.4.8.2.1.	Généralités sur la diffraction des neutrons	74
II.4.8.2.2.	Instrumentation	75
II.4.8.2.3.	Généralités concernant l’analyse des données	76
II.4.9.	Caractérisations électrochimiques	77
II.4.9.1.	Principe de la spectroscopie d’impédance électrochimique	77
II.4.9.2.	Appareils de mesures et dispositifs expérimentaux	78
II.4.9.3.	Interprétation des diagrammes d’impédance	80
II.5.	Conclusion	83
 CHAPITRE III. ELABORATION ET CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DE DEPOTS PLASMA D’APATITE ET DE DEMI-CELLULES APATITE-NICKELATE		85

III.1. Introduction	87
III.2. Elaboration et caractérisation de dépôts plasma d'apatite	87
III.2.1. Elaboration de dépôts plasma d'apatite	87
III.2.1.1. Détermination des paramètres de projection pour l'obtention de dépôts denses	87
III.2.1.2. Influence des paramètres de projection sur les caractéristiques des particules en vol	89
III.2.1.3. Influence des paramètres de projection sur les caractéristiques des particules à l'impact sur le substrat	90
III.2.1.4. Influence des paramètres de projection sur la porosité des dépôts plasma	91
III.2.2. Microstructure et composition des dépôts plasma d'apatite	93
III.2.2.1. Microstructure des dépôts plasma	93
III.2.2.2. Présence d'amorphe	94
III.2.2.3. Décomposition de l'apatite en vol dans le jet plasma	95
III.2.2.4. Hypothèses concernant la formation des dépôts d'apatite	98
III.2.3. Détermination de conditions de projection permettant de limiter la décomposition en vol de l'apatite	100
III.2.3.1. Choix et caractéristiques des paramètres de projection utilisés pour limiter la décomposition en vol de l'apatite	100
III.2.3.2. Microstructure et composition des dépôts plasma d'apatite en fonction des conditions de projection	102
III.2.3.2.1. Composition des dépôts plasma d'apatite en fonction des conditions de projection	102
III.2.3.2.2. Microstructure des dépôts plasma d'apatite en fonction des conditions de projection	104
III.2.3.3. Conclusion	105
III.3. Evolution des caractéristiques physico-chimiques et microstructurales des dépôts plasma d'apatite avec la température et influence du frittage	106
III.3.1. Evolution des caractéristiques physico-chimiques et microstructurales des dépôts plasma d'apatite avec la température	106
III.3.1.1. Analyses par ATD/ATG des dépôts plasma d'apatite	106
III.3.1.2. Analyses par DRX en température des dépôts plasma d'apatite	107
III.3.1.3. Analyses par dilatométrie des dépôts plasma d'apatite	110
III.3.2. Influence du frittage classique sur les caractéristiques microstructurales des dépôts plasma d'apatite	111
III.3.2.1. Influence du frittage sur la microstructure des dépôts plasma d'apatite	111
III.3.2.2. Influence du frittage sur la composition des dépôts plasma d'apatite	112
III.3.3. Influence du frittage par « Spark Plasma Sintering » sur les caractéristiques microstructurales des dépôts plasma d'apatite	117
III.3.3.1. Influence du frittage SPS sur la microstructure des dépôts plasma d'apatite	117
III.3.3.2. Influence du frittage SPS sur la composition des dépôts plasma d'apatite	119
III.3.4. Conclusion	120
III.4. Caractérisations microstructurales et physico-chimiques de demi-cellules constituées de cathodes en nickelate et d'un électrolyte en apatite.	121
III.4.1. Mise en forme des cathodes par sérigraphie	121
III.4.2. Microstructure des cathodes	122
III.4.3. Réactivité entre apatite et nickelate	124
III.5. Conclusion	125
CHAPITRE IV. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES ELECTROLYTES EN APATITE ET DES DEMI-CELLULES EN NICKELATE-APATITE	127
IV.1. Introduction	129
IV.2. Influence des paramètres de projection sur la conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite	129
IV.3. Influence du frittage sur la conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite	131
IV.3.1. Influence du frittage classique sur la conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite	131
IV.3.2. Influence du frittage par SPS sur la conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite	134
IV.3.3. Détermination de l'influence de la porosité des dépôts sur leur conductivité ionique	135
IV.4. Caractérisation des propriétés électrochimiques des demi-cellules en nickelate-apatite	139

Table des matières

IV.4.1.	Résistances des cathodes - Mesure d'ASR	139
IV.4.2.	Conductivité ionique de l'apatite pour les cellules symétriques	141
IV.5.	Conclusion	142
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		143
REFERENCES		149
ANNEXES		163

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile SOFC.....	12
Figure I-2 : Représentation des deux principales technologies de conception et d'assemblage des piles SOFC, a) architecture planaire et b) architecture tubulaire ; et schémas de l'architecture de pile SOFC développée par c) HEXIS et d) SIEMENS.	13
Figure I-3: Conductivité ionique en fonction de la température de divers électrolytes [Guillot2009a ; Steele2001].	17
Figure I-4 : Schémas du processus de réduction de l'oxygène au point triple gaz – cathode – électrolyte (a) dans les cas d'un matériau de cathode purement conducteur électronique, (b) dans les cas d'un matériau de cathode conducteur mixte.	19
Figure I-5: Structure cristalline d'une apatite de formule $\text{La}_{10-x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$. [Guillot2009b].....	21
Figure I-6: Diffusion des ions oxydes interstitiels selon un mécanisme « sinusoïdal » pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [Tolchard2003].	23
Figure I-7: Diffusion des ions oxydes interstitiels selon un mécanisme « interstitiel-lacune » pour les composés d'apatite [Guillot2009b].	24
Figure I-8: Diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [Toporov1962].	31
Figure I-9 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc.....	35
Figure I-10 : Principaux paramètres gouvernant les propriétés d'un dépôt plasma.	36
Figure I-11: Description de la formation d'une bouffée de plasma pour un mode claquage-réamorçage [Planche1995].	39
Figure I-12: Evolution (a) de l'enthalpie massique, (b) de la conductivité thermique et (c) de la viscosité du jet plasma en fonction de la température de trois gaz purs Ar, He et H_2 à la pression atmosphérique....	40
Figure I-13: Influence de l'intensité et du diamètre interne de tuyère sur la vitesse à 4 mm en sortie de tuyère pour un mélange binaire Ar/H_2 ($45/15 \text{ l.min}^{-1}$) [Planche1998a].	42
Figure I-14: Mécanisme d'étalement des lamelles.	45
Figure I-15: Les différents modes d'impact des particules sur le substrat.	46
Figure I-16 : Principales caractéristiques microstructurales d'un dépôt plasma.	48
Figure I-17 : Schéma du principe du frittage flash ou « Spark Plasma Sintering ».....	52
Figure I-18: Porosité et distribution de la taille des pores de dépôts plasma en YSZ avant frittage, après frittage conventionnel et après frittage par SPS [Khor2004].	53
Figure II-1: Observation MEB des particules de la poudre d'apatite du fournisseur MARION TECHNOLOGIES.	58
Figure II-2: Analyses par DRX de la poudre d'apatite du fournisseur MARION TECHNOLOGIES.	59
Figure II-3: Observation MEB des particules de la poudre d'apatite du fournisseur ST GOBAIN.	59
Figure II-4: Analyse par diffraction des rayons X de la poudre d'apatite du fournisseur ST GOBAIN.	60
Figure II-5 : Résultats des analyses ATG/ATG menées sur l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ lors de la montée en température jusqu'à 2200°C - pic endothermique caractérisant la fusion de l'apatite.	62
Figure II-6 : Résultats des analyses ATG/ATG menées sur l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ lors du refroidissement jusqu'à 1200°C	62
Figure II-7: Dispositif expérimental de mesure des vitesses et des températures des particules en vol à l'aide du DPV2000.	66
Figure II-8: Schéma de la tête optique du DPV2000.....	66
Figure II-9 : Schéma de la configuration du diffractomètre D20 de l'Institut Laue Langevin à Grenoble.	75
Figure II-10: Domaine de pseudo-linéarité.	77
Figure II-11 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.....	78
Figure II-12 : Schéma de montage d'une cellule électrochimique.....	79
Figure II-13 : Exemple d'un diagramme d'impédance caractéristique dans le plan de Nyquist.	80
Figure II-14 : (a) Circuit électrique équivalent à un arc de cercle décentré, (b) Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'une cellule.	81
Figure III-1 : Variations (a) de l'enthalpie massique et (b) de la conductivité thermique en fonction de la température pour les mélanges plasmagènes 1, 2, 3 et 4.	88
Figure III-2 : Température et vitesse des particules en vol mesurées avec le DPV 2000 pour différentes conditions de projection à 100, 120 et 140 mm de distance.	89
Figure III-3 : Particules d'apatite projetées sur un substrat en acier inoxydable poli aux vitesses de (a, b) 165 et (c, d) 223 m.s^{-1} dans les conditions de projection n° 1 et 2, respectivement.....	91

Figure III-4 : Observation en coupe polie par microscopie optique des dépôts 1, 2, 3 et 4.	92
Figure III-5 : Observation MEB (a) d'une coupe de particules de la poudre d'apatite initiale du fournisseur ST GOBAIN non tamisée, (b) d'une coupe de particules collectées en vol avec la condition n°1.	93
Figure III-6 : Micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe polie d'un dépôt plasma d'apatite (a) avant et (b) après attaque chimique.	94
Figure III-7 : Analyses DRX à température ambiante de la poudre d'apatite du fournisseur ST GOBAIN et du dépôt plasma d'apatite réalisé avec la condition 1.....	95
Figure III-8 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe polie d'un dépôt plasma d'apatite ; zone (a) de contraste gris foncé, zones (b) et (c) de contraste gris clair.	96
Figure III-9 : Cartographies par microsonde de Castaing de la distribution en éléments La et Si dans un dépôt plasma d'apatite.	97
Figure III-10 : Images MET haute résolution des zones amorphes et cristallisées.	98
Figure III-11 : Observations MET d'un dépôt plasma d'apatite et cartographies de la distribution des éléments La, Sr et Si dans ce dépôt.....	98
Figure III-12 : Schéma représentant le traitement des particules d'apatite et leur étalement sur le substrat....	99
Figure III-13 : Graphes de l'enthalpie massique des plasmas en fonction de la température pour les conditions de projection 1, 5 et 6 (obtenus avec le logiciel ALEX).....	101
Figure III-14 : Analyses DRX des dépôts plasma d'apatite : (a) condition de projection 1, (b) condition de projection 6.	103
Figure III-15 : Analyses ATD/ATG sous air des dépôts d'apatite (a) 1 et (b) 6.	107
Figure III-16 : Analyses DRX en température sous air (a) du dépôt d'apatite 1 et (b) du dépôt d'apatite 6..	109
Figure III-17 : Courbes dilatométriques sous air des dépôts plasma d'apatite 1 et 6.	110
Figure III-18 : Observations MEB en mode électrons rétrodiffusés de coupes polies des dépôts d'apatite 1 (a, c) et 6 (b, d) après frittage.....	112
Figure III-19 : Cartographies par microsonde de Castaing de la distribution en éléments La, Sr et Si dans les dépôts plasma d'apatite 1 et 6.	113
Figure III-20 : Observations MEB en mode électrons secondaires des coupes polies des dépôts plasma frittés 1 (a) et 6 (b) après une attaque chimique.	114
Figure III-21 : Diagramme de diffraction calculé pour le dépôt 6F.	115
Figure III-22 : Cycles de frittage SPS appliqués aux dépôts plasma d'apatite 1 et 6.	117
Figure III-23 : Observations MEB par BSE de coupes polies des dépôts d'apatite 1 et 6 frittés par SPS.	118
Figure III-24 : Observations MEB par BSE de coupes polies – après attaque chimique - des dépôts d'apatite (a) 1F _(SPS-1550) et (b) 6F _(SPS-1650)	119
Figure III-25 : Analyses DRX des dépôts d'apatite (a) 1F _(SPS-1550) et (b) 6F _(SPS-1650) ..	120
Figure III-26 : Schéma du principe de la sérigraphie.	121
Figure III-27 : Observations MEB de la tranche de demi-cellules « cathodes (La, Nd et Pr) ₂ NiO _{4+δ} /électrolyte La ₉ Sr ₁ Si ₆ O _{26,5} » frittés à 1100 et 1150°C pendant 1 heure.	123
Figure IV-1 : Variation de la conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite 1, 5 et 6.....	130
Figure IV-2 : Spectres d'impédance à 500°C des dépôts 1 et 6.	130
Figure IV-3 : Variation de la conductivité ionique des dépôts 1 et 6 avant et après frittage.....	132
Figure IV-4 : Spectres d'impédance à 500°C des dépôts 1F et 6F.....	132
Figure IV-5 : Variations de la conductivité ionique des dépôts 1 et 6 mis en forme par projection plasma avant et après frittage, et d'une apatite mise en forme par pressage-frittage avec la poudre ST GOBAIN.....	134
Figure IV-6 : Diffractogramme de la pastille d'apatite réalisée par pressage-frittage avec la poudre du fournisseur ST GOBAIN.	134
Figure IV-7 : Conductivité ionique en fonction de la température des dépôts plasma d'apatite 1 et 6 avant frittage, après frittage classique et après frittage par SPS.....	135
Figure IV-8 : Microstructures des dépôts plasma d'apatite de porosité totale variable : 6% (a), 9% (b), 12% (c) et 21% (d).	136
Figure IV-9 : Conductivité ionique en fonction de la température des dépôts plasma d'apatite de porosité fermée variable : 6, 9, 12 et 21%.	137
Figure IV-10 : Evolution de la conductivité avec la fraction volumique d'apatite pour différentes températures (R ² : coefficient de régression linéaire des droites calculées à partir des points expérimentaux).....	137
Figure IV-11 : Evolution de n avec la température	138

Figure IV-12 : Evolution à 700°C de la conductivité avec la fraction volumique (a) des dépôts d'apatite 1, 6, 1F et 6F et (b) des dépôts d'apatite 1, 6 et 6F.	138
Figure IV-13 : Conductivités ioniques du dépôt plasma d'apatite 1F mesurées au CEA Le Ripault et à l'ICMCB.	139
Figure IV-14 : Variation des résistances d'électrodes en fonction de la température pour des cathodes de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ frittés à 1100 ou 1150°C.....	140
Figure IV-15 : Conductivité ionique des électrolytes en apatite pour les cellules symétriques préparées avec différentes cathodes.	141

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Conductivité ionique de différents matériaux d'électrolyte à 600 et 800°C [Menzler2010].	18
Tableau I-2: Quelques exemples de substitutions possibles dans la structure apatite.	20
Tableau I-3 : Mesure de la conductivité à 500°C dans deux directions, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c, de monocristaux de silicates de structure apatite élaborés par fusion de zone à 1900°C.	22
Tableau II-1 : Analyse élémentaire par spectroscopie d'émission atomique couplée à un plasma inductif (ICP-AES) des éléments présents dans les poudres d'apatite du fournisseur MARION TECHNOLOGIES.	58
Tableau II-2: Analyse élémentaire par ICP-AES des éléments présent dans les poudres d'apatite du fournisseur ST GOBAIN.	60
Tableau II-3 : Longueur de diffusion b_i des atomes rencontrés dans le cas des apatites [Song2006].	75
Tableau III-1: Récapitulatif des paramètres de projection sélectionnés : débit volumique et intensité des mélanges plasmagènes, diamètre de tuyère et propriétés thermodynamiques associées.	88
Tableau III-2 : Température et conductivité thermique moyennes des mélanges plasmagènes en sortie de torche.	89
Tableau III-3 : Données thermodynamiques des mélanges plasmagènes, vitesse en vol des particules et porosités des dépôts pour les conditions de projection 1, 2, 3 et 4.	92
Tableau III-4: Analyses par ICP-AES du pourcentage atomique des éléments La, Sr, Si et O présents dans la poudre initiale d'apatite et dans un dépôt plasma d'apatite.	96
Tableau III-5 : Mesure par EDS du pourcentage atomique en éléments La, Sr et Si dans différentes zones d'un dépôt plasma d'apatite.	97
Tableau III-6 : Conditions de projection utilisées : débits volumiques et intensités des mélanges plasmagènes, distances de projection et enthalpies massiques associées.	101
Tableau III-7 : Température et conductivité thermique des différents mélanges plasmagènes en sortie de torche.	102
Tableau III-8 : Analyses ICP-AES du pourcentage massique des éléments La, Sr, Si et O présents dans la poudre initiale d'apatite et dans les dépôts 1, 5 et 6.	104
Tableau III-9 : Porosités ouverte et totale des dépôts plasma d'apatite 1, 2 et 3.	104
Tableau III-10 : Porosités et densités des dépôts 1 et 6 avant et après frittage.	112
Tableau III-11: Analyses par ICP-AES du pourcentage atomique des éléments La, Sr, Si et O présents dans la poudre initiale d'apatite et dans les dépôts plasma d'apatite, avant et après frittage.	113
Tableau III-12 : Résultats des affinements de structure et des paramètres de déplacement anisotrope obtenus par diffraction des neutrons sur le dépôt 6F.	116
Tableau III-13 : Demi-cellules « cathodes en nickelate/électrolyte en apatite » étudiées en fonction de la température de frittage des cathodes.	122
Tableau IV-1 : Conductivité ionique des grains et des joints de grains à 500°C des dépôts d'apatite 1F et 6F.	133

GLOSSAIRE

PAC : Piles à combustible

SOFC : Solid Oxide Fuel Cell

SPS : Spark Plasma Sintering

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

DRX : Diffraction des Rayons X

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermique Gravimétrique

ASR : Area-Specific Resistivity

Introduction

Face à la diminution des réserves d'énergies fossiles et dans l'objectif de réduire les émissions de gaz carbonique (CO₂), l'utilisation des piles à combustible (PAC), associées aux technologies de l'hydrogène, est depuis le début des années 2000 perçue comme une solution prometteuse dans une perspective de développement durable. En effet, cette technologie permet de produire de l'électricité tout en respectant l'environnement. Les pays les plus avancés dans le développement de cette technologie sont le Japon, le Canada, les Etats-Unis, l'Allemagne mais également la Chine. L'Amérique du Nord est très en pointe. Le Canada est le berceau de deux firmes leaders au plan international, BALLARD et HYDROGENICS, qui commercialisent des bus fonctionnant avec une pile à combustible à l'hydrogène. Par ailleurs, les Etats-Unis fabriquent également des véhicules « zéro-émission » au sein, par exemple, du groupe GENERAL MOTORS, mais aussi des systèmes stationnaires pour la production d'électricité au sein de groupes tels que UTC POWER ou FUEL CELL ENERGY. L'Europe du Nord est aussi entrée dans l'« ère Hydrogène ». En témoignent les projets de transport « propre » en Suède et en Norvège : le projet HyNor consiste, par exemple, en la construction d'une « autoroute de l'hydrogène » entre les villes d'Oslo et de Stavanger en Norvège ; également, l'Islande mise sur l'hydrogène pour assurer son autonomie énergétique à l'horizon 2050. En France, le programme ANR HPac, prévu pour les années 2009-2011, concerne la production propre d'hydrogène (électrolyse de l'eau à haute et basse températures), le stockage de l'hydrogène et son utilisation dans les piles à combustible. Les applications visées concernent essentiellement le stationnaire, sans négliger les applications embarquées préparant l'extension au domaine automobile.

Parmi les différents types de PAC, celles à électrolyte oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), de par leur rendement global élevé (~ 70%) et leur capacité à fonctionner avec différents combustibles (dihydrogène, méthane, gaz de synthèse...), sont principalement envisagées pour la production décentralisée d'électricité et la cogénération à usage domestique. Les SOFC fonctionnent classiquement à hautes températures (850-1000°C) afin d'obtenir une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte couramment utilisé qui est en zircone yttrée. Ces hautes températures impliquent l'utilisation de matériaux d'interconnexion coûteux et un vieillissement prématuré de la pile, qui freinent la commercialisation de masse de ces systèmes. Pour pallier ces problèmes, un axe de recherche actuel est de diminuer la température de fonctionnement aux alentours de 500-700°C. Pour conserver de bonnes performances du matériau d'électrolyte à ces températures dites intermédiaires, les deux solutions envisagées sont soit de réduire l'épaisseur de l'électrolyte, soit d'utiliser un nouveau matériau ayant une conductivité suffisante à ces températures. Les apatites silicatées de lanthane sont des céramiques pouvant constituer une alternative intéressante à la zircone yttrée.

Ce mémoire porte principalement sur la réalisation d'électrolyte en apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ par projection thermique avec une torche à plasma d'arc soufflé, ci-après appelé projection plasma. Egalement, une étude de mise en œuvre de différentes compositions de cathodes en nickelate sur l'électrolyte en apatite a été menée.

Le premier chapitre est dédié à une présentation générale des PAC, avec une attention plus particulière pour les SOFC. Ces rappels bibliographiques permettent de poser les problématiques liées à une utilisation de la pile à haute température et ainsi justifier l'intérêt de nouveaux matériaux d'électrolyte pour des fonctionnements à des températures plus faibles. Parmi ces nouveaux matériaux, les apatites sont particulièrement intéressantes. Une étude bibliographique aborde la complexité de leur structure et des mécanismes de diffusion des ions oxydes au sein de cette structure. Ensuite, le procédé de projection plasma sous air utilisé pour la mise en forme du matériau d'apatite, ainsi que les principaux paramètres opératoires influant sur les propriétés du dépôt, sont décrits. Dans ce premier chapitre, sont également exposés les différents moyens qui peuvent être utilisés pour densifier les dépôts tels que le frittage conventionnel ou le frittage flash, également appelé Spark Plasma Sintering (SPS).

Le second chapitre est dédié à la présentation de la stratégie expérimentale. La morphologie et la structure des poudres d'apatite utilisées pour la projection plasma sont présentées. Ensuite, sont détaillés les principaux paramètres de projection et les moyens de diagnostic des particules en vol utilisés pour caractériser les interactions plasma-particules. Enfin, sont décrites les diverses techniques de caractérisation des propriétés microstructurales et physico-chimiques des dépôts.

Le troisième chapitre traite de la mise en forme par projection plasma d'arc à pression atmosphérique des dépôts d'apatite et de la caractérisation de leur microstructure et de leur composition. Tout d'abord, une étude paramétrique a été menée, avec en parallèle l'analyse des caractéristiques des particules en vol et à l'impact sur le substrat, pour déterminer une condition de projection permettant l'élaboration de dépôts d'apatite denses. Ensuite, sont exposés les problèmes de décomposition de l'apatite en vol et les solutions pour y remédier. Etant difficile de mettre en œuvre des dépôts denses d'apatite par projection plasma tout en conservant la composition de la poudre initiale, une étape ultérieure de frittage des dépôts plasma d'apatite a été ajoutée. L'évolution des dépôts en température est donc présentée, ainsi que l'influence du frittage classique et du frittage par SPS sur la composition et la microstructure des dépôts. Enfin, des demi-cellules ont été réalisées avec différentes nuances de cathodes à base de nickelate $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd} \text{ et } \text{Pr}$) et l'électrolyte en apatite. Les microstructures et les propriétés électrochimiques de ces demi-cellules ont été caractérisées et la compatibilité chimique entre les poudres de nickelate et d'apatite a été vérifiée.

Le quatrième et dernier chapitre a pour objectif principal d'étudier les propriétés électrochimiques des électrolytes en apatite synthétisés par projection plasma, en les corrélant à leur microstructure et à leur composition chimique. Les variations de conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite en fonction des paramètres de projection utilisés pour leur réalisation sont tout d'abord mesurées. Ensuite, les effets du frittage classique, ainsi que du frittage par SPS, sur les propriétés électrochimiques des dépôts ont été caractérisés. La dernière partie de ce chapitre est enfin consacrée aux propriétés électrochimiques de cellules symétriques, constituées d'un électrolyte en apatite et de deux cathodes en nickellate, de différentes compositions et frittées à différentes températures.

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1. Introduction

Cette thèse contribue au développement de matériaux d'électrolyte à base d'apatite par le procédé de projection plasma d'arc soufflé pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) fonctionnant à une température plus faible (700°C) que la température de fonctionnement habituelle de 900°C. Pour mener à bien ce travail, une recherche bibliographique a été menée sur quatre thèmes.

Le premier thème est celui des piles à combustible avec, en particulier, la description du principe de fonctionnement et des propriétés que doivent posséder les matériaux constituant la pile SOFC. L'intérêt de diminuer la température de fonctionnement des piles est également abordé, avec les solutions qui permettent de conserver de bonnes performances à ces températures.

Une de ces solutions est l'utilisation d'un nouveau matériau céramique pour l'électrolyte. Le matériau d'électrolyte retenu pour ce travail étant l'apatite, le deuxième thème décrit dans ce chapitre lui est dédié.

Généralement, les apatites sont mises en forme par coulage en bande et frittage. Dans cette thèse, c'est le procédé de projection plasma qui a été retenu pour leur élaboration. Ainsi, le troisième thème est consacré à la description de ce procédé et des principaux paramètres opératoires qui influencent les propriétés de l'électrolyte.

Une des limites de la projection plasma est la difficulté de mettre en forme des matériaux céramiques parfaitement denses et étanches. Le quatrième thème présente donc les différents moyens qui peuvent être utilisés pour densifier les dépôts tels que le frittage conventionnel ou le frittage par SPS.

I.2. Les piles à combustible

I.2.1. Introduction - Généralités sur les piles à combustible

I.2.1.1. Historique des piles à combustible

Inventée en 1839 par le physicien anglais William Grove, la PAC est un dispositif capable de générer de l'énergie électrique par réaction électrochimique entre un combustible et un oxydant [Grove1839]. Cette réaction électrochimique peut s'écrire:

$$\Delta G + n \cdot F \cdot E_{eq} = 0 \quad [\text{Eq. I-1}]$$

Où ΔG (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) est l'enthalpie libre de réaction ($\Delta G < 0$), E_{eq} (en V) est la force électromotrice de la pile à l'équilibre (c'est-à-dire à intensité de courant nulle), n est le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (réaction de demi-pile) et F est le nombre de Faraday égal à 96 500 C (quantité d'électricité associée à une mole d'électrons).

Le principe de la PAC repose sur la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. Ainsi, si l'électrolyse dissocie la molécule d'eau en ses éléments constitutifs (l'hydrogène et l'oxygène), la PAC les réunit par électrochimie pour produire de l'électricité. Ce type de convertisseur d'énergie, contrairement aux dispositifs actuels, a l'avantage de posséder un très bon rendement énergétique ($\sim 55\%$), du fait de la conversion directe de l'enthalpie libre en énergie électrique. Il y a ainsi peu de perte d'énergie puisque de multiples étapes de conversions nécessaires à la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique sont évitées.

Après le premier montage de William Grove, constitué de deux électrodes poreuses de platine et d'un électrolyte acide liquide (acide sulfurique concentré, H_2SO_4), et capable de délivrer 12 A de courant à 1,8 V, les travaux sur les PAC se sont arrêtés [Grove1839]. Il faudra alors attendre plus de 100 ans pour que les travaux sur la PAC reprennent avec la réalisation par Francis T. Bacon d'un premier prototype fonctionnel de 1 kW en 1953, puis d'un second de 5 kW en 1959, en remplaçant l'électrolyte acide par un électrolyte alcalin (potasse, KOH) et en utilisant des électrodes poreuses de nickel et d'oxyde de nickel [Adams1963 ; Steele2001]. Ce prototype servira de modèle aux PAC développées par la NASA, en particulier pour les missions spatiales Apollo où elles continuent à être utilisées dans les navettes américaines. Néanmoins, leur coût de fabrication, dû à leurs conditions de fonctionnement exigeantes (H_2 et O_2 purs, 200°C et sous 3,3 bar), ne les rend pas industrialisables et les recherches s'arrêteront de nouveau dans ce domaine.

Ce n'est qu'à la suite du premier choc pétrolier en 1973, et face à l'épuisement des ressources fossiles (charbon, pétrole, gaz) et aux problèmes environnementaux, que les programmes de recherche et développement s'orienteront, une fois de plus, vers des sources d'énergie renouvelables telles que les PAC.

I.2.1.2. Les différents types de piles à combustible

On peut distinguer plusieurs filières dans le domaine des PAC qui sont distinguées par la température d'utilisation de la pile, la nature de l'électrolyte, et les combustibles utilisés [Steele2001]. Les différents types de piles à PAC, suivant la nature de leur électrolyte, sont généralement classés en deux groupes :

- Les piles dites “ basse température” ($< 200^{\circ}\text{C}$) utilisant une membrane échangeuse de protons comme électrolyte. Exemples : piles alcalines (AFC - Alkaline Fuel Cell), à membrane polymère (PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell), à acide phosphorique (PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell) ou à méthanol direct (DMFC - Direct Methanol Fuel Cell).
- Les piles dites “haute température” ($> 500^{\circ}\text{C}$) caractérisées par un électrolyte conducteur anionique. Exemples : piles à carbonate fondu (MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell) ou à oxyde solide (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell).

Appartenant à une catégorie intermédiaire, les piles PCFC (Proton Ceramic Fuel Cell) connaissent également un grand intérêt.

Toutes ces piles reposent sur le même principe de conversion d'énergie chimique en électrique, seuls les porteurs de charges, les matériaux et les puissances des piles sont différents. Dans ce travail, on s'est intéressé aux piles SOFC.

I.2.2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Les piles SOFC fonctionnent classiquement à des températures comprises entre 700 et 1000°C . L'intérêt de cette gamme de températures réside dans le réformage interne, c'est-à-dire de la libération de l'hydrogène à partir d'un matériau qui en contient. Des hydrocarbures comme le gaz naturel, les gaz issus de la biomasse ou encore le bioéthanol, peuvent donc être directement utilisés en guise de combustible. Un autre intérêt est dans l'utilisation de la chaleur résiduelle contenue dans la vapeur d'eau qui est à son tour exploitable, soit directement pour le chauffage, soit pour produire de l'électricité par le biais d'une turbine à gaz, par exemple.

Ces piles sont prometteuses puisque leur rendement global peut atteindre 80% et leur champ d'application est très diversifié: application stationnaire domestique, cogénération (chaleur + électricité), production centralisée de courant, application mobile, ... La puissance de ces piles peut aller de quelques centaines de kilowatts, à quelques dizaines de mégawatts en cogénération [Arsalis2008 ; Blum2005 ; Cheddie2010 ; Singhal2000 ; Song2006]. Néanmoins, cette gamme de températures d'utilisation élevée impose de fortes exigences au niveau des matériaux.

I.2.2.1. Principe de fonctionnement

La pile SOFC peut être définie comme un système électrochimique multicouche de céramiques fonctionnelles, utilisant un carburant et un comburant gazeux. La cellule élémentaire (Figure I-1) est constituée d'un électrolyte solide positionné entre une électrode à oxygène (cathode), et une électrode à combustible (anode). Des interconnecteurs (ou séparateurs bipolaires), placés aux interfaces entre l'anode et la cathode, permettent de collecter les électrons et ainsi connecter l'anode d'une pile à la cathode de la suivante. Le nombre de cellules élémentaires et leur taille vont déterminer la tension et l'intensité du courant délivrées par la pile. Ces cellules électrochimiques sont le siège de réactions d'oxydoréduction représentées sur le schéma de principe de la Figure I-1.

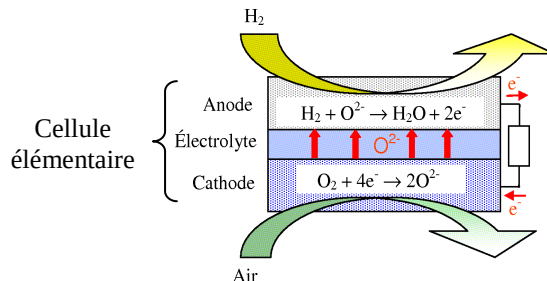
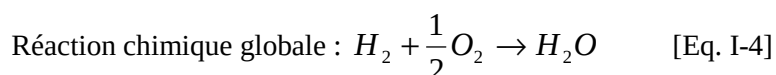
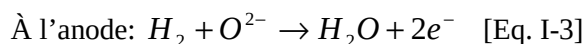
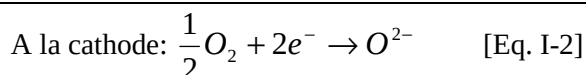


Figure I-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile SOFC.

La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait par un apport continu du côté de l'anode d'un gaz combustible, sous forme de dihydrogène, dont la combustion est assurée par un apport, du côté de la cathode, d'un comburant tel que l'oxygène de l'air qui va diffuser à travers l'électrolyte. Les deux électrodes, l'anode et la cathode, doivent être poreuses pour permettre la circulation de ces gaz. L'air est acheminé à la cathode où l'oxygène est dissocié pour produire des anions O²⁻ selon la réaction de réduction définie par l'équation [Eq. I-2].

La cathode est séparée de l'anode par un électrolyte solide, isolant électrique, qui doit transporter les ions oxydes (O^{2-}). Cette migration, s'effectuant dans une phase solide, n'est possible qu'à haute température : les ions oxydes, après avoir migré jusqu'à l'anode, vont oxyder le dihydrogène pour produire de l'eau et libérer des électrons selon l'équation [Eq. I-3]. Les réactions d'oxydoréduction, qui se produisent au sein de la pile SOFC, conduisent donc à la production simultanée d'énergie électrique, d'eau et de chaleur [Eq. I-4].



Les deux principales technologies de conception et d'assemblage des piles SOFC, planaires ou tubulaires, sont représentées sur la Figure I-2. Différentes configurations sont possibles en fonction de leurs applications, les piles peuvent être assemblées soit en série, soit en parallèle ou bien comme des unités simples [Henne2007].

Dans le cas d'un système constitué de piles planes, plus facile à fabriquer, des joints d'étanchéité sont appliqués autour de chaque cœur de pile pour les isoler les uns des autres et également, assurer la séparation entre l'air et l'hydrogène. Néanmoins, l'étanchéité des joints, qu'ils soient métalliques ou à base de verres, n'est pas optimale et leurs coefficients de dilatation à haute température ne sont pas toujours compatibles avec ceux des matériaux du cœur de pile. L'utilisation de piles tubulaires est donc intéressante de ce point de vue car il est plus facile d'assurer leur étanchéité.

Par ailleurs, le développement des piles à architecture complexe peut permettre d'améliorer leur densité de courant ou de réduire le volume d'un matériau coûteux, tel que la cathode par exemple.

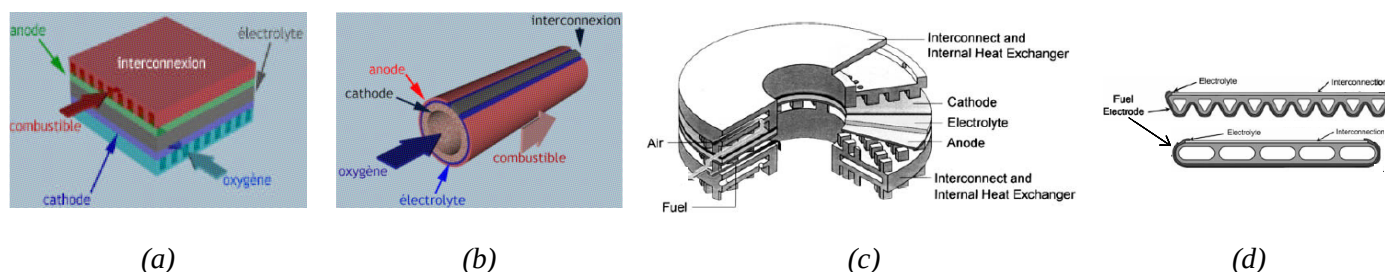


Figure I-2 : Représentation des deux principales technologies de conception et d'assemblage des piles SOFC, a) architecture planaire et b) architecture tubulaire ; et schémas de l'architecture de pile SOFC développée par c) HEXIS et d) SIEMENS.

I.2.2.2. Propriétés requises et matériaux classiquement utilisés pour un fonctionnement entre 800 et 1000°C

I.2.2.2.1. L'électrolyte

L'électrolyte doit présenter une bonne conductivité ionique pour permettre la migration des ions oxydes O^{2-} de la cathode vers l'anode. Egalement, il doit être isolant électronique afin d'empêcher les courts-circuits entre les électrodes. Typiquement, à une température de fonctionnement de 800°C, la conductivité ionique doit être pure, avec un nombre de transport électronique devant être inférieur ou égal à 0,1. De plus, la résistance totale de l'électrolyte, l'ASR (Area-Specific Resistivity), doit être inférieure à $0,15 \Omega \cdot cm^2$ ce qui signifie que sa conductivité ionique, pour une épaisseur de 150 μm , doit être supérieure à $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 700°C [Steele2001]. Egalement, l'électrolyte doit être un matériau étanche, donc dépourvu de porosité connectée afin d'assurer la séparation entre les gaz combustible et comburant [Singhal2000]. La densité requise est au minimum de 95%. L'électrolyte doit avoir une bonne stabilité chimique vis-à-vis des matériaux et des gaz d'électrodes (air et combustible) dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène (de 10^{-14} à $2 \cdot 10^4$ Pa). Mentionnons aussi que le matériau d'électrolyte doit avoir de bonnes propriétés thermiques et mécaniques avec un coefficient de dilatation thermique adapté à ceux des autres composants de la pile. De plus, il est nécessaire qu'aucun changement de phase ne s'opère entre la température ambiante et la température de fonctionnement.

La zircone yttrée de formule générale $(Y_2O_3)_x(ZrO_2)_{1-x}$ avec $0,08 < x < 0,1$ (nommée YSZ), stabilisée en phase cubique, est aujourd'hui le matériau de référence pour les électrolytes solides. Elle est caractérisée par une bonne stabilité chimique et mécanique et une conductivité ionique pure élevée dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène (de 10^{-14} à 10^7 Pa). Pour la zircone dopée à 8% d' Y_2O_3 , les valeurs généralement admises se situent entre $0,1$ à $0,14 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 1000°C [Fergus2006 ; Yamamoto2000].

I.2.2.2.2. L'anode

L'anode sert à faciliter à la fois l'acheminement du combustible à l'interface électrolyte-anode et l'évacuation de l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Plusieurs contraintes régissent le choix du matériau d'anode: une bonne perméabilité au gaz associée à une porosité élevée (20-40%), une conductivité électronique élevée (10 à $100 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 900°C), une bonne stabilité chimique jusqu'à des pressions partielles en oxygène de l'ordre de 10^{-14} Pa, une bonne activité catalytique pour permettre une oxydation efficace du combustible, ainsi qu'un coefficient de dilatation proche de celui des autres composants de la pile (électrolyte et interconnecteur).

Actuellement, le matériau le plus couramment utilisé avec un électrolyte en YSZ est un cermet Ni/YSZ [Mogensen1996 ; Sun2007]. Le nickel joue le rôle de conducteur électronique, nécessaire au transport des électrons depuis le lieu de la réaction jusqu'au collecteur de courant. L'ajout de zircone yttrée permet (i) de supporter les particules métalliques de nickel, (ii) d'inhiber le phénomène de frittage de ces particules pour conserver un matériau poreux, (iii) d'ajuster le coefficient de dilatation de l'anode avec celui de l'électrolyte et (iv) de délocaliser la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène dans tout le volume du matériau d'anode, aux points triples $O^{2-}/e^-/combustible$.

I.2.2.2.3. La cathode

Pareillement au matériau d'anode, le matériau de cathode doit répondre à plusieurs critères: une bonne perméabilité au gaz associée à une porosité élevée (20-40%) pour permettre la diffusion de l'oxygène gazeux, une conductivité électronique élevée ($10 \text{ à } 100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 900°C) pour assurer la collection des électrons, une bonne stabilité chimique sous air et une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile.

A l'heure actuelle, les matériaux de manganite de lanthane (LaMnO_3) de structure pérovskite de type p et dopés avec les éléments Sr, Ca, Ba, Ni ou Mg, semblent les plus appropriés. Leur dopage au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSM) permet d'augmenter leur conductivité électronique en atmosphère oxydante [Chen2007 ; Mogensen1996].

I.2.2.3. Diminution de la température de fonctionnement des piles SOFC

Dans le cas d'un électrolyte support (épaisseur $> 150 \mu\text{m}$), une haute température de fonctionnement ($800 - 1000^\circ\text{C}$) est nécessaire pour obtenir une conductivité ionique suffisante de la zircone yttrée. Elle confère aux piles SOFC deux avantages majeurs par rapport aux autres types de pile à combustible :

- la possibilité, à partir de 800°C , de réformer directement un hydrocarbure au sein de l'anode, en présence d'eau. Cette opération peut se faire avec ou sans recours à des catalyseurs à base de métaux nobles ;
- la formation de vapeur d'eau à haute température valorisable soit en cogénération, soit en couplage direct avec une turbine à gaz. Dans ce dernier cas, le rendement électrique du système complet peut atteindre 70 à 80%, à comparer avec celui de la pile seule, proche de 50 à 60%.

Toutefois, ces hautes températures de fonctionnement impliquent l'utilisation de matériaux d'interconnexions coûteux tels que des alliages à base de nickel ou des céramiques (LaCrO_3) pour limiter les réactivités chimiques. Elles réduisent également la durée de vie de la pile causée par le vieillissement prématuré des matériaux céramiques dû aux contraintes mécaniques et thermiques lors des cycles thermiques. Tous ces éléments constituent des obstacles à la commercialisation de masse des piles SOFC.

Un des axes de recherche actuel est donc la diminution de la température de fonctionnement des piles SOFC vers 700°C . Un fonctionnement à cette température permettrait de diminuer les réactions de dégradation aux interfaces et d'utiliser des matériaux d'interconnexions moins coûteux tels que des aciers inoxydables, tout en conservant les principaux attraits des piles SOFC, tels que la rapidité des réactions électrochimiques et la possibilité de faire du réformage direct. Néanmoins, la diminution de la température de fonctionnement de piles SOFC induit une dégradation de la conductivité de l'électrolyte en zircone yttrée, et du rendement électrique de la pile (Figure I-3).

Deux possibilités sont envisagées pour pallier ce problème : d'une part, diminuer l'épaisseur de l'électrolyte pour réduire la chute ohmique et d'autre part, utiliser un autre matériau d'électrolyte ayant une conductivité suffisante à plus basse température, thématique dans laquelle cette thèse s'intègre.

La Figure I-3 permet d'illustrer ces deux points. Elle représente la variation de la conductivité ionique de différents électrolytes en fonction de la température [Steele2001]. En considérant que la résistance totale de l'électrolyte, ASR (Area-Specific Resistivity), ne doit pas dépasser une valeur de $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ afin d'assurer de hautes densités de courant, il est possible de calculer l'épaisseur correspondante.

Sachant que l'ASR est égal au rapport entre l'épaisseur et la conductivité de l'électrolyte, on constate qu'une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte de 150 à $15 \mu\text{m}$ permet de diminuer la valeur de conductivité requise ($10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ au lieu de $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 700°C) et par conséquent, de réduire la température de fonctionnement. Cette température peut, par exemple, être réduite de 950 à 700°C pour un électrolyte en zircone yttrée.

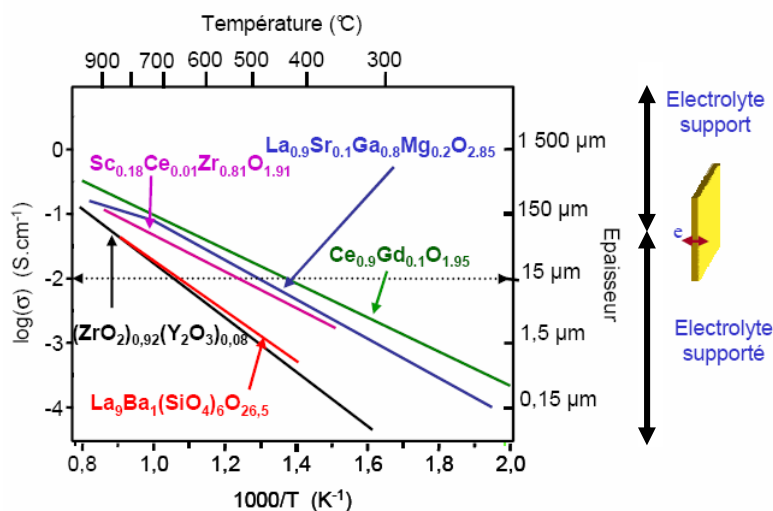


Figure I-3: Conductivité ionique en fonction de la température de divers électrolytes [Guillot2009a ; Steele2001].

De même, l'utilisation d'électrolytes de nouvelle génération tels que la cérine substituée au gadolinium, les gallates de lanthane, les oxydes de bismuth, ou encore les oxyapatites, permettrait tout en conservant une configuration d'électrolyte support (épaisseur d'environ 150 μm) d'abaisser la température de fonctionnement à 700°C.

Dans le présent travail, il a été choisi de développer des cellules à électrolyte support fonctionnant à 700°C. Les différents électrolytes solides envisageables pour un fonctionnement à cette température ainsi que les problématiques techniques associées sont présentés ci-après.

I.2.2.4. Electrolytes envisagés dans le cadre de la diminution de la température de fonctionnement

Les recherches se sont orientées vers des matériaux de type oxyde pour l'électrolyte de SOFC fonctionnant à température intermédiaire. Le Tableau I-1 montre que certains de ces matériaux présentent des performances électriques bien supérieures à celles de la zircone yttrée. Les quatre principaux électrolytes envisagés pour le remplacement de la zircone yttrée sont décrits brièvement ci-après. A part le matériau d'apatite $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, ces matériaux ont une conductivité ionique deux fois plus élevée que celle de la zircone yttrée à 600 et à 800°C. Etant donné que la conduction ionique au sein du matériau d'apatite s'effectue par un excès d'ions oxydes en position interstitielle, et non par des lacunes d'oxygènes comme dans les autres matériaux, sa conductivité ionique varie différemment avec la température que celle des autres matériaux d'électrolytes. En conséquent, même si la conductivité ionique de l'apatite est faible à 800°C, elle dépasse celle de la zircone yttrée à 600°C.

Tableau I-1: Conductivité ionique de différents matériaux d'électrolyte à 600 et 800°C [Menzler2010].

Matériau	Conductivité ionique à 800°C ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Conductivité ionique à 600°C ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.93} (8YSZ)	$5,0.10^{-2}$	$6,2.10^{-3}$
Zr_{0.80}Sc_{0.19}Al_{0.02}O_{0.90} (10ScSZ-Al)	$1,2.10^{-1}$	$1,1.10^{-2}$
Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} (CGO)	$6,5.10^{-2}$	$1,3.10^{-2}$
La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-x} (LSGM)	$1,1.10^{-1}$	$1,6.10^{-2}$
La₁₀Si₆O₂₇	$1,7.10^{-2}$	$8,2.10^{-3}$

La zircone dopée au scandium permet l'obtention d'une conductivité ionique bien supérieure à celle de la zircone yttrée (conductivité de $7.10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 750°C pour de la zircone dopée à 10% de Sc_2O_3 [Haering2005]). Néanmoins, une dégradation de la conductivité ionique de ce matériau est observée lors de son vieillissement. De plus, le prix élevé et fluctuant, ainsi que la rareté du scandium constituent un véritable frein à l'utilisation de zircone scandiée comme matériau d'électrolyte.

Les gallates de lanthane substitués par du strontium et du manganèse de type $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ avec $x \sim 0,9$ et $y \sim 0,8$ (LSGM), ou encore $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ avec $x \sim 0,8$, $y \sim 0,8$ et $z \sim 0,085$ (LSGMC) présentent de très bonnes valeurs de conductivité (exemple de conductivité ionique à 700°C: $7,7.10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour LSGM, $1,2.10^{-1} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour LSGMC [Wincewicz2005]). Ces matériaux très conducteurs ont cependant des inconvénients importants tels que : la réduction du gallium sous faible pression partielle d'oxygène, la formation de phases secondaires lors de la synthèse et des problèmes de réactivité avec le matériau d'anode [Lee2007].

Les cérites substituées $\text{Ce}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_y$ constituent une famille de matériaux très intéressante compte tenu de leurs performances électriques (Tableau I-1) [Menzler2010]. Substituées avec du gadolinium (GDC) mais également avec de l'yttrium (YDC) ou du calcium (CDC), elles présentent des conductivités élevées ($7,3.10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour GDC, $2,0.10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour YDC et $1,3.10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour CDC à 700°C) [Wincewicz2005]. Du fait de son coût et de sa disponibilité, la cérique dopée au gadolinium est le matériau le plus utilisé. Néanmoins, l'existence d'une conduction électronique sous atmosphère réductrice, due à la réduction de l'ion Ce^{4+} en Ce^{3+} pour des températures supérieures à 600°C, et le coût élevé des substituants constituent des facteurs limitants pour une application d'électrolyte [Menzler2010].

Les oxyapatites à charpente silicatée ou germanatée de formule chimique générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ (Me = terre rare, X = métal de transition Ge ou Si) présentent également une conductivité ionique pure élevée [Arikawa2000 ; Nakayama1998]. Elles ont une grande tolérance à l'insertion d'ions substituants et leur structure est réputée pour être d'une grande stabilité. L'ensemble de ces caractéristiques en fait un matériau de choix pour la réalisation d'électrolyte. Les oxyapatites ayant été sélectionnées dans ce travail pour la réalisation d'électrolyte, leur structure et leurs propriétés de conduction sont amplement détaillées dans le paragraphe suivant.

Pour la réalisation d'une cellule complète de piles SOFC fonctionnant à température intermédiaire, il est possible d'associer à l'électrolyte en apatite un cermet nickel/apatite pour l'anode et une cathode à base de nickelate de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (avec $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}$ ou Pr). La structure des phases de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ est constituée de plans d'octaèdres de type perovskite AMO_3 (où A est un cation lanthanide ou alcalino-terreux de grande taille et M un métal de transition) décalés les uns par rapport aux autres de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de telle sorte que ces plans apparaissent comme étant liés entre eux par des feuillets AO de type NaCl. Les matériaux de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ sont intéressants car ils sont à la fois conducteurs électronique et ionique, dits conducteurs mixtes [Boehm2005 ; Lalanne2008 ; Mauvy2009 ; Zhao2008]. Par rapport à un matériau "classique" de cathode, c'est-à-dire conducteur électronique seulement, les matériaux conducteurs mixtes présentent des surfaces actives considérablement augmentées, puisque, après réduction de l'oxygène, tout le volume de la cathode permet la circulation des ions O^{2-} vers l'électrolyte (Figure I-4); la zone active n'est donc plus limitée à l'ensemble des points de triple contact (interface cathode-électrolyte-oxygène gazeux).

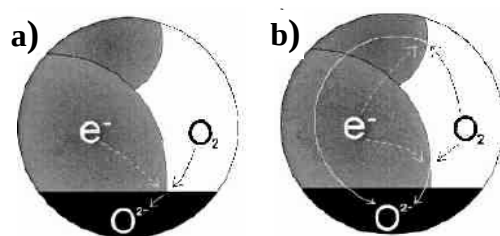


Figure I-4 : Schémas du processus de réduction de l'oxygène au point triple gaz – cathode – électrolyte (a) dans les cas d'un matériau de cathode purement conducteur électronique, (b) dans les cas d'un matériau de cathode conducteur mixte.

I.3. Les apatites

Cette partie présente la structure des apatites, ainsi que l'influence de différents paramètres (stoechiométrie, substitutions, microstructures, phases secondaires, ...) sur les phénomènes de conduction en leur sein.

I.3.1. Les apatites - quelques généralités

Les apatites ont comme formule chimique générale $(\text{Me})_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$, et cristallisent classiquement dans le système hexagonal compact de groupe spatial $\text{P6}_3/\text{m}$. Me représente généralement un cation divalent, XO_4 un anion moléculaire trivalent, et Y un anion monovalent. La structure apatitique est caractérisée par le rapport $\text{Me}/\text{X} = 10/6 = 1,667$.

Les apatites naturelles les plus courantes que l'on trouve sous forme de minéraux sont les phosphates de calcium : $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F} \text{ ou } \text{Cl})_2)$. Elles sont respectivement nommées hydroxyapatite, fluoroapatite et chloroapatite phospho-calcique et proviennent des dents et des os du monde animal. Grâce à leur forte tolérance aux substitutions ioniques et à leur bonne résistance aux rayonnements de haute énergie, les matériaux d'apatite sont utilisés dans de nombreux domaines tels que dans le secteur médical (tissus osseux, dents, ...) mais aussi pour des applications en catalyse, sondes à gaz ou échangeurs ioniques, ou encore dans le nucléaire civil pour le confinement des déchets [Carpena1998 ; Fleet2000].

Suivant la nature des éléments constituant la structure apatite, on obtient des matériaux aux propriétés très diverses. Ils peuvent présenter une forte conductivité protonique, cationique ou anionique, ou même une conductivité mixte (électronique et ionique). L'intérêt de ces substitutions sur les propriétés de conductivité ionique est présenté dans le paragraphe I.3.4.

Le Tableau I-2 montre quelques exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique qui peuvent être stœchiométriques ou non. Dans le cas de substitutions stœchiométriques, les ions substitués ont la même valence que les ions de l'apatite « classique » $(\text{Me}^{2+})_{10}(\text{XO}_4^{3-})_6(\text{Y}^{2-})_2$ et les différences de rayons ioniques peuvent engendrer des distorsions de la maille au sein de la structure de l'apatite. Dans le cas de substitutions non-stœchiométriques, les ions substitués ont une valence différente de celle des ions de l'apatite « classique » et il y a non seulement des distorsions de la maille au sein de la structure dues aux différences de rayons ioniques, mais aussi création de défauts ponctuels (lacunes) pour compenser les charges et conserver l'électroneutralité. Il est à noter que ces défauts ponctuels n'apparaissent que sur les sites Me ou sur les sites Y.

Tableau I-2: Quelques exemples de substitutions possibles dans la structure apatite.

Formulation générale	Me_{10}	$(\text{XO}_4)_6$	Y_2
Substitutions stoechiométriques	Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+} Pb^{2+} ...	PO_4^{3-} AsO_4^{3-} VO_4^{3-} MnO_4^{3-} ...	F^- Cl^- OH^- Br^- ...
Substitutions non stoechiométriques	Ln^{3+} (Ln^{3+} , Nd^{3+} , ...) Zr^{4+} Cs^+ Na^+ Al^{3+} ... lacunes	SO_4^{2-} CO_3^{2-} PO_4^{3-} HPO_4^{2-} SiO_4^{4-} GeO_4^{4-} ...	O^{2-} CO_3^{2-} ... lacunes

Depuis les travaux de Nakayama *et al*, les oxyapatites de terres rares au silicium de type $\text{Ln}_{10-x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ où Ln est un lanthanide, et tout particulièrement les oxyapatites composées de lanthane (Ln = La), connaissent un grand intérêt [Nakayama1995]. Leur bonne conductivité ionique permet notamment de les utiliser comme matériaux d'électrolyte pour les piles SOFC.

I.3.2. La structure apatite

L'apatite cristallise dans le système hexagonal compact, avec le groupe d'espace $P6_3/m$ [Okudera2005 ; Schroeder1978]. Le choix du groupe d'espace est important puisqu'il autorise ou interdit certaines symétries. D'autres auteurs optent pour un abaissement de la symétrie en utilisant les groupes d'espace $P-3$ et $P6_3$ pour mieux définir la structure [Lambert2006 ; Sansom2001 ; Sansom2004a].

La Figure I-5 représente la structure cristalline d'une apatite de formule $\text{La}_{10-x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$. Le squelette de la structure est composé de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ isolés. Les ions Si^{4+} sont situés au centre de tétraèdres sur un site cationique de type 6h (x, y, 1/4) et de coordinence 4 tandis que les ions oxydes se placent sur deux sites de type 6h (x, y, 1/4) et de type 12i (x, y, z). Les liaisons Si-O de ces tétraèdres sont très covalentes et confèrent à la structure apatite une grande stabilité chimique. Les ions oxydes n'appartenant pas aux tétraèdres se placent sur le site 2a (0, 0, z).

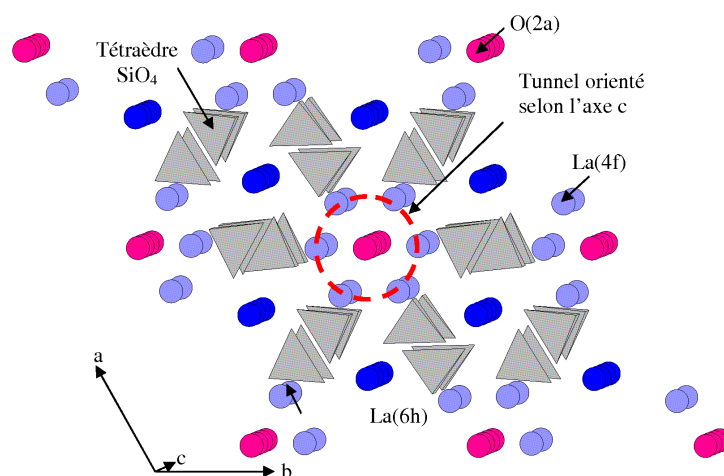


Figure I-5: Structure cristalline d'une apatite de formule $\text{La}_{10-x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$. [Guillot2009b].

Les atomes de lanthane se répartissent sur deux sites. Le premier site, de type 4f (1/3, 2/3, z), est situé le long de l'axe c et possède une coordinence de 9. Ce site est exclusivement environné d'ions oxydes appartenant aux tétraèdres SiO_4 . Le deuxième site sur lequel se place le lanthane est de type 6h (x, y, 1/4), il est de coordinence 7. Plus petit que le site 4f, son environnement est composé de 6 ions oxydes liés aux

tétraèdres SiO_4 et d'un ion oxyde n'appartenant pas à ceux-ci. L'ensemble de ces atomes de lanthane situés sur le site 6h forme un canal le long de l'axe c, centré sur les ions oxydes en site 2a.

La stœchiométrie de ces apatites, lorsque $\delta > 0$, impose l'existence dans la structure apatite d'ions oxydes supplémentaires, probablement responsables des propriétés de conduction. La localisation de ces ions reste néanmoins sujette à controverse [Bechade2009 ; Guillot2009b ; León-Reina2007 ; Masubuchi2006 ; Okudera2005 ; Yoshioka2006].

I.3.3. Mécanisme de conduction des apatites

I.3.3.1. Anisotropie des propriétés de conduction ionique

Des mesures de conductivité effectuées sur des monocristaux parallèlement et perpendiculairement à l'axe c de la structure apatitique mettent en évidence l'anisotropie de la conductivité [Nakayama1999 ; Higuchi2000]. D'après ces mesures, la conductivité est, à peu près, dix à vingt fois supérieure suivant l'axe c que suivant les deux autres axes (Tableau I-3). En conséquent, la conductivité globale d'un matériau polycristallin dont l'orientation des grains est aléatoire, sera donc moins bonne que celle d'un monocristal d'oxyapatite dont l'axe c est placé parallèlement au champ électrique.

Tableau I-3 : Mesure de la conductivité à 500°C dans deux directions, parallèlement et perpendiculairement à l'axe c, de monocristaux de silicates de structure apatite élaborés par fusion de zone à 1900°C.

	Conductivité à 500°C ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)		Référence
	Parallèlement à l'axe c	Perpendiculairement à l'axe c	
Nd_{9,33}Si₆O₂₆	$6,4.10^{-2}$	$1,3.10^{-3}$	[Nakayama1999]
Pr_{9,33}Si₆O₂₆	$1,3.10^{-2}$	$1,2.10^{-3}$	[Higuchi2000 ; Nakayama2001b]
Sm_{9,33}Si₆O₂₆	$1,2.10^{-2}$	$2,6.10^{-3}$	[Higuchi2000 ; Nakayama2001b]

I.3.3.2. Hypothèse sur les mécanismes de conduction ionique

Le mécanisme de conduction des apatites reste mal connu. Un mécanisme de conduction ionique classique nécessite le plus souvent l'existence, dans la structure, de sites interstitiels ou de lacunes. Il est généralement admis, dans le cas des apatites, qu'il s'agit d'un mécanisme de conduction par ions interstitiels. En revanche, l'existence et la localisation d'un site cristallographique pour l'ion oxyde interstitiel ainsi que le chemin de conduction font l'objet de nombreuses discussions.

Concernant l'existence et la localisation d'un site cristallographique, Tolchard *et al* rapportent les résultats de la modélisation atomistique des défauts intrinsèques dans le composé $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [Tolchard2003]. Ces calculs montrent l'existence d'ions oxydes interstitiels en périphérie des canaux centrés sur les ions oxydes en site 2a. Plusieurs auteurs ont confirmé expérimentalement par diffraction des neutrons, et sur différentes compositions d'apatite, l'existence d'ions oxydes en position interstitielle [Guillot2009b ; León-Reina2007 ; Yoshioka2006]. S. Guillot et E. Béchade, dans leurs travaux de thèse, ont d'ailleurs proposé des sites cristallographiques relativement proches pour la position des ions oxydes interstitiels. [Bechade2008 ; Guillot2009a]. A l'inverse, d'autres auteurs ne détectent pas la présence d'ions interstitiels dans les canaux de conduction [Masubuchi2006 ; Okudera2005].

Concernant le mécanisme de diffusion des ions oxydes, et d'après les calculs réalisés en minimisant les besoins énergétiques, Tolchard *et al* ont émis l'hypothèse que la diffusion des ions oxydes s'effectue selon un modèle sinusoïdal le long de sites interstitiels situés au bord des grands canaux de l'oxyapatite (Figure I-6) [Tolchard2003]. Cette diffusion est facilitée par la relaxation et la rotation des tétraèdres SiO_4 et n'implique pas l'oxygène du canal dans le processus de diffusion. Sachant que la localisation des ions oxydes interstitiels est très proche des tétraèdres SiO_4 , cela implique d'importantes distorsions de ces tétraèdres avec un déplacement de 0,2 Å pour les atomes de silicium Si et de 0,6-1 Å pour les atomes d'oxygène.

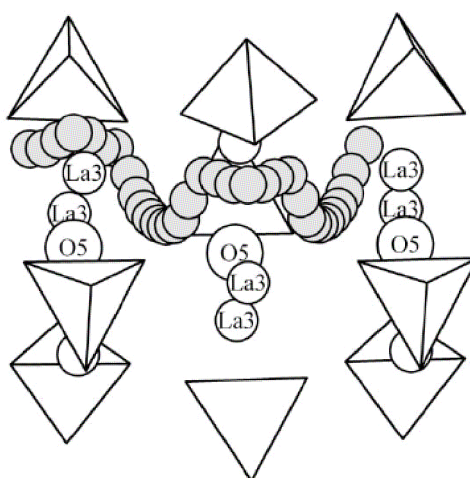


Figure I-6: Diffusion des ions oxydes interstitiels selon un mécanisme « sinusoïdal » pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [Tolchard2003].

A l'inverse, Béchade *et al*, ainsi que Guillot *et al*, s'accordent sur un mécanisme de type « interstitiel-lacune » pour expliquer la conductivité des ions oxydes [Bechade2009 ; Guillot2009b]. Pour ces auteurs, la diffusion des ions oxydes dans la structure se fait via les sites O(5) (sites où sont placés les ions oxydes en position interstitielle) et O(4) (site 2a lacunaire ou occupé par des ions oxydes non liés aux tétraèdres SiO_4) par un mécanisme interstitiel-lacune suivant la direction de l'axe c (Figure I-7). Plus précisément, un oxygène interstitiel O(5) est supposé se déplacer vers une lacune en position O(4) adjacente. Ce mouvement

implique le déplacement d'un autre oxygène O(5), localisé de l'autre côté de la lacune, vers une nouvelle position plus proche du O(4) suivant. Cet atome O(4) est alors déplacé vers une position interstitielle. De cette façon les distances entre O(4) et O(5) sont cohérentes.

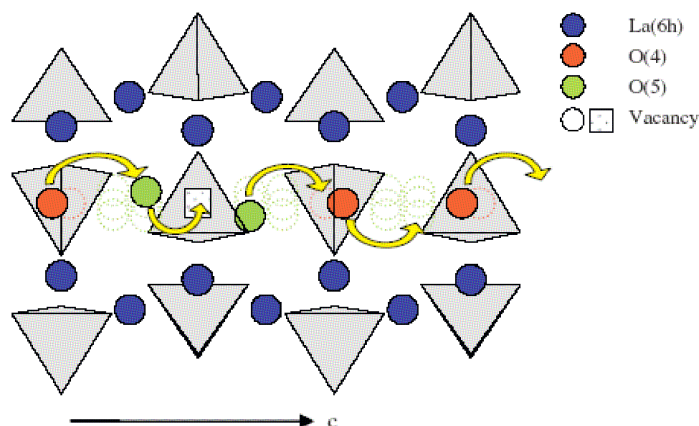


Figure I-7: Diffusion des ions oxydes interstitiels selon un mécanisme « interstitiel-lacune » pour les composés d'apatite [Guillot2009b].

Par conséquent, la position des ions interstitiels dans les structures apatites, ainsi que le chemin et le mécanisme de conduction qui en découlent, ne semblent toujours pas complètement expliqués.

I.3.4. Les substitutions dans les apatites et leurs conséquences sur les propriétés de conduction

I.3.4.1. Influence de la nature du cation lanthanide

Pour l'utilisation des oxyapatites de type $\text{Ln}_{10-x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ en tant qu'électrolyte de piles SOFC, les cations lanthanide (Ln) doivent répondre à un cahier des charges relativement restrictif. Ils doivent notamment avoir un degré d'oxydation élevé pour compenser la grande quantité de charges négatives de la structure oxyapatite. Il est également nécessaire qu'ils possèdent un potentiel redox bas pour stabiliser les formes oxydes, mais également qu'ils n'aient pas de valences multiples pour éviter la création d'une conduction électronique au sein de l'apatite. Les cations lanthanides présentant un nombre d'oxydation unique de 3 correspondent donc parfaitement aux critères imposés pour l'apatite.

Du point de vue des propriétés de conduction, différentes études montrent que la nature des cations utilisés, et plus particulièrement la taille de leur rayon ionique, a une influence sur la conductivité du

matériau d'apatite. En effet, il est observé une augmentation de la conductivité anionique et une diminution de l'énergie d'activation quand le rayon ionique du cation et, par conséquent, le volume de maille augmentent [Nakayama1995 ; Nakayama1998 ; Nakayama2001a]. Les meilleures propriétés de conduction sont ainsi obtenues avec le lanthane, qui est le lanthanide le plus volumineux.

Deux hypothèses sont émises pour expliquer cette augmentation de la conductivité avec le rayon ionique du cation. Selon Slater *et al*, l'augmentation du volume de maille permet d'accroître la dimension des tunnels et donc de faciliter la migration des ions oxydes dans la maille [Slater2003]. Pour Nakayama *et al*, la diminution des interactions électrostatiques entre les atomes, induite par l'augmentation du volume de maille, facilite le déplacement des ions oxydes [Nakayama1995].

I.3.4.2. Substitutions sur le site du lanthane

Une large série d'ions peut être substituée sur le site du lanthane, allant de cations ayant un rayon ionique de 0,8 Å (Mg^{2+}) à 1,49 Å (Ba^{2+}). Les cations de plus petite taille se substitueront préférentiellement sur le site du silicium. Ce constat est la preuve d'une grande flexibilité de la structure apatite, et en particulier, de la sous-structure des tétraèdres SiO_4 qui permet des distorsions locales et des contractions de la taille des sites. Des affinements de structures cristallines ont été réalisés sur des oxyapatites ainsi substituées pour déterminer la répartition des différents cations sur les sites de type I (4f) et II (6h) [Benmoussa, 2000 ; Sansom2001]. Quelle que soit l'apatite (à base de silicates, de germanates, ou de vanadates), le même type de répartition est systématiquement observé : lorsqu'un cation de taille importante et moins chargé que le lanthane La^{3+} est ajouté, il se place très majoritairement dans les sites de type I (sites 4f). Les dopants de petite taille vont majoritairement se positionner sur les sites de type II (sites 6h) et ceux de taille moyenne vont se répartir sur les deux sites [Urusov1975].

Différents travaux montrent que les substitutions sur le site La^{3+} par des cations bivalents de la famille des alcalino-terreux et présentant un rayon ionique élevé (Ba, Ca, Sr et Mg), permettent d'améliorer les propriétés de conduction [Beudet-Savignat2007 ; Najib2004 ; Sansom2006 ; Tolchard2007]. Cette amélioration de la conductivité ionique est tout particulièrement observée dans le cas d'apatites lacunaires en cations, ou d'apatites sur-stœchiométriques en oxygène [Beudet-Savignat2007 ; Slater2003 ; Vincent2007]. Les valeurs de conductivité sont communément améliorées lorsque la taille de l'atome dopant est plus importante. Beudet-Savignat *et al* obtiennent notamment une conductivité de $1,16.10^{-2} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 700°C pour le composé $La_9Ba_1Si_6O_{26.5}$ [Beudet-Savignat, 2007].

D'autres auteurs ont indiqué la faisabilité d'apatites dopées par des cations monovalents de la famille des alcalins de type $LiRE_9(SiO_4)_6O_2$ et $NaRE_9(SiO_4)_6O_2$ (avec RE = cation terre rare) [Felsche1972].

Emirdag-Eanes *et al*, ayant élaboré une composition $\text{NaRE}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$, précisent néanmoins qu'au delà d'une température de frittage de 1150°C , l'évaporation des alcalins devient significative et qu'une apatite non dopée se forme au sein du mélange [Emirdag-Eanes2004].

I.3.4.3. Substitutions sur le site du silicium

I.3.4.3.1. Substitution sur le site cationique Si par des cations de charge inférieure

La substitution sur le site du silicium Si^{4+} par des cations monovalents tels que Na^+ , K^+ ou Li^+ est très défavorable car le mécanisme de compensation de charges n'est pas respecté [Sansom2004b]. La substitution sur le site du silicium va s'effectuer préférentiellement par des cations ayant un faible rayon ionique et dont la valence est proche de celle du silicium. Le dopage par des éléments tels que le B^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} ou encore Mg^{2+} permet notamment une nette augmentation de la conductivité [Najib2004 ; Sansom2006 ; Slater2006].

Toutefois, les valeurs de conductivité ionique relevées dans la littérature doivent toujours être considérées avec prudence, en particulier si les conditions expérimentales des mesures ne sont pas précisées. En effet, de nombreux paramètres tels que la composition, ou encore la microstructure de matériau caractérisé, jouent un rôle important sur la conductivité.

Les résultats les plus intéressants sont obtenus pour des substitutions avec les cations trivalents Al^{3+} et divalents Mg^{2+} [León-Reina2006 ; Shaula2005 ; Takeda2006 ; Yoshioka2005]. Pour les substitutions par l'aluminium, les valeurs de conductivité sont élevées, y compris pour des compositions stoechiométriques en oxygène, habituellement faiblement conductrices. Par exemple, une conductivité de $5,8 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 700°C est mesurée pour le composé $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{26}$ [Takeda2006]. Une augmentation croissante de la conductivité est observée avec la teneur en aluminium, jusqu'à un taux de substitution de 1,5. De même, de bons résultats de conductivité sont obtenus pour les apatites dopées au magnésium, pour des taux de substitutions généralement plus faibles que pour l'aluminium [Sansom2006 ; Yoshioka2007]. La plus forte valeur de conductivité ($3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 800°C) est notamment obtenue pour le composé $\text{La}_{9,6}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,1}$ [Yoshioka2005].

Najib *et al* lors de leur étude de l'influence des dopants sur la conductivité d'apatite à base de silicate de lanthane, suggèrent que la conductivité des apatites stœchiométriques dopées au Ga ou au B est nettement plus forte que celle des phases stœchiométriques dopées par des éléments alcalino-terreux tels que Ba, Ca, et Sr ; de même, pour des apatites non stœchiométriques présentant chacune la même quantité de lacunes

cationiques [Najib2004]. La substitution du silicium par du gallium semble tout particulièrement intéressante. Samson et al. ont notamment mesuré à 500°C des conductivités relativement élevées, respectivement de $1,3 \cdot 10^{-3}$ et de $2,4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les composés $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Ga}_{1,5}\text{O}_{26}$ et $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{GaO}_{26,5}$ [Sansom2004a]. Cette augmentation de la conductivité est sûrement due à l'expansion des sous-structures tétraédriques lors de la substitution du silicium par le gallium (rayon ionique = 0,40 Å pour Si^{4+} , et 0,60 Å pour Ga^{3+}) [Tolchard2007]. La substitution par le gallium, qui présente une meilleure solubilité dans l'apatite que l'aluminium, permet d'utiliser des températures de synthèse moins élevées (1350°C au lieu de 1500°C pour Al) [Sansom2004a]. En revanche, le coût des précurseurs de gallium est élevé et rend difficile son utilisation.

I.3.4.3.2. Substitution sur le site cationique Si par des cations de charge égale ou supérieure

L'effet du dopage par des cations pentavalents comme le phosphore ou le vanadium a été examiné mais il semble que la conductivité des apatites dopées par ces éléments soit plus faible que celle du composé de référence $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [Benmoussa1999 ; Benmoussa2000 ; Najib2004].

Par ailleurs, le dopage au germanium sur le site du silicium donne des résultats de conductivité ionique très encourageants, de $6,0 \cdot 10^{-2}$ et $7,9 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 800°C pour $\text{La}_9\text{Si}_2\text{Ge}_4\text{O}_{26}$ et $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$, respectivement [Gorshkov2007 ; Sansom2004b]. Néanmoins, il semble qu'en milieu réducteur, ces compositions soient moins stables que les apatites silicatées, et qu'elles se dégradent très vite. Certains taux de substitutions ont tendance à réduire la symétrie hexagonale de l'apatite à une symétrie triclinique ce qui a pour conséquence directe de diminuer la conductivité du matériau tout en augmentant son énergie d'activation [León-Reina2007 ; Sansom2004b].

Par ailleurs, une exposition prolongée à des températures supérieures à 1200°C entraîne une décomposition de la structure apatitique et le germanium se retrouve alors dans des phases secondaires de type La_2GeO_5 , qui ont tendance à limiter la conductivité du matériau [Arikawa2000]. De plus, le coût du GeO_4 est relativement élevé par rapport à celui du SiO_4 . Par conséquent, ces composés paraissent difficilement envisageables comme matériaux d'électrolytes.

I.3.5. Influence de la stoechiométrie sur les propriétés de conductivité ionique de l'apatite

Dans les conducteurs ioniques, la présence de défauts comme des lacunes ou des sites interstitiels est généralement le point clé des propriétés de conduction, c'est pourquoi il est intéressant de connaître leur influence.

I.3.5.1. Sous-stoechiométrie cationique

La formulation d'oxyapatite servant de référence dans le cadre de l'étude des propriétés de conduction des ions O^{2-} est $La_{9,33}Si_6O_{26}$. Pour des raisons d'équilibre des charges électriques déjà évoquées, la compensation de l'excès de charges négatives apportées par les anions se fait par création de défauts ponctuels (lacunes) sur les sites cationiques, d'où l'écriture possible $La_{9,33}\square_{0,67}Si_6O_{26}$. Ce composé contient 6,7% de lacunes cationiques car la structure apatite ne peut accueillir que dix cations de terres rares, distribués dans les sites 4f et 6h de la maille.

Des études menées par Yoshioka *et al* sur le composé $La_xSi_6O_{1,5x+12}$ montrent que la conductivité ionique augmente de 1 à $20\text{ m}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 800°C lorsque la concentration en lanthane varie de 9,29 à 9,92 [Yoshioka2006]. Il est néanmoins difficile de déterminer si ce surcroît de conductivité est fonction du taux de lacunes cationiques ou bien de la quantité d'anions O^{2-} , car lorsque la concentration en lanthane est majorée celle en oxygène l'est également.

Ces lacunes cationiques semblent tout de même avoir une importance capitale dans les mécanismes de conduction des oxyapatites. En effet, l'étude des propriétés électriques d'apatites avec et sans lacunes cationiques ($La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et $La_8Sr_2(SiO_4)_6O_2$) montre que l'apatite pourvue de lacunes cationiques possède une conductivité supérieure de trois ordres de grandeur avec une énergie d'activation deux fois moins grande par rapport à l'apatite stœchiométrique à la fois en cations et en oxygène [Sansom2001]. Plusieurs études structurales sur le composé $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ ont montré que les lacunes cationiques sont majoritairement réparties sur les sites 4f, ce qui implique un déséquilibre local de charge [Felsche1972 ; León-Reina2004 ; Sansom2001]. D'après Higuchi *et al*, les cations en site 6h se déplaceraient légèrement vers le site vacant pour conserver l'électroneutralité, ce qui entraînerait un affaiblissement des interactions coulombiennes facilitant ainsi le déplacement des ions oxydes [Higuchi2004].

I.3.5.2. Stœchiométrie en oxygène

Quelques études ont été faites sur les apatites sous-stoechiométriques en oxygène [Bouhaouss2001 ; Panteix2005]. Panteix *et al* ont montré qu'un faible taux de lacunes d'oxygène (aux alentours de 0,25 à 0,1 lacune d'oxygène par maille), entraîne une augmentation de la conductivité ionique d'un ordre de grandeur environ [Panteix2007a]. Pour des taux supérieurs en lacunes, la conductivité chute rapidement et l'énergie d'activation croît remarquablement.

Egalement, la conductivité ionique est fortement améliorée par l'existence d'une sur-stœchiométrie en oxygène dans les matériaux d'apatite. Najib *et al* montrent, en effet, que la conductivité à 500°C de $\text{La}_{8,67}\text{BaSi}_6\text{O}_{26}$ est de $1,4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à comparer avec $6,6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{La}_9\text{BaSi}_6\text{O}_{26,5}$ [Najib2004]. Le fait que la conductivité augmente avec le taux d'oxygène confirme le rôle prépondérant des oxygènes interstitiels dans le mécanisme de conduction.

Cependant, certaines études ont montré que le taux d'oxygène supplémentaire par maille est limité, et qu'il doit notamment demeurer inférieur à 26,5 pour éviter la formation de phases secondaires parasites de type La_9SiO_5 [León-Reina2004 ; Nakayama1998 ; Yoshioka2006].

Dans ce travail, le matériau d'apatite sélectionné est à base de silicate de lanthane dopé au strontium et sur-stoechiométrique en oxygène, sa composition chimique est $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Le choix s'est porté sur cette composition d'apatite car, d'après l'étude bibliographique menée sur ce matériau, l'insertion sur le site du lanthane d'un élément bivalent, ainsi que la présence d'une sur-stœchiométrie en oxygène dans l'apatite, conduisent à de bonnes performances électrochimiques. Les meilleurs résultats de conductivité ionique obtenus pour une apatite de cette composition préparée par voie solide et frittage, puis pressée et frittée, sont compris entre $6,8 \cdot 10^{-3}$ et $1,2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 700°C [Bonhomme2009 ; Brisse2007 ; Slater2003].

I.3.6. **Influence de la pureté et de la microstructure des apatites sur les propriétés de conduction**

I.3.6.1. Influence de la microstructure sur les propriétés de conduction ionique

Indépendamment de la composition, la microstructure joue un rôle primordial sur la conductivité anionique d'une céramique. En effet, en fonction de l'état amorphe et/ou cristallin du matériau, un écart très important sur la conductivité pour une même composition peut être observé. La voie de synthèse reste le paramètre principal pour moduler la microstructure. Nous pouvons référencer deux paramètres qui ont un

rôle important sur la conductivité anionique : la morphologie des grains (taille et forme) ainsi que la porosité (ouverte et fermée) du matériau.

En toute logique, la conduction anionique nécessite que les ions trouvent un chemin préférentiel à travers le matériau. La résistance au déplacement d'un ion à l'intérieur d'un grain dépend de trois facteurs : la composition, la densité relative et la température. À l'inverse, la conductivité intergranulaire est liée à la densité relative du matériau, à la taille des grains, à l'épaisseur des zones intergranulaires et au niveau d'impuretés [Chen2002 ; De Florio1999]. L'augmentation de la taille des grains devrait conduire à une augmentation de la conductivité ionique. Néanmoins, Chen *et al* ont montré que la concentration en impuretés le long des joints de grains augmente avec la taille des grains [Chen2002].

Dans le cadre de la thèse de S. Guillot, différents cycles de frittage ont été réalisés pour doubler la taille des grains de l'apatite soit dans un cas, par une augmentation de la durée du palier pour une température de frittage de 1625°C, soit dans l'autre cas, par une augmentation de la température de frittage à 1675°C [Guillot2009a]. Seule l'augmentation de la température de frittage va améliorer les résultats de conductivité ionique alors que les microstructures obtenues sont identiques dans les deux cas. Il apparaît que la température élevée du frittage empêche la formation de phases secondaires de type La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, phases qui sont néfastes pour les propriétés de conduction ionique [Bonhomme2009 ; Guillot2009a]. Cependant, la taille des grains a relativement peu d'influence sur la conductivité ionique.

La porosité (ouverte ou fermée) est un autre paramètre crucial : elle doit être la plus faible possible pour optimiser la conductivité. Les porosités fermées sont particulièrement néfastes en termes de conductivité car elles représentent des zones de type diélectrique, ce qui crée des défauts majeurs en certains points. Par contre, les porosités ouvertes sont nettement moins problématiques pour la conductivité, mais elles restent néanmoins gênantes lorsque des atmosphères réductrices et oxydantes environnent le matériau. La porosité est donc un paramètre microstructural handicapant les performances du matériau, notamment lorsqu'elle devient très importante (phénomènes de percolation au-delà d'un certain taux de porosité).

Van Herle *et al* montrent, pour des pastilles de YSZ, que l'amélioration de leur densité de 73 à 95 % entraîne une augmentation de la conductivité ionique d'un facteur 1,5 [Van Herle2001]. Par ailleurs, Panteix *et al* se sont intéressés à l'influence de la porosité sur les propriétés électriques des apatites $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ en préparant par frittage sous charge des échantillons de porosité variant entre 7 et 33% et de tailles moyennes de grains semblables variant de 0,9 à 1,1 μm [Panteix2007b]. Ils montrent que la conductivité diminue avec la porosité des échantillons et que la résistance attribuée aux joints de grains est peu affectée jusqu'à 22% de porosité. Cette résistance croît ensuite de façon significative lorsque la porosité est supérieure à 30% et il est possible qu'un seuil de percolation soit atteint à partir de cette valeur de porosité.

L'évolution de la conductivité apparente avec la porosité a été modélisée par une loi empirique (loi d'Archie) [Archie1942]. Cette loi relie directement la conductivité (σ) à la fraction volumique de matériau conducteur $\langle vol \rangle$:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \langle vol \rangle^n \quad [\text{Eq. I-5}]$$

avec (σ_0) étant la conductivité intrinsèque du matériau extrapolée à 0% de porosité et l'exposant n étant un paramètre phénoménologique caractérisant la conductivité du matériau poreux.

Il convient donc de limiter au minimum la quantité résiduelle de porosité dans matériau d'électrolyte. De plus, l'étanchéité entre atmosphères oxydantes et réductrices régnant à chacune des électrodes n'en serait que mieux assurée.

I.3.6.2. Influence de la pureté

La synthèse des oxyapatites est généralement difficile compte tenu du domaine exigu de formation de l'apatite dans le diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figure I-8) [Brisse2006 ; Toporov1962 ; Vincent2006 ; Yoshioka2006]. En effet, les oxyapatites, en particulier celles qui sont sur-stœchiométriques en oxygène, présentent généralement des phases secondaires de type $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, La_2SiO_5 et La_2O_3 . Ces phases, dont la quantité varie selon le mode de synthèse, sont isolantes et peuvent être à l'origine des valeurs de conductivité hétérogènes signalées dans la littérature [Tao2001]. Les phases secondaires $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 constituent notamment un véritable frein à la conduction [Bonhomme2009].

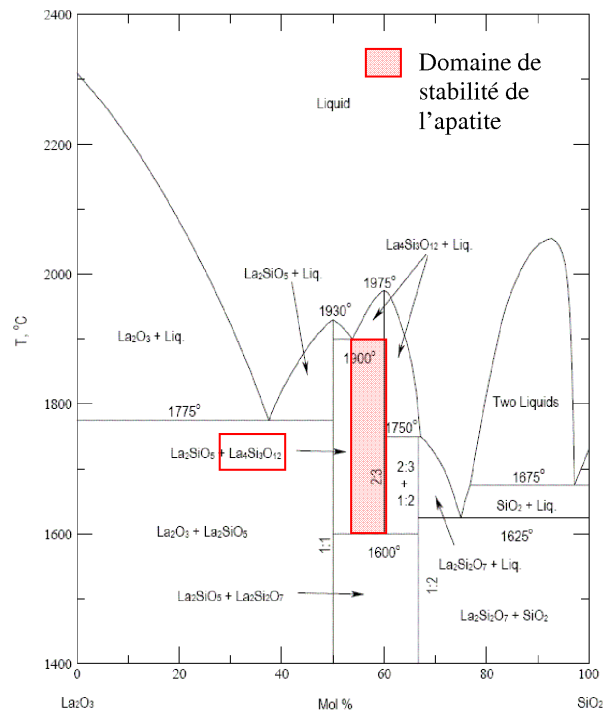


Figure I-8: Diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [Toporov1962].

I.3.7. Méthodes d'élaboration des apatites pour les piles SOFC

De multiples techniques existent pour mettre en forme les matériaux pour les piles SOFC. Trois grands groupes de procédés sont principalement utilisés [Menzler2010] :

- technologies par voie liquide de type “sol-gel” ou de type “céramique” : coulage en bande, sérigraphie, enduction centrifuge, trempage-retrait, etc... ;
- dépôts en phase vapeur : dépôts chimiques, électrochimiques ou physiques en phase vapeur ;
- projection thermique : projection plasma à pression atmosphérique, à pression réduite, etc...

Les procédés pour l'élaboration de matériaux de piles SOFC par voie liquide à base de frittage de poudres céramiques sont relativement longs car ils nécessitent de nombreuses étapes de fabrication et plusieurs phases de montée et descente en température, avec notamment des températures élevées. Ces techniques permettent d'élaborer des dépôts très denses d'épaisseur comprise entre 5 et 200 μm [Liu1999 ; Lu2002 ; Zhang2004], mais il est également possible de réaliser des dépôts poreux pour les matériaux d'électrodes. Néanmoins, ce procédé de mise en forme ne permet pas de réaliser des cellules à architecture complexe. Seule la technique du trempage-retrait permet d'effectuer des dépôts sur des surfaces complexes. Un autre inconvénient pour la réalisation de cellule complète est la nécessité de plusieurs étapes de fabrication et l'utilisation de procédés différents. Par exemple, la mise en forme des électrodes est généralement effectuée par sérigraphie tandis que celle de l'électrolyte est effectuée par coulage en bande.

Les technologies de dépôts en phase vapeur permettent de former des dépôts d'électrolytes denses nanostructurés en contrôlant la composition de la phase vapeur. L'épaisseur des couches déposées est relativement faible (inférieure à 2 μm généralement) car les vitesses de dépôt obtenues avec ces procédés varient entre 0,1 et quelques dizaines de $\mu\text{m.h}^{-1}$ [He2008 ; Jung2006 ; Ma2008 ; Meng2008]. Peu de travaux existent concernant la fabrication d'électrodes par ces technologies car il s'avère difficile de mettre en forme des matériaux poreux. Liu *et al* ont, par exemple, utilisé la technique de CVD (Chemical Vapour Deposition) par combustion pour fabriquer des matériaux de cathode [Coddet2009 ; Liu2004a ; Liu2004b].

En projection plasma classique, les dépôts sont formés de couches successives de lamelles fondues qui se chevauchent pour former des dépôts d'une cinquantaine de micromètres à plusieurs millimètres. En complément, la projection plasma par injection en suspension de particules de taille nanométrique permet de préparer des couches nanostructurées de plus faible épaisseur.

L'intérêt de cette technique est d'élaborer des cellules complètes de piles SOFC en déposant successivement les différentes couches les unes sur les autres, évitant ainsi les réactions qui peuvent avoir lieu à haute température entre la cathode et l'électrolyte lors de la fabrication [Henne2007 ; Hui2007]. L'adhésion et la cohésion des dépôts entre eux sont principalement dues à des accrochages de type mécanique. L'avantage principal de la projection plasma est de pouvoir réaliser des cellules d'architecture complexe et de grandes tailles. Différents travaux montrent la possibilité de préparer par projection plasma à pression atmosphérique des cellules tubulaires SOFC avec les trois couches fonctionnelles [Ju1998 ; Tsukuda2000]. L'intérêt de cette technique est également de pouvoir fabriquer une cellule complète dans la même installation, en faisant évoluer les conditions opératoires pour chaque constituant. Concernant la réalisation d'oxyapatite par projection plasma sous air, peu de travaux existent à l'heure actuelle [Gao2008].

L'inconvénient des dépôts céramiques réalisés par projection plasma réside dans leur porosité résiduelle. En effet, cette porosité peut difficilement être diminuée en dessous de 5%. Elle est généralement liée aux mauvais contacts ou chevauchements inter-lamellaires, à une mauvaise fusion des particules ou à un mauvais étalement de ces dernières. De plus, des contraintes résiduelles sont induites pendant la formation du revêtement, qui influent sur ces propriétés mécaniques et thermiques [Clyne1996 ; Kuroda1991]. En effet, la relaxation des contraintes entraînent des micro-, voire des macro-fissurations, en particulier dans le cas des céramiques. Par ailleurs, le traitement à haute température des précurseurs peut conduire à de possibles évolutions de sa composition, notamment liées à la vaporisation préférentielle d'un ou plusieurs éléments.

Ainsi, pour répondre aux critères de qualité des électrolytes des piles SOFC, il est nécessaire que la couche électrolytique déposée par projection plasma de poudre présente une épaisseur relativement importante (plusieurs centaines de micromètres à quelques millimètres), ou qu'un post traitement de densification soit réalisé.

I.3.8. Conclusion

Les propriétés de conduction des apatites sont gouvernées par de nombreux paramètres. À l'heure actuelle, les apatites à base de silicate de lanthane sont les plus étudiées. Cela s'explique par la grande stabilité des tétraèdres SiO_4 et par les bonnes propriétés de conduction obtenues avec le lanthane.

Par ailleurs, les substitutions possibles dans les apatites sont nombreuses et jouent un rôle primordial dans les propriétés de conduction. Même si les résultats de conductivité diffèrent selon les auteurs, il semble que les substitutions sur le site du silicium conduisent actuellement aux meilleurs résultats de conductivité ionique, notamment en insérant les éléments Ge, Mg et Al. Par ailleurs, de bons résultats sont également obtenus pour des substitutions sur le site du lanthane par des éléments ayant une taille proche ou supérieure à celle du lanthane (Ba, Sr).

Outre les substitutions, la stœchiométrie de l'apatite est également un paramètre essentiel. Les meilleures propriétés de conduction sont notamment obtenues pour des apatites de composition sur-stœchiométrique en oxygène. A l'heure actuelle, le mécanisme de conduction des ions oxydes au sein des apatites reste mal compris. Il est généralement admis que la conduction s'effectue via les ions oxydes interstitiels, toutefois, la position et les mécanismes exacts de transfert de ces ions restent sujets à controverse.

Concernant la microstructure des apatites, il semble que la présence de phases secondaires telles que $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 , ou encore une porosité trop importante des dépôts, ont une influence néfaste sur les propriétés de conductivité ionique.

Différents procédés sont étudiés pour la mise en forme des matériaux d'apatite pour les piles SOFC. Dans ce travail, pour les raisons évoquées dans le paragraphe I.3.7, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par projection plasma d'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ (avec δ proche de 0,5) .

I.4. Mise en forme des matériaux d'apatite par projection plasma

I.4.1. Principe de la projection plasma

La mise en forme par projection plasma consiste à injecter de la poudre du matériau à préparer dans un jet gazeux issu d'une torche plasma ; dans ce jet, les particules de poudre vont être fondues puis accélérées pour finalement s'étaler et se solidifier sur un substrat (Figure I-9). Cet empilement des particules étalées les unes sur les autres permet de réaliser un dépôt.

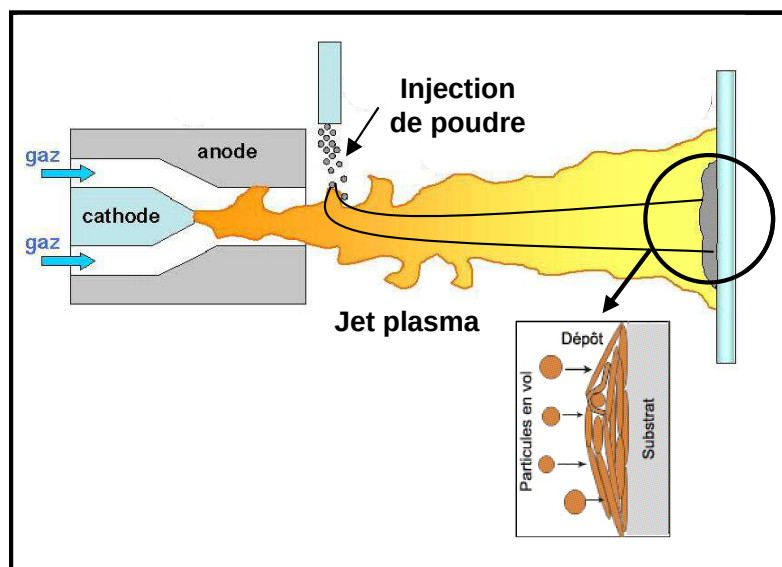


Figure I-9 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc.

Les trois étapes principales dans le procédé de projection plasma sont :

- la formation du jet de plasma et l'injection des particules,
- le traitement thermocinétique des particules en vol,
- l'étalement des particules sur le substrat et la construction du dépôt.

De nombreux paramètres, interdépendants les uns des autres, jouent un rôle sur ces principales étapes dont découlent les propriétés finales du dépôt (Figure I-10). En effet, en interagissant sur les propriétés de la poudre initiale, sur les conditions d'injection et sur les propriétés thermodynamiques du plasma, des caractéristiques différentes du jet de particules vont être obtenues. De ces caractéristiques, ainsi que des conditions de projection et des spécificités du substrat, vont dépendre la microstructure et la composition des dépôts mais également par la suite leurs propriétés macroscopiques.

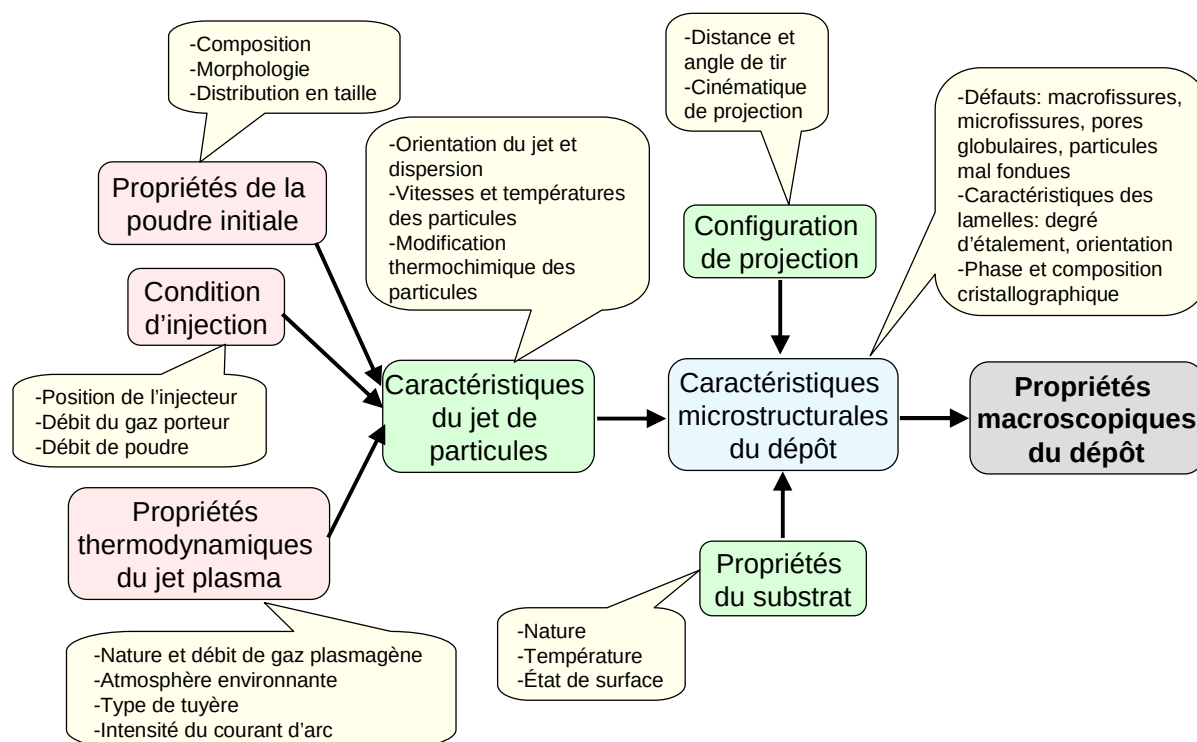


Figure I-10 : Principaux paramètres gouvernant les propriétés d'un dépôt plasma.

Adapté de [Montavon2005 ; Srinivasan2006].

I.4.2. Formation et propriétés thermodynamiques du plasma

Dans le cadre de torches mono-cathode conventionnelles, le plasma est généré par la création d'une décharge électrique en courant continu entre l'extrémité d'une cathode en tungstène thorié (2% massique en thorine pour abaisser le potentiel d'extraction électronique de l'électrode) et la surface d'une anode concentrique généralement en cuivre. L'amorçage de l'arc électrique se fait en rendant conducteur le gaz circulant entre les deux électrodes ce qui requiert l'utilisation d'un gaz facile à ioniser (de l'argon) et l'application d'impulsions électriques à haute fréquence (quelques MHz) et haute tension (entre 6 et 10 kV). Après amorçage de l'arc, différents gaz plasmagènes (hydrogène, hélium, azote...) peuvent être ajoutés dans la torche. Au contact de l'arc électrique, les électrons arrachés aux atomes et les ions sont accélérés respectivement vers l'anode et vers la cathode en provoquant par collision avec les espèces gazeuses leur ionisation et/ou leur dissociation. Le mélange obtenu constitué d'atomes, d'ions, d'électrons et de molécules de gaz constitue le plasma qui, sous l'effet de l'énergie thermique apportée par l'arc électrique, est éjecté en dehors de la tuyère pour former le jet de plasma. A l'air et à pression ambiante, ce dernier se maintient sur une certaine longueur (quelques cm) du fait de réactions de recombinaison (électron-ion et atome-atome) fortement exothermiques.

En sortie de tuyère d'une torche « conventionnelle », le jet de plasma est caractérisé par [Fauchais2000 ; Planche1998a]:

- une température à cœur élevée : de 5000 à 14000 K avec une densité de flux thermique pouvant atteindre 10^{10} W.m^{-2} ,
- une vitesse d'écoulement élevée : de 500 à 2500 m.s^{-1} ,
- des gradients radiaux importants : jusqu'à 5.10^5 m.s^{-1} par mètre pour la vitesse et 10^7 K par mètre pour la température,
- un mélange gazeux de faible densité : 1/30 à 1/40 de la densité du mélange gazeux à froid.

Ces caractéristiques dépendent de la nature et du débit du gaz plasmagène, de l'intensité de courant d'arc et de la géométrie de la tuyère (en particulier de son diamètre interne). L'ensemble de ces paramètres de projection influe en effet sur le développement de la colonne plasma, au sein de la tuyère, caractérisée par son rayon électrique r_e défini pour des températures supérieures à 8000 K pour lesquelles le mélange gazeux devient conducteur électrique [Fauchais2000]. Le rayon électrique dépend du refroidissement de la colonne plasma en sa périphérie par la circulation d'un écoulement gazeux froid le long des parois de l'anode. Une augmentation de la conductivité thermique du mélange plasmagène (par addition d'hélium et surtout d'hydrogène dans le mélange plasmagène) favorise le refroidissement de la colonne plasma et donc sa constriction. A l'inverse, une augmentation de l'intensité de courant élève la température de la colonne d'arc ce qui conduit à un accroissement de son rayon électrique.

I.4.2.1. Ecoulement et extinction du jet de plasma

L'écoulement rapide d'un jet de plasma de faible densité et de température élevée dans un environnement gazeux froid et immobile s'accompagne d'un phénomène de cisaillement qui conduit à la création d'anneaux de vortex en périphérie du jet alors que son cœur reste laminaire. En coalesçant, ces anneaux donnent naissance à des vortex instables qui se désagrègent pour former des zones tourbillonnaires de grande amplitude [Lugscheider1996 ; Pfender1998]. De l'air frais est alors incorporé sous forme de poches gazeuses dans le jet de plasma ce qui entraîne un refroidissement et un ralentissement progressif du jet de plasma [Pfender1988 ; Tricoire2003].

I.4.2.2. Comportement dynamique de l'arc

La génération d'un plasma à arc soufflé s'accompagne d'instabilités au niveau des caractéristiques du jet à une échelle temporelle de 10^{-3} - 10^{-4} s dont l'amplitude va dépendre en particulier de la nature des gaz plasmagènes utilisés. En effet, des fluctuations régulières du jet plasma sont observées, elles sont généralement visualisées par les variations de tension [Planche1998a]. Ces variations dépendent du mouvement du pied d'arc sur la paroi anodique dont le déplacement est gouverné par l'équilibre entre les forces de traînée liées à la forte densité du courant de gaz froid (dans la couche limite qui se développe le long de la paroi anodique) et les forces de Lorentz du plasma [Fauchais2004].

Sous l'effet de ces forces, il y a un allongement progressif du pied d'arc qui conduit à une augmentation de la tension. Différents modes de déplacement existent, les trois modes principaux sont :

- le mode claquage - réamorçage (« restrike mode ») : la longueur de l'arc augmente jusqu'à l'apparition d'un court-circuit qui entraîne le réaccrochage de l'arc en un autre point de la tuyère. Le signal de tension présente une forme caractéristique en dents de scie avec des fortes fluctuations de tensions. Lorsque la tension de claquage est atteinte, un nouveau point d'accrochage est créé en aval de la tuyère. A chaque claquage, la tension chute brutalement et un volume de plasma (bouffée de plasma) se détache de la colonne d'arc [Coudert1996]. Puis, ce cycle recommence à nouveau avec le déplacement de la colonne d'arc. Ce mode de fonctionnement est généralement observé avec des gaz diatomiques (Ar/H_2). Pour un mode « restrike », les amplitudes des fluctuations de tension sont généralement caractérisées par : $\frac{\Delta \bar{V}}{V} > 1$;
- le mode oscillant (« take-over mode ») : le pied d'arc s'attache sur une zone large à la paroi de l'anode. La tension évolue de manière quasi sinusoïdale au cours du temps. Le nouveau pied d'arc naît pendant que l'ancien s'éteint progressivement. Ce mode est observé pour des plasmas Ar ou Ar/He. Il est généralement caractérisé par un $\frac{\Delta \bar{V}}{V} < 0,3 - 0,4$;
- Le mode stable (« steady mode ») : la colonne d'arc est stationnaire. La tache anodique est fixe et la tension constante avec le temps. Néanmoins, ce mode entraîne une dégradation rapide de la tuyère.

La plupart du temps, le fonctionnement de la torche ne permet pas d'avoir un mode de fluctuation d'arc bien distinct. Ainsi, il y a généralement des combinaisons de modes, tels qu'un mode claquage-réamorçage mélangés avec un oscillant qu'on appelle mode mixte.

Travaillant à courant constant, les fluctuations de tension (jusqu'à $\pm 50\%$ de la tension moyenne) s'accompagnent d'une variation de puissance électrique et donc de la longueur et du diamètre du jet en sortie

de tuyère [Vardelle1998]. Par conséquent, il y a une alternance de « bouffées » froides et chaudes à l'extérieur de la torche (Figure I-11) [Pfender1998]. Ce phénomène de « bouffées » n'est pas sans conséquence sur le traitement des particules : un calcul simple montre que pour une fréquence de fluctuation du pied d'arc de 5 kHz et un temps de séjour des particules dans le jet de 0,8 ms, les particules « voient » environ quatre « bouffées » successives de gaz chaud [Fauchais2004]. Toutefois, les fluctuations du pied d'arc, même si elles perturbent le traitement thermocinétique des particules, permettent d'éviter une détérioration prématurée de l'anode par évaporation [Fauchais2004].

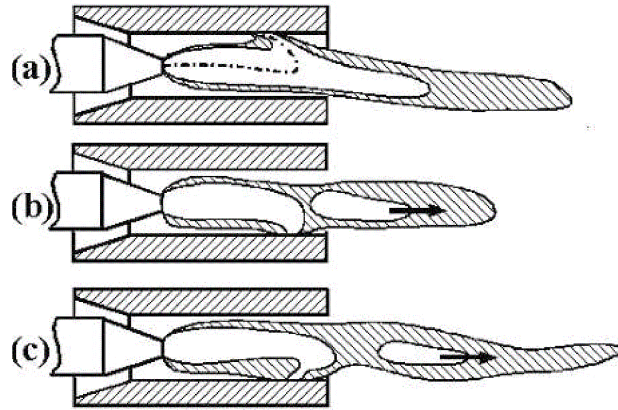


Figure I-11: Description de la formation d'une bouffée de plasma pour un mode claquage-réamorçage [Planche1995].

I.4.2.3. Propriétés thermodynamiques et de transport des mélanges plasmagènes

Les propriétés thermodynamiques (enthalpie massique, chaleur spécifique) et de transport (viscosité, conductivité thermique) d'un mélange de gaz plasmagènes dépendent de sa composition. Pris séparément, les gaz plasmagènes les plus utilisés (Ar, H₂ et He) présentent en fonction de la température de fortes variations de leurs propriétés liées aux réactions de dissociation et d'ionisation (Figure I-12).

Le bilan énergétique de la torche permet de définir une enthalpie massique moyenne $\bar{h}$ (en J.kg⁻¹) du jet plasma en sortie de torche (Eq. I-6). Pour un plasma thermique supposé à l'équilibre thermodynamique, cette enthalpie est une fonction de la température et elle varie suivant la composition chimique du mélange de gaz plasmagènes.

$$\bar{h} = \frac{P - P_{th}}{\dot{m}_{plasma}} \quad [\text{Eq. I-6}]$$

où P et P_{th} représentent respectivement la puissance électrique (en W) et les pertes thermiques évacuées aux électrodes (en W), et $\dot{m}_{plasma}$ est le débit massique de gaz plasmagène (en kg.s⁻¹). Avec $P = U \cdot I$ où U est

la tension mesurée aux bornes de la torche (en V) et I est l'intensité de l'arc électrique (en A). Les pertes thermiques P_{th} évacuées aux électrodes sont mesurées à partir d'un bilan sur l'eau de refroidissement de la torche : $P_{th} = \dot{m}_{eau} \cdot C_p \cdot \Delta T$, où $\dot{m}_{eau}$ est le débit massique de l'eau (en kg.s^{-1}), C_p est le chaleur massique de l'eau ($= 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et ΔT est la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement (en K). Quant au débit massique du mélange plasmagène en sortie de torche $\dot{m}_{plasma}$ (en kg.s^{-1}), proportionnel à la vitesse du jet plasma, il peut être calculé en première approximation par la relation suivante pour un mélange Ar-He-H₂ (pour des conditions normales de température et de pression):

$$\dot{m}_{plasma} = \frac{M_{Ar} \cdot \dot{m}_{Ar} + M_{He} \cdot \dot{m}_{He} + M_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2}}{V_m} \quad [\text{Eq. I-7}]$$

où V_m est le volume molaire ($= 22,4 \text{ l.mol}^{-1}$), $\dot{m}_{Ar}$, $\dot{m}_{He}$ et $\dot{m}_{H_2}$ sont respectivement les débits volumiques d'argon, d'hélium et d'hydrogène (en l.s^{-1}) et M_{Ar} , M_{He} et M_{H_2} sont respectivement leur masse molaire.

La Figure I-12.a représente l'évolution de l'enthalpie massique, en fonction de la température, de trois gaz purs Ar, H₂ et He à la pression atmosphérique. Ces courbes ont été obtenues à l'aide du logiciel ALEX. Ce logiciel, développé par le laboratoire de Chimie des Plasmas de l'Université de Limoges permet d'obtenir des données thermodynamiques sur les mélanges plasmagènes en supposant l'équilibre thermodynamique local. Nous pouvons noter la forte variation de l'enthalpie massique lors de la dissociation de H₂ à 3500 K, puis l'accroissement important qui survient lors de l'ionisation à partir de 10000 K (environ 2,5% en mole d'électrons pour l'hydrogène et l'argon). Pour une température supérieure à 8000 K, une forte augmentation de l'enthalpie d'un plasma Ar ou He entraîne une élévation beaucoup plus modeste de la température.

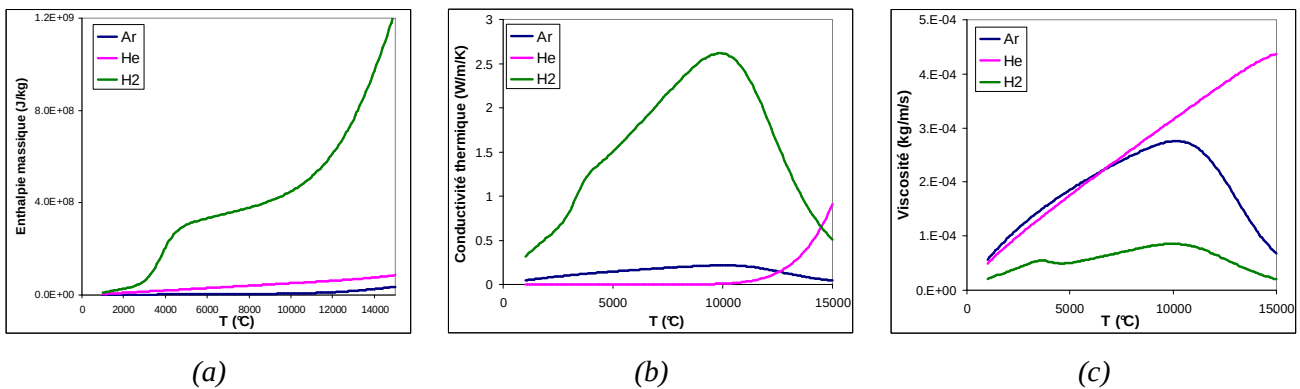


Figure I-12: Evolution (a) de l'enthalpie massique, (b) de la conductivité thermique et (c) de la viscosité du jet plasma en fonction de la température de trois gaz purs Ar, He et H₂ à la pression atmosphérique.

En combinant les propriétés respectives des différents gaz, on peut obtenir des mélanges plasmagènes avec des propriétés très variées résumées ci-dessous :

- L'argon avec une masse molaire élevée apporte la quantité du mouvement au jet de plasma ce qui favorise sa stabilité,
- L'ajout d'hydrogène accroît l'enthalpie spécifique du mélange et sa conductivité thermique mais provoque une diminution de sa viscosité. L'hydrogène permet donc d'améliorer le transfert thermique plasma-particule [Bisson2005 ; Boulos1994 ; Vardelle1993] mais la diminution de la viscosité favorise l'engouffrement d'air dans l'écoulement de plasma,
- L'ajout d'hélium permet de limiter le phénomène d'engouffrement avec un jet plus laminaire sur une plus longue distance en sortie de tuyère [Duan1999]. Le mélange restant visqueux à haute température

($T > 10000$ K), le transfert de quantité de mouvement plasma-particule est amélioré et la légère augmentation de la conductivité thermique par rapport à l'argon améliore aussi le transfert thermique.

I.4.2.4. Intensité du courant d'arc et diamètre de tuyère

Un accroissement de l'intensité du courant d'arc I s'accompagne d'une hausse de la puissance électrique de la torche et de l'enthalpie du mélange gazeux. Ceci conduit à la fois à une augmentation de la vitesse, approximativement proportionnelle à $\sqrt{I}$ (Figure I-13 [Planche1998a]) et à une très faible variation de la température du jet de plasma en sortie de tuyère. Pour un mélange plasmagène Ar-25% vol.H₂ et une torche donnée, Planche *et al* [Planche1998a] ont établi la relation empirique suivante :

$$v_{\max} = 0,0259 \cdot \dot{m}_{\text{plasma}} \cdot I^{0,44} \cdot d_{\text{tuyère}}^{-1,96} \quad [\text{Eq. I-8}]$$

avec $v_{\max}$ la vitesse maximale axiale du jet (en m.s⁻¹), $\dot{m}_{\text{plasma}}$ le débit massique du mélange plasmagène (en kg.s⁻¹), I l'intensité du courant d'arc (A) et $d_{\text{tuyère}}$ le diamètre interne de tuyère (en m).

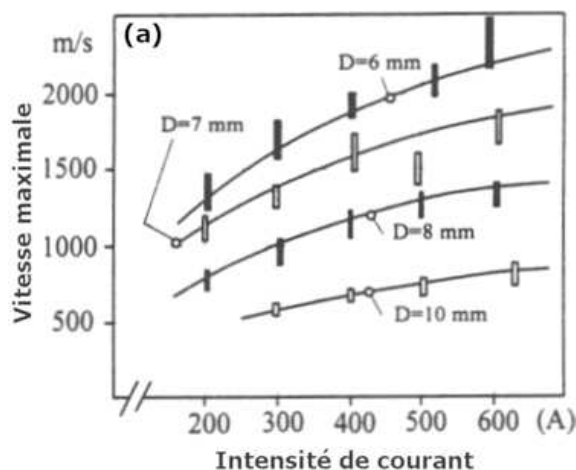


Figure I-13: Influence de l'intensité et du diamètre interne de tuyère sur la vitesse à 4 mm en sortie de tuyère pour un mélange binaire Ar/H₂ (45/15 l.min⁻¹) [Planche1998a].

Une augmentation du diamètre de la tuyère entraîne une diminution de la vitesse du jet de plasma (Eq. I-8 et Figure I-13). Pour un mélange Ar-H₂ = 35-12 l.min⁻¹, à 600 A, le jet présente une vitesse maximale de 1600 m.s⁻¹ pour un diamètre de tuyère de 6 mm contre 900 m.s⁻¹ pour un diamètre de 8 mm [Tricoire2003].

I.4.3. Interactions plasma-particules

Le jet de plasma présentant des gradients radiaux et longitudinaux de température et de vitesse importants, il est nécessaire de contrôler la trajectoire des particules dans le jet afin que ces dernières soient suffisamment accélérées et fondues pour s'étaler sur le substrat et conduire à la formation du dépôt souhaité. La trajectoire et la vitesse des particules dans le jet dépendent des caractéristiques du jet de plasma (enthalpie spécifique, viscosité, quantité de mouvement), des caractéristiques de la poudre initiale (masse volumique apparente, distribution en taille) et de ses conditions d'injection (type et position de l'injecteur, débit de gaz porteur). L'ensemble de ces variables influe sur les transferts de quantité de mouvement et de chaleur entre les particules et le jet de plasma, et également sur les propriétés thermochimiques des particules. La vitesse et la température des particules sont notamment importantes car elle conditionnent l'étalement des particules sur le substrat, et par la suite, la construction du dépôt.

I.4.3.1. Injection de la poudre

Les poudres céramiques avec leur faible conductivité thermique ($\kappa < 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la majorité) et leur point de fusion élevé sont injectées dans les zones chaudes et rapides du jet de plasma pour subir un traitement thermocinétique optimal soit en sortie de la torche (injection externe), soit à l'intérieur de la tuyère (injection interne). Pour pénétrer et être entraînées dans le jet de plasma, les particules doivent être animées d'une quantité de mouvement suffisamment élevée pour atteindre le coeur du jet de plasma. Pour cela, les particules sont accélérées à l'aide d'un gaz porteur lourd (Ar) puis injectées à travers un injecteur métallique de diamètre généralement compris entre 1,5 et 2 mm. Le débit de gaz porteur est ajusté de manière que la quantité de mouvement transférée aux particules soit supérieure à celle du jet de plasma au point d'injection [Fauchais2004]. Les particules suivent, dans le jet, des trajectoires différentes selon la distribution granulométrique des poudres et le diamètre de l'injecteur.

I.4.3.2. Traitement thermocinétique des particules dans le jet de plasma

Pour avoir un traitement thermocinétique homogène des particules, la dispersion granulométrique doit être la moins large possible : une distribution avec un rapport de 2 entre les diamètres minimal et maximal est ainsi préconisée [Fauchais2004]. De même, le diamètre interne de l'injecteur doit être faible (typiquement 1,5-1,8 mm) afin d'avoir une distribution spatiale la plus resserrée possible en sortie d'injecteur. En pratique, le débit massique de gaz porteur est ajusté pour obtenir une trajectoire moyenne de particules déviée de 3 à 4 ° par rapport à l'axe de la torche, cette trajectoire assurant aux particules un traitement thermocinétique optimal [Vardelle1993].

Les transferts de chaleur, de quantité de mouvement et de masse le long de la trajectoire des particules dans le jet sont gouvernés par les propriétés des gaz plasmagènes dans la couche limite entourant chaque particule [Fauchais1997]. Différents points sont à prendre en considération :

- Des gradients thermiques conséquents existent dans la couche limite entre la surface de la particule et l'atmosphère gazeuse.
- Le phénomène de raréfaction (effet KNUDSEN) devient pénalisant pour les transferts plasma-particules lorsque le rapport du libre parcours moyen (l_{pm}) des espèces composant le plasma à la taille des particules d_p (nombre de KNUDSEN : $Kn = \frac{l_{pm}}{d_p}$) devient supérieur à 10^{-2} . Le milieu ne peut plus alors être considéré comme continu. À la pression atmosphérique et à 10000 K, l_{pm} est de l'ordre

du micron et le phénomène de raréfaction ne peut plus être négligé pour des particules de taille inférieure à 10 μm [Fauchais2004].

- Soumises à un fort flux thermique, des particules peuvent partiellement s'évaporer ce qui conduit à la formation d'un nuage de vapeur dans la couche limite qui joue un rôle d'écran thermique [Pawlowski1995].
- La conduction thermique à l'intérieur de la particule doit être prise en compte lorsque la conductivité thermique du plasma est supérieure à celle des particules. Ce phénomène peut être caractérisé par le nombre de BIOT (Bi) : $Bi = \frac{\bar{\kappa}}{\kappa_p}$ où $\bar{\kappa}$ est la valeur moyenne intégrée de la conductivité thermique du plasma et κ_p est la conductivité thermique de la particule. Pour $Bi > 0,03$, l'étape limitante dans le transfert thermique est la conduction au sein de la particule : la surface du matériau peut dépasser la température d'évaporation alors que le cœur reste solide. C'est notamment le cas pour des matériaux céramiques réfractaires dans des mélanges plasmagènes Ar-H₂ (%vol. H₂ > 10%).
- Les caractéristiques apparentes des poudres (masse volumique, granulométrie, conductivité thermique, surface spécifique) qui varient avec leur mode d'élaboration ont également une influence non négligeable.

La température des particules à l'impact est liée à l'enthalpie du jet plasma et au transfert de chaleur plasma-particules qui dépend pour l'essentiel de la conductivité thermique du mélange, du temps de séjour des particules dans le jet, mais également du temps de vol des particules en dehors du jet [Nylen2001 ; Planche2003 ; Vardelle1987]. Le temps de séjour des particules dans le jet est fonction des caractéristiques des particules (masse volumique, granulométrie et trajectoire), de la distance de tir, et également de la vitesse d'écoulement du jet et de sa longueur. Le choix de cette distance de tir est important. En effet, après l'accélération et le chauffage des particules dans le cœur du jet plasma, leurs vitesse et température vont diminuer progressivement avec l'extinction du jet. Le choix d'une distance courte (~ 80 mm) va donc permettre d'éviter le refroidissement des particules en dehors du jet de plasma et leur resolidification éventuelle, mais va conduire à une élévation de la température du substrat et à la formation de gradients thermiques internes durant l'élaboration de dépôts à faible conductivité thermique [Bolot2003]. A l'inverse, pour une grande distance de tir, les particules sont trop refroidies ce qui entraîne une diminution du rendement de projection et une augmentation de la porosité du dépôt. Par ailleurs, les particules du matériau à déposer étant chauffées à très haute température, il est possible qu'il y ait une vaporisation préférentielle de certains éléments du matériau, ce qui peut conduire à une éventuelle modification de sa composition.

I.4.4. Etalement et solidification des particules à l'impact sur le substrat

I.4.4.1. Etalement des particules à l'impact sur le substrat

Après accélération et chauffage dans le jet de plasma, les particules viennent s'étaler sur le substrat sous forme de lamelles (Figure I-14). Leur empilement conduit à la formation de cordons de géométrie pseudo-gaussienne ; la juxtaposition et l'empilement de ces cordons formant le dépôt. La lamelle constitue ainsi la brique élémentaire de construction du dépôt d'un point de vue morphologique et la compréhension des mécanismes relatifs à sa formation (étalement, solidification) est nécessaire à l'établissement de corrélations entre paramètres de projection, microstructure et propriétés macroscopiques du dépôt [Sampath1999]. Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées pour déterminer les modes d'étalement et de solidification des particules à l'impact en essayant d'identifier les paramètres-clés contrôlant ces mécanismes.

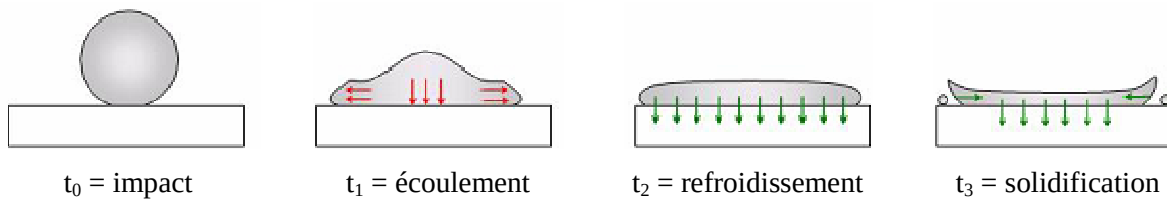


Figure I-14: Mécanisme d'étalement des lamelles.

Les temps associés à ces phénomènes sont relativement courts, de l'ordre de 1 à 2 μs pour l'étalement des lamelles et de 0,5 à 10 μs pour leur solidification. Des modèles phénoménologiques simples permettent de déterminer, en fonction de l'état thermocinétique des particules fondues, leurs comportements à l'impact (nombre de SOMMERFELD), à l'étalement (équation de MADJESKI) et au refroidissement (nombre de BIOT), à condition de contrôler les propriétés du substrat : température, état de surface, degré d'oxydation et nature d'oxyde [Madjeski1976 ; Mundo1995].

Le nombre de Sommerfeld (K) caractérise les trois types de comportements des particules à l'impact (Figure I-15) :

- Rebondissement de la particule ($K < 3$)
- Etalement de la particule sans éjection de matière ou dépôt ($3 < K < 58$)
- Etalement de la particule avec éjection de matière ou splashing ($58 < K$)

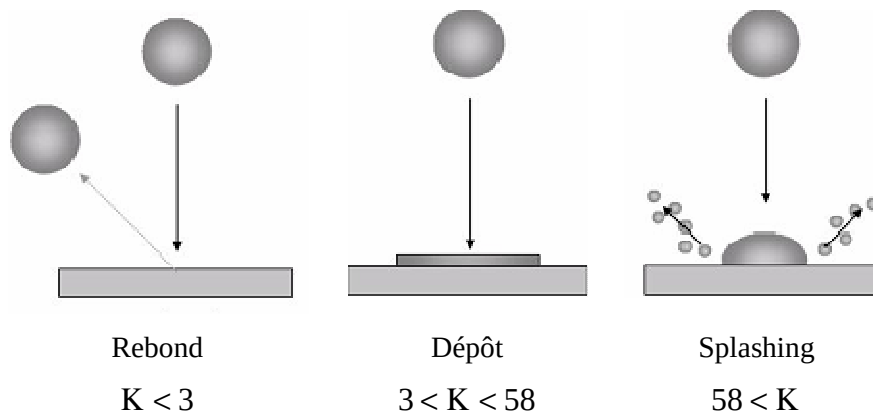


Figure I-15: Les différents modes d'impact des particules sur le substrat.

Ce nombre K dépend de deux nombres adimensionnels qui sont le nombre de Weber (We) et le nombre de Reynolds (Re) : $K = \sqrt{We} \sqrt{Re}$.

Le nombre de Reynolds permet de comparer les forces d'inertie aux forces visqueuses: $Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\mu}$

Le nombre de Weber permet de comparer les forces d'inertie aux forces de surface: $We = \frac{\rho \cdot v^2 \cdot d}{\sigma}$

avec ρ la masse volumique de la particule (en kg.m^{-3}), v sa vitesse (en m.s^{-1}), d son diamètre avant impact (en m), μ sa viscosité dynamique (Pa.s) et σ sa tension de surface liquide/vapeur (J.m^{-2}).

Egalement, l'étalement des particules dépend fortement de la température du substrat (T_s). Il a été montré que, pour des particules de même état thermocinétique impactant perpendiculairement sur un substrat lisse, les lamelles obtenues ont une forme distordue si la température du substrat est inférieure à une température critique (T_t : température de transition), alors qu'ils ont une forme de disque parfaite si la température du substrat est supérieure à T_t [Bianchi1995 ; Bianchi1997]. Pour la zircone ou l'alumine sur de l'acier, cette température est proche de 200°C . Différentes hypothèses ont été formulées pour expliquer la notion de température de transition T_t , mais aucune n'est complètement satisfaisante. Ce phénomène résulte de la combinaison de plusieurs effets : amélioration de la mouillabilité, désorption et évaporation des adsorbats et condensats en surface, début de solidification [Tanaka1999].

Pour établir des corrélations entre les paramètres de projection et la microstructure, il apparaît plus simple de s'affranchir de l'influence du substrat en fixant ses propriétés de manière à obtenir des lamelles sous forme de disque régulier. Ceci passe notamment par un contrôle rigoureux de la température du substrat,

puis celle du dépôt en cours de projection. Notons cependant que, pour des particules non fondues, des modes différents d'étalement et de solidification entrent en jeu. L'empilement des lamelles conduit à la formation d'un dépôt avec des caractéristiques microstructurales variées (forme et taille des pores, épaisseur des lamelles, particules non fondues).

I.4.4.2. Refroidissement des particules à l'impact sur le substrat

Le refroidissement de la lamelle a lieu en plusieurs étapes. En premier, il y a un refroidissement rapide de la particule (de l'ordre de la microseconde) où la température peut descendre sous la température de solidification à l'état liquide (phénomène de surfusion). Dans les zones les moins épaisses, la matière commence à se solidifier et libère de l'énergie (chaleur latente). La vitesse de solidification est contrôlée par l'extraction de chaleur, via le substrat ou les couches déjà déposées, et la cinétique de croissance du cristal. Les grandeurs ayant le plus d'influence sur la vitesse de refroidissement et la solidification des lamelles sont leur épaisseur, leur température, et le contact lamelle-substrat ou lamelle-couches déjà déposées, caractérisé par la résistance thermique de contact (R_{th}) [Fauchais1996]. Lorsque R_{th} est faible (10^{-7} - 10^{-8} m².K.W⁻¹), le refroidissement de la surface inférieure de la lamelle est plus rapide que celui de la surface supérieure, on a donc un refroidissement rapide de la lamelle même si sa température en surface reste élevée. A l'inverse, quand R_{th} est élevée ($\geq 10^{-6}$ m².K.W⁻¹), les surfaces inférieure et supérieure de la lamelle sont alors à peu près à la même température, on a alors un refroidissement lent de la lamelle [Fauchais2001]. Par ailleurs, l'épaisseur de la lamelle est également un paramètre important car les temps de refroidissement et de solidification augmentent avec celle-ci.

I.4.5. Construction du dépôt

I.4.5.1. Empilement des lamelles

La formation d'une couche dépend étroitement du temps entre deux impacts successifs de particules. Après l'impact d'une goutte sur le substrat, la lamelle résultante subit un refroidissement très rapide. Ce refroidissement est suivi d'un réchauffage périodique dû à l'arrivée des particules suivantes. Cette « chaleur d'impact » diminue rapidement quand la lamelle est recouverte par une autre, en particulier lorsque la conductivité thermique du matériau est faible. Quand la couche est construite, sa température diminue rapidement si la couche est fine (quelques μ m), alors que, si elle est plus épaisse, un gradient thermique important se développe dans son épaisseur, surtout pour les matériaux ayant une mauvaise conductivité thermique, engendrant une variation dans la structure du dépôt en fonction de son épaisseur, ainsi que des contraintes résiduelles pouvant entraîner des fissurations en particulier dans le cas des céramiques.

I.4.5.2. Structure d'un dépôt

La disparité des caractéristiques des particules à l'impact influe sur leurs modes d'étalement et de solidification. En conséquence, les dépôts réalisés par projection plasma se caractérisent par une structure lamellaire présentant de nombreux défauts d'empilement. Un exemple illustrant ces hétérogénéités microstructurales est reporté sur la Figure I-16.

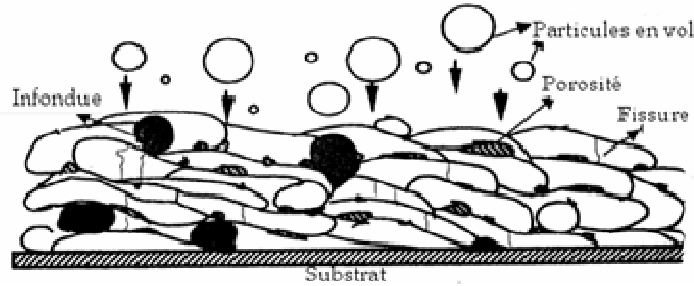


Figure I-16 : Principales caractéristiques microstructurales d'un dépôt plasma.

Du fait de leur structure lamellaire, les dépôts obtenus par projection thermique sont généralement poreux. Leur porosité résiduelle, approximativement comprise entre 5 à 20%, va dépendre des conditions de tir, des caractéristiques de la poudre ainsi que des propriétés du substrat.

Différents processus sont à l'origine de la formation de la porosité :

- les phénomènes d'éclaboussure à l'étalement qui entraînent des défauts d'empilement pour les lamelles suivantes par la création d'anfractuosités non comblées,
- la présence de particules non fondues ou partiellement fondues,
- des défauts de remplissage des interstices laissés vacants par la lamelle sous-jacente lors de l'étalement de la particule suivante,
- le piégeage de poches gazeuses à l'interface lamelle-substrat ou à l'intérieur des lamelles pour des particules creuses,
- la contraction des lamelles lors de leur refroidissement rapide (10^6 - 10^8 K.s⁻¹, [Bianchi1997]) ce qui conduit, suivant la qualité du contact interfacial, à une décohésion des lamelles (généralement en leur périphérie) et à l'apparition de contraintes de trempe en tension. Ces contraintes sont relaxées par microfissuration verticale des lamelles dans le cas de matériaux céramiques [Bianchi1995]. La densité de microfissures augmente avec la qualité du contact thermique et le degré d'étalement des lamelles céramiques [Haddadi1995].

La variété des processus de formation de la porosité conduit à la formation d'un réseau poreux de forme et de taille disparates généralement classé en trois catégories [Allen2001 ; Ilavsky1997 ; Li1998] :

- Les pores globulaires résultant de défauts de remplissage et de la présence de particules non fondues ont une taille comprise entre une et plusieurs dizaines de microns et présentent une forte sphéricité.
- Les pores interlamellaires résultant du faible contact entre les lamelles, sont orientés parallèlement à la surface du substrat et ont une épaisseur faible de l'ordre de 0,1 μm .
- Les fissures intralamellaires résultant de la relaxation des contraintes de trempe sont orientées perpendiculairement à la surface du substrat et ont une largeur inférieure à 0,1 μm .

La porosité est essentiellement ouverte (> 80-90 % de la porosité totale) et les pores fermés résultent pour l'essentiel d'un défaut de fusion des particules.

I.4.5.3. Contraintes au sein d'un dépôt

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, des contraintes résiduelles internes, ainsi nommées car subsistant en absence de sollicitations mécaniques extérieures, apparaissent au sein du dépôt lors de l'élaboration par projection plasma. La relaxation de ces contraintes peut conduire à un endommagement du dépôt avec la formation de macro et microfissures. Le contrôle de ces contraintes est extrêmement important pour l'obtention de dépôts denses. Les principales contraintes dans un dépôt sont [Fauchais2001] :

- Des contraintes mécaniques induites par le sablage des pièces avant projection afin de les rendre rugueuses et permettre ainsi une bonne accroche des dépôts sur le substrat.
- Des contraintes de trempe lors du refroidissement rapide des lamelles. Elles dépendent des caractéristiques des particules qui s'écrasent sur le substrat et de la température de ce dernier.
- Des contraintes thermiques lors du refroidissement dues à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le dépôt.
- Des contraintes liées à un gradient thermique interne lors de l'élaboration du dépôt qui conduit à une dilatation différentielle selon la profondeur du dépôt.
- Des contraintes structurales engendrées par des changements de phase du matériau accompagnés d'une variation du volume. Elles ont généralement un effet catastrophique et doivent être évitées.

Au final, la contrainte résultante ou contrainte résiduelle correspond à la somme de toutes ces contraintes avec une contribution importante de la contrainte thermique.

I.4.6. Conclusion

Pour la réalisation d'un électrolyte dense, il est important d'optimiser le traitement thermocinétique des particules dans le but d'avoir le plus grand nombre possible de particules fondues lors de l'impact, ainsi que des étalement et empilement optimaux des particules. Pour cela, il est nécessaire de trouver les bons paramètres de projection. Pour modifier le traitement des particules en vol, il est notamment possible de faire varier le débit massique et la composition du mélange plasmagène, l'intensité de courant, ou encore le diamètre interne de tuyère, pour d'obtenir, dans les limites de stabilité de la torche, des jets de plasma avec des propriétés thermodynamiques (enthalpie) et des propriétés de transport (conductivité thermique, viscosité) différentes. Par ailleurs, les conditions d'injection (position de l'injecteur, diamètre interne de l'injecteur, débit de gaz porteur) et les caractéristiques des particules (composition, morphologie, masse volumique, granulométrie) doivent scrupuleusement être contrôlées pour assurer aux particules un traitement optimal dans le jet. Néanmoins, quelles que soit les conditions de projection, il est difficile de faire disparaître la porosité des dépôts. Par conséquent, des traitements ultérieurs, comme l'imprégnation ou le frittage, sont requis pour densifier les dépôts plasma [Khor2003 ; Li2005; Ning2006 ; Prawara2003].

I.5. Post-traitement des dépôts plasma par frittage

Dans le but d'obtenir des dépôts d'apatite parfaitement étanches et d'optimiser leur conductivité ionique, il est nécessaire de réduire au minimum la porosité des dépôts plasma d'apatite. Différentes solutions sont possibles pour réduire la porosité des dépôts plasma obtenus par APS (Atmospheric Plasma Spraying) [Henne2007]. La première est de réduire la taille des particules projetées. En projection classique de poudre, il est difficile de projeter des poudres dont la granulométrie est inférieure à une dizaine de micromètres du fait de leur mauvaise coulabilité. L'injection de poudre en suspension permet de projeter dans le plasma des poudres de faible granulométrie [Rampon2006]. Néanmoins, la vitesse de dépôt est très réduite avec cette technique car la quantité de matière introduite dans le plasma est nettement plus faible, il devient alors difficile de réaliser des dépôts d'épaisseur supérieure à 50 μm . Une seconde solution est la projection sous pression réduite (VPS : Vacuum Plasma Spraying) qui permet d'augmenter la longueur du jet plasma et la vitesse des particules projetées [Renouard-Vallet2003 ; Schiller2000 ; Syed2006]. Cependant, cette technique de mise en forme a un coût relativement élevé et est moins adaptée pour la préparation de matériaux oxydes.. Il est également possible de densifier les dépôts plasma par imprégnation de solutions même si cette technique ne permet de boucher que la porosité ouverte [Li2005 ; Ning2006]. Une autre voie pour densifier les dépôts plasma est de les traiter thermiquement à haute température (frittage), ce processus a été choisi dans ce travail.

I.5.1. Post-traitement des dépôts plasma par frittage conventionnel

Le frittage, principalement utilisé dans la fabrication de céramiques, est un traitement à haute température permettant de compacter des poudres. Le phénomène de frittage, grâce à des phénomènes de diffusion, va conduire à la consolidation et à la densification d'un compact granulaire sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours de ce processus, les mécanismes engagés tendent à diminuer l'enthalpie libre du système. Cette diminution se traduit essentiellement par une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules puis surface des pores). De ce fait, le frittage résulte d'abord en la formation de zones de raccordement (appelées ponts ou cous) entre les particules, puis en la disparition progressive de la porosité résiduelle. Il entraîne donc à la fois une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Un post-traitement par frittage semble donc être une voie intéressante pour densifier les dépôts plasma d'apatite en vue d'une application en tant qu'électrolyte de piles SOFC.

Cette technique de frittage a notamment été appliquée par l'entreprise SIEMENS FUEL CELL TECHNOLOGY pour densifier des électrolytes de cellules SOFC tubulaires [Henne2007]. Ces électrolytes en zircone yttrée, déposés par projection plasma sous air sur des cathodes céramiques de type perovskite, ont été traités à 1200°C ce qui a permis leur densification. Néanmoins, cette technique de frittage n'est pas toujours applicable, ou bien seulement à une température très réduite, car elle peut entraîner une détérioration des interfaces ou des différents matériaux constituant la pile.

I.5.2. Post-traitement des dépôts plasma par frittage flash ou “ Spark Plasma Sintering ”

Le frittage flash, aussi appelé “Spark Plasma Sintering” (SPS), est un nouveau procédé de frittage similaire au procédé de pressage isostatique à chaud qui permet l'obtention rapide de matériaux céramiques denses. Dans ce procédé, la poudre ou le dépôt à fritter est positionné dans une enceinte et est entouré d'une chemise et de deux pistons surmontés d'électrodes (Figure I-17). Au cours du frittage, une pression uni-axiale est appliquée à l'ensemble du système et un courant électrique (continu - continu pulsé - ou alternatif) est appliqué entre les deux électrodes.

Dans la plupart des installations SPS courantes, ce sont des séries de trains de pulses de courant continu (la durée d'un pulse de courant est de l'ordre de quelques microsecondes), entrecoupés de temps morts d'intensité et de tension variables, qui sont appliquées pour atteindre la température de frittage désirée. L'application d'un courant électrique de forte intensité favorise l'activation de certains processus de transport de matière qui concourent à la densification du fritté (e.g. diffusion en surface, diffusion aux joints de grains, évaporation-condensation) [Anselmi-Tamburini2005 ; Garay2003]. De la même manière, les contraintes générées par la charge uniaxiale externe (notamment la contrainte hydrostatique de compression) ont un rôle

essentiel dans le processus de densification lors de frittage. La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe. Ce mode de chauffage original par effet Joule permet d'abaisser la température de début de frittage en favorisant la cinétique des processus de diffusion qui participent à la densification [Goutier2008].

Cette technique est utilisée pour la densification de céramiques, de métaux ou encore de composites [Anselmi-Tamburini2004 ; Anselmi-Tamburini2006]. L'usage de graphite pour les chemises, les pistons et les électrodes permet d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000°C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200 MPa. Le frittage est généralement effectué sous vide primaire, mais il peut également l'être sous atmosphère neutre (argon, azote...) ou réductrice (hydrogène).

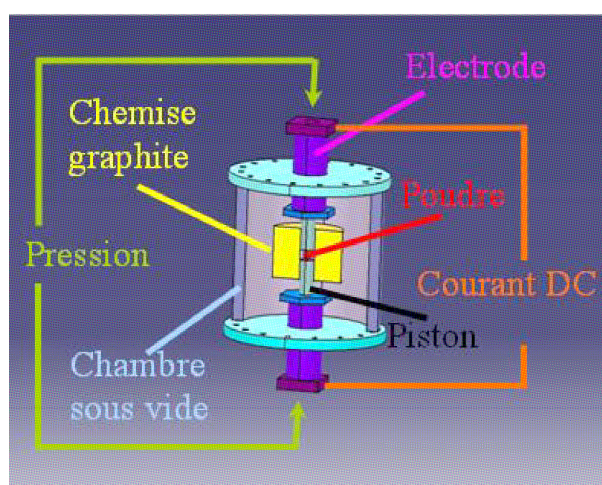


Figure I-17 : Schéma du principe du frittage flash ou « Spark Plasma Sintering ».

Cette technique par rapport au frittage conventionnel permet d'obtenir des échantillons très denses avec des temps de séjour à haute température relativement courts et une vitesse très élevée de montée en température (jusqu'à 600°C.min⁻¹ et plus). Une meilleure densification des précurseurs est observée par frittage flash que par frittage conventionnel [Chen2003]. Chesnaud *et al* montrent que des échantillons présentant une densité proche de 100% sont obtenus après le frittage flash de poudres d'apatite de composition $\text{La}_{9,33+x}\text{Si}_{0,67}\text{O}_{26+3/2x}$ (avec $x = 0, 0,27, 0,47$ et $0,67$) [Chesnaud2008]. Toutefois, cette technique de frittage, à cause des fortes contraintes mécaniques et thermiques, imposées respectivement par le pressage et les variations brutales de température, conduit parfois à un fractionnement des échantillons [Aubry2009].

Dans le cadre de travaux sur les électrolytes de piles SOFC, il est montré que la conductivité ionique d'échantillons d'YSZ frittés par SPS est bien meilleure que celle d'échantillons frittés classiquement, cela est expliqué par une plus faible résistivité des joints de grains [Chen2003]. Cette technique a également été utilisée pour densifier des dépôts réalisés par projection plasma [Khor2004 ; Prawara2003 ; Yu2003]. Le

frittage entraîne un changement de structure des dépôts plasma. Les travaux de Khor *et al* montrent que la structure lamellaire des dépôts plasma de zircone yttrée est transformée en une structure granulaire et que la porosité, ainsi que la taille des pores, diminuent après frittage par SPS (Figure I-18) [Khor2004].

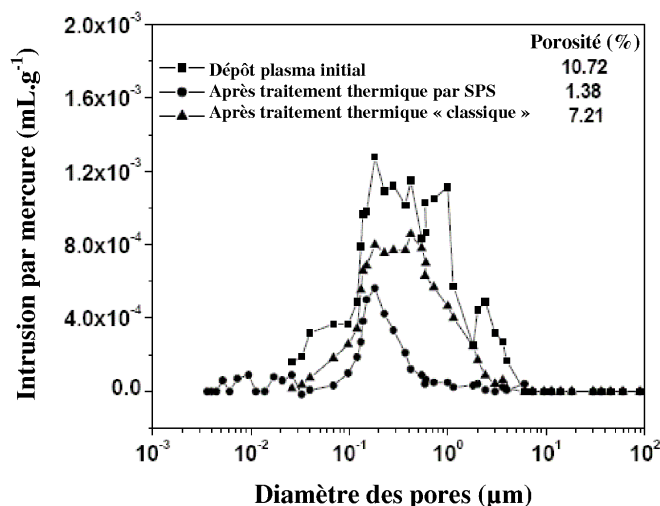


Figure I-18: Porosité et distribution de la taille des pores de dépôts plasma en YSZ avant frittage, après frittage conventionnel et après frittage par SPS [Khor2004].

I.6. Conclusion

Ce premier chapitre a permis de poser le contexte de la thèse en rappelant les principes de fonctionnement d'une pile à combustible, en particulier celui des piles à électrolyte oxyde solide (SOFC). L'intérêt de diminuer la température de fonctionnement à 700°C de ces piles SOFC a été présenté, ainsi que les solutions possibles pour conserver de bonnes performances de piles à cette température. La voie choisie dans cette thèse pour un fonctionnement de pile à 700°C est l'utilisation d'un nouveau matériau d'électrolyte, l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$, associé à une cathode à base de nickelate de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (avec $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}$ ou Pr) et à un cermet nickel/apatite pour l'anode.

De structure hexagonale, les oxyapatites de type silicate de lanthane permettent aujourd'hui d'atteindre des conductivités ioniques de l'ordre de $10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 700°C. Les nombreuses substitutions possibles dans les apatites offrent un potentiel d'amélioration considérable des propriétés de conduction sans toutefois altérer la stabilité de la structure. Les substitutions sur le site du silicium par les éléments Ge, Mg et Al, ou celles sur le site du lanthane par des éléments ayant une taille proche ou supérieure à celle du lanthane (Ba, Sr), conduisent actuellement aux meilleurs résultats de conductivité ionique. Il a également été montré que les meilleures propriétés de conduction sont obtenues pour des apatites de composition sur-stœchiométrique en oxygène. Concernant le mécanisme de conduction des ions oxydes au sein des apatites, il reste mal connu à l'heure actuelle. Néanmoins, différents auteurs s'accordent généralement sur un mécanisme

de conduction via les ions oxydes interstitiels. Par ailleurs, il semble important de bien contrôler la composition et la microstructure des matériaux d'apatite car la présence de phases secondaires de type $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ou La_2SiO_5 , ou encore une porosité trop importante des matériaux, ont une influence néfaste sur les propriétés de conductivité ionique.

Le procédé de projection plasma a été choisi pour mettre en forme ces matériaux d'apatite. L'intérêt de cette technique est notamment la possibilité de réaliser des cellules d'architecture complexe et de grandes dimensions. Dans cette partie, le principe du procédé de projection plasma a été présenté. Cela a permis de mettre en évidence l'influence des nombreux paramètres opératoires sur les propriétés de l'électrolyte en apatite, tels que les propriétés thermodynamiques du jet plasma, ou encore les caractéristiques d'injection de la poudre d'apatite. Une des limites de la projection plasma reste toutefois la difficulté de mettre en forme des matériaux céramiques parfaitement denses et étanches. C'est pourquoi différentes techniques utilisées pour densifier les dépôts sont envisagées, telles que le frittage conventionnel ou le frittage flash, également appelé « Spark Plasma Sintering ». Toutefois, le frittage flash ne permet aujourd'hui que de fritter des pièces à architecture simple et de petites dimensions, le frittage de pièces plus complexes étant encore à l'état de développement.

Chapitre II. Stratégie expérimentale

II.1. Introduction

Dans le chapitre I, l'influence de l'état thermocinétique des particules à l'impact sur les caractéristiques microstructurales des dépôts a été montrée. Cet état dépend des caractéristiques du mélange plasmagène ainsi que des conditions d'injection de la poudre. Il a donc été choisi de faire varier les conditions de projection afin d'obtenir des particules en vol présentant des caractéristiques différentes (température, vitesse), puis de déterminer la condition de projection optimale conduisant à l'obtention de dépôts denses tout en conservant la structure cristallographique du matériau d'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ avec δ proche de 0,35.

Ce chapitre est dédié à la présentation de la stratégie expérimentale. Tout d'abord, la morphologie et la structure des poudres d'apatite ont été caractérisées. Ensuite, les principaux paramètres de projection utilisés sont présentés, ainsi que les moyens de diagnostic des particules en vol. Enfin, sont détaillées les diverses techniques de caractérisation des propriétés microstructurales et physico-chimiques des dépôts.

II.2. Elaboration des dépôts par projection plasma

II.2.1. Matériaux d'apatite

Deux types de poudres d'apatite commerciales, fabriquées par voie solide à l'aide des précurseurs La_2O_3 , SiO_2 et SrO , ont été utilisés dans ce travail. La première, commercialisée par l'entreprise MARION TECHNOLOGIES, est constituée de petites particules qui ont été agglomérées puis frittées, et la seconde, commercialisée par l'entreprise ST GOBAIN, a été obtenue en broyant le matériau après l'avoir fondu. La poudre du fournisseur MARION TECHNOLOGIES était disponible dès le début des travaux de thèse alors que celle du fournisseur ST GOBAIN est arrivée au laboratoire huit mois après le début de la thèse.

II.2.1.1. Caractéristiques de la poudre du fournisseur MARION TECHNOLOGIES

Après tamisage de la poudre d'apatite du fournisseur MARION TECHNOLOGIES pour éliminer les particules trop fines (inférieures à 20 μm de diamètre), la taille moyenne des particules mesurée par un granulomètre laser (CILAS 1084 L) varie entre 20 et 50 micromètres environ. La micrographie de la poudre obtenue par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) révèle que les particules sont anguleuses (Figure II-1).

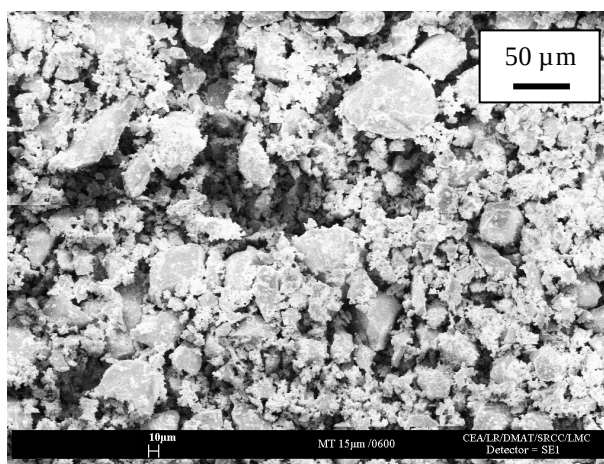


Figure II-1: Observation MEB des particules de la poudre d'apatite du fournisseur MARION TECHNOLOGIES.

D'après les analyses par diffraction des rayons X (DRX), cette poudre n'est pas monphasée (Figure II-2). Elle contient une phase secondaire de type $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ qui réduit fortement la conductivité ionique de l'apatite (cf. § I.3.6.2). Par ailleurs, d'après les analyses par spectroscopie d'émission atomique à source plasma inductif (ICP-AES) (Tableau II-1), ces poudres ne présentent pas la composition théorique attendue. En effet, le rapport La/Sr est très inférieur à celui correspondant à la composition théorique.

Tableau II-1 : Analyse élémentaire par spectroscopie d'émission atomique couplée à un plasma inductif (ICP-AES) des éléments présents dans les poudres d'apatite du fournisseur MARION TECHNOLOGIES.

		Pourcentage massique (%)		
	Rapport théorique	Apatite Lot 1 [-50 +20]	Apatite Lot 2 [-5,5 +0,3]	Erreurs d'incertitude
La	64,8	60,3	61,2	2,4
Si	8,7	9,1	9,0	0,4
Sr	4,5	8,2	7,7	0,3
O	22,0	21,8	22,8	2,2

Malgré la présence d'une phase secondaire, cette poudre a été utilisée pour réaliser la première étude paramétrique en attendant la fourniture de la poudre ST GOBAIN. Ces premiers essais ont permis d'analyser

l'interaction plasma-apatite ce qui, d'après les résultats d'une recherche bibliographique, n'avait encore jamais été effectué en projection plasma.

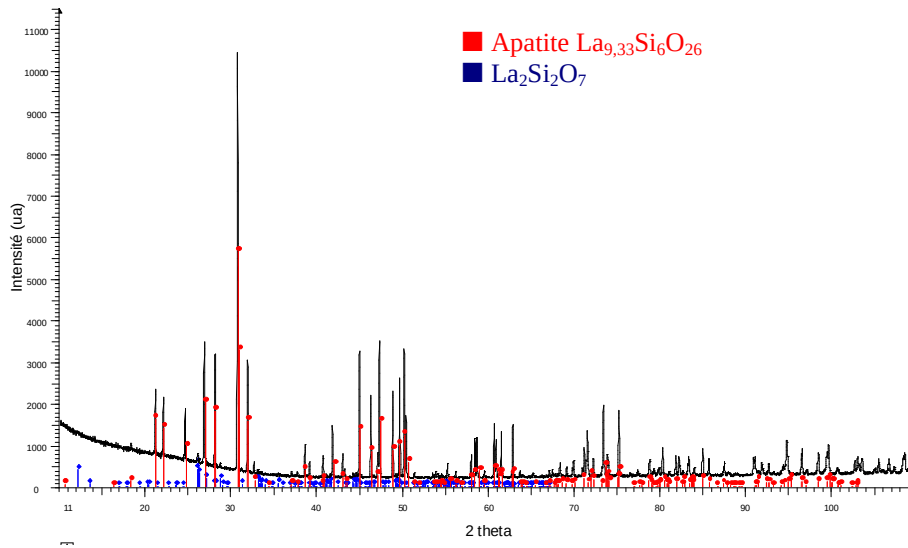


Figure II-2: Analyses par DRX de la poudre d'apatite du fournisseur MARION TECHNOLOGIES.

II.2.1.2. Caractéristiques de la poudre du fournisseur ST GOBAIN

II.2.1.2.1. Microstructure et composition de la poudre

Après tamisage de la poudre d'apatite du fournisseur ST GOBAIN pour éliminer les particules trop fines (inférieures à 20 μm de diamètre), la taille moyenne des particules mesurée par un granulomètre laser (CILAS 1084 L) varie entre 20 et 50 micromètres environ. La micrographie de la poudre obtenue par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) révèle que les particules sont anguleuses (Figure II-3).

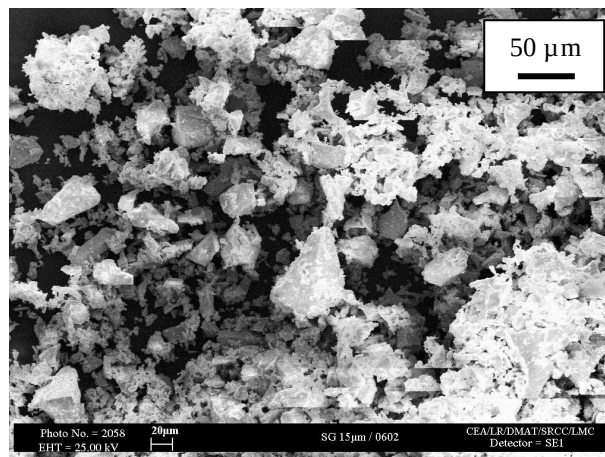


Figure II-3: Observation MEB des particules de la poudre d'apatite du fournisseur ST GOBAIN.

D'après les analyses par ICP-AES et par DRX (Tableau II-2 et Figure II-4), la poudre d'apatite est monophasée et présente bien la composition théorique attendue. Par conséquent, c'est avec cette poudre que les études paramétriques complémentaires et les revêtements finaux d'apatite ont été réalisés.

Tableau II-2: Analyse élémentaire par ICP-AES des éléments présent dans les poudres d'apatite du fournisseur ST GOBAIN.

		Pourcentage massique (%)	
		Rapport théorique	Apatite ST GOBAIN 15 µm
La		64,77	63,1
Si		8,73	8,7
Sr		4,54	4,2
O		21,96	21,1
Impuretés	Al	-	0,34
	Ca	-	0,11
	Zr	-	0,21

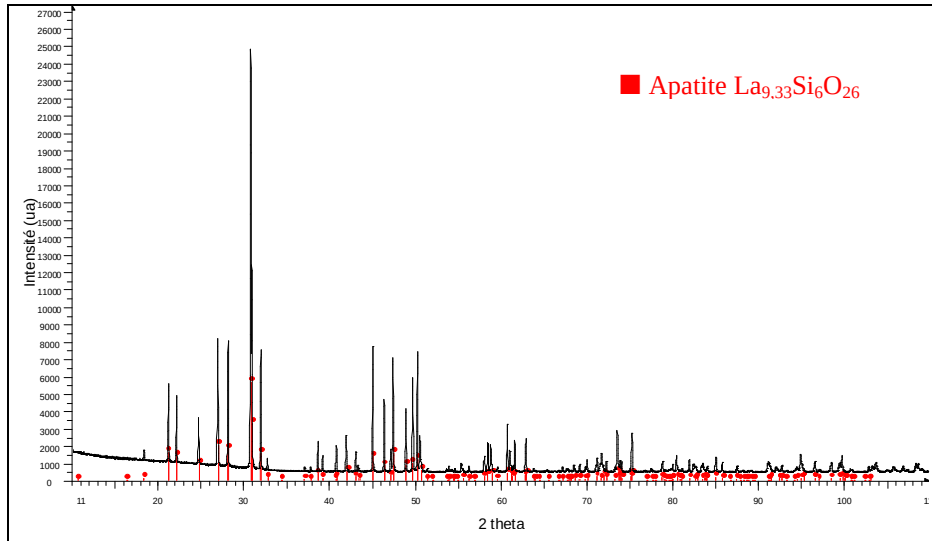


Figure II-4: Analyse par diffraction des rayons X de la poudre d'apatite du fournisseur ST GOBAIN.

II.2.1.2.2. Température de fusion de la poudre

Un traitement thermique optimisé des particules dans le plasma implique de connaître la valeur exacte de la température de fusion du matériau d'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$. Sachant que la température de fusion de l'apatite non dopée est proche de 1900°C , des analyses thermogravimétriques (ATD/ATG) ont été réalisées jusqu'à 2300°C par l'entreprise Setaram (Caluire/France) pour déterminer la température de fusion de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$. Pour cette analyse, un échantillon de poudre d'apatite, d'une masse de 190,87 mg, est placé dans un creuset en tungstène et maintenu sous un flux d'hélium dont le débit est de $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les deux cycles de montée et descente en température effectués sont les suivants :

1er cycle :

- Température ambiante à 2200°C en $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- 2200 à 1900°C en $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

2nd cycle :

- 1900 à 2300°C en $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- 2300 à 2000°C en $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- 2000 à 1200°C en $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Les analyses gravimétriques montrent deux faibles pertes de masse lors du premier cycle de montée en température. La première perte de 0,18% en masse a lieu entre 298 et 678°C et la seconde de 0,69% en masse a lieu entre 1253 et 1746°C . Cette première perte de masse est attribuée à une perte d'eau. La seconde perte de masse est peut-être liée à une perte de silice, étant donné que la silice fondue est très volatile et que sa température de fusion est proche de 1500°C . La présence de silice dans la poudre d'apatite s'explique par le fait que cette poudre est préparée à l'aide des précurseurs La_2O_3 , SiO_2 et SrO dont la présence, sous forme de traces, est possible dans la poudre d'apatite après fabrication. On observe ensuite un pic endothermique vers 2068°C qui correspond à la fusion de l'apatite (Figure II-5). Lors du premier refroidissement jusqu'à 1900°C , aucun phénomène thermodynamique n'est observé. La cristallisation du matériau n'a lieu que lors du deuxième refroidissement, avec l'observation à 1563°C d'un pic exothermique (Figure II-6).

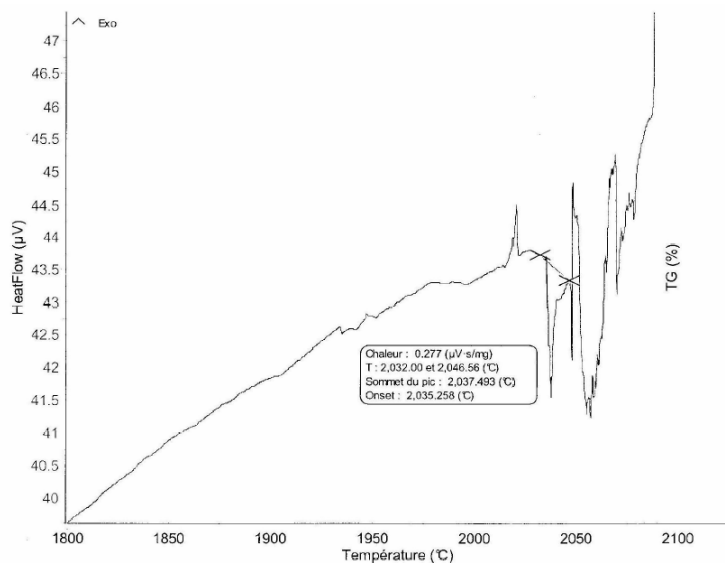


Figure II-5 : Résultats des analyses ATG/ATG menées sur l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ lors de la montée en température jusqu'à 2200°C - pic endothermique caractérisant la fusion de l'apatite.

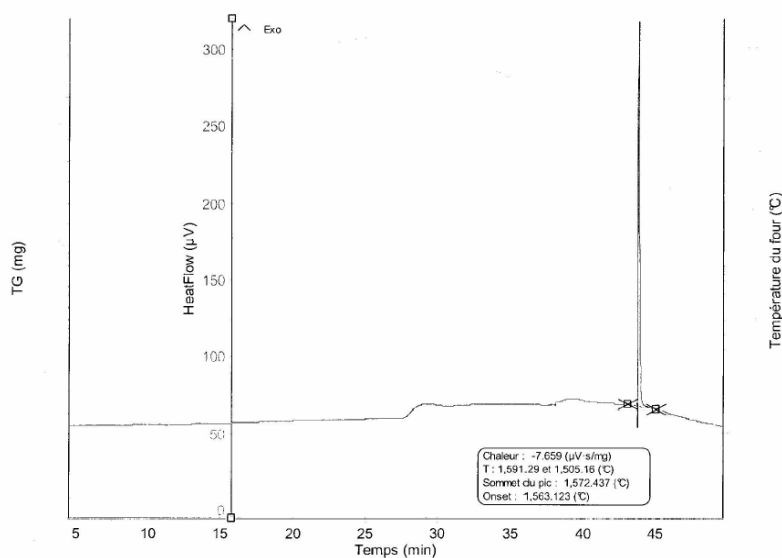


Figure II-6 : Résultats des analyses ATG/ATG menées sur l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ lors du refroidissement jusqu'à 1200°C.

En conclusion, la poudre d'apatite dopée au strontium $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ présente une température de fusion légèrement plus élevée que celle de l'apatite non dopée (2068 vs. 1900°C). Concernant la valeur relativement faible de la température de cristallisation, des études complémentaires doivent être menées pour tenter d'expliquer ce phénomène. Il est possible que cela soit lié à une surfusion des particules.

II.2.2. Paramètres de projection

II.2.2.1. Injection de la poudre

Afin de limiter la dispersion spatiale lors de l'injection des poudres, un injecteur de 1,5 mm de diamètre interne a été utilisé (§ I.4.3.2). L'injection est de type externe à 90 ° par rapport à l'axe du jet plasma. Elle est réalisée à 6 mm en sortie de la torche plasma, c'est-à-dire dans les zones les plus chaudes du jet plasma, et à une distance axiale de 12 mm pour limiter l'échauffement de l'injecteur.

Le débit de gaz porteur est ajusté pour chaque condition de tir afin d'obtenir une trajectoire moyenne de particules déviée d'un angle compris entre 3 et 4 ° par rapport à l'axe de tir [Vardelle1993]. La déviation du jet est mesurée en réalisant un cordon de dépôt (torche fixe et substrat en rotation) : elle correspond à la distance entre l'axe de tir et la hauteur maximale du cordon. Le débit de poudre est fixé à 20 g.min⁻¹.

II.2.2.2. Torche de projection

La torche plasma utilisée est la torche F4VB commercialisée par la société SULZER METCO. Elle est refroidie par une circulation d'eau glycolée à un débit nominal de 13 l.min⁻¹. Une tuyère droite d'un diamètre de 6 mm a été sélectionnée pour la réalisation des dépôts d'apatite, car plusieurs travaux montrent qu'une vitesse et une température élevées des particules sont nécessaires pour obtenir des dépôts denses [Zhang2008].

II.2.2.3. Cinématique de projection

La construction du dépôt plasma sur le substrat est obtenue grâce au mouvement relatif torche-substrat : les substrats, fixés sur un cylindre de projection de 165 mm de diamètre, sont animés d'un mouvement de rotation alors que la torche est translatée parallèlement à l'axe de rotation. Les paramètres cinématiques sont ajustés de manière à obtenir des cordons de projection se recouvrant à mi-largeur. La vitesse d'éclairement, résultante de la vitesse tangentielle de rotation du cylindre et de la vitesse de translation de la torche, est fixée à 1,5 m.s⁻¹. Le déplacement de la torche à chaque rotation du cylindre (appelé « pas » de projection) est de 6 mm.

De plus, des distances de tir relativement courtes ont été choisies (80 et 100 mm) dans l'objectif d'obtenir les dépôts suffisamment denses. En effet, une distance trop grande induit une température et une vitesse trop faibles des particules à l'impact sur le substrat. A l'inverse, une distance trop courte entraîne un chauffage trop important des substrats. Par ailleurs, les dépôts d'apatite ont été projetés à pression atmosphérique sous air pour tenter de diminuer au minimum le phénomène de réduction en oxygène dans les dépôts.

II.2.2.4. Substrat

Les substrats utilisés sont des plaquettes en acier inoxydable de dimension 5 x 5 cm² et de 2 mm d'épaisseur. Deux étapes de préparation de surface ont été effectuées avant la projection thermique. Pour assurer un bon ancrage mécanique du dépôt, les substrats sont tout d'abord sablés afin d'obtenir une rugosité arithmétique moyenne (Ra) d'environ 4 µm. Le sablage des substrats est effectué avec du corindon sous une pression de 2 MPa et dont la taille des grains est de l'ordre de 420 µm. Après sablage, les échantillons sont dégraissés à l'éthanol.

La seconde opération de préparation des substrats consiste à déposer une couche soluble sur les plaquettes sablées. Cela permet de désolidariser le substrat du dépôt après la projection et ainsi de mener les caractérisations pour lesquelles un dépôt autoporté est nécessaire (mesure de porosité par poussée d'Archimède, mesure du taux de fuite, caractérisation électrochimique, ...).

II.2.2.5. Régulation en température

Le contrôle de la température du couple substrat-dépôt est primordial en projection plasma car la température influe sur les modes d'étalement et de solidification des particules et le développement des contraintes résiduelles. Le suivi en température des dépôts est généralement assuré à l'aide d'un pyromètre infrarouge monochromatique. Le substrat doit généralement être maintenu à une température supérieure à sa température dite « de transition » (§ I.4.4.1). Néanmoins, pour ne pas risquer de vaporiser la couche soluble appliquée sur le substrat, aucun préchauffage n'est effectué avant l'étape de projection de l'apatite. Pour la réalisation d'un cœur de pile complet, il est essentiel que la température des matériaux ne soit pas trop élevée lors de la phase de fabrication pour éviter d'éventuelles réactions physico-chimiques entre les matériaux à leurs interfaces ou la génération de fissures dans les couches précédentes. Il a donc été choisi dans ce travail de maintenir une température du couple substrat-dépôt proche de 250-300°C. Pour travailler à la température souhaitée, un dispositif de refroidissement par flux d'argon gazeux ou par cryogénie argon est utilisé. Le principe de la cryogénie argon consiste à pulvériser de l'argon liquide (T = -188°C) sous forme de fines

gouttelettes à l'aide de 2 buses d'atomisation pneumatique. Les valeurs de réglages (pression de gaz d'atomisation, pression de liquide) sont ajustées suivant les conditions de projection pour maintenir la température du couple substrat-dépôt proche de 250-300°C.

II.2.2.6. Caractéristiques du mélange plasmagène et intensité du courant d'arc

Le choix de la nature et des débits des gaz plasmagènes est déterminant pour avoir de bonnes fusion et accélération des particules projetées. Ainsi, pour des poudres céramiques réfractaires telles que l'apatite, un plasma d'argon pur n'est pas suffisant ; il est nécessaire d'avoir recours à des mélanges binaires ou ternaires pour assurer une bonne fusion des particules. L'utilisation d'hydrogène en mélange avec de l'argon permet notamment d'augmenter la conductivité thermique du plasma et donc d'améliorer le transfert thermique plasma-particules. Cela entraîne ainsi une meilleure fusion des particules et l'obtention de dépôts plus denses. Néanmoins, le caractère réducteur de l'hydrogène tend à favoriser la désoxydation des poudres céramiques dans le jet plasma. Par ailleurs, la vitesse du jet plasma varie proportionnellement au débit massique des mélanges plasmagènes. Des mélanges plasmagènes présentant différents débits massiques ont donc été sélectionnés pour obtenir des vitesses de jet plasma et de particules différentes. Ainsi, il a été possible d'étudier l'influence de la vitesse des particules sur la densité des dépôts d'apatite.

Concernant l'intensité du courant d'arc, il a été choisi de travailler avec des valeurs d'intensité comprises entre 360 et 500 A. En augmentant l'intensité du courant d'arc, il est possible d'augmenter la vitesse des particules et également d'élargir le diamètre du jet plasma en sortie de tuyère, ce qui induit une légère diminution des gradients thermiques radiaux.

II.3. Métrologie pour l'étude des interactions plasma-particules

L'étude de l'état thermocinétique des particules en vol et de leur étalement sur le substrat a été réalisée avec différents outils de diagnostics : la pyrométrie bi-chromatique en vol (DPV 2000) et deux systèmes de collecte, un des particules en vol et l'autre des particules à l'impact sur le substrat. Le DPV 2000 a permis d'estimer la vitesse des particules et de donner des ordres de grandeur de température à des fins comparatives. A l'aide du système de collecte des particules en vol, il a été possible d'estimer le degré de fusion des particules à travers l'observation de micrographies en coupe des particules collectées. Egalement, le système de collecte des particules à l'impact sur le substrat a permis d'étudier la morphologie des particules après leur étalement sur le substrat.

II.3.1. Le DPV 2000

II.3.1.1. Principe du DPV

Le DPV 2000, développé par l'entreprise TECNAR au Canada, est un appareil permettant de mesurer la température et la vitesse des particules en vol dans un jet de plasma et d'estimer leur diamètre (Figure II-7 et Figure II-8). Notons toutefois que seules les particules émissives seront détectées. Avec ce système, la vitesse est obtenue en mesurant le temps entre deux signaux générés lors du passage de particules radiatives devant les deux fentes d'une tête optique. Cette tête optique est composée de lentilles corrigeant les aberrations chromatiques et sphériques et focalisant le rayonnement sur une fibre optique. Connaissant la distance des fentes et le grandissement des lentilles, on peut ainsi calculer la vitesse avec une précision de 2 à 5% [Planche1998b ; Technar]. Cet appareil mesure la température des particules par pyrométrie bi-chromatique rapide (100 ns). Deux longueurs d'onde sont choisies de telle sorte qu'elles correspondent au maximum d'émission des particules et au minimum d'émission du plasma ($\lambda_1 = 787 \pm 25$ nm, $\lambda_2 = 995 \pm 25$ nm). En supposant que la particule se comporte optiquement comme un corps gris, c'est-à-dire que l'émissivité des particules ne varie pas en fonction de la longueur d'onde, l'intensité lumineuse mesurée sur ces deux longueurs d'onde permet de déterminer la température de surface des particules. La précision sur les valeurs de température varie de 5 à 20% suivant les auteurs [Debout2007 ; Planche1998b ; Zhao2003].

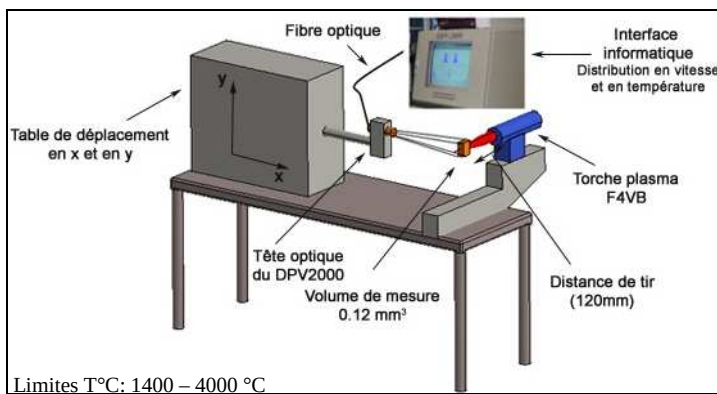


Figure II-7: Dispositif expérimental de mesure des vitesses et des températures des particules en vol à l'aide du DPV2000.

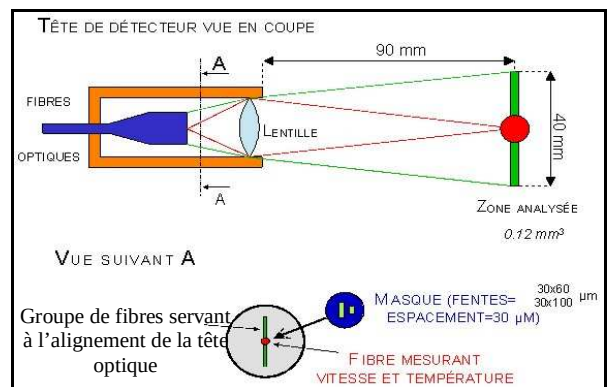


Figure II-8: Schéma de la tête optique du DPV2000.

Le volume de mesure avec cet appareil est de l'ordre de $0,12 \text{ mm}^3$. Cela correspond, approximativement, à la détection d'une particule unique. Cette valeur étant relativement faible, un traitement statistique sur quelques milliers de particules est généralement effectué.

II.3.1.2. Conditions de mesures

Le DPV 2000 n'offrant qu'un faible volume de mesure, il est important de bien se placer au centre du jet plasma pour faire les mesures. Pour cela, une fonction d'autocentrage peut être utilisée : le dispositif analyse transversalement la répartition de l'émissivité des particules dans le jet et se positionne là où elle est maximal. Cependant, il faut faire attention à la valeur obtenue avec cette fonction car celle-ci ne correspond pas toujours réellement à l'endroit où le flux de particules dans le jet plasma est maximal. C'est pourquoi, pour plus de précision, un balayage en x et en y est effectué autour de la valeur obtenue par autocentrage afin d'obtenir des cartographies de la vitesse et de la température en vol des particules. Ensuite la vitesse et la température des particules ont été moyennées, sur les 6-7 points pour lesquels le flux de particules est maximal.

II.3.2. **Collecte de particules fondues**

Afin d'estimer l'état de fusion des particules à l'impact, un dispositif de collecte des particules en vol a été utilisé. De l'argon liquide, pulvérisé à l'aide de deux buses à contre courant du jet de particules fondues, est utilisé pour tremper les particules et les figer dans leur état avant impact. Pour cela, un corps cylindrique de 10 cm de diamètre interne et de 60 cm de long est utilisé pour éviter tout étalement ou fractionnement des particules au fond du collecteur. Des événements permettent de réguler la pression à l'intérieur du collecteur pour une bonne pénétration des poudres. La partie supérieure du collecteur est composée d'une pièce en cuivre, percée d'un trou de 25 mm de diamètre, refroidie par circulation d'eau pressurisée. Une fois collectées, les particules sont enrobées dans une résine époxy et l'ensemble est poli. Des observations MEB des particules collectées permettent ensuite d'estimer leur degré de fusion suivant leur morphologie.

II.3.3. **Collecte de particules étalées**

Lors de l'étape de projection, les particules s'écrasent sur le substrat avec une vitesse suffisante pour qu'elles s'aplatissent. La manière dont vont s'étaler les particules conditionne la microstructure des dépôts. Il est donc important de bien connaître l'état des particules après leur impact sur le substrat (fondue, éclatée, etc...). Pour cela, un système de collecte des particules individuelles étalées a été utilisé. Ce système a pour principe de ne laisser passer qu'un nombre infime de particules lors d'un seul passage de torche, ce qui permet d'éviter le phénomène de surchappement, c'est-à-dire le recouvrement partiel d'une particule par une autre. Ce système se compose d'une fente de quelques millimètres de largeur, créée entre deux plaques de métal, refroidies par circulation d'eau pressurisée. Le débit de poudre retenu est de $0,3 \text{ g.min}^{-1}$, cette valeur est volontairement faible pour que les particules étalées soient bien isolées.

Le substrat utilisé pour la collecte doit avoir une bonne résistance aux chocs thermiques et un état de surface lisse pour faciliter l'observation des particules étalées au microscope optique. Il a donc été choisi de travailler avec des substrats en acier inoxydable poli dont la rugosité (Ra) est de l'ordre 0,3 μm .

II.4. Techniques de caractérisation des dépôts

De multiples techniques de caractérisation ont été employées pour analyser avec précision la microstructure et la composition des dépôts plasma d'apatite. Les micrographies électroniques ont notamment permis d'étudier la microstructure des dépôts. Egalement, leur porosité a été mesurée par deux techniques, chacune présentant des avantages et des inconvénients. La porosité ouverte a été mesurée par poussée hydrostatique, tandis que la porosité totale a été quantifiée par analyse d'images.

Par ailleurs, des techniques telles que la diffraction par rayons X ou par neutrons, ou encore la spectrométrie à source plasma inductif, ont été employées pour déterminer de manière relativement précise la composition des dépôts plasma d'apatite ainsi que leur structure cristallographique. La technique de diffraction des neutrons étant largement utilisée pour définir la structure cristallographique de l'apatite, notamment pour essayer de comprendre les mécanismes de conduction en son sein. Toutefois, il aurait également pu être intéressant de caractériser plus en détail la structure cristallographique des dépôts par spectrométrie Raman ou par Résonance Magnétique Nucléaire.

L'évolution des dépôts avec la température a aussi été caractérisée. Enfin, la spectroscopie d'impédance électrochimique a permis d'étudier les propriétés électrochimiques de l'électrolyte en apatite et des cathodes en nickelate.

La plupart des analyses ont été réalisées au CEA Le Ripault, dans les laboratoires de projection thermique (LPTh), de microstructure et comportement (LMC), des céramiques et composants avancés (LCCA). Quelques expériences, comme celles effectuées sur les grands instruments ou certaines caractérisations électrochimiques, ont été menées dans des laboratoires extérieurs.

II.4.1. Microscopie électronique à balayage

Le principe du MEB (LEO 435VPi) repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon. Le MEB est constitué d'une enceinte sous vide secondaire dans laquelle les électrons sont produits par effet thermoélectrique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température. Ces

électrons sont extraits et accélérés par un champ électrique compris entre 10 et 50 kV. Des bobines électromagnétiques composent l'optique de focalisation. Le balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflection alimentées par une source électrique en dent-de-scie. L'échantillon émet à son tour des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger, et photons X. L'utilisation d'un détecteur adapté permet de reconstituer une image de surface.

Les électrons secondaires (Secondary Electron : S.E.) proviennent de l'interaction entre les électrons du faisceau incident et les électrons des couches électroniques des atomes du matériau étudié. L'image que l'on obtient donne une information topographique.

Les électrons rétrodiffusés (Back Scattering Electron : B.S.E.) résultent de l'interaction entre les électrons du faisceau incident, le noyau et le nuage électronique des atomes de l'échantillon. On a alors une image par contraste chimique (ou numéro atomique).

L'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (Energy Dispersive Spectrometer : EDS) permet de connaître localement les éléments chimiques de l'objet observé.

Pour les analyses EDS ou pour les observations en mode BSE, les matériaux sont préalablement enrobés dans une résine époxy avant d'être polis jusqu'à une rugosité inférieure au micron. Une fine couche d'or est déposée par pulvérisation cathodique à la surface des échantillons de manière à évacuer les charges électriques apportées par le faisceau d'électrons primaires. Dans certains cas, pour révéler les grains et les joints de grains du matériau, les échantillons enrobés dans la résine sont attaqués chimiquement à l'acide chlorhydrique bouillant.

II.4.2. Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing permet de déterminer la composition chimique élémentaire locale sur un volume d'environ $1\text{ }\mu\text{m}^3$ par analyse spectrométrique de la dispersion en longueur d'onde des photons X (WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy). Les électrons sont accélérés sous une haute tension de 20 kV et le courant de faisceau varie de 1 à 60 nA. Les interactions électrons/matière génèrent, entre autres, des rayons X caractéristiques des éléments constitutifs des matériaux.

La composition chimique élémentaire des grains est mesurée en mode ponctuel. Pour ce type d'analyse, les matériaux sont préalablement enrobés dans une résine époxy et polis. Une fine couche de carbone est déposée à la surface des échantillons de manière à évacuer les charges électriques apportées par

le faisceau d'électrons primaires. L'appareil utilisé pour les analyses par microsonde de Castaing est un Cameca SX50, équipé de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS).

II.4.3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique « optique » basée sur le principe de l'interaction des électrons avec la matière. Elle permet d'atteindre des grossissements allant jusqu'à $\times 5000000$. Les investigations MET ont été effectuées en utilisant un microscope JEOL 2100F fonctionnant à 200 kV et équipé d'un canon à émission de champ. Les images en champ clair ont été enregistrées à l'aide d'une caméra CCD 2k x 2k. De plus, il est équipé d'un microanalyseur EDS, renseignant sur la composition chimique de l'échantillon. Pour l'observation au microscope électronique en transmission, l'échantillon doit être suffisamment mince. L'épaisseur de l'échantillon est tout d'abord réduite à une vingtaine de micromètres par polissage mécanique avec du papier émeri. Puis, l'échantillon est aminci plus finement à l'aide d'un amincisseur ionique de marque GATAN.

Une caméra GATAN ULTRASACAN 1000 d'une résolution de 4 MPixels est employée pour acquérir les images. En complément, des analyses cartographiques en dispersion d'énergie des photons X ont été effectuées (mode STEM - Scanning Transmission Electron Microscopy) pour évaluer les distributions en éléments La, Sr et Si dans les lames minces.

II.4.4. Mesures de densité et de porosité ouverte

La porosité des dépôts est un paramètre important car elle conditionne à la fois l'étanchéité des dépôts et les résultats de conductivité ionique. En effet, une porosité plus élevée peut conduire à une diminution de l'étanchéité des dépôts, ainsi qu'à une légère dégradation de la conductivité ionique. La caractérisation de la porosité des dépôts plasma s'avère difficile du fait de la complexité de leur microstructure. C'est pourquoi dans ce travail, nous avons généralement choisi de mesurer la porosité ouverte des dépôts par poussée hydrostatique, ainsi que leur porosité totale par analyse d'images.

II.4.4.1. Porosité ouverte par poussée hydrostatique

La détermination de la porosité ouverte par poussée hydrostatique est réalisée à température ambiante en relevant les masses sèche, immergée et humide des échantillons. Les dépôts sont passés à l'étuve à 90°C pendant une heure puis pesés pour obtenir leur masse sèche notée m_s . Pour optimiser la pénétration de l'eau dans le dépôt, les échantillons sont dégazés puis imprégnés d'eau sous vide pendant 20 minutes. Leur masse

immergée m_i est alors obtenue en pesant les dépôts dans l'eau. Puis, en les essuyant avec un chiffon humide pour ne laisser qu'une mince pellicule d'eau en surface, il est possible d'estimer leur masse humide m_h .

Les densités dites apparente et réelle (ou squelettique) sont calculées à partir des formules suivantes:

$$\rho_{réelle} = m_s / (m_s - m_i) \quad [\text{Eq. II-1}] \quad \text{et} \quad \rho_{apparente} = m_s / (m_h - m_i) \quad [\text{Eq. II-2}]$$

La porosité ouverte est donnée par : $P_{ouverte} = (m_h - m_s) / (m_h - m_i)$ **[Eq. II-3]**

Toutefois, il faut rester très vigilant par rapport aux résultats obtenus par poussée hydrostatique car la porosité ouverte mesurée est dépendante de l'épaisseur des échantillons. Pour comparer les valeurs de porosité ouverte de différents échantillons, il est donc nécessaire qu'ils aient la même épaisseur. Les résultats de porosité totale présentés dans ce travail correspondent généralement à la moyenne des porosités totales mesurées sur quatre échantillons issus d'une même condition de projection. Les erreurs sur les mesures correspondent à l'écart moyen.

II.4.4.2. Porosité totale par analyse d'image

La porosité totale est calculée par protocole stéréologique de DELESSE à partir d'images obtenues par MEB [Aliotti1996]. Avant analyse, différentes opérations de traitement d'image sont réalisées. La première étape consiste à augmenter le contraste à la frontière entre particules et résine d'enrobage. L'étape suivante comprend une opération de seuillage sur les niveaux de gris afin de créer une image binaire. Pour l'analyse de la porosité, les surfaces fermées sont remplies afin de prendre en compte l'intégralité de la surface de la particule. Par la suite, pour séparer des particules attenantes, des opérations d'érosion et de dilation sont réalisées par étapes successives de manière à laisser un pixel entre chaque particule. Enfin, à l'aide du logiciel ImageJ, une quantification et une analyse morphologique des pores sont effectuées. Les analyses ont été effectuées sur 8 champs successifs observés à un grossissement de 2000. La limite de détection des pores est dans ce cas de 0,2 μm .

II.4.5. Mesures d'étanchéité

L'étanchéité des dépôts plasma d'apatite est caractérisée par leur taux de fuite. Ce dernier est quantifié avec un appareil de mesure de perméabilité à l'air. Ce système consiste à fixer l'échantillon dans une chambre cylindrique à pression atmosphérique p_0 . Un joint est ensuite appliqué sur le pourtour de l'échantillon pour éviter toute fuite. Une surpression p est appliquée dans la partie supérieure de la chambre

sur une face de l'échantillon, tandis que l'autre face de l'échantillon est à la pression atmosphérique p_0 . Le taux de fuite q à travers un échantillon de surface A est ensuite calculé en mesurant la perte de charge $(p - p_0)$ dans le volume de gaz au-dessus de l'échantillon V pendant un intervalle de temps Δt :

$$q = V \times \frac{(p - p_0)}{A \times \Delta t} \quad [\text{Eq. II-4}]$$

II.4.6. Analyses thermiques

II.4.6.1. Analyses dilatométriques

Cette analyse est effectuée sur un dilatomètre SETARAM SETSYS Evolution 2400. Ce dilatomètre est de type vertical et permet des mesures jusqu'à 1600°C sous atmosphère contrôlée (par exemple, sous air sec). La technique se base sur une mesure électromagnétique de la position d'un palpeur posé sur l'échantillon d'une épaisseur d'environ 800 μm . Les mesures de dilatation permettent d'accéder à de nombreuses informations sur un matériau au niveau de son comportement en température, les plus intéressantes pour notre étude sont :

- les domaines de transformation de phases,
- les températures de densification,
- les vitesses de retrait.

Ainsi, les mécanismes réactionnels qui induisent une modification du volume des dépôts peuvent être rapidement évalués.

II.4.6.2. Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles

L'analyse par thermogravimétrie (ATG) est une mesure de la variation de masse d'un matériau en température. Cette pesée en temps réel permet d'évaluer les différentes pertes de matière (eau, carbonates, etc...) mais aussi les éventuels gains (oxydations). En complément, l'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'obtenir une information précise sur les échanges de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Les résultats sont obtenus par comparaison entre deux creusets, l'un témoin et l'autre contenant l'échantillon, avec l'appareil JOBIN YVON JY 38. Ce type d'analyse permet d'étudier l'évolution

structurale en température, et plus particulièrement à la température de fonctionnement des piles SOFC, des matériaux d'apatite obtenus par projection plasma.

II.4.7. Analyses chimiques élémentaires

Le dosage des éléments est réalisé par spectrométrie à source plasma inductif (ICP-AES, appareil JOBIN YVON Modèle Activa). Cette technique permet la détection et le dosage simultanés de près de 70 éléments du tableau périodique, à des concentrations allant de quelques ppm au pourcentage. Pour ce type d'analyse, la poudre doit préalablement être mise en solution dans de l'acide nitrique concentré, puis chauffée par micro-ondes pendant 10 min à 150°C. Ce type d'analyse permet de vérifier que la composition chimique de l'apatite est conservée après son traitement dans le jet plasma. La quantité d'oxygène est dosé par spectrométrie infra-rouge (appareil LECO TC-436).

II.4.8. Etudes structurales

II.4.8.1. Diffraction des rayons X

Pour évaluer la qualité des échantillons, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante permettent de déterminer la pureté des phases et la structure cristalline. Les échantillons sont broyés pour ces analyses. L'appareil utilisé pour l'acquisition des diffractogrammes est un diffractomètre PANalytical X-pertPro, utilisant la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$) équipé d'un monochromateur avant au germanium et d'un détecteur PiXel.

Pour étudier l'évolution en température des phases présentes dans les dépôts d'apatite, des analyses par DRX en température ont été menées au centre Helmholtz à Berlin. L'appareil utilisé pour ces analyses est un diffractomètre BRUKER XRD, utilisant la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$) et équipé d'un four haute température MRI. Pour ces analyses, l'échantillon est placé dans un creuset en alumine et il est chauffé de la température ambiante à 900°C avec une rampe de montée en température de $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. La température est contrôlée par l'intermédiaire d'un thermocouple en platine placé dans le four. Les diagrammes de diffraction ont été collectés pour des valeurs de 2θ comprises entre 23 et 33 °.

II.4.8.2. Diffraction des neutrons

II.4.8.2.1. Généralités sur la diffraction des neutrons

L'étude des oxyapatites silicatées de lanthane nécessite une très bonne connaissance de leur structure cristalline. La diffraction des neutrons s'avère être une méthode particulièrement adaptée à l'étude structurale de ces matériaux.

Les avantages de la diffraction des neutrons par rapport à la DRX proviennent de la différence d'interaction du rayonnement avec la matière. En effet, les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques et non avec le nuage électronique comme les photons en diffraction des rayons X. La diffraction des neutrons permet donc d'avoir de forts contrastes entre atomes voisins dans le tableau périodique, ce qui n'est pas le cas en DRX où l'amplitude est proportionnelle à Z^2 . Elle permet aussi de distinguer les atomes légers qui sont difficilement observables avec les rayons X, du fait de leur faible nombre d'électrons. Cet avantage est particulièrement adapté à l'étude des ions oxydes dans une structure. Un autre avantage des neutrons est leur très faible absorption par la matière qui conduit à une forte pénétration dans la plupart des matériaux. Cependant, du fait du faible flux de neutrons comparé à celui des rayons X et en fonction du facteur b_i , des volumes d'échantillons de l'ordre de quelques cm^3 sont en général nécessaires.

L'amplitude de diffusion par la matière est obtenue par transformée de Fourier du potentiel de diffusion et s'écrit :

$$A(\vec{Q}) = \sum_i b_i e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \quad [\text{Eq. II-5}]$$

avec b_i la longueur de diffusion de l'atome i , $\vec{R}_i$ sa position et $\vec{Q}$ le vecteur de diffusion.

L'amplitude dépend donc de la longueur de diffusion b_i à la différence du facteur Z utilisé en DRX. Celle-ci est propre à chaque isotope et varie de façon irrégulière tout au long du tableau périodique. Typiquement, les valeurs obtenues pour les atomes constituant les apatites réalisées dans le cadre de cette thèse sont répertoriées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Longueur de diffusion b_i des atomes rencontrés dans le cas des apatites [Song2006].

Elément (Z)	Facteur de diffusion b_i (10^{-12} cm)
La (57)	0,824
Sr (38)	0,702
Si (14)	0,415
O (8)	0,580

II.4.8.2.2. Instrumentation

L'enregistrement du diagramme de diffraction des neutrons sur poudre a été réalisé sur le diffractomètre haute résolution à deux axes D20 de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble (Figure II-9). Il est possible avec ce diffractomètre d'envoyer un flux élevé de neutrons au niveau de l'échantillon à analyser, de l'ordre de $10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. De plus, il est équipé de 1536 cellules de détection ce qui permet de couvrir une très large gamme angulaire ($2\theta = 153,6^\circ$).

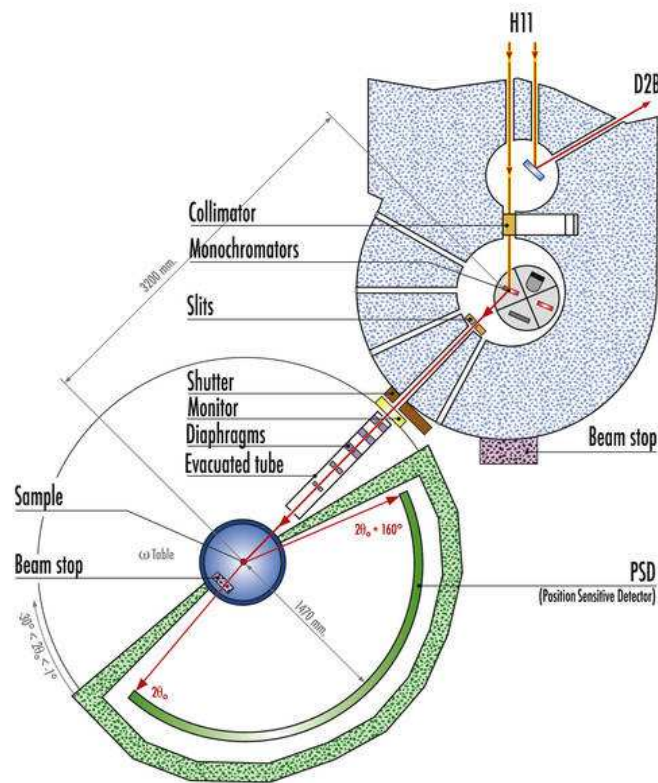


Figure II-9 : Schéma de la configuration du diffractomètre D20 de l'Institut Laue Langevin à Grenoble.

II.4.8.2.3. Généralités concernant l'analyse des données

L'analyse des diagrammes de diffraction est réalisée à l'aide du logiciel Jana2000 [Petricek2000]. La méthode utilisée pour l'affinement de la structure est basée sur la méthode de Rietveld. Elle consiste en la minimisation par moindres carrés d'une fonction M appelée résidu qui représente la différence entre l'intensité calculée (y_i^{calc}) et l'intensité observée (y_i^{obs}) :

$$M = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad \text{[Eq. II-6]}$$

avec $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ où σ_i représentant l'écart type sur la mesure du taux de comptage.

La qualité d'un affinement est estimée par des « facteurs d'accord » qui permettent de comparer les mesures expérimentales et calculées. Les facteurs R_p et R_{wp} , calculés à partir des relations suivantes, sont les plus employés :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_i y_i^{obs}} \quad \text{[Eq. II-7]} \quad \text{et} \quad R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{[Eq. II-8]}$$

Les diagrammes expérimentaux comportent un fond continu et des raies de diffraction. L'affinement des données de diffraction des neutrons se déroule en plusieurs étapes : l'affinement du profil des raies, du décalage de zéro, des paramètres de maille et l'affinement de la structure. Pour chaque atome, il est possible d'affiner la position (x, y, z), le taux d'occupation et les paramètres d'agitations thermiques (U_{ij}) qui ont été choisis anisotropes.

II.4.9. Caractérisations électrochimiques

II.4.9.1. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et de fréquence variable f (de pulsation $\omega = 2\pi f$) et à analyser la réponse du système. En mode potentiostatique, une tension d'entrée $E(\omega)$, sinusoïdale et de faible amplitude (typiquement entre 10 et 50 mV) afin de rester dans le domaine de linéarité du système (Figure II-10), est appliquée au système étudié. Ainsi la réponse à la perturbation est un courant alternatif $I(\omega)$ qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée.

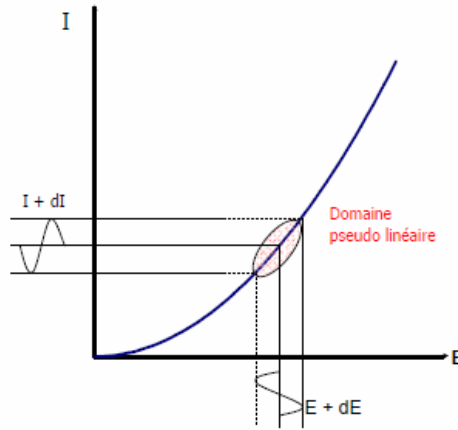


Figure II-10: Domaine de pseudo-linéarité.

L'impédance Z du système est représentée par le nombre complexe suivant :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad [\text{Eq. II-9}]$$

où $|Z|$ est le module et φ est le déphasage.

Plusieurs types de représentations peuvent être utilisés, les plus courantes étant le diagramme de Nyquist (partie imaginaire de $Z(\omega)$ en fonction de sa partie réelle) et le diagramme de Bode ($\log|Z|$ et φ en fonction de ω).

Dans le cas des électrolytes céramiques, le diagramme d'impédance peut classiquement se décomposer en deux parties selon l'intervalle de fréquence considéré (Figure II-11) :

- le domaine des hautes fréquences qui correspond aux propriétés intrinsèques du matériau (grains et éléments bloquants : joints de grains, porosité, fissures, phases secondaires, ...). Ce domaine, caractéristique de l'électrolyte, est habituellement constitué de deux arcs de cercle.
- le domaine des basses fréquences qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques ou physico-chimiques se déroulant à l'électrode ou à l'interface électrolyte-électrode (transfert de charge, absorption, dissociation, diffusion, ...).

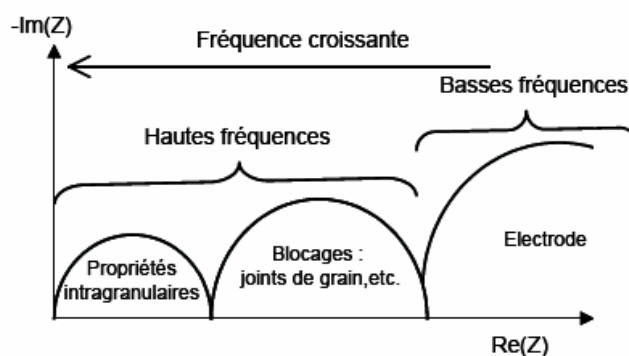


Figure II-11 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist

II.4.9.2. Appareils de mesures et dispositifs expérimentaux

Pour l'étude des propriétés électrochimiques de l'électrolyte, les deux électrodes sont des dépôts de platine réalisés au pinceau à partir d'une laque de platine et recuits trente minutes à 900°C sous air. Le courant est collecté par l'intermédiaire de deux grilles de platine appliquées sur chaque face de la pastille et maintenues par pression mécanique (Figure II-12).

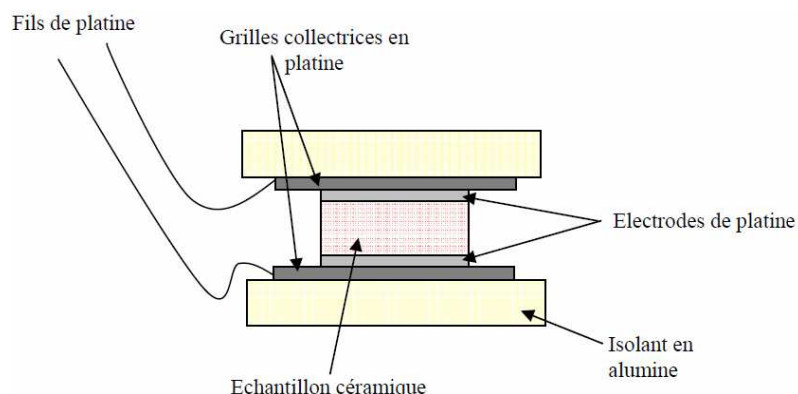


Figure II-12 : Schéma de montage d'une cellule électrochimique

Pour l'électrolyte, les mesures par spectroscopie d'impédance, réalisées avec un analyseur de fréquence de type SOLARTRON 1260, ont été effectuées sous air et dans un intervalle de température compris entre 300 et 900°C. La gamme de fréquences balayées est comprise entre 10^{-2} et $3,2 \cdot 10^7$ Hz. L'amplitude du signal sinusoïdal en tension est de 30 mV et ces mesures sont réalisées à l'abandon (c'est-à-dire sans polarisation continue, à courant nul).

Pour l'étude des propriétés électrochimiques des cathodes en nickelates, les deux cathodes, de 30 μm d'épaisseur, ont été déposées par sérigraphie sur chaque face du matériau d'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ de 640 μm d'épaisseur. Deux couches ont été successivement appliquées sur chaque face de l'électrolyte pour obtenir une épaisseur suffisante des cathodes, un recuit a ensuite été réalisé après chaque application afin d'obtenir une bonne adhérence de la couche sur le substrat. Pour les mesures par spectroscopie d'impédance, le courant est collecté par l'intermédiaire de deux grilles de platine de 16 mm de diamètre, appliquées sur chaque face de la pastille et maintenues par pression mécanique. Ces mesures ont été réalisées sous air avec un analyseur de fréquence de type SOLARTRON 1260 à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Les gammes de températures et de fréquences balayées sont respectivement comprises entre 400 et 800°C et entre 10^{-2} et $1 \cdot 10^7$ Hz. L'amplitude du signal sinusoïdal en tension est de 20 mV et les mesures sont réalisées à l'abandon (c'est-à-dire sans polarisation continue, à courant nul).

II.4.9.3. Interprétation des diagrammes d'impédance

Comme le montre la Figure II-11, les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist sont constitués d'une succession d'arcs de cercle qu'il est plus ou moins difficile de séparer. La distribution en fréquence pour chaque arc de cercle obéit à l'équation :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + \left(j \frac{f}{f_0}\right)\right]^{\left(1 - \frac{2\beta}{\pi}\right)}} \quad \text{[Eq. II-10]}$$

où R_1 est le point d'intersection à haute fréquence du demi-cercle avec l'axe des réels (Figure II-13), R_2 est la différence entre le point d'intersection basse fréquence et R_1 , f la fréquence du signal de mesure alternatif et f_0 la fréquence de relaxation.

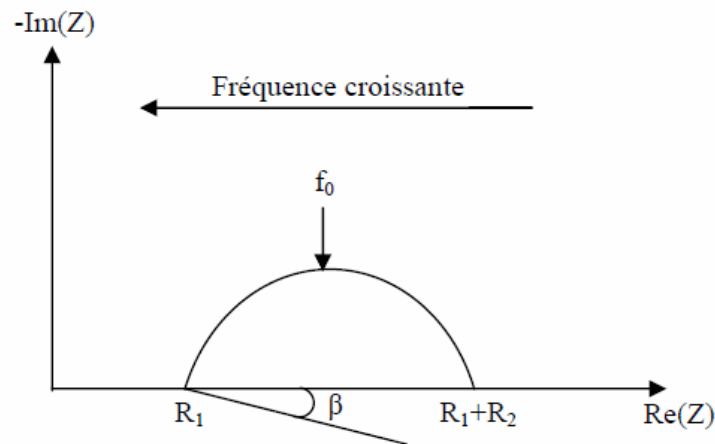


Figure II-13 : Exemple d'un diagramme d'impédance caractéristique dans le plan de Nyquist.

Expérimentalement, ces arcs de cercle peuvent être décentrés par rapport à l'axe des réels, β représentant le paramètre angulaire de « décentrage » du demi-cercle. Pour chaque arc de cercle observé, les paramètres caractéristiques mesurables qui lui sont associés sont la résistance R_2 , la conductivité σ , la fréquence de relaxation f_0 , la capacité C et l'angle de « décentrage » β .

La réponse électrochimique des dépôts d'apatite se décompose en trois arcs de cercles (Figure II-11):

- un arc de cercle à haute fréquence (HF) ($10^5 - 10^7$ Hz), qui correspond à la réponse électrochimique des grains de l'apatite. La capacité calculée pour cette contribution est voisine de 10^{-11} F.cm².
- un arc de cercle, large et décentré à moyenne fréquence (MF) ($10^3 - 10^5$ Hz), qui correspond à la réponse électrochimique des joints de grains de l'apatite. La capacité calculée pour cette contribution est proche de 10^{-9} F.cm².
- un arc de cercle à plus basse fréquence (BF) ($10^{-2} - 10^3$ Hz), qui correspond à la réponse électrochimique des électrodes. La capacité calculée pour cette contribution est proche de 10^{-6} F.cm².

Dans le cas de l'apatite, il est relativement difficile de séparer les contributions à moyenne et haute fréquence car les fréquences de relaxation f_0 des grains et des joints de grains sont très proches. En effet, Guillot *et al* ont montré que le rapport $\frac{\log[f_0(HF)]}{\log[f_0(MF)]}$ est de 1,4 pour l'apatite contre 2,5 pour la zircone yttrée [Guillot2009a].

Un demi-cercle peut être décrit par le circuit électrique équivalent présenté sur la Figure II-14.a et le diagramme de Nyquist présenté sur la figure Figure II-11 peut être décrit par le circuit électrique présenté sur la Figure II-14.b.

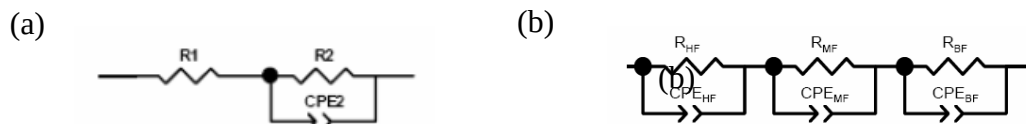


Figure II-14 : (a) Circuit électrique équivalent à un arc de cercle décentré, (b) Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique d'une cellule.

A l'aide du logiciel Zview commercialisé par SOLARTRON, il est possible de décomposer les diagrammes d'impédance et de calculer les paramètres caractéristiques suivants : les résistances R_1 et R_2 , le facteur de décentrage n , et l'élément à phase constante, $CPE2$, caractéristique du comportement non idéal des composantes capacitives de la relaxation considérée.

A partir de ces données, on peut retrouver les paramètres caractéristiques suivant :

- **La conductivité σ** définie comme suit:

$$\sigma = \frac{1}{R_2} \cdot \frac{l}{S} \quad [\text{Eq. II-11}]$$

où l est l'épaisseur de l'échantillon et S sa surface. Le rapport $(\frac{l}{S})$ constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

- **La fréquence de relaxation f_0** qui est caractéristique d'un phénomène électrochimique. Il est possible soit de la déterminer au sommet de l'arc de cercle considéré, ou soit de la calculer à l'aide de la relation suivante (avec ω_0 : pulsation de résonance) :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi \cdot (R_2 \cdot CPE_2)^{\frac{1}{n}}} = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad [\text{Eq. II-12}]$$

- **La capacité moyenne C** qui permet l'identification des phénomènes lors de l'analyse des diagrammes d'impédance. Elle peut être déduite des relations suivantes:

$$C = \frac{1}{2\pi \cdot R_2 \cdot f_0} = R_2^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} \cdot CPE_2^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad [\text{Eq. II-13}]$$

- **L'angle de « décentrage » β** qui traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée. Il est lié à l'hétérogénéité du matériau céramique étudié. Connaissant le facteur de décentrage n , il est possible de calculer l'angle β par la relation suivante :

$$\beta = (1-n) \cdot \frac{\pi}{2} \quad [\text{Eq. II-14}]$$

La résistance de chaque électrode est normalisée par rapport à la surface de l'échantillon (ASR ; Area Specific Resistance), elle est exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ selon l'équation suivante :

$$ASR = \frac{R_p \cdot S}{2} \quad \text{[Eq. II-15]}$$

où R_p (Ω) est la résistance de polarisation, égale à la somme de la résistance aux interfaces cathode-électrolyte et de la résistance d'électrode, et S (cm^2) est la surface de l'échantillon. Cette normalisation est réalisée en faisant l'hypothèse que les deux dépôts de cathode sont identiques.

II.5. Conclusion

Ce chapitre a permis de définir les principales conditions de projection retenues pour l'élaboration par projection plasma d'électrolyte en apatite. Par ailleurs, ont été présentés les différents moyens nécessaires pour caractériser la microstructure, la composition et les propriétés électrochimiques des dépôts. En effet, il s'avère essentiel pour l'obtention de matériaux d'apatite étanches et bons conducteurs ioniques de contrôler qu'ils ont une densité élevée et que leur composition $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ est conservée après projection plasma.

Chapitre III. Elaboration et caractérisations microstructurales de dépôts plasma d'apatite et de demi-cellules apatite-nickelate

III.1. Introduction

Ce chapitre traite de la mise en forme par projection plasma d'arc à pression atmosphérique de dépôts d'apatite et de leur caractérisation microstructurale. Tout d'abord, une étude paramétrique a été menée, avec en parallèle l'analyse des caractéristiques des particules en vol et à l'impact sur le substrat, pour déterminer une condition de projection permettant l'élaboration de dépôts d'apatite les plus denses possible. D'après cette étude, la réalisation de dépôts d'apatite denses induit des problèmes de décomposition de l'apatite. Par conséquent, comme il s'est avéré difficile de mettre en œuvre des dépôts denses d'apatite par projection plasma tout en conservant la composition de la poudre initiale, une étape ultérieure de frittage a été ajoutée. L'évolution des dépôts en température est donc présentée. Egalement, les effets du frittage classique, ainsi que du frittage par SPS, sur la composition et la microstructure des dépôts ont été étudiés. Enfin, des demi-cellules ont été réalisées avec différentes nuances de cathodes à base de nickelate $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (avec Ln = La, Nd et Pr) et l'électrolyte en apatite. Les microstructures et les propriétés électrochimiques de ces demi-cellules ont été caractérisées ; également, les compatibilités chimiques entre les poudres de nickelate et d'apatite ont été vérifiées.

III.2. Elaboration et caractérisation de dépôts plasma d'apatite

III.2.1. Elaboration de dépôts plasma d'apatite

III.2.1.1. Détermination des paramètres de projection pour l'obtention de dépôts denses

La projection plasma est caractérisée par un grand nombre de paramètres opératoires dont les influences combinées sur la microstructure des dépôts ne sont pas toujours faciles à maîtriser. Par exemple, l'état thermocinétique des particules influe sur leur mode d'étalement et de solidification sur le substrat, ce qui conditionne par la suite la microstructure des dépôts. Pour obtenir des microstructures très distinctes les unes des autres, il a été choisi dans un premier temps de travailler avec des conditions de projection pour lesquelles les caractéristiques des particules en vol (vitesse et état de fusion) sont différentes. Pour cela, nous sommes appuyés sur les travaux de thèse de V. Debout qui ont consisté à identifier des conditions de projection conduisant à des caractéristiques en vol très diverses pour des particules de zircone yttrée [Debout2007]. Les conditions de projection sélectionnées sont présentées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1: Récapitulatif des paramètres de projection sélectionnés : débit volumique et intensité des mélanges plasmagènes, diamètre de tuyère et propriétés thermodynamiques associées.

Référence des conditions de projection	1	2	3	4
Débit volumique Ar (l.min^{-1})	12	30	50	65
Débit volumique He (l.min^{-1})	45	18	0	30
Débit volumique H_2 (l.min^{-1})	3	8	5,6	5
Intensité (A)	500			
Diamètre de tuyère (mm)	6			
Débit massique (g.s^{-1})	0,50	0,96	1,49	2,03
Enthalpie massique spécifique (MJ.kg^{-1})	30,7	20,0	12,5	10,9

Le graphique de la Figure III-1.a, tracé à l'aide du logiciel ALEX, montre l'évolution de l'enthalpie massique en fonction de la température pour les quatre mélanges plasmagènes sélectionnés. D'après les valeurs d'enthalpie massique calculées à partir des conditions expérimentales, les températures moyennes en sortie de torche des différents plasmas ont pu être déterminées. Elles sont présentées dans le Tableau III-2. On remarque que ces températures sont très voisines pour les mélanges 1, 2 et 3. En revanche, la température du mélange plasmagène 4 est un peu plus faible.

Les températures déterminées précédemment ont été reportées sur le graphique représentant l'évolution de la conductivité thermique en sortie de torche avec la température pour les quatre mélanges plasmagènes (Figure III-1.b). D'après ce graphe, des valeurs approximatives de conductivité thermique des mélanges ont été déduites (Tableau III-2). La valeur de conductivité la plus élevée est obtenue pour le mélange 1. On peut s'attendre à un transfert thermique plasma-particules plus efficace pour cette condition.

Par ailleurs, concernant la vitesse des particules dans le jet plasma, on peut s'attendre, d'après les valeurs de débit massique des mélanges, à obtenir les particules les plus rapides avec le mélange 4.

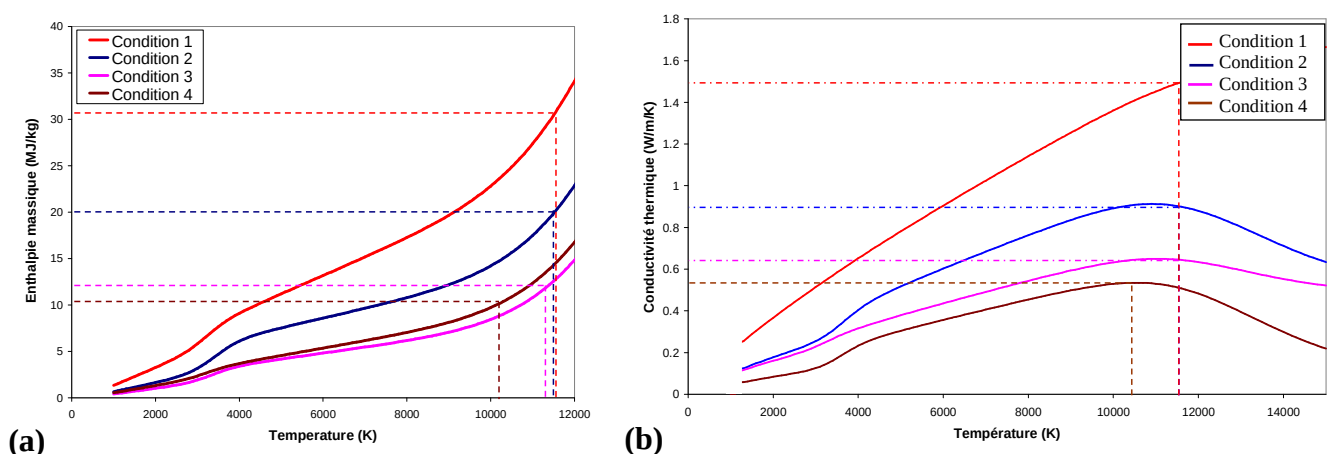


Figure III-1 : Variations (a) de l'enthalpie massique et (b) de la conductivité thermique en fonction de la température pour les mélanges plasmagènes 1, 2, 3 et 4.

Tableau III-2 : Température et conductivité thermique moyennes des mélanges plasmagènes en sortie de torche.

Référence des conditions de projection	1	2	3	4
Température du jet plasma en sortie de torche (K)	11550	11550	11500	10500
Conductivité thermique du plasma en sortie de torche ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	1,5	0,9	0,5	0,6

III.2.1.2. Influence des paramètres de projection sur les caractéristiques des particules en vol

L'état thermocinétique des particules en vol pour les différentes conditions de projection a été caractérisée à l'aide du DPV 2000, la Figure III-2 présente les résultats des mesures faites en temps réel de vitesse et de température de surface des particules d'apatite lors de leur trajet dans le plasma. Ces mesures ont été effectuées avec la poudre d'apatite du fournisseur MARION TECHNOLOGIES à trois distances de projection : 100, 120 et 140 mm. Les incertitudes de mesures sont respectivement de 2 et 5 % pour les vitesses et températures moyennes en vol des particules (§ II.3.1.1).

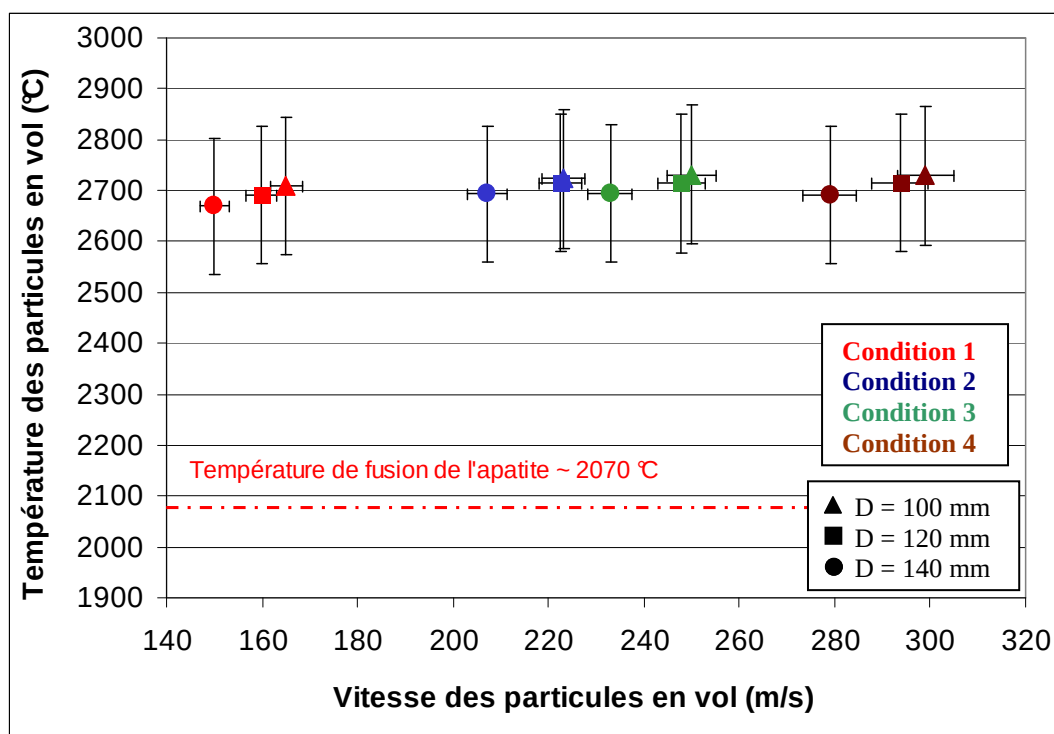


Figure III-2 : Température et vitesse des particules en vol mesurées avec le DPV 2000 pour différentes conditions de projection à 100, 120 et 140 mm de distance.

Les résultats montrent que les températures de surface des particules mesurées pour les différents mélanges plasma sont quasiment similaires. Ces températures, proches de 2700°C, sont largement supérieures à la température de fusion de l'apatite mesurée, qui est de l'ordre de 2070°C (§ II.2.1.2.2). Cela atteste ainsi d'une fusion apparente satisfaisante. Par ailleurs, les vitesses des particules augmentent bien avec le débit massique des mélanges plasmagènes. Concernant les caractéristiques en vol des particules d'apatite en fonction de la distance de projection, on observe, respectivement, entre 100 et 140 mm de distance, des diminutions en vitesse et en température de l'ordre de 10 et 2%. La vitesse et la température des particules, quels que soient les paramètres de projection, tendent à diminuer avec l'éloignement de la cible le long de l'axe de la torche. Il faut, cependant, rester prudent sur les interprétations des évolutions en température, compte tenu des imprécisions expérimentales.

La distance de projection de 100 mm a été retenue pour la réalisation des dépôts d'apatite car les vitesses et températures des particules légèrement plus élevées à cette distance favorisent la formation de dépôts denses.

III.2.1.3. Influence des paramètres de projection sur les caractéristiques des particules à l'impact sur le substrat

Le mode d'étalement des particules sur le substrat a été étudié pour tenter de corréliser leur forme après étalement à leurs propriétés thermocinétiques avant l'impact. Les lamelles ont été collectées sur un substrat en acier inoxydable poli de manière spéculaire et non préchauffé (§ II.3.3). Pour les conditions de projection n° 1 (Figure III-3.a et Figure III-3.b) et n° 2 (Figure III-3.c et Figure III-3.d), de mêmes températures mais de vitesses différentes de particules à l'impact, on observe des « doigts » d'écoulement de matière qui résultent soit d'un mauvais contact par endroit dû à des rayures de polissage du substrat, soit d'éjection de matière lors de l'impact. Les lamelles élaborées à une vitesse de particules plus élevée ont une forme beaucoup plus déchiquetée avec de nombreuses projections périphériques et des éclaboussures tout autour. Kudinov *et al* ont mis en évidence l'importance de la vitesse d'impact des particules sur leur morphologie après étalement sur le substrat [Kudinov1989]. Ils ont montré qu'une particule d'alumine suffisamment bien fondue aura tendance, lorsque sa vitesse augmente, à éclater lors de l'impact pour se disperser en fines gouttelettes sous l'action de forces de surface. En revanche, cette même particule prendra la forme d'un disque quasi parfait si sa vitesse est suffisamment faible. La condition de projection n°1, avec une vitesse faible de particules, paraît donc la plus appropriée pour l'obtention de lamelles de forme sphérique et ainsi, permettre la réalisation de dépôts d'apatite denses.

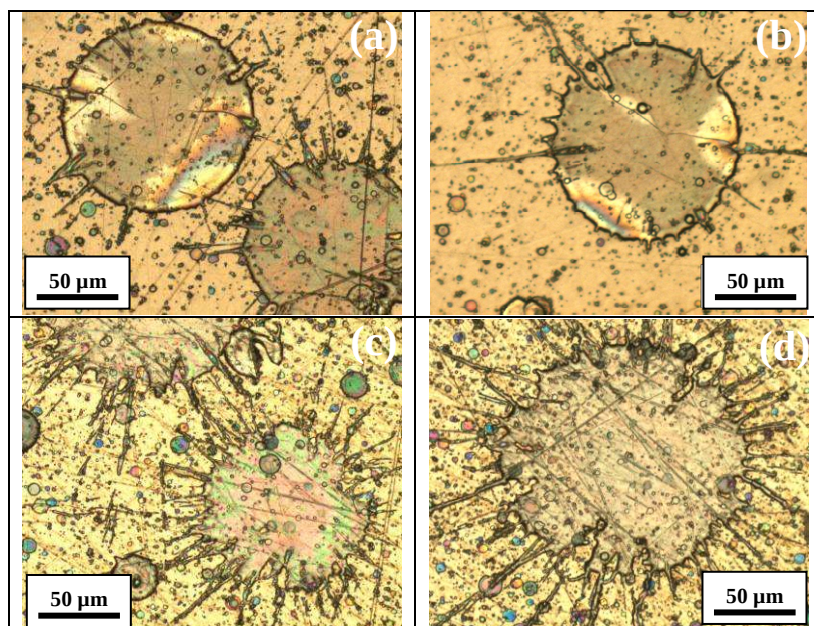


Figure III-3 : Particules d'apatite projetées sur un substrat en acier inoxydable poli aux vitesses de (a, b) 165 et (c, d) 223 $m.s^{-1}$ dans les conditions de projection n° 1 et 2, respectivement.

III.2.1.4. Influence des paramètres de projection sur la porosité des dépôts plasma

Pour obtenir un électrolyte en apatite performant et étanche aux gaz, il est nécessaire de limiter sa porosité. La microstructure des dépôts a été observée par microscopie optique. Pour cela, les dépôts sont préalablement enrobés dans une résine époxy avant d'être polis sur la tranche jusqu'à une rugosité inférieure au micron. D'après les observations par microscopie optique et les résultats de porosité ouverte mesurée par poussée hydrostatique, les dépôts d'apatite obtenus, quelles que soient les conditions de projection, sont relativement denses (porosité ouverte inférieure à 11%). Il apparaît que la température élevée des particules (nettement supérieure à la température de fusion de l'apatite) soit un facteur prédominant pour l'obtention de dépôts denses. Même si les écarts de porosité entre les dépôts sont relativement faibles, on peut émettre l'hypothèse que le dépôt le plus dense est obtenu avec le mélange plasmagène présentant les plus fortes enthalpie et conductivité thermique, ainsi que le débit massique le plus faible (Figure III-4 et Tableau III-3).

Un long temps de séjour des particules dans le plasma lié à leur faible vitesse, ainsi qu'un bon transfert de chaleur entre le plasma très énergétique et les particules, paraissent donc favorable à une fusion complète des particules. En effet, pour les matériaux céramiques à faible conductivité thermique tel que l'apatite, la propagation de chaleur vers le cœur de la particule est limitée, et il est possible, si les temps de séjour dans le plasma sont trop brefs, d'obtenir uniquement une fusion superficielle des particules et de conserver un noyau solide [Bourdin1983]. Toute augmentation du temps de séjour des particules dans le jet plasma, en réduisant leur vitesse, favorisera donc une fusion plus homogène.

Par ailleurs, l'étalement de forme quasi-sphérique des particules sur le substrat pour la condition de projection n°1, liée à la faible vitesse des particules à l'impact, favorise également la formation de dépôts denses.

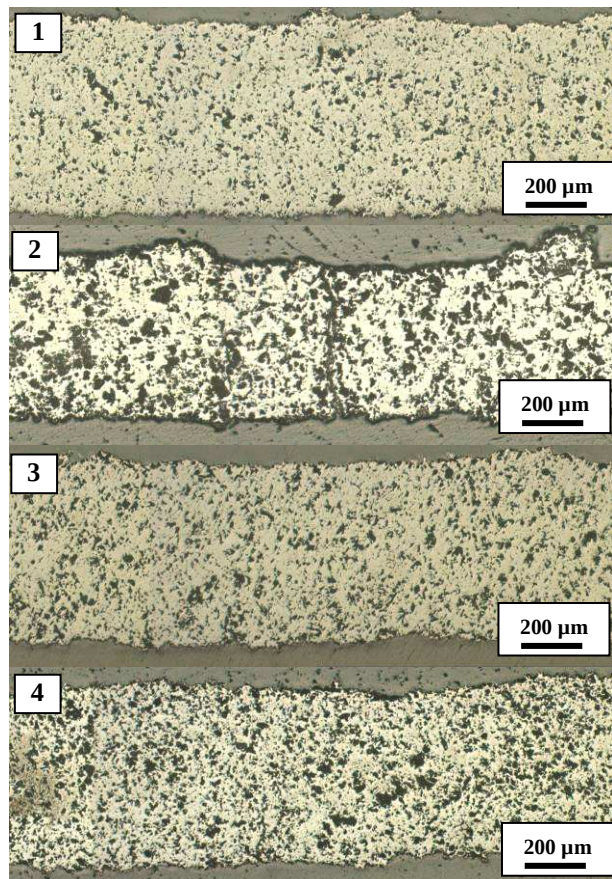


Figure III-4 : Observation en coupe polie par microscopie optique des dépôts 1, 2, 3 et 4.

Tableau III-3 : Données thermodynamiques des mélanges plasmagènes, vitesse en vol des particules et porosités des dépôts pour les conditions de projection 1, 2, 3 et 4.

Référence	1	2	3	4
Débit massique (g.s^{-1})	0,49	0,96	1,49	2,03
Enthalpie massique (MJ.kg^{-1})	30,7	20,0	12,5	10,9
Vitesse des particules en vol* (m.s^{-1})	165	223	250	299
Porosité ouverte** (%)	7,3	10,5	8,9	9,6

* A 100 mm de distance

** Pour des dépôts de 600 μm d'épaisseur

Le bon état de fusion des particules à l'impact projetées avec la condition n°1 a été vérifié à l'aide du dispositif de collecte de particules en vol décrit dans le paragraphe II.3.2. D'après la micrographie MEB d'une coupe des particules collectées (Figure III-5), les particules, une fois traitées par le jet plasma, sont relativement sphériques (forme sphérique obtenue sous l'action des forces de tension de surface agissant en vol sur la particule liquide) et présentent une faible porosité interne, ce qui est caractéristique d'une fusion quasi-parfaite des particules, même à cœur. Comme vu précédemment, l'enthalpie élevée du jet plasma, combinée à la présence d'hydrogène, ainsi qu'un temps de séjour suffisamment long des particules dans le plasma permettent d'atteindre un bon degré de fusion des particules au moment de l'impact avec le substrat.

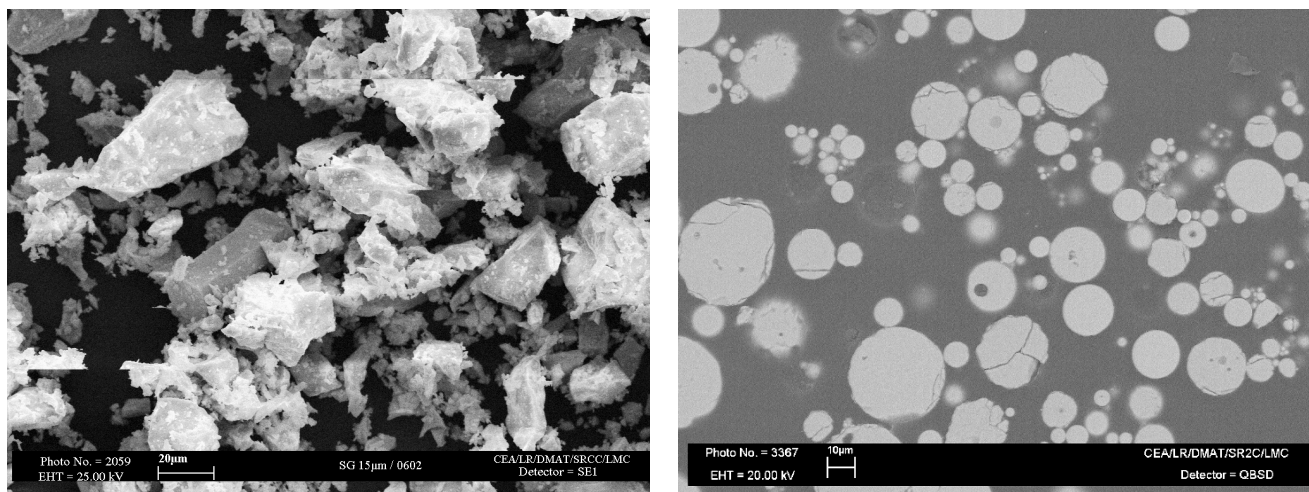


Figure III-5 : Observation MEB (a) d'une coupe de particules de la poudre d'apatite initiale du fournisseur ST GOBAIN non tamisée, (b) d'une coupe de particules collectées en vol avec la condition n°1.

Cette première étude paramétrique avec la poudre d'apatite du fournisseur MARION TECHNOLOGIES a permis d'isoler une condition de projection (condition n° 1) conduisant à des dépôts relativement denses (porosité ouverte d'environ 7,3%). Néanmoins, cette poudre présentant une phase secondaire a été remplacée par une poudre d'apatite du fournisseur ST GOBAIN possédant la composition requise. C'est avec la condition n°1, conduisant à l'obtention des dépôts d'apatite les plus denses, que cette nouvelle poudre a été projetée. Les dépôts résultants ont été analysés de manière approfondie.

III.2.2. Microstructure et composition des dépôts plasma d'apatite

Il est essentiel, pour obtenir de bons résultats de conductivité ionique, de vérifier si la composition et la structure cristallographique des dépôts d'apatite $\text{La}_9\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ sont bien conservées après projection plasma. Egalement, leur densité apparente doit être la plus élevée possible.

III.2.2.1. Microstructure des dépôts plasma

D'après des observations MEB à un grandissement de 2000 (Figure III-6.a), l'utilisation de la condition de projection n° 1 permet d'obtenir un dépôt plasma avec une structure constituée de lamelles bien imbriquées les unes aux autres et de pores de petite taille dont le diamètre est de 3 μm en moyenne. Il apparaît donc que les particules sont bien fondues dans le plasma. Il y a cependant de nombreuses microfissures dues aux contraintes thermiques qui sont sûrement générées lors du refroidissement des lamelles (§ I.4.5.3). Par ailleurs, les dépôts sont relativement étanches : pour des dépôts de 600 μm d'épaisseur, la

porosité ouverte mesurée par poussée d'Archimède est de 6% et le taux de fuite sous air à 500 mbar est de $0,012 \text{ mbar.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Les mesures de perméabilité des électrolytes sont généralement effectuées avec un appareil fonctionnant avec de l'hélium. Néanmoins, ne disposant pas de cet appareil, le taux de fuite des dépôts d'apatite a été mesuré avec un dispositif fonctionnant avec de l'air (§ II.4.5). Les valeurs de taux de fuite obtenues ne sont donc pas comparables à celles mesurées avec un appareil fonctionnant avec de l'hélium mais elles nous permettent toutefois de comparer les étanchéités de nos propres échantillons.

Une attaque chimique avec de l'acide chlorhydrique dilué à 19% a été effectuée pour tenter d'observer l'empilement des lamelles. D'après la micrographie MEB (Figure III-6.b), il apparaît que la composition du dépôt d'apatite n'est pas homogène car certaines zones semblent être attaquées préférentiellement. On observe, malgré tout, un empilement sous forme de lamelles, caractéristique des dépôts plasma (§ I.4.5.2), dont les épaisseurs sont très disparates, avec la présence de quelques particules non fondues ou peu étalées.

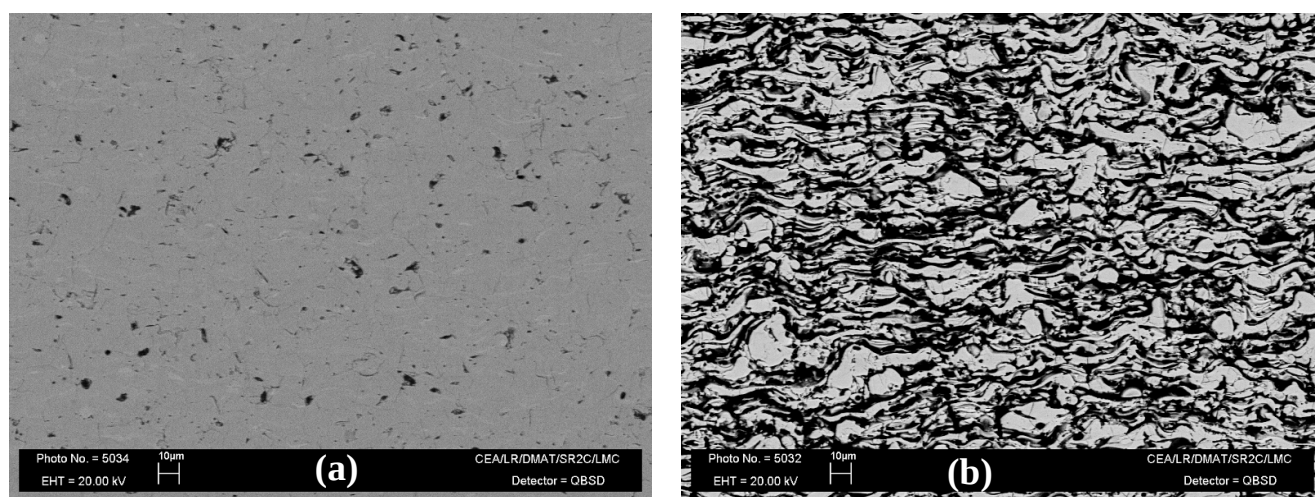


Figure III-6 : Micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe polie d'un dépôt plasma d'apatite (a) avant et (b) après attaque chimique.

III.2.2.2. Présence d'amorphe

Des analyses par DRX à température ambiante ont été réalisées pour vérifier la composition du dépôt plasma d'apatite. Ces résultats montrent que le dépôt est constitué d'apatite cristallisée et d'amorphe (Figure III-7). L'amorphe est caractérisé par la large bosse observée sur le diffractogramme pour les angles 2θ compris approximativement entre 26 et 33° . Lors de leur étalement sur le substrat, il est possible que les particules d'apatite fondues subissent une trempe et que cela conduise à la formation d'amorphe dans les dépôts. En projection plasma, la vitesse de refroidissement des particules à l'impact sur le substrat est élevée et peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10^6 à 10^8 K.s^{-1} au début du refroidissement [Vardelle1995]. Dans le

cas de la projection plasma d'apatite, l'écart important entre la température des particules fondues, d'environ 2700°C à 100 mm de distance (§ III.2.1.2), et celle du substrat, proche de 250°C, favorise d'autant plus le phénomène de trempe. Dans le cas de dépôts d'hydroxyapatite préparés par projection plasma, la présence d'amorphe est également constatée et sa quantité diffère suivant les conditions de projection [Gross1995 ; Weng1995]. Par ailleurs, l'amorphe est éliminé préférentiellement lors d'attaque chimique dans de l'acide nitrique dilué [Guipont2002]. Par conséquent, il semble probable que l'attaque chimique du dépôt plasma d'apatite, observée précédemment sur la micrographie MEB de la Figure III-6.b, s'effectue préférentiellement sur des zones amorphes.

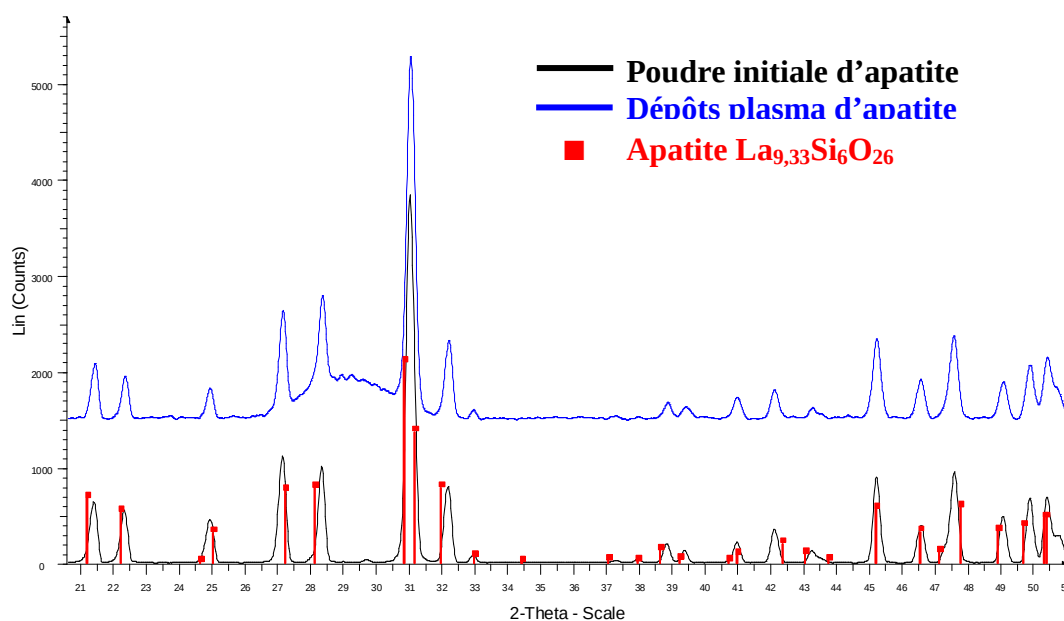


Figure III-7 : Analyses DRX à température ambiante de la poudre d'apatite du fournisseur ST GOBAIN et du dépôt plasma d'apatite réalisé avec la condition 1.

III.2.2.3. Décomposition de l'apatite en vol dans le jet plasma

Des analyses élémentaires effectuées par ICP-AES révèlent que la composition des dépôts plasma d'apatite ne correspond pas à la composition théorique attendue. En effet, on constate un changement de composition après projection plasma, avec une augmentation du pourcentage atomique de La et une diminution du pourcentage atomique de Si par rapport à la composition de la poudre d'apatite initiale (Tableau III-4). Ces variations de composition sont vraisemblablement liées à la vaporisation de silice contenue dans l'apatite sous l'effet de la température élevée du plasma.

Par ailleurs, on note que les impuretés présentes dans la poudre d'apatite de départ (présence d'aluminium, de calcium et de zirconium due aux conditions de préparation de la poudre) se retrouvent dans les dépôts après projection plasma.

Tableau III-4: Analyses par ICP-AES du pourcentage atomique des éléments La, Sr, Si et O présents dans la poudre initiale d'apatite et dans un dépôt plasma d'apatite.

		Poudre initiale	Dépôt plasma	Erreurs d'incertitude
Pourcentage atomique des éléments de l'apatite (%)	La	21,2	24,1	0,6
	Sr	2,4	2,5	0,1
	Si	14,1	12,7	0,4
	O	62,4	60,6	4,1
Rapport atomique	La/Si	1,5	1,9	-
Pourcentage massique des impuretés (%)	Al	0,34	0,44	-
	Ca	0,11	0,04	-
	Zr	0,21	0,06	-

Des analyses complémentaires ont été menées pour vérifier que la composition du dépôt plasma d'apatite est homogène. Des observations MEB en mode électrons rétrodiffusés (mode BSE) d'une coupe du dépôt, révèlent qu'il existe, outre les micropores et les microfissures, des zones de formes très irrégulières de couleur gris clair mélangées à des zones de couleur gris foncé (Figure III-8). Cela implique que la composition chimique du dépôt n'est pas homogène. Des analyses par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ont permis d'étudier localement la composition du dépôt d'apatite par quantification de la distribution en pourcentage atomique des éléments La, Sr et Si. Ces analyses indiquent que les zones de contraste clair sont pauvres en Si comparées aux zones de contraste foncé (Tableau III-5). Le rapport La/Si quantifié par EDS dans les zones de contraste foncé est de 1,5, ce qui correspond au rapport théorique calculé pour la composition d'apatite initiale $\text{La}_9\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 6}$, alors que ce rapport est égal à 2,5 dans les zones de contraste clair.

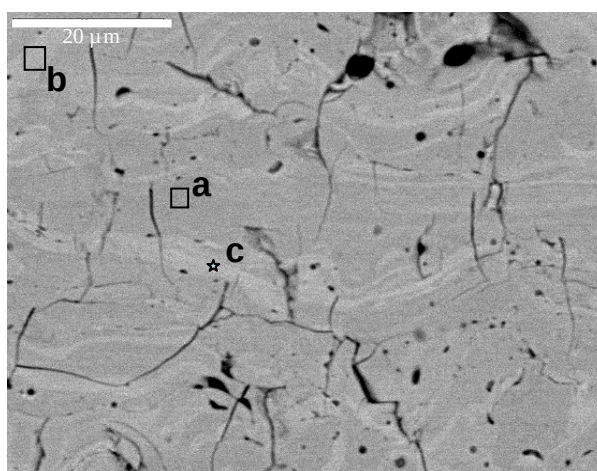


Figure III-8 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe polie d'un dépôt plasma d'apatite ; zone (a) de contraste gris foncé, zones (b) et (c) de contraste gris clair.

Tableau III-5 : Mesure par EDS du pourcentage atomique en éléments La, Sr et Si dans différentes zones d'un dépôt plasma d'apatite.

		Poudre initiale	Zone a	Zone b	Zone c
Pourcentage atomique (%)	La	51	53	63	63
	Sr	11	10	12	13
	Si	38	37	25	24
	La/Si	1,5	1,5	2,5	2,6

Des analyses supplémentaires par microsonde de Castaing confirment les résultats précédents. Les cartographies obtenues par microsonde de la distribution en éléments La et Si dans un dépôt plasma d'apatite (Figure III-9) montrent un enrichissement en La et un appauvrissement en Si dans les zones de constance claire observées précédemment au MEB en mode électrons rétrodiffusés.

**Dépôt d'apatite en coupe polie
observée en mode électrons
rétrodiffusés:**

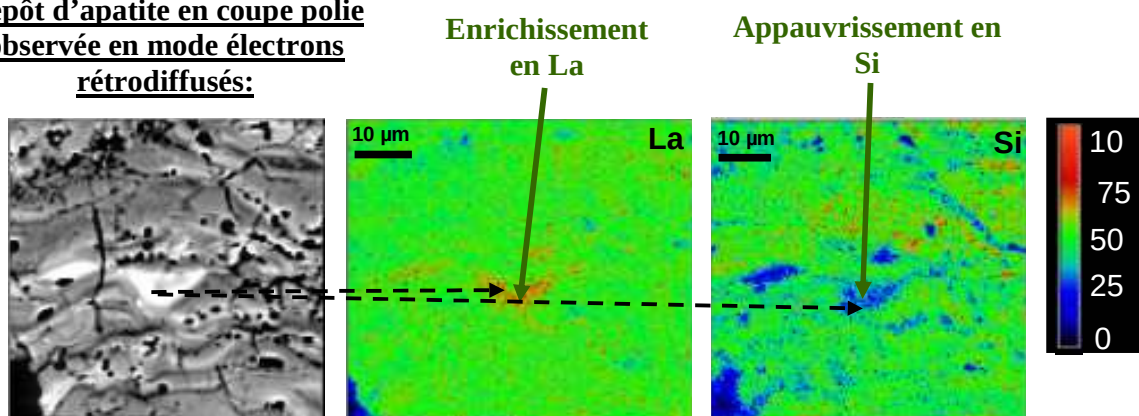


Figure III-9 : Cartographies par microsonde de Castaing de la distribution en éléments La et Si dans un dépôt plasma d'apatite.

La composition chimique des dépôts plasma d'apatite est donc très hétérogène. Toutefois, une seule phase cristallisée, celle de l'apatite, est détectée par DRX dans les dépôts plasma. Cela laisse supposer que les zones déficitaires en silicium, présentes en grande quantité dans les dépôts, sont amorphes. Pour vérifier cette hypothèse, les zones amorphes ont tout d'abord été identifiées par MET à haute résolution (Figure III-10). On les repère sur les clichés de diffraction par un anneau diffus. A l'inverse, les autres zones sont polycristallines.

Ensuite, des analyses EDS ont été menées pour caractériser la composition chimique des zones amorphes et polycristallines. Pour cela, des cartographies de la distribution en éléments La, Sr et Si des phases cristallisées et des phases amorphes ont été réalisées (Figure III-11).

D'après les cartographies de la distribution en Si et en Sr, on remarque qu'il y a un appauvrissement en Si et en Sr dans les zones amorphes. Cela confirme l'hypothèse que les régions amorphes sont composées de phases riches en lanthane.

Des résultats similaires ont été constatés pour des dépôts d'hydroxyapatite de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ préparés par projection plasma. Dans les zones amorphes de ces dépôts, le rapport atomique Ca/P est élevé comparé à celui de l'hydroxyapatite. D'après plusieurs auteurs, cela est induit par la vaporisation en vol dans le plasma de phosphates de la structure hydroxyapatite [Lu2006 ; Sun2003].

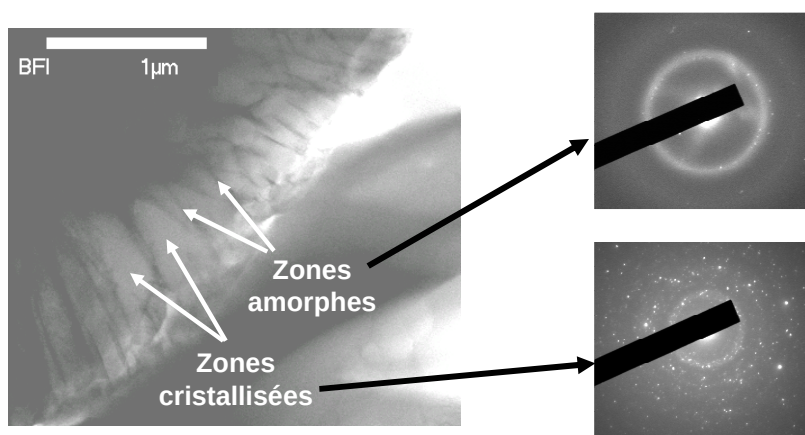


Figure III-10 : Images MET haute résolution des zones amorphes et cristallisées.

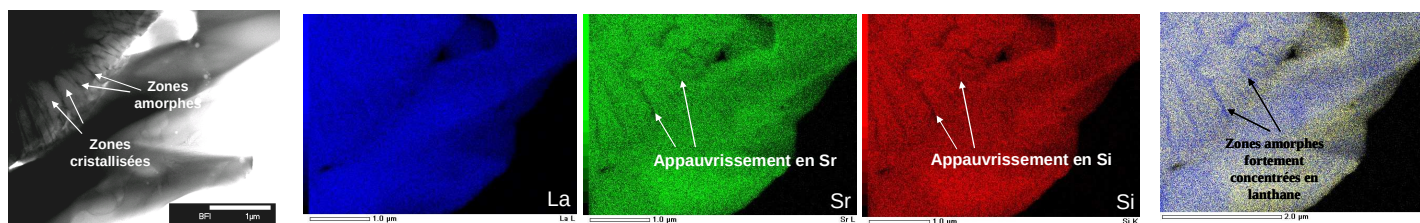


Figure III-11 : Observations MET d'un dépôt plasma d'apatite et cartographies de la distribution des éléments La, Sr et Si dans ce dépôt.

III.2.2.4. Hypothèses concernant la formation des dépôts d'apatite

Comme souligné auparavant, de nombreuses transformations du matériau d'apatite ont lieu lors de la projection plasma. Les hypothèses émises pour expliquer ces différentes transformations sont détaillées sur le schéma de la Figure III-12. Celui-ci résume les différentes étapes de la réalisation de dépôts d'apatite par projection plasma, allant du traitement thermocinétique des particules dans le jet plasma jusqu'à leur étalement sur le substrat et la construction du dépôt. Dans un premier temps, les particules sont entièrement fondues dans le plasma. Leur température moyenne de surface, très élevée (2700°C), et largement supérieure

à la température de fusion de l'apatite (2070°C), atteint peut-être la température de vaporisation de l'apatite, et il est possible qu'il y ait, en périphérie de certaines particules, une décomposition de la structure apatite. En supposant que l'apatite se décompose en trois phases La_2O_3 , SiO_2 et SrO , qui sont les précurseurs nécessaires à la préparation de l'apatite par voie solide, et sachant que la température de vaporisation de la silice est proche de 2250°C, il est possible que la silice présente à la surface des particules passe en phase vapeur. Les particules d'apatite fondues ont alors une composition hétérogène ; leur cœur, constitué d'apatite, est entouré de phases fortement concentrées en lanthane créées lors de la vaporisation de la silice. Dans un deuxième temps, les particules vont s'étaler sur le substrat. Lors de leur impact, l'écart très élevé entre leur température et celle du substrat induit une trempe des particules, tout particulièrement au niveau de la zone de contact. En effet, c'est en périphérie que la température des particules est la plus élevée et également, c'est cette partie qui va être en contact en premier avec le substrat. Par conséquent, ce sont principalement les zones périphériques des particules, fortement concentrées en lanthane, qui subiront une trempe et deviendront amorphes.

De ces différents phénomènes résulte la formation de dépôts plasma d'apatite de composition chimique hétérogène, avec des zones de contraste gris foncé et gris clair sur la micrographie MEB en mode BSE. Ces zones de contraste gris foncé constituent le cœur des lamelles et sont composées d'apatite alors que les zones de contraste gris clair sont situées à l'interface entre les lamelles et sont des zones amorphes fortement concentrées en lanthane.

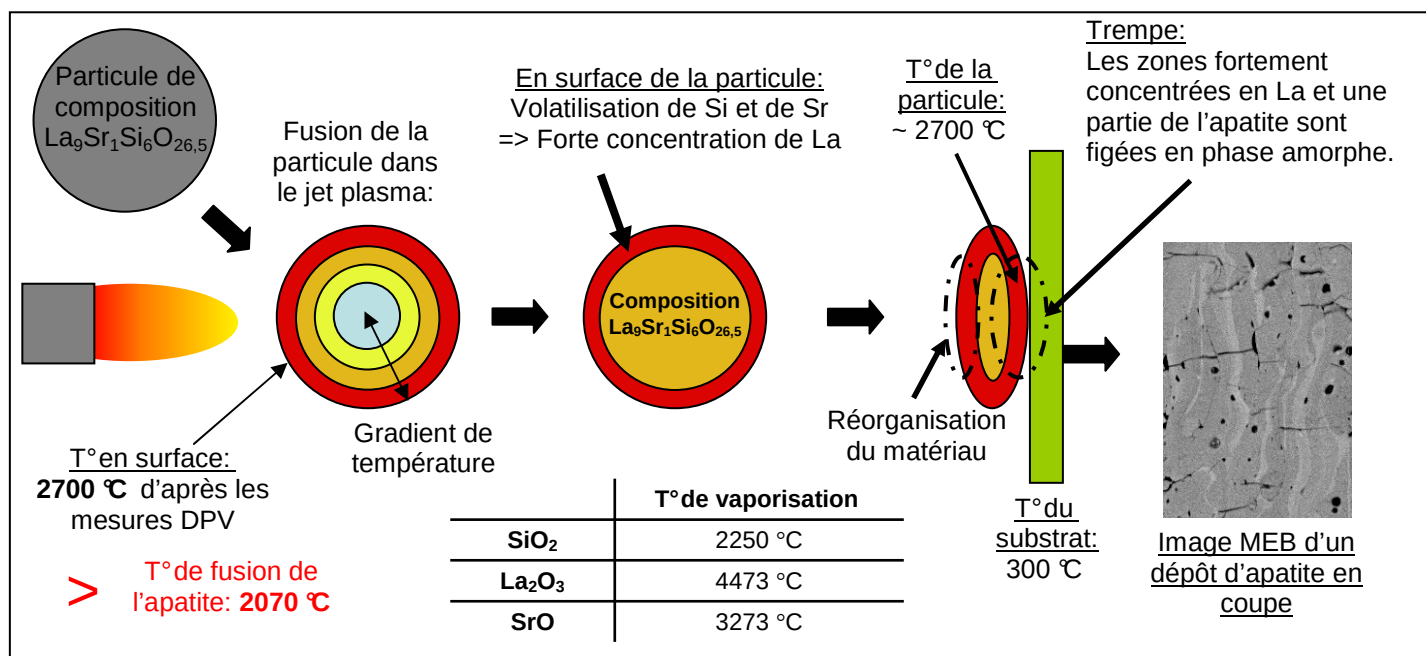


Figure III-12 : Schéma représentant le traitement des particules d'apatite et leur étalement sur le substrat.

En conclusion, l'apatite, de par sa composition chimique relativement complexe, est délicate à mettre en oeuvre par projection plasma. En effet, pour parvenir à fondre une céramique à faible conductivité thermique comme l'apatite et ainsi obtenir des dépôts denses, il est nécessaire d'utiliser des conditions de projection plasma relativement énergétiques qui conduisent à des problèmes de décomposition de la structure apatite dans le jet plasma, avec formation de zones amorphes fortement concentrées en lanthane dans les dépôts. Cette présence d'amorphe et d'hétérogénéités de composition dans les dépôts plasma d'apatite risque toutefois de diminuer fortement leur conductivité ionique. Pour limiter ces phénomènes de décomposition en vol des particules d'apatite dans le plasma, des conditions de projection moins énergétiques ont été utilisées.

III.2.3. Détermination de conditions de projection permettant de limiter la décomposition en vol de l'apatite

III.2.3.1. Choix et caractéristiques des paramètres de projection utilisés pour limiter la décomposition en vol de l'apatite

A partir de la condition de projection n°1, permettant l'obtention de dépôts denses mais impliquant la décomposition de l'apatite en vol dans le jet plasma et la formation d'amorphe, qui peuvent entraîner une diminution de la conductivité ionique des dépôts, de nouvelles conditions opératoires, moins énergétiques, ont été sélectionnées. L'utilisation de conditions moins énergétiques devrait, a priori, permettre de réduire la température des particules en vol dans le plasma, limitant ainsi la décomposition de la structure apatite, et réduisant également la quantité d'amorphe formé puisque le phénomène de trempe est alors moins important. Comme souligné dans le chapitre I (§ I.4.3.2), la température des particules à l'impact dépend de trois facteurs principaux qui sont l'enthalpie du plasma, le transfert de chaleur plasma-particules et leur temps de séjour dans le plasma. L'intensité du courant d'arc avec les conditions de projection n°1, ainsi que la quantité d'hydrogène qu'il contient, ont donc été abaissées pour tenter de réduire la température des particules. Parallèlement, la distance de projection a été réduite pour diminuer le temps de séjour des particules dans le plasma, et ainsi tenter de diminuer leur température (Tableau III-6).

Tableau III-6 : Conditions de projection utilisées : débits volumiques et intensités des mélanges plasmagènes, distances de projection et enthalpies massiques associées.

Condition de projection	1	5	6
Débit volumique des gaz: Ar-He-H ₂ (l.min ⁻¹)	12-45-3	12-45-3	12-45-0
Intensité (A)	500	400	360
Distance de projection (mm)	100	100	80
Enthalpie massique spécifique (10 ³ J.g ⁻¹)	30,7	23,0	17,7

Les variations de l'enthalpie massique des mélanges plasmagènes en fonction de leur température ont été tracées (

chaque plasma a été estimée.

Les variations de l'enthalpie massique des mélanges plasmagènes en fonction de leur température ont été tracées (Figure III-13). A partir de ces courbes et des valeurs d'enthalpie massique des différents mélanges plasmagènes calculées à partir des conditions expérimentales, la température moyenne en sortie de torche de chaque plasma a été estimée. On remarque, d'après les résultats exposés dans le Tableau III-7, que la température moyenne des plasmas en sortie de torche diminue avec leur enthalpie massique et également avec leur intensité. En revanche, les conductivités thermiques ne sont que légèrement plus faibles pour les deux nouveaux mélanges. Par conséquent, des températures de particules plus faibles sont attendues pour les deux nouveaux mélanges plasmagènes, avec des vitesses équivalentes.

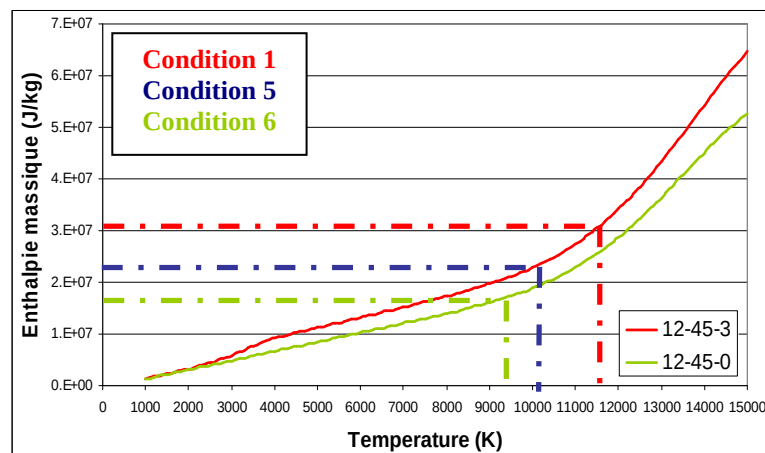


Figure III-13 : Graphes de l'enthalpie massique des plasmas en fonction de la température pour les conditions de projection 1, 5 et 6 (obtenus avec le logiciel ALEX).

Réf. de projection	Propriétés du plasma en sortie de torche	
	Température moyenne (K)	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
1	11550	1,50
5	10050	1,38
6	9600	1,41

Tableau III-7 : Température et conductivité thermique des différents mélanges plasmagènes en sortie de torche.

III.2.3.2. Microstructure et composition des dépôts plasma d'apatite en fonction des conditions de projection

III.2.3.2.1. Composition des dépôts plasma d'apatite en fonction des conditions de projection

D'après les diffractogrammes DRX des dépôts 1 et 6 (Figure III-14), la « bosse » proportionnelle à la quantité d'amorphe, est moins importante pour le dépôt 6 que pour le dépôt 1. L'utilisation de conditions de projection moins énergétiques permet donc bien de diminuer la quantité d'amorphe dans les dépôts plasma d'apatite. Une évolution similaire a été constatée avec des dépôts d'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ mis en forme par projection plasma [Sun2003 ; Tsui1998].

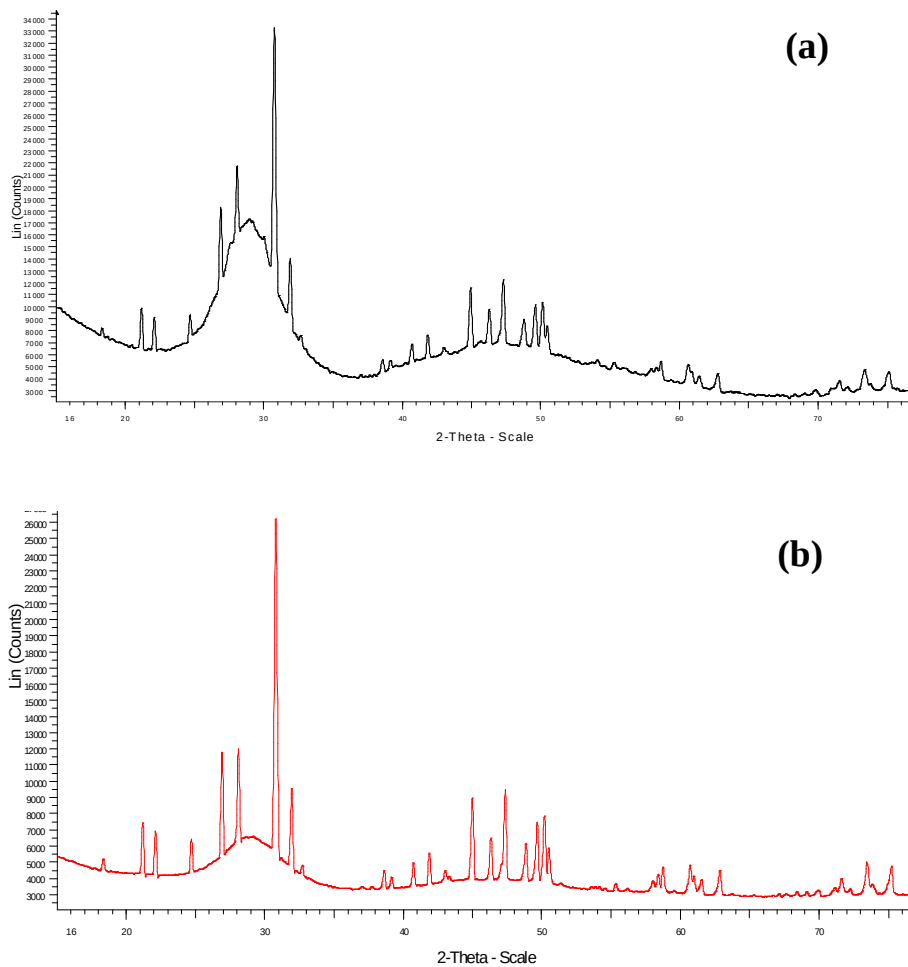


Figure III-14 : Analyses DRX des dépôts plasma d'apatite : (a) condition de projection 1, (b) condition de projection 6.

Des analyses élémentaires par ICP-AES révèlent une limitation de l'appauvrissement en silice dans les dépôts avec l'utilisation de conditions de projection moins énergétiques (Tableau III-8). Comme supposé préalablement, la baisse des températures du plasma, et donc des particules d'apatite, induit une volatilisation moins importante de silice.

Tableau III-8 : Analyses ICP-AES du pourcentage massique des éléments La, Sr, Si et O présents dans la poudre initiale d'apatite et dans les dépôts 1, 5 et 6.
(Erreurs d'incertitude: 2,5, 0,3, 0,2 et 2,1% pour La, Si, Sr et O, respectivement)

	Pourcentage atomique (%)			
	La	Si	Sr	O
Rapport théorique	64,8	8,7	4,5	22,0
Poudre initiale d'apatite	63,1	8,7	4,2	21,1
Dépôt plasma - Condition 1	67,8	7,2	4,5	19,6
Dépôt plasma - Condition 5	65,3	7,5	4,6	21,0
Dépôt plasma - Condition 6	64,8	7,7	4,5	22,6

III.2.3.2.2. Microstructure des dépôts plasma d'apatite en fonction des conditions de projection

Les porosités ouverte et totale des dépôts ont respectivement été mesurées par poussée d'Archimède et par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau III-9. On remarque que l'utilisation de mélanges plasmagènes plus énergétiques favorise la réduction de la porosité au sein des dépôts. A l'exception des dépôts 1 et 5, le dépôt 6 a une quantité de porosité fermée non négligeable. La porosité fermée présente dans le dépôt 6 résulte certainement de défauts de fusion des particules liés à la plus faible température du plasma (§ I.4.5.2).

Tableau III-9 : Porosités ouverte et totale des dépôts plasma d'apatite 1, 2 et 3.

Condition de projection	1	5	6
Porosité ouverte mesurée par poussée d'Archimède (%)	5,4 ± 0,3	5,9 ± 0,2	7,6 ± 0,4
Porosité totale mesurée par analyse d'images (%)	5,5 ± 0,6	6,0 ± 0,6	9,1 ± 0,8

Une mesure de taux de fuite sous air a été réalisée pour vérifier l'étanchéité du dépôt plasma d'apatite le moins dense (dépôt 6). A une pression de 500 mbar et avec un dépôt de 200 µm d'épaisseur, la valeur de taux de fuite obtenue est de 0,035 mbar.l.s⁻¹.cm⁻². Cette valeur étant relativement faible, on peut considérer que l'étanchéité des dépôts plasma d'apatite est suffisante pour garantir un fonctionnement de la pile SOFC avec ce type de dépôts comme électrolyte.

III.2.3.3. Conclusion

Les dépôts d'apatite obtenus par projection plasma sous air sont relativement denses bien qu'ils ne soient pas totalement cristallisés et que les parties amorphes soient enrichies en lanthane par rapport à la composition d'apatite attendue. Une des solutions retenues, pour réduire la quantité d'amorphe et limiter les hétérogénéités de composition dans les dépôts, a été de diminuer la température des particules en vol dans le jet plasma en utilisant des conditions de projection moins énergétiques. Cette solution permet, en effet, d'avoir des dépôts d'apatite mieux cristallisés et avec une composition plus proche de la composition théorique attendue mais entraîne une diminution de leur densité.

Compte tenu des résultats obtenus pour les différentes conditions de projection utilisées, il apparaît donc difficile d'obtenir à la fois une densité élevée des dépôts et la composition d'apatite requise pour une même condition de projection. D'une part, des dépôts denses vont être réalisés à partir de conditions de projection très énergétiques, mais une forte décomposition de l'apatite dans le plasma va être induite. D'autre part, l'utilisation de conditions moins énergétiques va permettre de limiter la décomposition de la structure apatite dans le plasma mais va conduire à une augmentation conséquente de la porosité des dépôts. Pour conclure, la voie choisie pour assurer une densité élevée des dépôts d'apatite tout en conservant la composition initiale est de coupler l'étape de projection plasma dans des conditions faiblement énergétiques à une étape ultérieure de frittage.

III.3. Evolution des caractéristiques physico-chimiques et microstructurales des dépôts plasma d'apatite avec la température et influence du frittage

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence des traitements thermiques sur la composition et la microstructure des dépôts plasma d'apatite. Pour un fonctionnement de pile SOFC à 700°C, il est essentiel que la composition et la structure cristallographique des dépôts soient stables avec la température. De plus, des traitements thermiques sont nécessaires après projection plasma car ils vont permettre, d'une part, d'obtenir une cristallisation des dépôts plasma d'apatite, et d'autre part, de réduire leur porosité des dépôts plasma d'apatite. En effet, une cristallisation complète et une meilleure densification des dépôts sont requises pour obtenir des résultats de conductivité ionique suffisamment performants.

Cette partie aborde tout d'abord l'évolution de la composition des dépôts plasma avec la température. Ensuite, les effets du frittage classique et du frittage par SPS sur la microstructure et les propriétés électrochimiques des dépôts ont été étudiés. Le frittage par SPS, en comparaison au frittage classique, conduit généralement à une meilleure densification des échantillons.

Dans ce travail, les dépôts seront référencés de la manière suivante :

- le dépôt i correspondra au dépôt plasma non fritté réalisé avec la condition de projection n°i,
- le dépôt iF correspondra au dépôt i fritté de manière classique à 1550°C pendant 2 heures,
- le dépôt iF_(SPS - température de frittage) correspondra au dépôt i fritté par SPS pendant 5 minutes.

III.3.1. Evolution des caractéristiques physico-chimiques et microstructurales des dépôts plasma d'apatite avec la température

Des analyses en température par thermogravimétrie, dilatométrie et DRX, ont été menées pour étudier l'évolution des dépôts plasma d'apatite avec la température.

III.3.1.1. Analyses par ATD/ATG des dépôts plasma d'apatite

L'évolution en température des dépôts 1 et 6 a tout d'abord été caractérisée par analyses thermiques différentielle (ATD) et gravimétrie (ATG) jusqu'à 1450°C à pression atmosphérique et sous air sec. La rampe de montée en température retenue pour ces analyses est de 10°C.min⁻¹. Lors de l'analyse ATD du dépôt 1, deux pics exothermiques sont observés aux alentours de 820 et 880°C (Figure III-15.a). Ces pics correspondent a priori à des phénomènes de cristallisation. À l'inverse, un seul pic exothermique est observé

lors de l'analyse ATD du dépôt 6, (Figure III-15.b). Des analyses par DRX en température, présentées au paragraphe suivant, vont permettre de démontrer ces phénomènes de cristallisation.

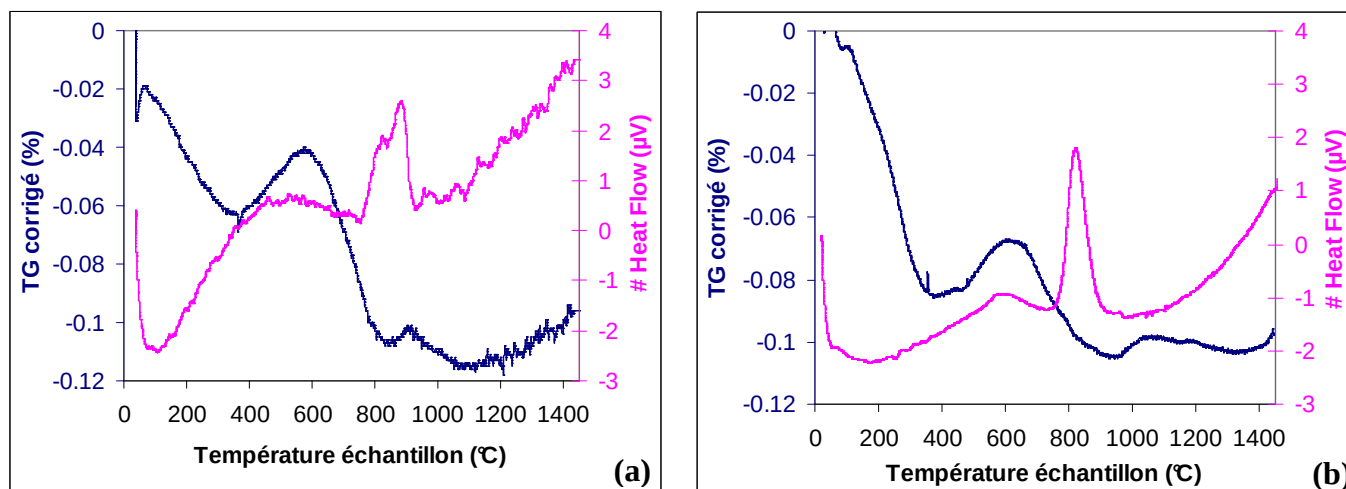


Figure III-15 : Analyses ATD/ATG sous air des dépôts d'apatite (a) 1 et (b) 6.

En ATG, on observe pour les deux échantillons une perte de masse quasi-continue jusqu'à 300°C qui pourrait correspondre à une déshydratation. Ensuite, une très légère reprise en masse est constatée pour les deux échantillons aux alentours de 550-600°C, elle semble associée à une réaction exothermique sur les courbes d'ATD. Des analyses ATD/ATG du dépôt 1 ont également été menées sous gaz neutre (hélium) jusqu'à 1450°C. D'après ces analyses, aucune reprise en masse n'est constatée avec la température. Il est donc possible que cette légère augmentation de masse soit liée à une reprise en oxygène des dépôts plasma d'apatite.

III.3.1.2. Analyses par DRX en température des dépôts plasma d'apatite

Pour compléter les résultats des analyses ATD/ATG, des études par DRX en température ont été réalisées. La Figure III-16.a et la Figure III-16.b montrent respectivement les diagrammes DRX des dépôts d'apatite 1 et 6, chauffés de la température ambiante à 500°C par intervalle de 50°C, puis de 500 à 900°C par intervalle de 10°C. La rampe de montée en température utilisée pour ces expériences est de 1°C.min⁻¹. Notons que le thermocouple n'est pas en contact direct de l'échantillon mais chemisé dans l'enceinte de mesure. A priori, les valeurs de température sont sous-estimées.

Comme vu précédemment, le dépôt 1, à température ambiante, est constitué d'amorphe et de la phase apatite cristallisée. On note aussi la présence d'alumine liée au fait que le dépôt est placé dans un creuset en alumine pour l'analyse DRX. Lors de la montée en température, aucun changement de composition du dépôt

1 n'est observé jusqu'à 620°C. A partir de cette température, la large bosse caractérisant l'amorphe commence à disparaître et l'intensité des pics caractérisant l'apatite augmente. Ces phénomènes sont liés à la cristallisation de l'apatite. Ces résultats sont proches de ceux de Gao *et al* qui ont observé par DRX un début de cristallisation des dépôts plasma d'apatite $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ vers 700°C [Gao2008]. En augmentant encore la température, de nouveaux pics apparaissent vers 720°C, indiquant la cristallisation de la phase La_2O_3 . La formation de cette phase est vraisemblablement liée à la transformation, lors de l'augmentation de la température, des phases amorphes riches en lanthane présentes dans le dépôt projeté d'apatite. Après 900°C, aucun changement de composition du dépôt n'est constaté.

D'après les analyses DRX en température du dépôt 6, les phénomènes de cristallisation des phases apatite et La_2O_3 ont lieu aux mêmes températures que pour le dépôt 1. Toutefois, la quantité de La_2O_3 formée est beaucoup plus faible lors du chauffage du dépôt 6 que lors de celui du dépôt 1. Par ailleurs, lors de l'analyse précédente par ATD du dépôt 6, un seul pic exothermique est observé, il résulte de la cristallisation de l'apatite. Par conséquent, il semble que la quantité de La_2O_3 formée lors du chauffage des dépôts plasma d'apatite soit proportionnelle à la quantité de phases amorphes riches en lanthane qu'ils contiennent, et également, qu'elle diminue avec l'utilisation de conditions de projection moins énergétiques.

Les phénomènes de cristallisation des dépôts plasma d'apatite ne sont pas observés exactement aux mêmes températures que lors des analyses ATD précédentes. Cela est sûrement lié au fait que les conditions de mesure des températures sont différentes pour les deux techniques d'analyse. En conséquence, il est préférable de considérer que les températures de cristallisation des phases apatite et La_2O_3 sont respectivement de 820 et 880°C.

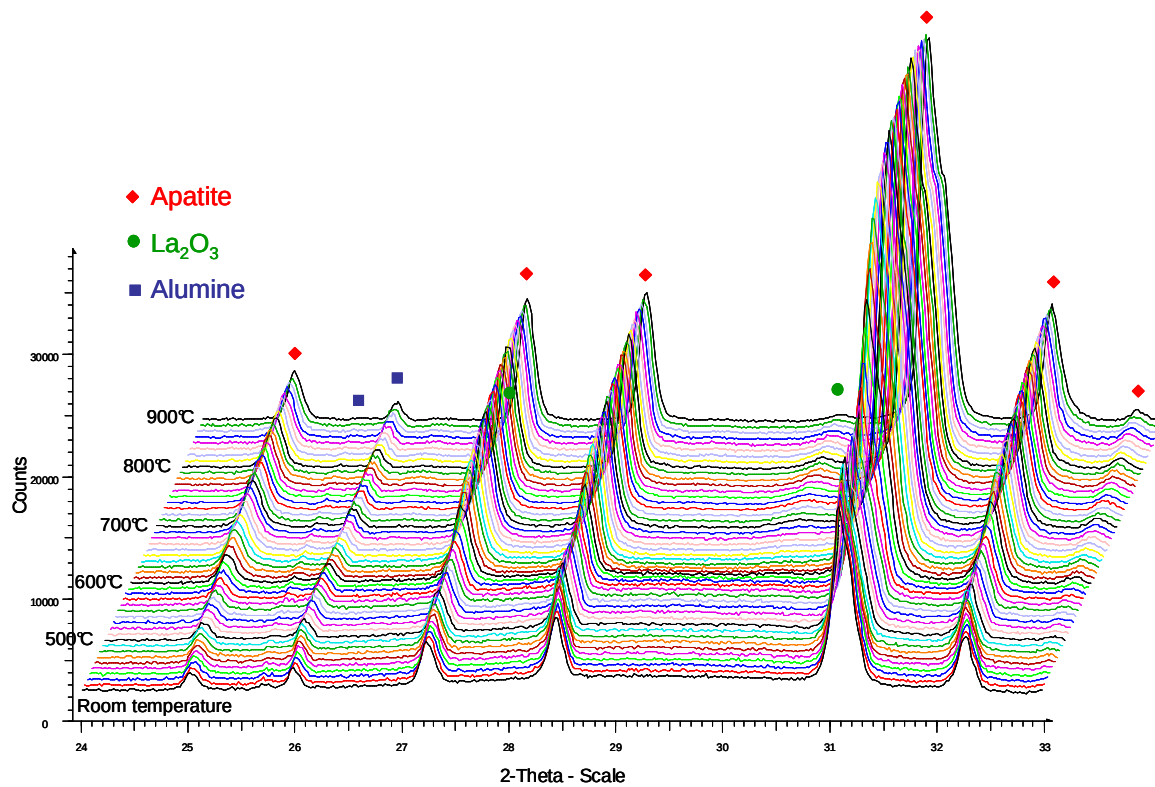
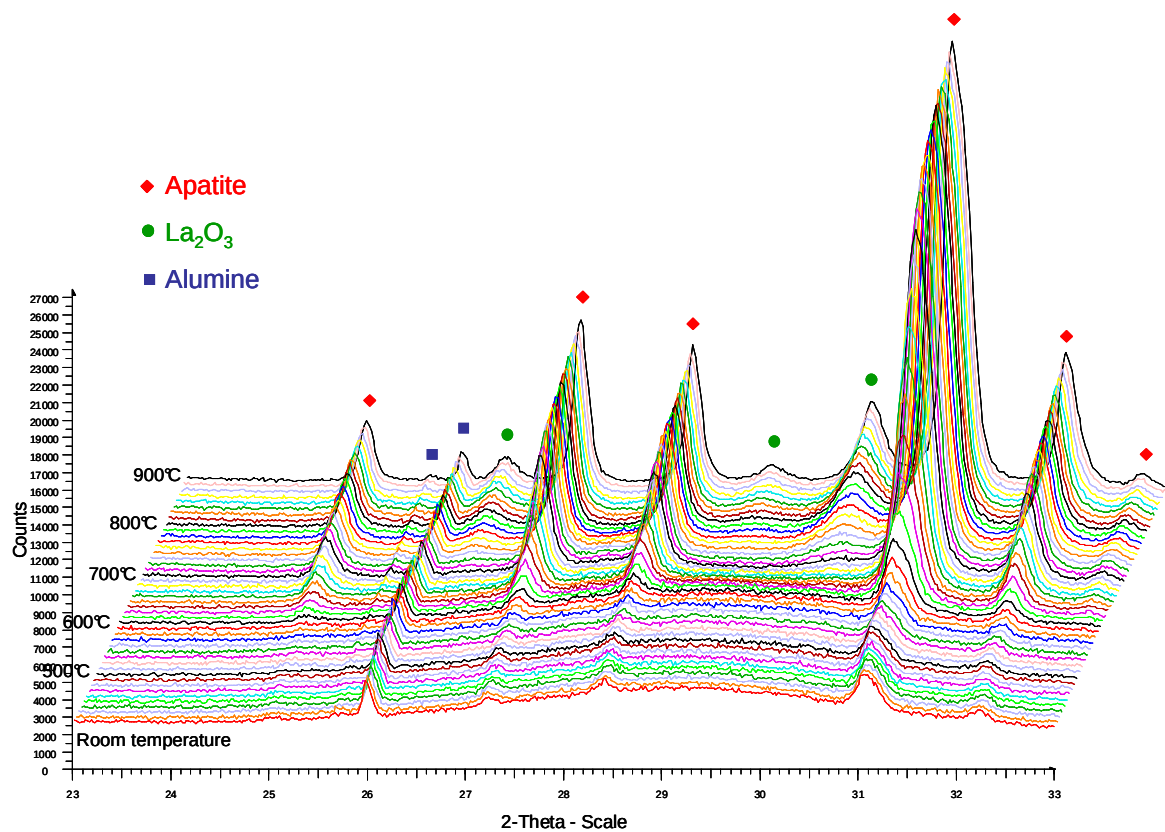


Figure III-16 : Analyses DRX en température sous air (a) du dépôt d'apatite 1 et (b) du dépôt d'apatite 6.

III.3.1.3. Analyses par dilatométrie des dépôts plasma d'apatite

Des mesures dilatométriques ont également été effectuées pour caractériser les variations de volume des dépôts 1 et 6 avec la température. Le cycle utilisé pour ces mesures est constitué d'une rampe de montée en température de $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et d'un palier à 1600°C de 2 heures. D'après les mesures présentées sur la Figure III-17, les variations de volume avec la température des dépôts 1 et 6 sont très différentes, notamment à partir de la température de 750°C , qui correspond à peu près à la température de cristallisation des dépôts. A cette température, le volume du dépôt 1 tend à diminuer légèrement. Ensuite, à partir d'une température proche de 1300°C , on observe un net retrait du matériau, caractéristique du phénomène de frittage. Certains travaux ont montré que la cristallisation de matériaux amorphes tels que la mullite, la cordiérite ou la stéatite conduit effectivement à une réduction de leur volume [Rohan2004 ; Withey2007]. A l'inverse, le dépôt 6 se dilate à partir de 750°C environ. Ensuite, une forte réduction de son volume, lié très probablement au phénomène de frittage, débute vers 1050°C . Les évolutions différentes de volume des deux échantillons s'expliquent peut-être par le fait que leurs compositions sont différentes. Il est possible que la cristallisation de l'apatite seule conduit à une dilatation du matériau, tandis que la cristallisation de l'apatite couplée à celle de l'oxyde de lanthane La_2O_3 réduit le phénomène de dilatation et entraîne une légère diminution du volume du matériau. Malgré cela, il apparaît que les réductions de volume des deux échantillons sont relativement similaires après le cycle complet de frittage à 1600°C .

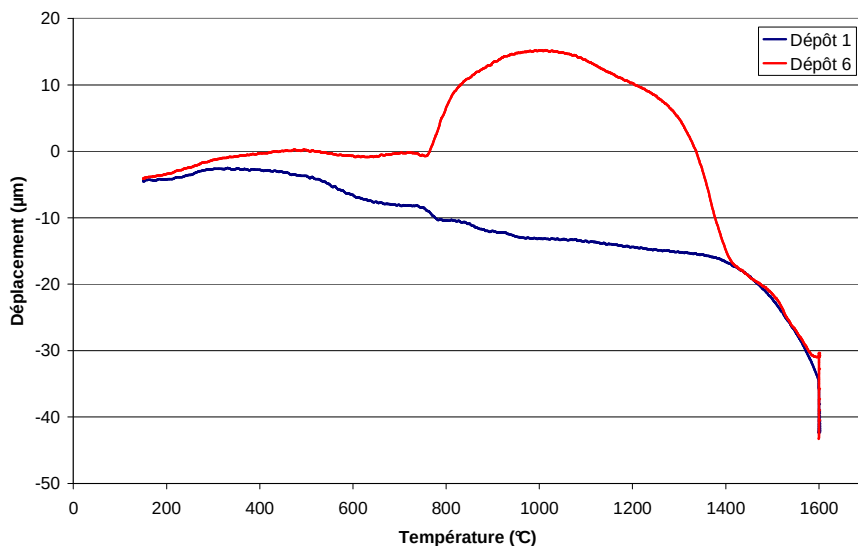


Figure III-17 : Courbes dilatométriques sous air des dépôts plasma d'apatite 1 et 6.

III.3.2. Influence du frittage classique sur les caractéristiques microstructurales des dépôts plasma d'apatite

Compte tenu des résultats obtenus précédemment, il apparaît difficile par projection plasma sous air d'augmenter davantage la densité des dépôts d'apatite tout en conservant leur structure cristallographique.

Il aurait pu être intéressant d'augmenter largement la température du substrat pour tenter d'obtenir des dépôts mieux cristallisés et plus denses. Il a été montré dans le cas de dépôts en zircone yttrée que le chauffage des dépôts à 1000°C permet effectivement une augmentation de la densité des dépôts [Xing2008]. Toutefois, la couche intermédiaire soluble, présente entre le substrat et le dépôt, et nécessaire pour l'obtention d'un dépôt autoporté, risque de se dissoudre à haute température. Par conséquent, la solution de chauffer le substrat pour initier un frittage « in-situ » des dépôts n'a pas été choisie. Il nous a semblé préférable d'appliquer aux dépôts plasma d'apatite un post-traitement par frittage dans un four.

III.3.2.1. Influence du frittage sur la microstructure des dépôts plasma d'apatite

D'après les travaux antérieurs sur le frittage conventionnel des apatites, trois températures de frittage ont été sélectionnées : 1450, 1550 et 1650°C [Bonhomme2009 ; Brisse2006]. Les cycles de frittage sont composés de rampes de montée et de descente en température de 120°C.h⁻¹ et d'un palier de 2h à la température de frittage. Des mesures de porosité ouverte ont été effectuées sur les dépôts 1 et 6 frittés aux différentes températures. D'après ces résultats, on note une réduction de la porosité ouverte du dépôt 1 lorsque la température de frittage est supérieure à 1550°C. En effet, la porosité n'est plus que de 0,5% pour le dépôt 1 fritté à 1550°C, contre 2% pour ce même dépôt fritté à 1450°C. À l'inverse, le taux de porosité ouverte dans le dépôt 6 ne semble pas varier quelle que soit la température de frittage utilisée, elle est de l'ordre de 3%. La température de 1550°C a donc été retenue pour le frittage des dépôts plasma d'apatite.

Le Tableau III-10 présente de manière plus détaillée les valeurs de porosité des dépôts 1 et 6 avant et après un frittage à 1550°C (porosité ouverte mesurée par poussée d'Archimède et porosité totale mesurée par analyse d'images), ainsi que deux valeurs de taux de fuite. D'après ces résultats, l'étape de frittage améliore nettement la densité et l'étanchéité des dépôts plasma d'apatite. Toutefois, le dépôt 1, même après frittage, est toujours plus dense que le dépôt 6.

Tableau III-10: Porosités et densités des dépôts 1 et 6 avant et après frittage.

		Porosité		Densité (%)	Taux de fuite sous air à $\Delta p = 500 \text{ mbar}$ ($\text{mbar.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)
		Porosité ouverte (%)	Porosité totale (%)		
Avant frittage	Dépôt 1	$5,4 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,6$	94,6	-
	Dépôt 6	$7,6 \pm 0,5$	$9,1 \pm 0,8$	90,9	0,035
Après frittage	Dépôt 1F	$0,7 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	97,4	-
	Dépôt 6F	$2,3 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,4$	94,7	0,010

III.3.2.2. Influence du frittage sur la composition des dépôts plasma d'apatite

Les coupes polies des dépôts frittés 1F et 6F ont été observées par MEB en mode BSE (Figure III-18). D'après ces micrographies, la composition du dépôt 6F paraît homogène ; alors qu'à l'inverse, des contrastes de nature chimique sont encore visibles dans le dépôt 1F. Les zones de contraste clair observées dans le dépôt 1F ont été analysées par EDS au MEB, elles correspondent aux phases cristallisées de La_2O_3 . Ces résultats confirment les résultats précédents obtenus par DRX. Un inconvénient de la présence de la phase La_2O_3 dans le dépôt 1 est son vieillissement prématuré. En effet, cette phase se transforme en $\text{La}(\text{OH})_3$ au cours du temps, ce qui engendre une décohésion du dépôt [Béchade2008 ; Bernal1985].

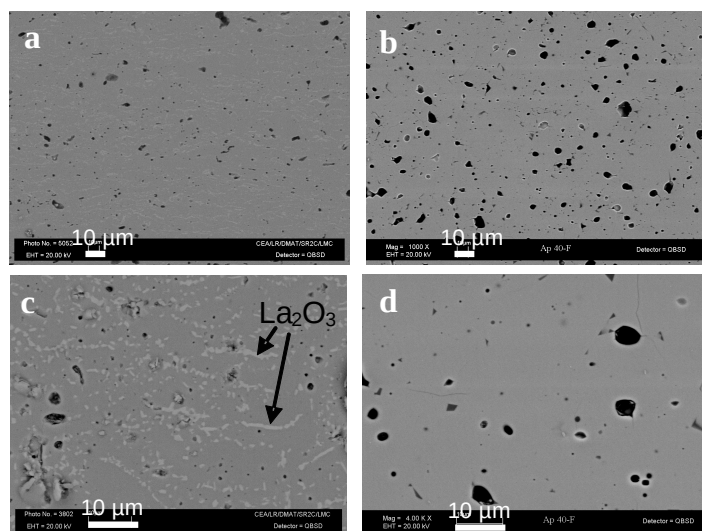


Figure III-18 : Observations MEB en mode électrons rétrodiffusés de coupes polies des dépôts d'apatite 1 (a, c) et 6 (b, d) après frittage.

Des analyses supplémentaires par microsonde de Castaing confirment les résultats précédents. Pour le dépôt 1F, un enrichissement en La ainsi qu'un appauvrissement en Si et en Sr sont observés dans les zones de contraste clair observées par MEB en mode BSE (Figure III-19). À l'inverse, la composition du dépôt 6F est bien homogène.

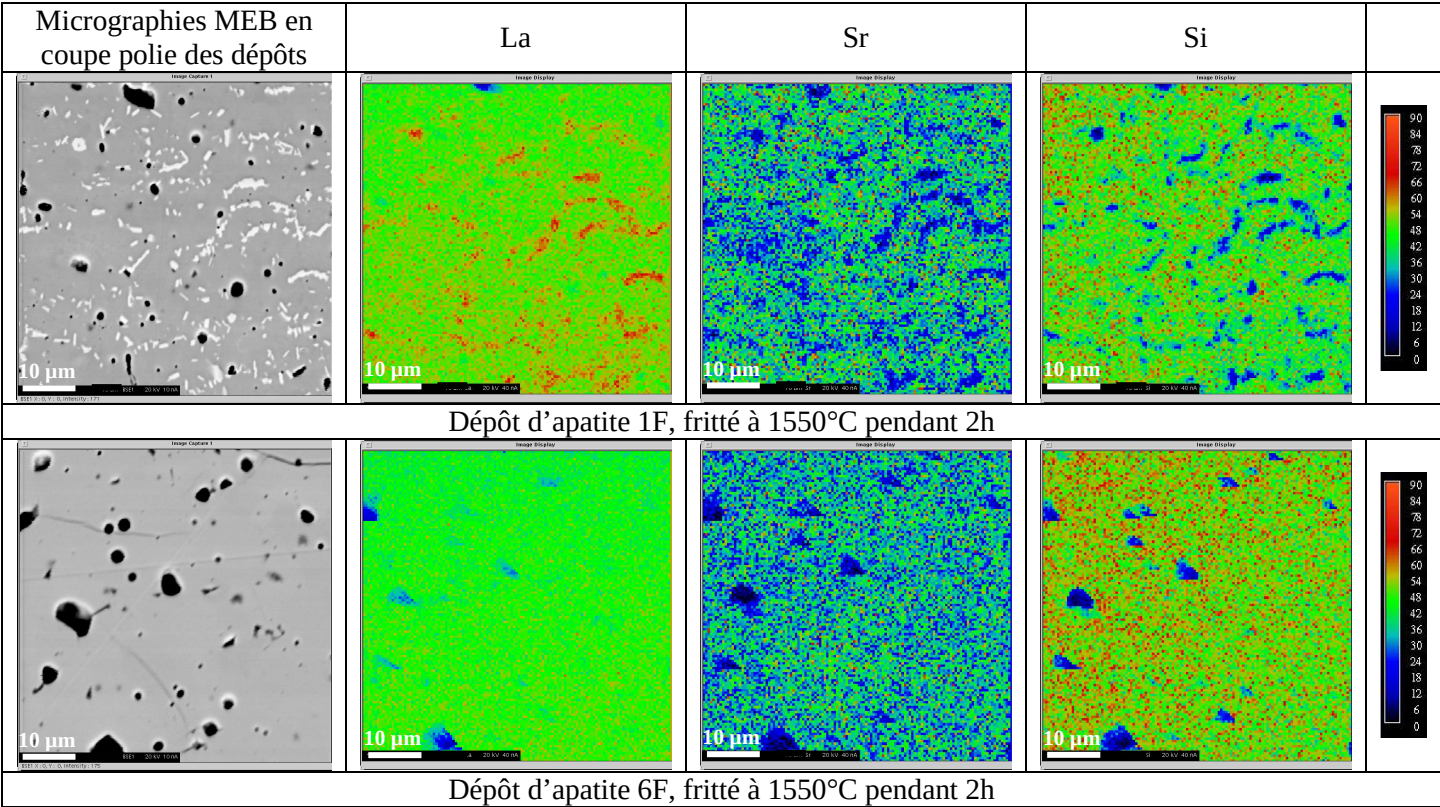


Figure III-19 : Cartographies par microsonde de Castaing de la distribution en éléments La, Sr et Si dans les dépôts plasma d'apatite 1 et 6.

Par ailleurs, des analyses par ICP-AES de la composition des dépôts 1F et 6F ont été menées. Elles révèlent que la distribution des éléments La, Sr, Si, O et des impuretés ne varie pas du tout après l'étape de frittage (Tableau III-11).

Tableau III-11: Analyses par ICP-AES du pourcentage atomique des éléments La, Sr, Si et O présents dans la poudre initiale d'apatite et dans les dépôts plasma d'apatite, avant et après frittage.

Réf. dépôt		1	1F	5	5F	6	6F
Pourcentage massique des éléments de l'apatite (%)	La	67,8	67,6	65,3	65,1	64,8	65,2
	Si	7,2	7,0	7,5	7,8	7,7	7,5
	Sr	4,5	4,8	4,6	4,6	4,5	4,7
	O	19,6	19,6	21,0	22,7	22,6	22,0
Pourcentage massique des impuretés (%)	Al	0,44	0,42	0,46	0,36	0,48	0,37
	Ca	0,04	0,08	0,11	0,05	0,09	0,05
	Zr	0,06	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01

Les coupes polies des dépôts d'apatite frittés 1 et 6 ont été attaquées chimiquement avec de l'acide chlorhydrique dilué à 19% pour pouvoir révéler les grains et les joints de grains présents dans les dépôts. D'après les micrographies des dépôts (Figure III-20), on note une large différence de la taille des grains dans les deux dépôts. En effet, les grains dans le dépôt 1F sont beaucoup plus petits que ceux dans le dépôt 6F, leurs diamètres moyens respectifs sont de 3 et 15 μm . La différence de taille de grains entre les deux dépôts est peut-être liée à la présence de la phase secondaire La_2O_3 dans le dépôt 1. En effet, il est possible que cette phase limite la croissance des cristallites lors du frittage. Ce phénomène a déjà été observé lors du frittage de zircone yttrée contenant du La_2O_3 . Dans la littérature, on l'explique en supposant que l'addition de La_2O_3 , due au rayon ionique important de l'ion La^{3+} , réduit le coefficient de diffusion du zirconium lors de la transformation en solution solide ce qui diminue la croissance des grains [Liu2009 ; Matsumoto2005].

Par ailleurs, on aperçoit dans le dépôt 6F des micro-fissures, des pores aux joints de grains et de petits pores dans les grains. Pour le dépôt 1F, il est difficile d'identifier les pores car on observe de nombreuses cavités qui résultent de l'attaque chimique préférentielle des phases La_2O_3 par rapport à l'apatite. Il apparaît néanmoins qu'il y a moins de pores inter-granulaires dans le dépôt 1F que dans le dépôt 6F.

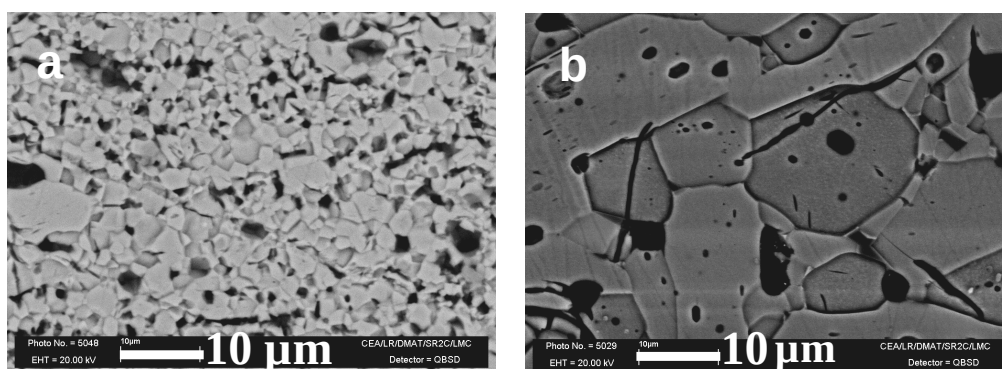


Figure III-20 : Observations MEB en mode électrons secondaires des coupes polies des dépôts plasma frittés 1 (a) et 6 (b) après une attaque chimique.

Pour vérifier que la composition du dépôt 6F correspond à la composition théorique $\text{La}_9\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+0.5}$ et en particulier pour estimer la stœchiométrie en oxygène qui influence largement les résultats de conductivité ionique, des investigations structurales par diffraction des neutrons à température ambiante ont été menées à l'ILL à Grenoble sur le dépôt 6F. Le diagramme de diffraction calculé pour le dépôt 6F est présenté sur la Figure III-21. L'apatite cristallise dans un système hexagonal et le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ a été utilisé pour calculer, par affinements de Rietveld, les occupations des sites des éléments de l'apatite. Les résultats des affinements sont présentés dans le Tableau III-12.

D'après ces résultats et sachant que les valences des ions La, Sr et Si sont respectivement de +3, +2 et +4, il est possible de calculer la composition du dépôt et notamment d'estimer l'excès en oxygène en appliquant la condition de l'électroneutralité. La composition calculée par ces affinements pour le dépôt 6F est $\text{La}_{8,71 \pm 0,29} \text{Sr}_{1,00 \pm 0,25} \text{Si}_6 \text{O}_{26,06 \pm 0,18}$, ce qui est légèrement différent de la composition théorique $\text{La}_9 \text{SrSi}_6 \text{O}_{26,5}$ attendue. Pour cette composition, il y a des lacunes cationiques sur le site du lanthane et seulement un léger excès en oxygène. Lambert *et al.* pour une apatite de même composition préparée par pressage-frittage trouve un δ de 0,35 [Lambert2006].

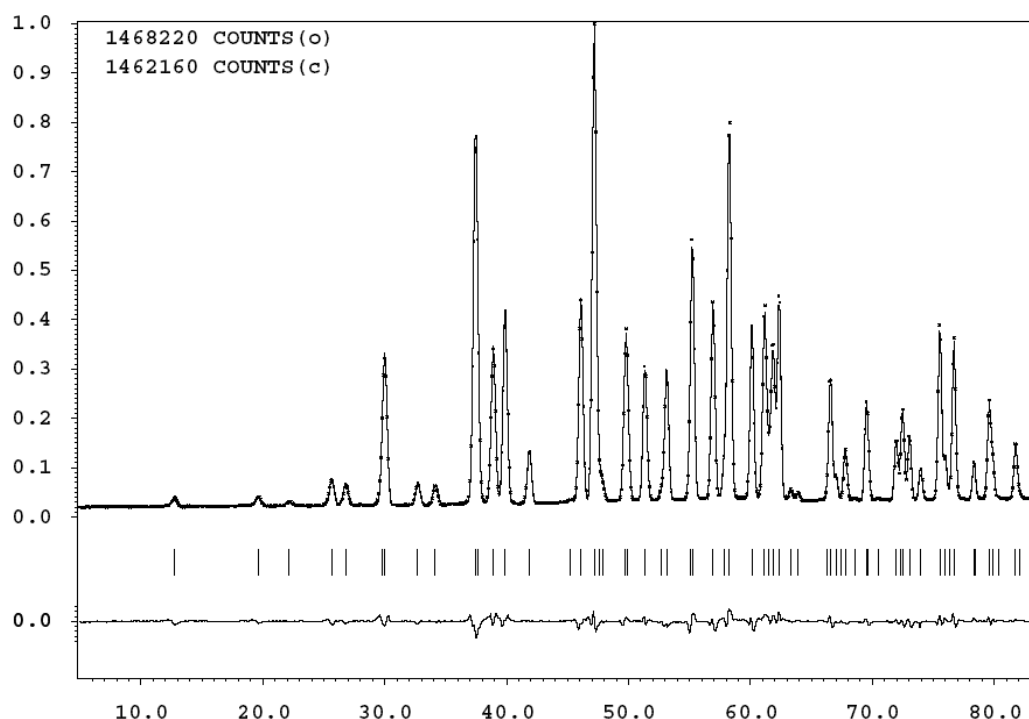


Figure III-21 : Diagramme de diffraction calculé pour le dépôt 6F.

Tableau III-12 : Résultats des affinements de structure et des paramètres de déplacement anisotropique obtenus par diffraction des neutrons sur le dépôt 6F.

a (Å)	9,7220(7)
c (Å)	7,2227(5)
Rp/ Rwp	2,51/3,34
Robs/Rwobs	0,83/0,84
La(1)/Sr(1), 4f, (1/3,2/3, z)	
Occup	0,68(6)/0,25
z	-0,0007(5)
U ₁₁	0,008(1)
U ₃₃	0,011(2)
La(2), 6h, (x, y, 1/4)	
x	0,2316(3)
y	-0,0131(3)
U ₁₁	0,007(1)
U ₂₂	0,008(2)
U ₃₃	0,005(1)
U ₁₂	0,003(1)
Si, 6h, (x, y, 1/4)	
x	0,4005(5)
y	0,3704(5)
U ₁₁	0,006(2)
U ₂₂	0,004(2)
U ₃₃	0,010(3)
U ₁₂	0,002(2)
O(1), 6h, (x, y, 1/4)	
x	0,3216(4)
y	0,4836(4)
U ₁₁	0,016(2)
U ₂₂	0,014(3)
U ₃₃	0,017(2)
U ₁₂	0,011(2)
O(2), 6h, (x, y, 1/4)	
x	0,5942(4)
y	0,4715(4)
U ₁₁	0,008(2)
U ₂₂	0,008(2)
U ₃₃	0,016(2)
U ₁₂	0,020(2)
O(3), 12i, (x, y, z)	
x	0,3422(3)
y	0,2529(3)
z	0,0697(3)
U ₁₁	0,034(2)
U ₂₂	0,011(1)
U ₃₃	0,009(1)
U ₁₂	0,013(1)
U ₁₃	-0,009(1)
U ₂₃	-0,003(1)
O(4), 2a, (0, 0, 1/4)	
U ₁₁	0,009(2)
U ₃₃	0,031(4)

Restrictions d'après la symétrie: $U_{11} = U_{22} = 2U_{12}$ pour les sites La(1) et O(4) sites, $U_{13} = U_{23} = 0$ pour les autres sites, excepté O(3).

III.3.3. Influence du frittage par « Spark Plasma Sintering » sur les caractéristiques microstructurales des dépôts plasma d'apatite

III.3.3.1. Influence du frittage SPS sur la microstructure des dépôts plasma d'apatite

Afin d'augmenter la densité des dépôts plasma d'apatite, des essais de frittage par SPS ont été réalisés à la Plate-Forme Nationale de Frittage Flash (PNF2) à Toulouse avec l'appareil SYNTEX 2080. Le frittage SPS est un frittage sous charge uni-axiale dont le principe est détaillé dans le chapitre I. Sur la Figure III-22 sont présentés les cycles appliqués aux échantillons 1 et 6 lors du frittage SPS. Le dépôt 1 a été fritté à 1550°C et le dépôt 6 a été fritté à deux températures différentes : 1550 et 1650°C. Ces températures correspondent à la température du moule en graphite. Le suivi de la température se fait par un thermocouple placé dans le moule de graphite au plus près de l'échantillon quand le frittage a lieu à des températures inférieures à 1000°C, ou à l'aide d'un pyromètre optique quand le frittage a lieu à des températures entre 600°C et 2000°C. La pression dans l'enceinte lors du frittage est d'environ 10 Pa.

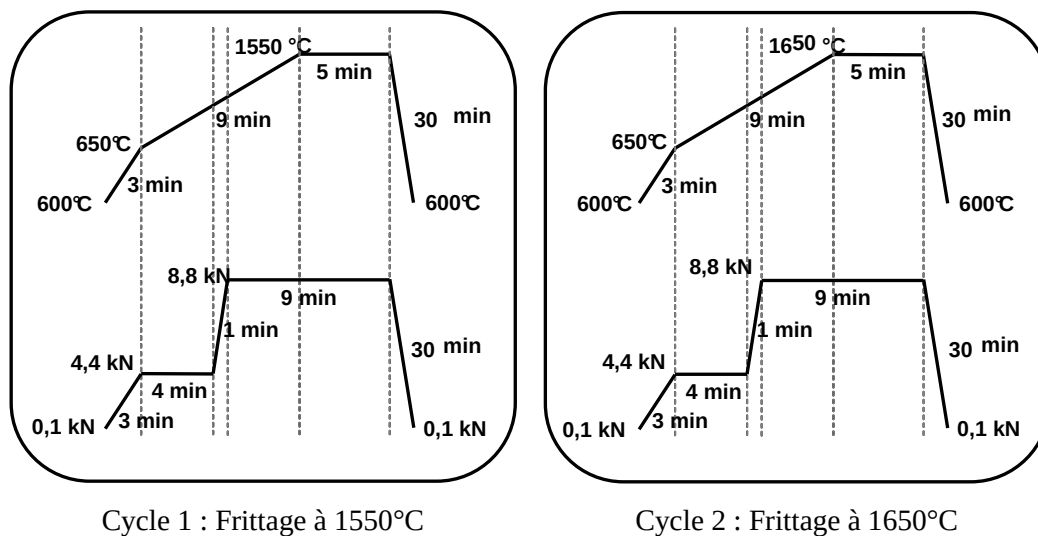


Figure III-22 : Cycles de frittage SPS appliqués aux dépôts plasma d'apatite 1 et 6.

Pour éviter la diffusion de carbone dans l'échantillon, une couche de nitrure de bore est appliquée sur toutes les parties en graphique entourant celui-ci. Après le frittage, un traitement à 700°C d'une heure est effectué sur les échantillons pour éliminer toutes traces résiduelles de carbone.

D'après les micrographies en coupe polie des dépôts 1 et 6 frittés par SPS, la porosité dans le dépôt 1F_(SPS-1550) (dépôt fritté par SPS à 1550°C) est quasiment nulle (Figure III-23). Le frittage par SPS, en comparaison au frittage classique, permet de réduire nettement la porosité de ce dépôt. A l'inverse, le dépôt préparé avec la condition 6 n'est pas dense après un frittage à 1550°C, ni après un frittage à 1650°C.

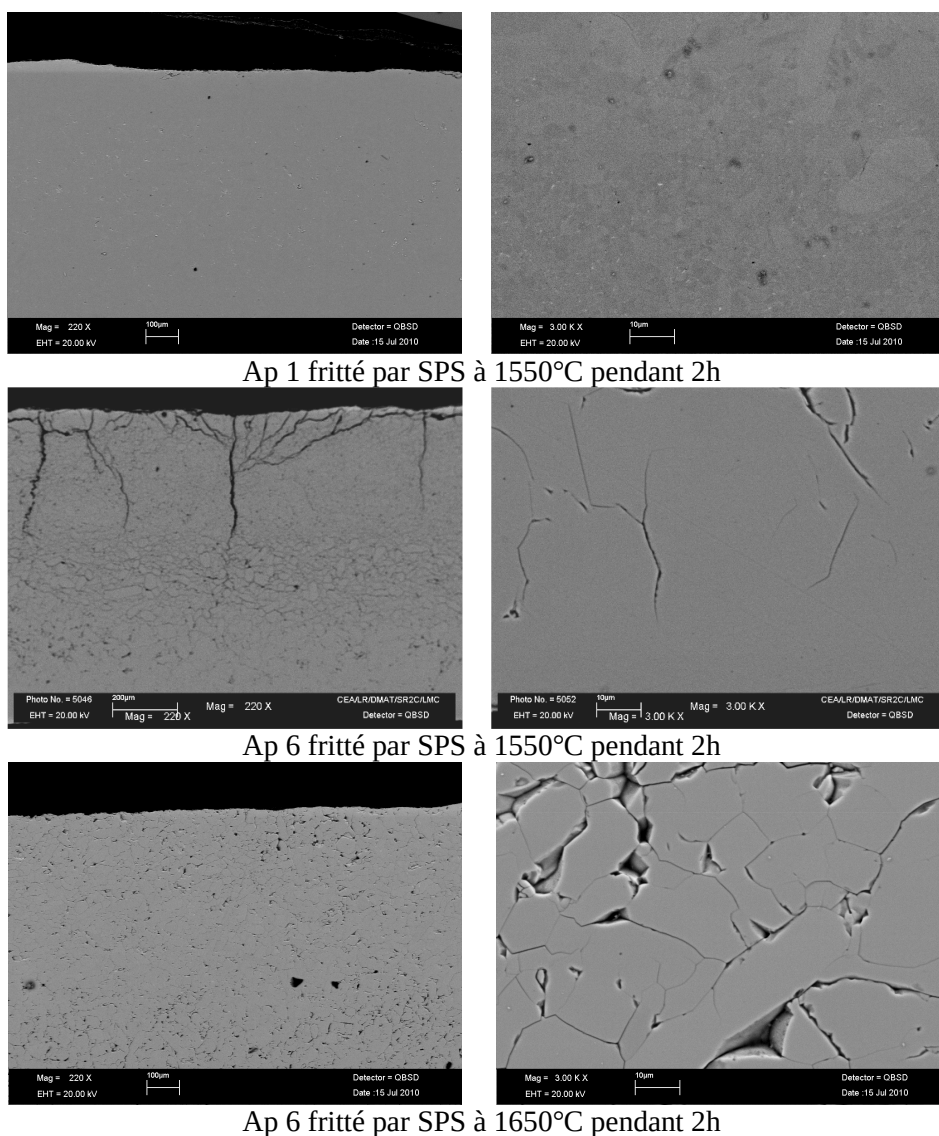


Figure III-23 : Observations MEB par BSE de coupes polies des dépôts d'apatite 1 et 6 frittés par SPS.

Les dépôts $6F_{(SPS-1550)}$ et $6F_{(SPS-1650)}$ présentent bien une structure granulaire mais les grains ne sont pas bien accolés les uns aux autres et la porosité est élevée. On remarque que le dépôt $6F_{(SPS-1550)}$ est largement fissuré sur une de ces faces. Par ailleurs, les analyses précédentes de l'évolution de volume du dépôt 6 avec la température ont montré une dilatation du dépôt lors de sa cristallisation (§ III.3.1.3). Cette dilatation, ainsi que les fortes contraintes thermique et mécanique subies par l'échantillon lors du frittage, sont sûrement à l'origine de sa forte porosité et de la présence de fissures. Les gradients thermiques au sein de l'échantillon sont tout particulièrement importants, d'autant plus que les pistons l'entourant lors du frittage SPS ne sont généralement pas à la même température (le piston placé au-dessus de l'échantillon est habituellement plus chaud).

Des attaques chimiques ont été effectuées pour analyser la taille des grains dans les dépôts $1F_{(SPS-1550)}$ et $6F_{(SPS-1650)}$. Comme lors du frittage classique, on note que les grains dans le dépôt $1F_{(SPS-1550)}$ sont beaucoup plus petits que ceux du dépôt $6F_{(SPS-1650)}$ (Figure III-24). Les diamètres moyens des grains sont de $2\text{ }\mu\text{m}$ pour le dépôt $1F_{(SPS-1550)}$ et $15\text{ }\mu\text{m}$ pour le dépôt $6F_{(SPS-1650)}$.

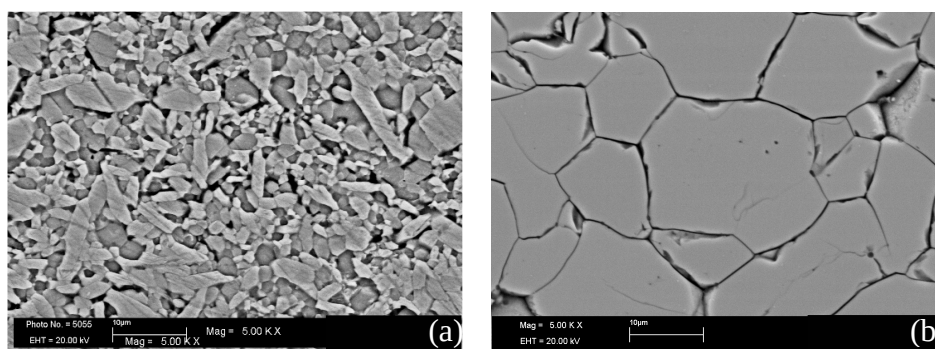


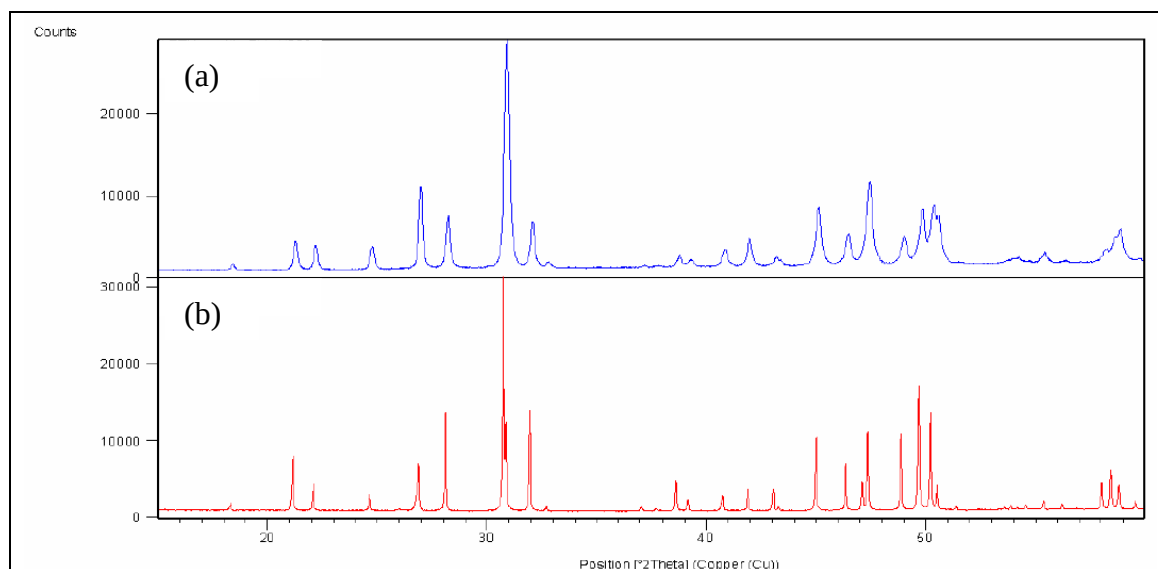
Figure III-24 : Observations MEB par BSE de coupes polies – après attaque chimique - des dépôts d'apatite (a) $1F_{(SPS-1550)}$ et (b) $6F_{(SPS-1650)}$.

III.3.3.2. Influence du frittage SPS sur la composition des dépôts plasma d'apatite

D'après les micrographies MEB par BSE, la composition des dépôts 1 et 6 frittés par SPS paraît homogène (Figure III-23). Toutefois, de légers contrastes de nature chimique, révélant des différences de composition entre les grains, apparaissent peut-être dans le dépôt $1F_{(SPS-1550)}$.

D'après les analyses DRX, les dépôts $1F_{(SPS-1550)}$ et $6F_{(SPS-1650)}$ sont entièrement cristallisés et sont uniquement constitués d'apatite. Toutefois, on constate un élargissement des pics sur le diffractogramme du dépôt $1F_{(SPS-1550)}$ (Figure III-25). Ce phénomène est peut-être lié à la présence de gradients de composition dans le matériau. L'observation de contrastes de nature chimique sur les micrographies MEB en mode BSE du dépôt $1F_{(SPS-1550)}$ confirme cette hypothèse (Figure III-23).

Par ailleurs, des analyses par ICP-AES de la composition des dépôts frittés par SPS révèlent que la distribution des éléments La, Sr, Si, O ne varie pas du tout après l'étape de frittage et que les éléments C, B et N, introduits lors du frittage, sont présents en quantité très négligeable.



III.3.4. Conclusion

Une évolution de la microstructure des dépôts s'opère lors du frittage avec une transformation de la structure lamellaire en une structure granulaire. Par ailleurs, le frittage permet d'obtenir des dépôts d'apatite moins poreux et totalement cristallisés. Toutefois, en fonction des conditions de projection initiales, les dépôts ne sont pas toujours uniquement constitués d'apatite après le frittage et peuvent contenir de l'oxyde de lanthane La_2O_3 . Le frittage par SPS des dépôts réalisés avec des conditions de projection relativement énergétiques permet notamment d'avoir une porosité quasiment nulle de ces dépôts et de limiter la formation de la phase secondaire La_2O_3 en leur sein. Cette technique de frittage paraît donc particulièrement intéressante, néanmoins, elle ne permet aujourd'hui que de fritter des pièces à architecture simple et de petites dimensions, le frittage de pièces plus complexes étant encore à l'état de développement. Par ailleurs, ce frittage s'effectuant sous vide, il est possible qu'il y ait une légère réduction en oxygène dans les dépôts qui pourrait conduire à une diminution de leurs performances électrochimiques.

III.4. Caractérisations microstructurales et physico-chimiques de demi-cellules constituées de cathodes en nickelate et d'un électrolyte en apatite.

En vue d'une application éventuelle dans un cœur de pile des électrolytes en apatite préparés par projection plasma, des cellules symétriques « cathode en nickelate – électrolyte en apatite » ont été fabriquées. Les matériaux de cathodes étudiés, de formulation $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ et Pr , ont été préparés par sérigraphie à deux températures de frittage différentes : 1100 et 1150°C. Les électrolytes utilisés pour la réalisation de ces cellules sont les dépôts d'apatite frittés les plus denses (type dépôt 1F).

III.4.1. Mise en forme des cathodes par sérigraphie

Les matériaux de cathodes ont été préparés à l'ICMCB par sérigraphie de barbotines de nickelate. Celles-ci sont constituées de poudres commerciales de nickelates d'une granulométrie moyenne de 0,5 μm (fournisseur : Marion Technologies), d'un composé organique et d'un solvant permettant d'abaisser la viscosité. Le procédé de sérigraphie consiste à réaliser des couches par impression à travers un écran (Figure III-26). Cet écran est une toile en inox avec un masque de diamètre équivalent à celui des futurs dépôts de cathode. Cette toile, tendue sur un support de type cadre métallique, est positionnée au dessus de l'électrolyte en apatite. Une petite quantité d'encre est ensuite étalée sur le masque à l'aide d'une racle. Cette encre va passer à travers l'écran, excepté aux endroits qui ont été bouchés, afin de former le motif désiré. Les propriétés de cette toile résident dans le fait qu'elle est recouverte d'une émulsion partiellement réticulée : en effet, sous l'action des ultraviolets, les zones polymérisées se "plastifient" et deviennent étanches à l'encre, tandis que les zones non polymérisées laissent passer l'encre.

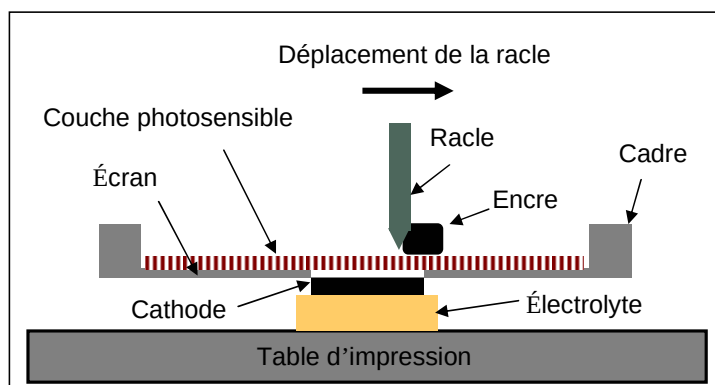


Figure III-26 : Schéma du principe de la sérigraphie.

Après réalisation de dépôts en nickelate de part et d'autre de la pastille dense d'électrolyte, les cellules symétriques obtenues sont frittées sous air pendant 1 heure à 1100 ou 1150°C. Ces gammes de température ont été sélectionnées à partir de travaux antérieurs [Boehm2005 ; Brisse2006]. Le choix de la température de frittage des cathodes est un paramètre important. Il s'agit d'un compromis entre une température suffisamment élevée pour permettre une bonne adhérence du dépôt sur le substrat et une température suffisamment basse pour éviter les problèmes de dégradation à l'interface par réaction chimique avec l'électrolyte, et également éviter la réduction de la surface active des électrodes due à un phénomène de densification. Pour chaque température de frittage, la demi-cellule considérée sera nommée comme indiqué dans le Tableau III-13 dans la suite de l'étude.

		Matériaux de cathode des demi-cellules		
		$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$
Température de frittage (°C)	1100	LAN1100	NDN1100	PRN1100
	1150	LAN1150	-	PRN1150

Tableau III-13 : Demi-cellules « cathodes en nickelate/électrolyte en apatite » étudiées en fonction de la température de frittage des cathodes.

III.4.2. Microstructure des cathodes

Des observations MEB de la tranche des cellules symétriques ont été effectuées pour étudier leur microstructure (Figure III-27). Des coupes polies des interfaces électrolyte-cathode ainsi que des fractures à plus fort grossissement des cathodes sont ainsi présentées. D'après les micrographies des cathodes PRN1150 et LAN1150, la température de frittage de 1150°C paraît trop élevée. En effet, les grains de nickelate pour ces cathodes sont relativement gros et leur porosité, ainsi que leur surface spécifique, semblent réduites par rapport à celles de cathodes de type PRN1100 et LAN1100.

Concernant les cathodes LAN1100 et LAN1150, on remarque sur les micrographies MEB en coupe polie qu'il y a une délamination des cathodes à l'interface avec l'électrolyte. Cette délamination est soit formée spontanément lors de la préparation de l'échantillon pour l'observation MEB en coupe polie, ou soit liée à une mauvaise adhérence de l'électrode sur l'électrolyte. Toutefois, pour ces mêmes cathodes, des délaminations en certains points de l'interface cathode-électrolyte sont aussi constatées lors de l'observation en fracture des demi-cellules.

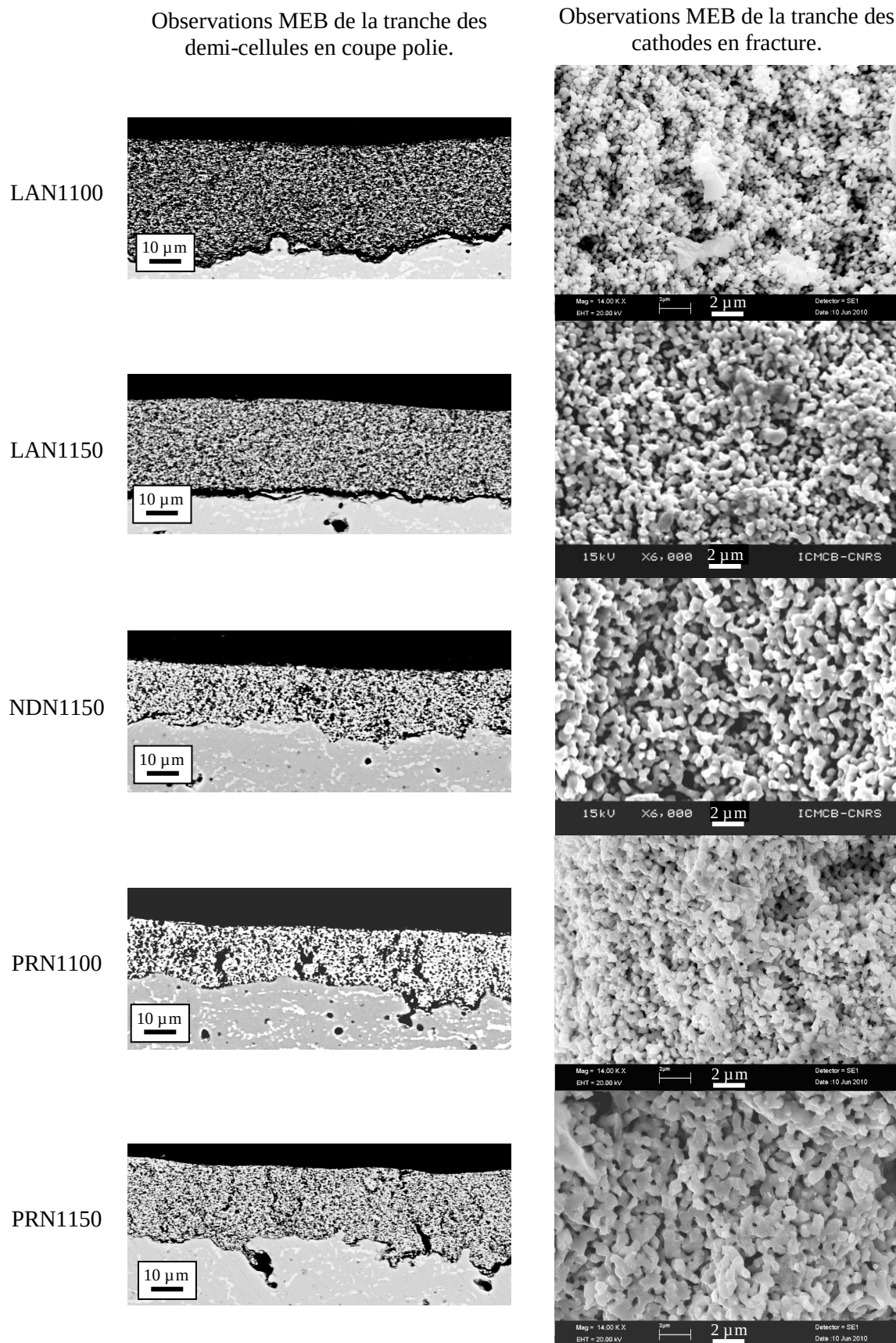


Figure III-27 : Observations MEB de la tranche de demi-cellules « cathodes $(La, Nd \text{ et } Pr)_2NiO_{4+\delta}$ /électrolyte $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ » frittés à 1100 et 1150°C pendant 1 heure.

III.4.3. Réactivité entre apatite et nickelate

En vue d'une application éventuelle de l'apatite comme électrolyte de pile à combustible SOFC, il est nécessaire de vérifier sa compatibilité chimique avec les matériaux de cathode à base de nickelates. Des études de réactivité sur poudres ont donc été menées. Les poudres de cathode $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ont été mélangées à la poudre d'apatite par broyage et ont été pastillées. Les pastilles ont ensuite subi deux types de traitements thermiques :

- un traitement à 700°C pendant dix jours pour étudier la réactivité des poudres à la température de fonctionnement des piles SOFC,
- un traitement à 1150°C pendant une heure pour étudier la réactivité des poudres lors de l'étape de frittage des cathodes.

Des analyses des mélanges de poudres de nickelate et d'apatite ont été effectuées par diffraction X, avant et après les différents traitements thermiques, afin de détecter d'éventuelles formations de phases secondaires. Les résultats révèlent l'absence de réactivité entre les matériaux lors des deux différents traitements thermiques. Cette conclusion confirme les travaux antérieurs qui avaient montré une parfaite compatibilité entre les nickelates $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ pour les traitements thermiques suivants : 1200°C pendant 2h et 800°C pendant 3 semaines [Brisse2006 ; Lalanne2005].

III.5. Conclusion

Il a été montré dans ce chapitre que, malgré l'optimisation des conditions de projection, il est difficile d'obtenir des dépôts plasma d'apatite denses tout en conservant leur composition. En effet, des plasmas de forte puissance doivent être utilisés pour la formation de dépôts denses mais cela entraîne une décomposition de l'apatite en vol et la formation d'amorphe dans les dépôts. Les travaux suivants ont donc consisté à fritter, de manière classique ou par SPS, les dépôts plasma d'apatite pour augmenter à la fois leur densité et leur cristallinité. Ces dépôts, une fois frittés, sont en effet plus denses et totalement cristallisés. Toutefois, les dépôts réalisés dans des conditions de projection fortement énergétiques contiennent la phase secondaire La_2O_3 , dont la présence conduit à un vieillissement prématuré des échantillons.

Concernant la réalisation de cellule symétrique avec un électrolyte plasma en apatite et des cathodes sérigraphiées en nickelate de différentes compositions ($\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$), les microstructures de cathode dont le taux de porosité est suffisant pour permettre le passage des gaz sont obtenues aux températures de frittage de 1100°C pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, et de 1150°C pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Par ailleurs, l'étude de la réactivité entre les nickelates et l'apatite, lors du frittage des cellules, ou du fonctionnement en pile à 700°C , révèle une parfaite compatibilité chimique entre ces matériaux.

Chapitre IV. Propriétés électrochimiques des électrolytes en apatite et des demi-cellules en nickelate-apatite

IV.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats concernant les propriétés électrochimiques des électrolytes en apatite synthétisés par projection plasma, en les corrélant à leur microstructure et à leur composition chimique. Les variations de conductivité ionique des dépôts d'apatite en fonction des paramètres de projection ont tout d'abord été mesurées. Ensuite, les effets du frittage classique, et du frittage par SPS, sur les propriétés électrochimiques des dépôts ont été caractérisés. La dernière partie de ce chapitre est enfin consacrée aux propriétés électrochimiques de cellules symétriques, constituées d'un électrolyte en apatite et de deux cathodes en nickellate, de différentes compositions et frittées à différentes températures.

IV.2. Influence des paramètres de projection sur la conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite

Des mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance ont été effectuées à 500, 700 et 900°C pour les dépôts plasma d'apatite 1, 5 et 6 préparés avec des conditions de projection référencées dans le chapitre III (§ III.2.3.1). Les enthalpies massiques pour les conditions 1, 5 et 6 sont respectivement de 31, 23 et 18 MJ.kg⁻¹.

Pour la mesure de conductivité, les échantillons sont enduits d'une couche de laque de platine et chauffés à 900°C pendant 30 minutes (§ II.4.9.2). Ce traitement thermique, nécessaire à la préparation des échantillons, entraîne cependant leur cristallisation qui a lieu, comme vu au chapitre précédent, à 820 et 880°C pour l'apatite et l'oxyde de lanthane La₂O₃, respectivement.

On note, d'après les résultats de la Figure IV-1, que les conductivités ioniques des trois dépôts obtenus après projection plasma sont relativement proches. Elles sont de l'ordre de 10⁻⁵ Ω⁻¹.cm⁻¹ à 700°C, ce qui est très inférieure à la valeur de conductivité attendue de 10⁻¹ Ω⁻¹.cm⁻¹. On constate que la conductivité des dépôts augmente avec la puissance du plasma utilisée pour les préparer et la densité des dépôts. Les porosités totales des dépôts 1, 5 et 6, déterminées par analyse d'images, étant respectivement de 5, 6 et 9%. D'après les spectres d'impédance à 500°C des dépôts 1 et 6 (Figure IV-2), la résistance électrique du dépôt 1 préparé avec un plasma dont l'enthalpie massique est de 31 MJ.kg⁻¹ est plus faible que celle du dépôt 6 préparé avec un plasma dont l'enthalpie massique est de 18 MJ.kg⁻¹.

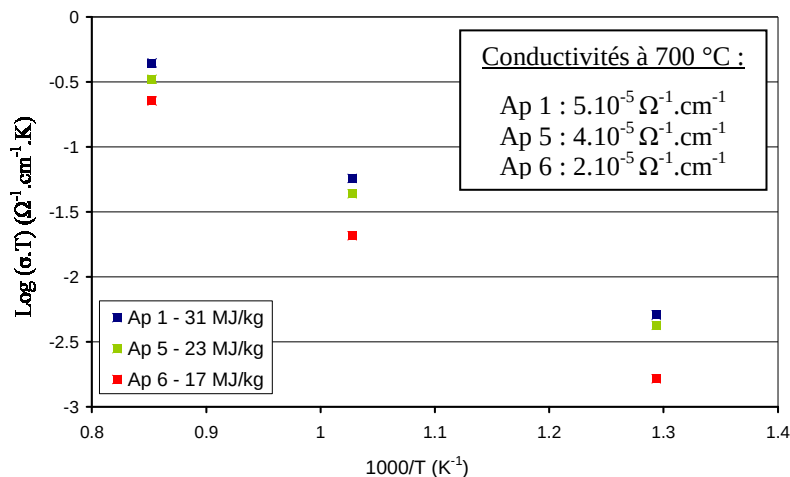


Figure IV-1 : Variation de la conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite 1, 5 et 6.

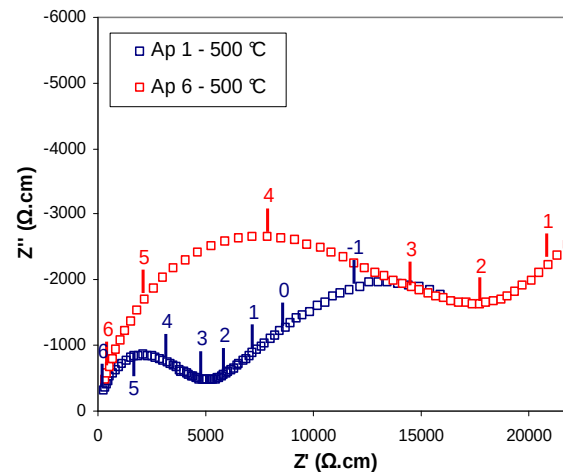


Figure IV-2 : Spectres d'impédance à 500°C des dépôts 1 et 6.

Par conséquent, bien que l'utilisation de mélanges plasmagènes moins énergétiques permette d'obtenir des dépôts avec une composition plus proche de la composition d'apatite théorique attendue, cela n'entraîne pas d'amélioration des résultats de conductivité ionique. Il semble au contraire que l'utilisation de mélanges plasmagènes moins énergétiques entraîne un abaissement de la conductivité ionique, lié au fait que les dépôts sont plus poreux : la densité des dépôts est donc le facteur prédominant sur leur conductivité ionique, davantage que leur composition.

IV.3. Influence du frittage sur la conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite

La porosité trop élevée des dépôts, ou encore leur structure lamellaire, pourraient être à l'origine de leur faible conductivité. Des essais de frittage, dans un four à pression atmosphérique ou dans un appareil de SPS, ont donc été menés dans le but d'obtenir des dépôts plus denses avec une structure granulaire.

IV.3.1. Influence du frittage classique sur la conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite

Les dépôts plasma d'apatite 1 et 6 ont été frittés à 1550°C pendant deux heures. Cette étape de frittage, d'après les résultats présentés dans le chapitre précédent, permet d'obtenir des dépôts entièrement cristallisés présentant une densité élevée, allant respectivement de 97 à 95% pour les dépôts 1F et 6F. Les analyses DRX montrent que le dépôt 6F contient peu d'impuretés alors le dépôt 1F est composé d'apatite et d'oxyde de lanthane La_2O_3 . Les résultats de conductivité ionique des dépôts avant et après l'étape de frittage sont présentés sur le graphe de la Figure IV-3. On note que la conductivité ionique du dépôt 1F est largement améliorée avec le frittage puisqu'elle varie de $5,3.10^{-5}$ à $1,3.10^{-3} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 700°C. À l'inverse, la conductivité ionique du dépôt 6 varie seulement de $2,0.10^{-5}$ à $4,4.10^{-5} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 700°C après le frittage. Le graphe de la Figure IV-4 montre les spectres d'impédance à 500°C des dépôts frittés 1F et 6F. Cette large différence de conductivité entre les dépôts 1F et 6F pourrait être liée à la forte dissimilitude de leurs microstructures (porosité, taille de grains) ou à une composition différente des grains.

En conséquence, les meilleurs résultats de conductivité ionique sont obtenus pour le dépôt plasma d'apatite fritté le plus dense, mais qui contient pourtant la phase secondaire La_2O_3 légèrement pénalisante pour la conduction ionique. La présence de cette phase est d'autant plus contrariante qu'elle entraîne également un vieillissement prématuré des échantillons.

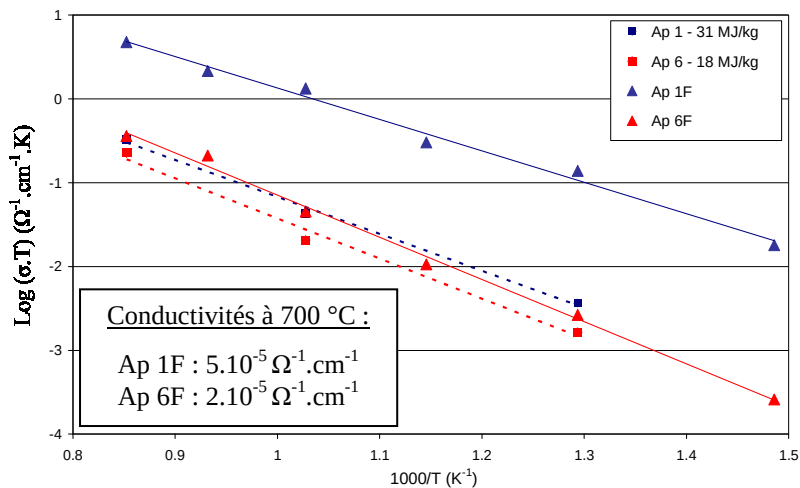


Figure IV-3 : Variation de la conductivité ionique des dépôts 1 et 6 avant et après frittage.

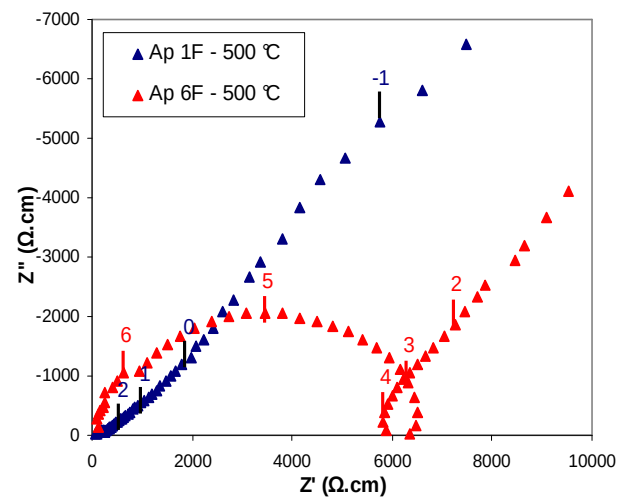


Figure IV-4 : Spectres d'impédance à 500°C des dépôts 1F et 6F.

Pour tenter d'expliquer la différence de conductivité entre les dépôts 1F et 6F, les résistances des grains et des joints de grains ont été déterminées à 500°C. Cette température est choisie pour pouvoir caractériser à la fois la contribution des grains et des joints de grains sur les spectres d'impédance étant donné qu'à plus haute température, seulement une contribution, celle des joints de grains, est observable. Pour les deux dépôts, la conductivité est limitée par les joints de grains (Tableau IV-1). Concernant la conductivité des grains, il apparaît que les grains constituant le dépôt 1F conduisent mieux les ions O^{2-} que les grains composant le dépôt 6F. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : la première est que la porosité à l'intérieur des grains est plus importante dans le dépôt 6F que dans celle du dépôt 1F, la seconde est que les grains du dépôt 6F ne présentent pas la composition théorique d'apatite attendue. Par affinement de Rietveld des données obtenues par diffraction des neutrons, nous avons effectivement calculé que le dépôt 6F présente une composition quasiment stoechiométrique en oxygène, de formulation $La_{8.71}SrSi_6O_{26.06}$, ce qui peut expliquer les faibles résultats de conductivité ionique. Slater *et al.* ont notamment montré que la conductivité ionique d'une apatite, à base de silicate de lanthane et dopé au strontium, est plus élevée si elle a un excès en oxygène que si elle contient des lacunes cationiques. Les conductivités ioniques mesurées par Slater *et al.* pour les apatites $La_{8.67}SrSi_6O_{26}$ et $La_9SrSi_6O_{26.5}$ sont respectivement de $8,3.10^{-5}$ et $1,2.10^{-3} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 700°C [Slater2006]. La valeur de conductivité, de $4,4.10^{-5} S.cm^{-1} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 700°C, mesurée pour le dépôt 6F de composition $La_{8.71}SrSi_6O_{26.06}$, est donc comparable à celle de Slater *et al.* obtenue pour l'apatite $La_{8.67}SrSi_6O_{26}$.

De plus, la conduction des ions O^{2-} au niveau des joints de grains est également plus faible pour le dépôt 6F que pour le dépôt 1F. Le phénomène inverse pourrait être attendu. En effet, les grains dans le dépôt 6F étant plus gros que ceux du dépôt, le nombre de joints de grains que doivent traverser les ions oxydes est moins important et par conséquent, la conductivité aux joints de grains devrait être meilleure pour le dépôt 6F. En général, aucune évolution significative de la conductivité ionique avec la taille des grains n'est remarquée [Chen2002 ; Guillot2009]. Par ailleurs, quelques travaux sur le frittage de la zircone yttrée ont montré une augmentation de la conductivité ionique avec la diminution de la taille des grains à des tailles sub-microniques [Minfang2008 ; Mondal1999 ; Ramamoorthy1999]. Il est donc possible que la conduction des ions O^{2-} au niveau des joints de grains pour les dépôts 1F et 6F dépende de la taille des grains les constituant. On peut supposer qu'une variation de la taille des grains conduit à des modifications de l'épaisseur des joints de grains ou de la quantité d'impuretés présentes dans ceux-ci. D'après les micrographies MEB de la Figure III-20, les joints de grains du dépôt 6F paraissent plus larges que ceux du dépôt 1F ce qui peut expliquer sa plus faible conductivité aux joints de grains.

Tableau IV-1 : Conductivité ionique des grains et des joints de grains à 500°C des dépôts d'apatite 1F et 6F.

	Conductivité ionique à 500°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	
	Grains	Joints de grains
Dépôt 1F	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Dépôt 6F	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$

La conductivité non optimale des dépôts pourrait provenir d'un problème de composition de la poudre initiale du fournisseur ST GOBAIN (présence d'impuretés, poudre d'apatite non sur-stoechiométrique en oxygène, ...). Pour vérifier cette hypothèse, une pastille d'apatite a été mise en forme par pressage-frittage (frittage à 1550°C pendant 2 heures) avec la poudre ST GOBAIN. La conductivité ionique de cette pastille reste également faible (Figure IV-5). L'analyse DRX de cette pastille révèle toutefois la présence d'apatite et de la phase secondaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Figure IV-6), très pénalisante pour la conduction ionique (§ I.3.6.2). Par conséquent, le frittage de la poudre ST GOBAIN (sans projection plasma) ne permet pas d'atteindre de bonnes performances électrochimiques mais, étant donné la présence après frittage d'une phase secondaire bloquant fortement la conduction des ions oxydes, il n'est pas possible de déterminer si la faible conductivité des dépôts est liée aux caractéristiques de la poudre initiale.

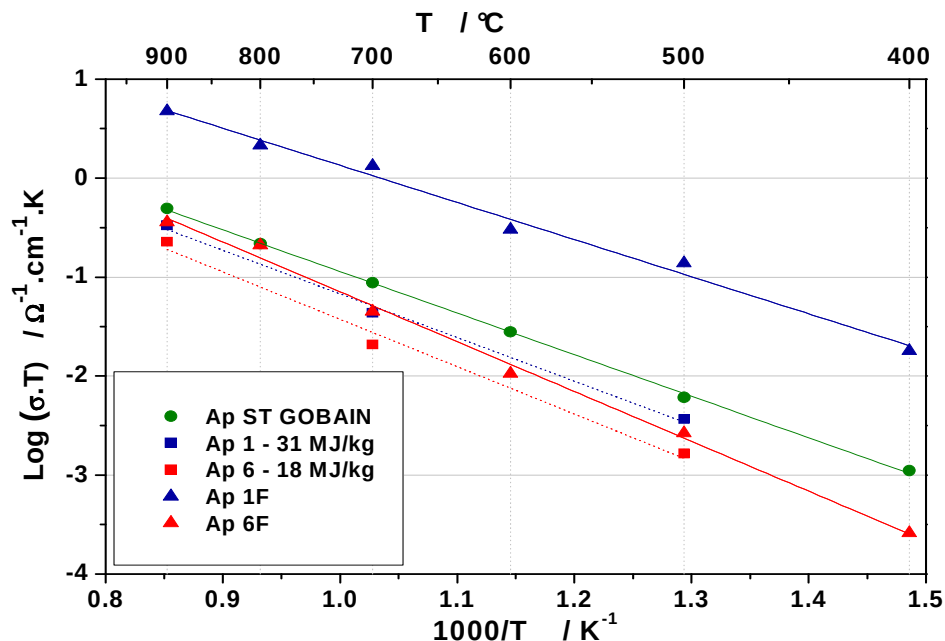


Figure IV-5 : Variations de la conductivité ionique des dépôts 1 et 6 mis en forme par projection plasma avant et après frittage, et d'une apatite mise en forme par pressage-frittage avec la poudre ST GOBAIN.

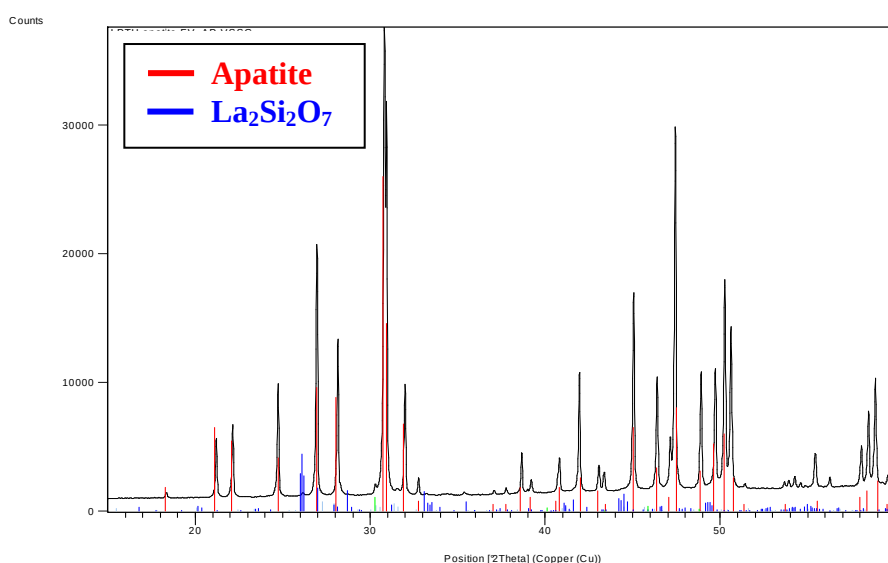


Figure IV-6 : Diffractogramme de la pastille d'apatite réalisée par pressage-frittage avec la poudre du fournisseur ST GOBAIN.

IV.3.2. Influence du frittage par SPS sur la conductivité ionique des dépôts plasma d'apatite

Les dépôts plasma d'apatite 1 et 6 ont été frittés par SPS à 1550°C par SPS. Cette étape de frittage, d'après les résultats présentés dans le chapitre précédent, permet d'obtenir des dépôts entièrement cristallisés uniquement constitués d'apatite. D'après les micrographies MEB réalisées à un grandissement de 3000, le dépôt 1F_(SPS-1550) présente une porosité quasiment nulle alors que les dépôts 6F_(SPS-1550) et 6F_(SPS-1650) sont

fissurés. A priori, le dépôt $1F_{(SPS-1550)}$ devrait conduire à de bons résultats de conductivité ionique puisque celui-ci est parfaitement dense et qu'il ne contient pas de phases autres que l'apatite. Cependant, d'après les résultats de conductivité présentés sur le graphe de la Figure IV-7, le dépôt 1 fritté par SPS présente à 700°C une conductivité ionique moins bonne que le même dépôt fritté de manière classique, plus poreux et contenant la phase secondaire La_2O_3 . Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que la composition de ce dépôt $1F_{(SPS-1550)}$ n'est pas sur-stoechiométrique en oxygène contrairement à celle du dépôt 1F. En effet, le frittage par SPS est effectué sous un vide primaire tandis que le frittage classique se fait à pression atmosphérique.

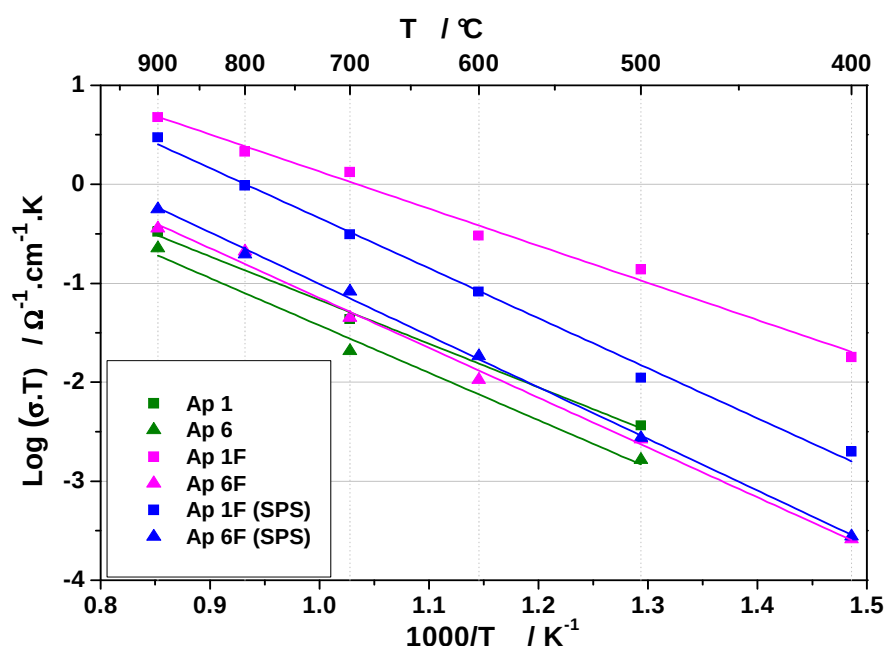


Figure IV-7 : Conductivité ionique en fonction de la température des dépôts plasma d'apatite 1 et 6 avant frittage, après frittage classique et après frittage par SPS.

IV.3.3. Détermination de l'influence de la porosité des dépôts sur leur conductivité ionique

L'influence de la porosité sur la conductivité ionique des dépôts a été étudiée pour savoir si la forte différence de conductivité ionique entre les dépôts 1F et 6F est liée à un écart de porosité. Pour cela, des dépôts d'apatite présentant différents taux de porosité ont été préparés dans les mêmes conditions de projection (conditions de projection n°1) en ajoutant un agent porogène selon différentes proportions. Après projection, l'agent porogène est dissout et les dépôts sont frittés, on obtient alors des dépôts plus ou moins poreux en fonction de la proportion d'agent porogène intégré dans la matrice. Les valeurs de porosité totale mesurées par analyse d'images ainsi que les microstructures des différents dépôts après frittage sont présentées sur la Figure IV-8. On peut observer sur la Figure IV-8.a le dépôt 1F de référence, préparé sans ajout d'agent porogène.

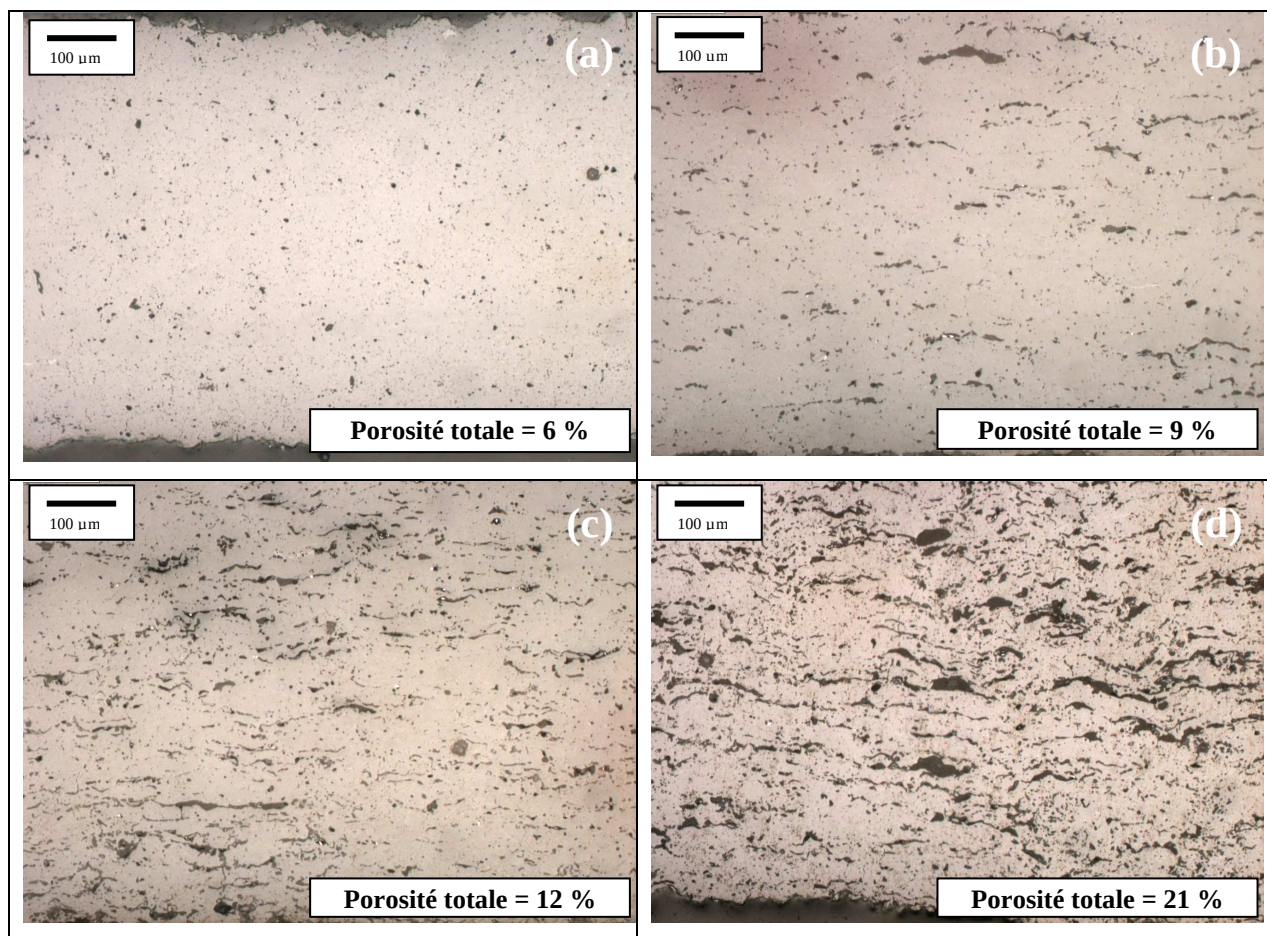


Figure IV-8 : Microstructures des dépôts plasma d'apatite de porosité totale variable : 6% (a), 9% (b), 12% (c) et 21% (d).

La conductivité ionique des dépôts d'apatite de 6, 9, 12 et 21% de porosité a été mesurée par spectroscopie d'impédance pour des températures comprises entre 400 et 800°C. D'après ces résultats, la conductivité ionique diminue bien avec l'augmentation du taux de porosité des dépôts (Figure IV-9). Par ailleurs, l'énergie d'activation semble augmenter avec la porosité des dépôts.

La Figure IV-10 présente l'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de la fraction volumique d'apatite ($= \text{densité}/100$) des différents dépôts pour les températures de 500, 600, 700 et 800°C. On observe que les données expérimentales suivent la loi d'Archie ($\sigma = \sigma_0 \cdot <vol>^n$, cf. § I.3.6.1) avec respectivement $n = 21,0 - 19,5 - 16,7$ et $13,6$ aux températures de 500, 600, 700 et 800°C. Les valeurs mesurées pour l'exposant n sont légèrement plus élevées que celles obtenues par Panteix *et al* lors d'une étude similaire sur des pastilles d'apatite préparées par frittage sous charge [Panteix2007b]. Cela signifie qu'une augmentation de la porosité des échantillons va induire, dans notre cas, une plus forte diminution de la conductivité ionique. Par ailleurs, on peut calculer à partir de ces données la conductivité ionique d'un

dépôt, réalisé avec la condition de projection n°1, dont la porosité serait nulle. Cette conductivité serait de $2,5.10^{-3} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à $700^{\circ}C$.

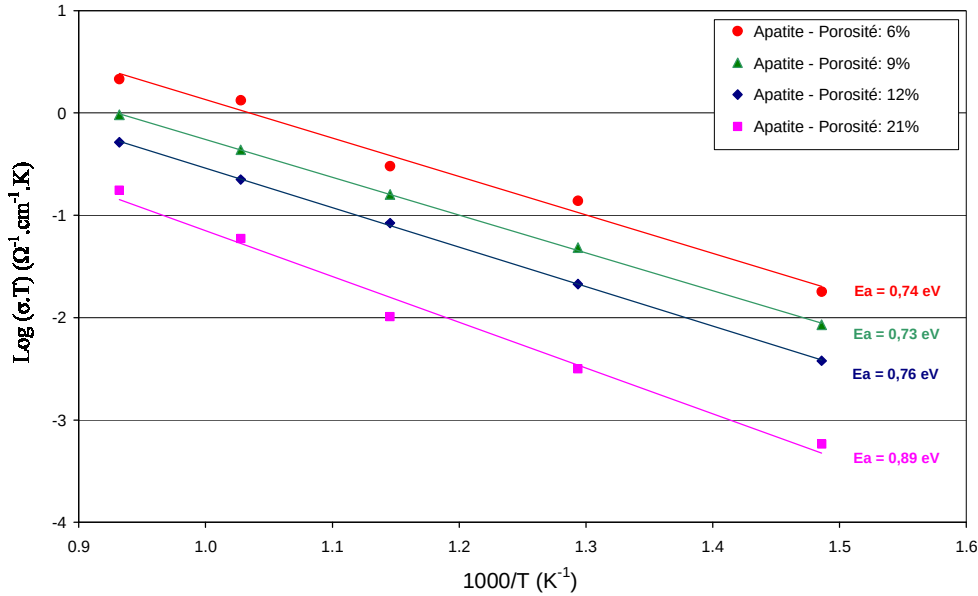


Figure IV-9 : Conductivité ionique en fonction de la température des dépôts plasma d'apatite de porosité fermée variable : 6, 9, 12 et 21%.

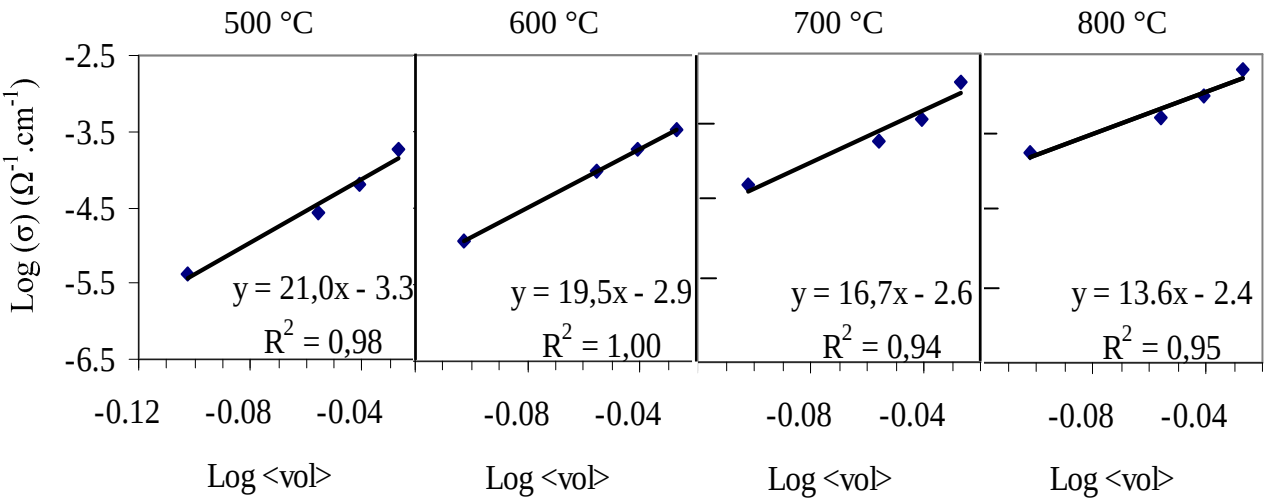


Figure IV-10 : Evolution de la conductivité avec la fraction volumique d'apatite pour différentes températures (R^2 : coefficient de régression linéaire des droites calculées à partir des points expérimentaux).

Conformément aux travaux de Panteix *et al*, on observe une décroissance linéaire de l'exposant n avec la température (Figure IV-11) [Panteix2005]. Cette diminution indique que l'influence de la porosité s'affaiblit au fur et à mesure que la température augmente.

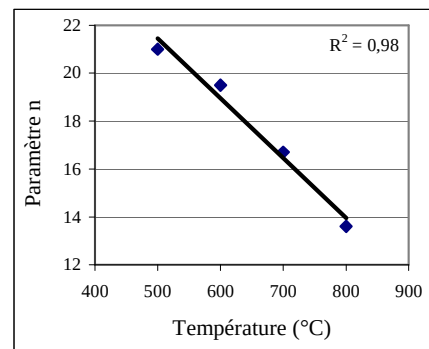


Figure IV-11 : Evolution de n avec la température

La Figure IV-12.a présente l'évolution du logarithme de la conductivité ionique en fonction de la fraction volumique des dépôts 1, 1F, 6 et 6F à 700°C. On note que cette évolution ne varie pas linéairement. De plus, l'exposant n est très différent de celui obtenu précédemment à 700°C pour les dépôts frittés de différents taux de porosité (préparés avec la condition de projection n°1) (Figure IV-10). Cependant, si l'on n'intègre pas la valeur de conductivité ionique du dépôt 1F sur le graphe, on retrouve bien un comportement linéaire et un exposant de valeur proche de 16,7 à 700°C (Figure IV-12.b) comme observé précédemment pour les dépôts avec différents taux de porosité (Figure IV-10). Par conséquent, les valeurs élevées de conductivité ionique obtenues pour le dépôt 1F ne sont pas uniquement liées à une diminution de porosité.

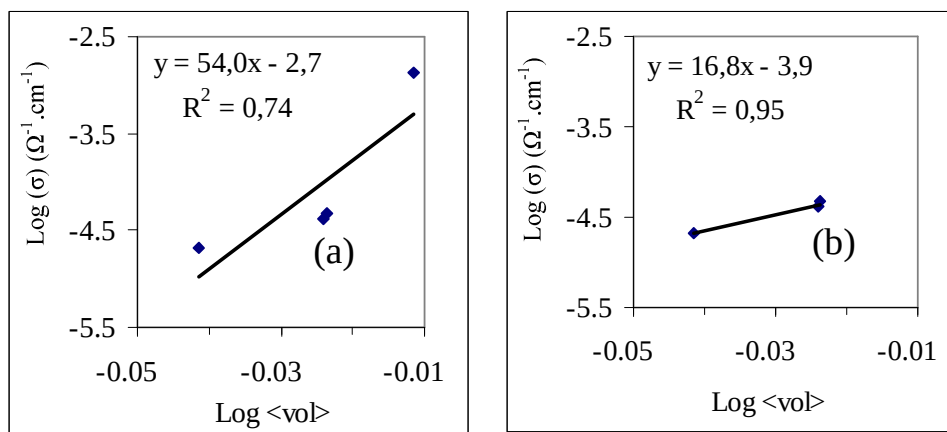


Figure IV-12 : Evolution à 700°C de la conductivité avec la fraction volumique (a) des dépôts d'apatite 1, 6, 1F et 6F et (b) des dépôts d'apatite 1, 6 et 6F.

IV.4. Caractérisation des propriétés électrochimiques des demi-cellules en nickellate-apatite

IV.4.1. Résistances des cathodes - Mesure d'ASR

L'électrolyte en apatite 1F, préparé par projection plasma avec des conditions très énergétiques et fritté à 1550°C pendant 2h, a été utilisé pour préparer des cellules symétriques nickellate-apatite car il possède les meilleures propriétés électrochimiques (conductivité de $1,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 700°C). Des mesures électrochimiques de ces cellules ont été effectuées à l'ICMCB. Des mesures de la conductivité ionique de l'électrolyte en apatite seul ont tout d'abord été faites pour vérifier les résultats obtenus au Laboratoire Céramiques et Composants Avancées du CEA Le Ripault. Les conductivités ioniques mesurées à l'ICMCB sont plus élevées, avec une conductivité de $3,9 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 700°C (Figure IV-13). La différence pourrait provenir d'une résistance des fils plus importante dans le dispositif expérimental utilisé au CEA Le Ripault.

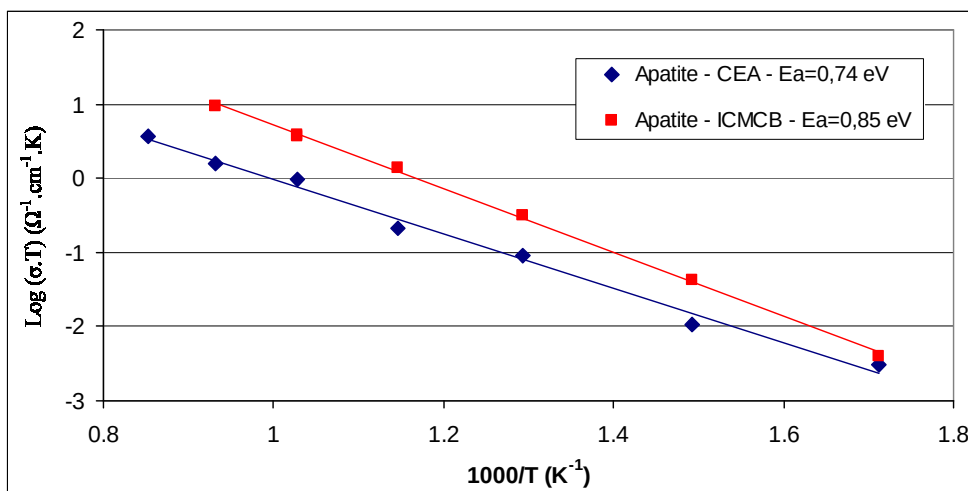


Figure IV-13 : Conductivités ioniques du dépôt plasma d'apatite 1F mesurées au CEA Le Ripault et à l'ICMCB.

Sur la Figure IV-14 sont représentées les variations d'ASR (résistance des électrodes normalisée par rapport à leur surface, cf. § II.4.9.3) en fonction de la température. On remarque que les résistances les plus faibles sont obtenues avec les cathodes de formule chimique $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. De même, que dans le cas de demi-cellules constituées de cathodes en nickellate à base de La, Nd et Pr et d'électrolyte en YSZ [Boehm2005].

On note que la diminution de la température de frittage des cathodes de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ permet de diminuer leur résistance, en particulier pour les cathodes à base de Pr. La meilleure ASR est de $0,15 \Omega.\text{cm}^2$ avec une cathode frittée à 1100°C . Ces résultats sont en accord avec les observations MEB en coupe polie des demi-cellules. En effet, les microstructures des cathodes $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ frittées à 1100°C ont une porosité et une surface spécifique plus importantes, ce qui facilite la diffusion de l'oxygène gazeux vers l'électrolyte et qui améliore la réactivité vis-à-vis de l'oxygène (réduction de O_2).

Les calculs menés par Steele *et al* montrent que l'ASR totale de la pile doit être inférieure à $0,45 \Omega.\text{cm}^2$ à 700°C [Steele2001]. Par conséquent, une répartition égale et arbitraire entre les différents composants de la pile implique une ASR de $0,15 \Omega.\text{cm}^2$ pour la cathode, pour l'électrolyte et pour l'anode. La cathode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ frittée à 1100°C , dont l'ASR est de $0,15 \Omega.\text{cm}^2$ à 700°C , convient donc parfaitement comme matériau de cathodes pour la pile SOFC.

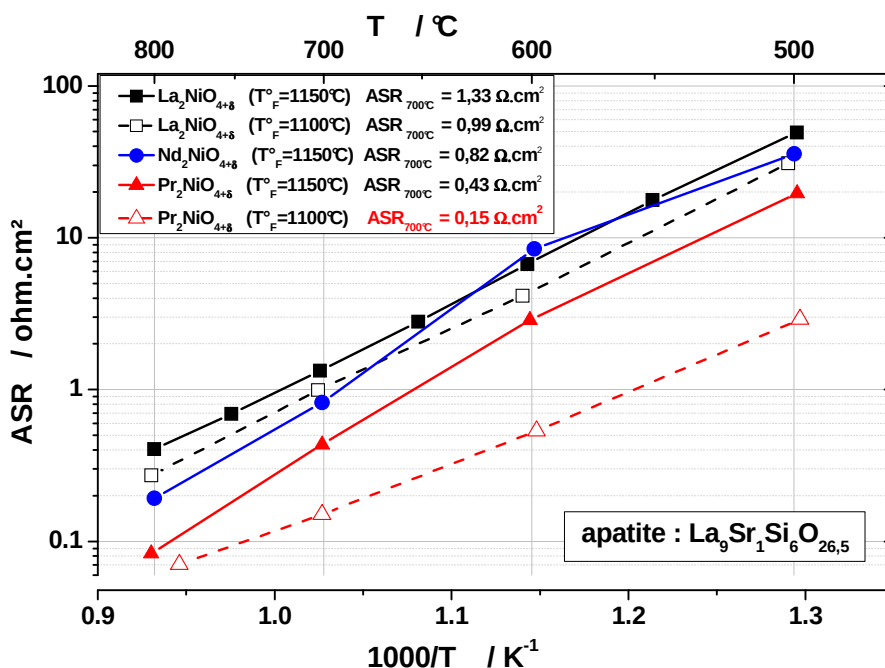


Figure IV-14 : Variation des résistances d'électrodes en fonction de la température pour des cathodes de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ frittées à 1100 ou 1150°C .

IV.4.2. Conductivité ionique de l'apatite pour les cellules symétriques

À partir des résistances à haute fréquence (R_{HF}) mesurées sur les spectres d'impédance, il a été possible de déterminer la conductivité ionique des électrolytes en apatite pour les différentes cellules symétriques préparées. Ces résultats ont été comparés à la conductivité de l'électrolyte seul mesurée avec deux électrodes de platine (Figure IV-15). On remarque que les valeurs de conductivité des électrolytes des différentes cellules sont inférieures à celles de l'électrolyte seul, notamment lorsque la température augmente. Les résistances R_{HF} mesurées pour les différentes cellules ne sont pas égales à la chute ohmique de l'électrolyte seul mais à la somme de la résistance de l'électrolyte et d'une résistance additionnelle. Les valeurs de ces résistances additionnelles, déterminées en soustrayant la chute ohmique de l'électrolyte à la résistance R_{HF} de la cellule, sont particulièrement importantes pour les demi-cellules constituées de cathodes en $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Cette forte résistance additionnelle provient sûrement d'une mauvaise adhérence aux interfaces électrolyte-cathode $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Il est possible qu'il y ait un léger décollement de ces cathodes avec l'augmentation de la température.

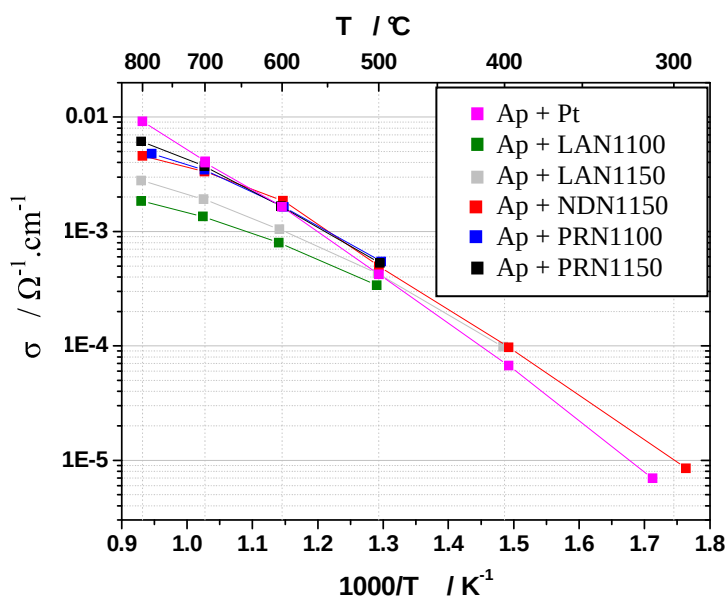


Figure IV-15 : Conductivité ionique des électrolytes en apatite pour les cellules symétriques préparées avec différentes cathodes.

IV.5. Conclusion

En conclusion, concernant les dépôts d'apatite après projection plasma, l'utilisation de mélanges plasmagènes moins énergétiques permet d'obtenir des dépôts mieux cristallisés et avec une composition plus proche de la composition d'apatite théorique attendue, mais ne permet pas d'améliorer des résultats de conductivité ionique. Il apparaît même au contraire que l'utilisation de mélanges plasmagènes moins énergétiques, conduisant à des dépôts plus poreux, entraîne une diminution de la conductivité ionique.

Le frittage des dépôts, que ce soit de manière classique ou par SPS, permet systématiquement d'améliorer leur conductivité ionique grâce notamment à la réduction de leur porosité. Cette augmentation de la conductivité est très différente selon les conditions de fabrication des dépôts. En effet, une très forte augmentation de la conductivité est constatée pour les dépôts réalisés avec des conditions de projection très énergétiques lors d'un frittage de manière conventionnelle. Cette augmentation ne paraît pas uniquement liée à la réduction de la porosité du dépôt mais également à la transformation de la structure lamellaire du dépôt plasma d'apatite en une structure granulaire constituée de grains de taille relativement faible. Par ailleurs, il est possible qu'il y ait également, pour le dépôt plasma d'apatite réalisé avec des conditions relativement énergétiques, une reprise en oxygène lors du frittage classique qui conduirait à l'obtention d'un matériau d'apatite avec une composition sur-stœchiométrique en oxygène, qui deviendrait par conséquent meilleur conducteur ionique. Des analyses par diffraction des neutrons du dépôt 1F permettraient éventuellement de confirmer si sa composition est bien sur-stœchiométrique en oxygène.

Concernant la réalisation de cellules symétriques en apatite et en nickelate avec des cathodes de type $(\text{La}_2, \text{Nd}_2 \text{ et } \text{Pr}_2)\text{NiO}_{4+\delta}$, la plus faible valeur d'ASR, de $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C , est obtenue avec des cathodes de type $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ frittée à 1100°C . La température de frittage de 1100°C paraît bien adaptée car elle permet d'obtenir une microstructure de cathode suffisamment poreuse, tout en assurant un bon contact entre les cathodes en nickelate et l'électrolyte en apatite.

Conclusions et Perspectives

Depuis le début des années 2000, face à la diminution des réserves d'énergies fossiles et aux problèmes environnementaux d'émissions de gaz carbonique, les piles à combustible, associées aux technologies de l'hydrogène, suscitent un grand intérêt. Tout particulièrement, les piles SOFC s'avèrent être de bonnes candidates comme convertisseurs d'énergie chimique en énergie électrique car, du fait de leur fonctionnement à haute température (généralement 800-1000°C), elles offrent la possibilité de fonctionner en réformage interne et possèdent un rendement global élevé. Néanmoins, ce fonctionnement à haute température induit des problèmes d'étanchéité et de vieillissement des matériaux de pile, et nécessite l'utilisation de matériaux d'interconnexion coûteux. C'est pourquoi, dans ce travail, le choix s'est porté sur l'élaboration de matériaux de cœur de pile fonctionnant à une température intermédiaire de 700°C.

L'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$, grâce à ses bonnes propriétés de conduction des ions oxydes et sa bonne stabilité chimique, est tout particulièrement adéquate comme matériau d'électrolyte pour un fonctionnement de pile à cette température. Sa mise en forme par projection plasma était l'objectif principal de cette thèse. La réalisation de dépôts plasma d'apatite avec de bonnes performances électrochimiques, nécessite, d'une part, la compréhension de l'influence des paramètres opératoires de projection sur la microstructure et la composition des dépôts obtenus, d'autre part, l'établissement des corrélations entre les caractéristiques des dépôts (microstructure et composition) et leur conductivité ionique.

Le premier volet de ce travail a porté sur le choix des conditions de projection pour élaborer des dépôts denses d'apatite, en effet, la densité constitue l'une des conditions essentielles pour avoir une bonne perméabilité du matériau aux gaz. Les caractéristiques des particules en vol et à l'impact sur le substrat ont notamment été étudiées pour chaque condition de projection dans l'optique d'obtenir un état thermocinétique des particules à l'impact compatible avec la microstructure des dépôts *ad hoc* et ainsi conduire à un empilement optimal des lamelles les unes sur les autres. D'après ces résultats, il apparaît que l'utilisation d'un mélange plasmagène de fortes enthalpie et conductivité thermique, ainsi qu'un débit massique faible, est favorable à l'élaboration de dépôts d'apatite denses. Une fusion complète des particules semble s'opérer avec ce type de mélange plasmagène :

- d'une part, l'utilisation d'un plasma de faible débit massique conduit à une diminution de la vitesse des particules et par conséquent, à un allongement de leur temps de séjour dans le plasma, ce qui permet de bien les fondre à cœur ;
- d'autre part, les forte enthalpie et conductivité thermique conduisent à un très bon transfert de chaleur entre le plasma très énergétique et les particules.

Toutefois, il s'avère que malgré l'optimisation des conditions de projection, il est difficile d'obtenir des dépôts plasma d'apatite denses tout en conservant leur composition. En effet, il est nécessaire d'utiliser des plasmas de faible puissance pour limiter la décomposition de l'apatite en vol et la formation d'amorphe dans les dépôts. Cette réduction de puissance du plasma entraîne une diminution de la densité, et par conséquent, de la conductivité ionique des dépôts. Une des solutions choisie pour réduire la porosité des dépôts a été d'ajouter une étape postérieure de frittage, soit par frittage conventionnel, soit par Spark Plasma Sintering. Cette étape, en plus de permettre la densification des dépôts et d'améliorer leurs propriétés électrochimiques, conduit également à leur cristallisation. Toutefois, l'évolution de la conductivité ionique des dépôts est très variable suivant les conditions de projection et la technique de frittage utilisés.

En outre, l'utilisation de conditions de projection relativement énergétiques pour la réalisation des dépôts plasma d'apatite apparaît favorable pour conduire à une évolution vraiment significative de leur conductivité ionique avec le frittage. Les meilleurs résultats de conductivité ionique, de $3,9.10^{-3} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à $700^{\circ}C$, ont été obtenus après un frittage conventionnel pour un dépôt d'apatite contenant la phase secondaire La_2O_3 .

L'étude de l'influence de la porosité sur la conductivité ionique montre que l'amélioration de la conductivité ionique des dépôts d'apatite réalisés avec des plasmas de faible puissance est essentiellement liée à une diminution de leur porosité, même après un frittage classique. A l'inverse, l'augmentation, avec le frittage, de la conductivité ionique des dépôts d'apatite réalisés avec des plasmas de forte puissance ne dépend pas que de la réduction de leur porosité. Elle semble être également la conséquence d'une modification de la microstructure du dépôt (transformation de la structure lamellaire en grains de petites tailles) et d'un changement de la stœchiométrie en oxygène au sein du matériau d'apatite. De nombreux travaux de la littérature ont montré que le facteur essentiel gouvernant les propriétés de conduction des apatites est la stœchiométrie en oxygène (§ I.3.5). Dans ce travail, il semble que seul le dépôt d'apatite réalisé avec un plasma de forte puissance et fritté de manière classique sous air présente une sur-stœchiométrie en oxygène, ce qui explique sa forte conductivité ionique malgré la présence d'une phase secondaire. Des études par diffraction des neutrons de ce dépôt permettraient éventuellement de vérifier cette hypothèse.

Malgré cela, les valeurs de conductivité ionique obtenues pour ce dépôt, légèrement inférieures à celles obtenues pour des apatites de même composition mise en forme par pressage-frittage, sont insuffisantes pour envisager l'utilisation de ce matériau, en l'état actuel, en tant que qu'électrolyte support pour les piles SOFC. Toutefois, il a été démontré, par la réalisation d'un tube en apatite, respectivement de 100 et 160 mm de diamètre et de hauteur, et d'une épaisseur de 300 μm , que les conditions de mise en œuvre sont compatibles avec l'industrialisation de ce type d'électrolyte.

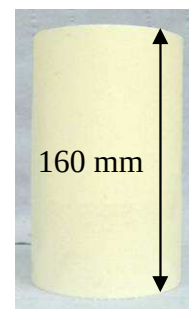


Figure V-1 : Photographie d'un tube en apatite réalisé par projection plasma.

Par ailleurs, il serait intéressant d'essayer de réaliser d'autres compositions d'apatite par projection plasma. La conductivité ionique des apatites dépendant sûrement de la manière dont elles sont mises en forme, il paraît important de déterminer la composition d'apatite la plus adaptée pour la projection plasma. Une autre perspective envisagée est de réaliser des électrolytes en apatite de plus faible épaisseur par projection d'apatite en suspension en utilisant des poudres initiales de taille micronique ou nanométrique ; cela permettrait de limiter la chute ohmique. Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, la diminution de la taille des grains du dépôt semble également favorable à une amélioration des performances électrochimiques. Dans ce travail, la faisabilité de la mise en œuvre de revêtements minces d'apatite par cette technique a été démontrée (Figure V-1). Les conditions de projection restent néanmoins à optimiser pour densifier les dépôts, garantir leur étanchéité aux gaz et obtenir une conductivité ionique suffisante.

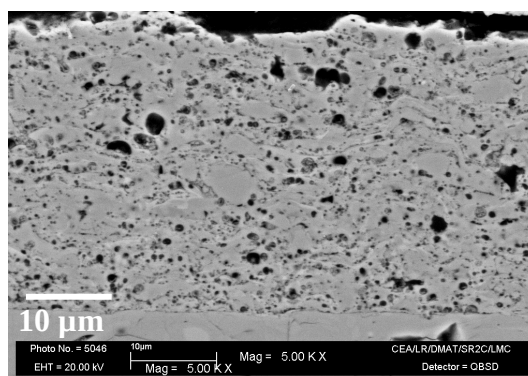


Figure V-1 : Micrographies d'un dépôt plasma d'apatite mis en œuvre par projection plasma d'apatite en suspension dans de l'eau (taille moyenne des particules d'apatite : 1 μm).

Par ailleurs, pour améliorer encore la conductivité ionique des dépôts d'apatite, il serait intéressant d'essayer de les texturer. La conductivité de l'apatite étant fortement anisotrope (supérieure d'un ordre de grandeur selon l'axe c par rapport aux axes a et b), une orientation des grains selon l'axe c devrait permettre une forte amélioration de la conductivité.

Le second volet de ce mémoire a été de travailler sur des matériaux de cathode compatibles avec l'électrolyte en apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$. Ce choix du matériau de cathode s'est porté sur les nickelates de type $(\text{La}_2, \text{Nd}_2 \text{ et } \text{Pr}_2)\text{NiO}_{4+\delta}$. La compatibilité des différentes poudres de nickelates étudiées avec l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ a été vérifiée. Les essais de réactivité n'ont révélé aucune phase secondaire que ce soit à la température de frittage des cellules de 1150°C, ou à la température de fonctionnement de la pile de 700°C. Par ailleurs, des mesures électrochimiques ont été effectuées sur des cellules symétriques avec un électrolyte plasma en apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ et des cathodes sérigraphiées en nickelate de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ou $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ frittés à 1100 ou 1150°C. D'après ces résultats, les faibles valeurs d'ASR sont obtenues pour les cathodes de formule chimique $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et la diminution de la température de frittage de 1150 à 1100°C entraîne une diminution de l'ASR pour les cathodes de type $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Une ASR de $0,15 \Omega.\text{cm}^2$ est ainsi atteinte à 700°C pour les cathodes à base de praséodyme frittées à 1100°C. Une optimisation de la température de frittage des cathodes, notamment en tentant de réduire légèrement cette température, permettrait éventuellement d'améliorer encore les valeurs d'ASR.

Par conséquent, il a été démontré dans ce travail la faisabilité de mettre en forme l'apatite par projection plasma. Toutefois, compte tenu de la conductivité ionique insuffisante des dépôts plasma d'apatite, même après une étape de frittage, il semble délicat d'envisager d'utiliser ce type de dépôt avec cette composition d'apatite en tant qu'électrolyte de pile SOFC. Malgré cela, ce travail a permis d'apporter des informations complémentaires sur les apatites de formule chimique $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ par le biais des nombreuses caractérisations effectuées, telles que la température de cristallisation de l'apatite, ou encore l'influence de la présence d'oxyde de lanthane dans l'apatite lors du frittage, ... En outre, ce travail a permis de montrer que les matériaux de cathodes à base de nickelate de type $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont parfaitement compatibles avec un électrolyte en apatite et présentent de bonnes performances électrochimiques. Ces matériaux, mis en forme par sérigraphie, paraissent prometteurs en tant que cathodes de pile SOFC fonctionnant à température intermédiaire.

Références

- [Adams1963] Adams, A.M., Bacon F. T. and Watson, R.G.T. Fuel Cells. "*Fuel Cells*," edited by W. Mitchell, Jr. (Academic Press, New York), p. 129, 1963.
- [Allen2001] Allen, A.J., Ilavsky, J., Long, G.G., Wallace, J.S., Berndt, C.C. and Herman, H. Microstructural characterization of yttria stabilized zirconia plasma-sprayed deposits using multiple small-angle neutron scattering. *Acta Materialia*, 49:1661–1675, 2001.
- [Aliotti1996] Aliotti, A. Caractérisation microstructurale des céramiques par analyse d'images. *Spectra analyse*, 188 : 34-37, 1996.
- [Anselmi-Tamburini2004] Anselmi-Tamburini, U., Garay, J.E., Munir, Z.A., Tacca, A., Maglia, F. and Spinolo, G. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia : Part I. Densification studies. *Journal of the Materials Research*, 19(11):3255-3262, 2004.
- [Anselmi-Tamburini2005] Anselmi-Tamburini, U., Garay, J.E. and Munir, Z.A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. current effect on reactivity. *Materials Science and Engineering: A*, 407:24–30, 2005.
- [Anselmi-Tamburini2006] Anselmi-Tamburini, U., Garay, J.E. and Munir, Z.A. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials. *Scripta Materiala*, 54:823–828, 2006.
- [Archie1942] Archie, G.E. The electrical resistivity log as an aid to determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME*, 146:54–62, 1942.
- [Arikawa2000] Arikawa, H., Nishiguchi, H., Ishihara, T. and Takita, Y. Oxide ion conductivity in Sr-doped $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$ apatite oxide. *Solid State Ionics*, 136-137:31–37, 2000.
- [Arsalis2008] Arsalis, A. Thermoeconomic modeling and parametric study of hybrid SOFC-gas turbine-steam turbine power plants ranging from 1.5 to 10 MWe. *Journal of Power Sources*, 181(2):313–326, 2008.
- [Aubry2009] Aubry, P. *Elaboration de céramiques transparentes fluorées activées à l'ytterbium pour application laser*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2009.
- [Beaudet-Savignat2007] Beaudet-Savignat, S., Vincent, A., Lambert, S. and Gervais, F. Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Materials Chemistry*, 17:2078–2087, 2007.
- [Béchade2008] Béchade, E. *Nouveaux matériaux de structure apatite : synthèse, structure et mécanisme de conduction*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoges, 2008.
- [Béchade2009] Bechade, E., Masson, O., Iwata, T., Julien, I., Fukuda, K., Thomas, P. and Champion, E. Diffusion path and conduction mechanism of oxide ions in apatite-type lanthanum silicates. *Chemistry Materials*, 21:2508–2517, 2009.
- [Benmoussa1999] Benmoussa, H. and Lacout, M. Synthesis and physicochemical study of new rare-earth-containing vanadocalcic oxyapatites. *Materials Research Bulletin*, 34(9):1429–1434, 1999.
- [Benmoussa2000] Benmoussa, H., Mikou, M., Bensaoud, A., Bouhaouss, A. and Morineaux, R. Electrical properties of lanthanum containing vanadocalcic oxyapatite. *Materials Research Bulletin*, 35:369–375, 2000.
- [Bernal1985] Bernal, S., Diaz, J.A., Garcia, R. and Rodríguez-Izquierdo, J.M. Study of some aspects of the reactivity of La_2O_3 with CO_2 and H_2O . *Journal of Materials Science*, 20:537–541, 1985.

- [Bianchi1995] Bianchi, L. *Projection par Plasma d'Arc et Plasma Inductif de Dépôts de Céramiques : Mécanisme de Formation de la Première Couche et Relations avec les Propriétés Mécaniques des Dépôts*. Thèse de 3ème cycle, Université de Limoges, 1995.
- [Bianchi1997] Bianchi, L., Leger, A.C., Vardelle, M., Vardelle, A. and Fauchais, P. Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia. *Thin Solid Films*, 305:35–47, 1997.
- [Bisson2005] Bisson, J.F., Moreau, C., Dorfman, M., Dambra, C. and Mallon, J. Influence of hydrogen on the microstructure of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 14(1):85–90, 2005.
- [Blum2005] Blum, L., Meulenbergh, W.A., Nabielek, H. and Steinberger-Wilckens, R. Worldwide SOFC technology overview and benchmark. *International Journal of Applied Ceramics Technology*, 2(6):482–492, 2005.
- [Boehm2005] Boehm, E., Bassat, J.M., Dordor, P., Mauvy, F., Grenier, J.C. and Stevens, P. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides. *Solid State Ionics*, 176(37-38):2717–2725, 2005.
- [Bolot2003] Bolot, R., Li, J., Bonnet, R., Mateus, C. and Coddet, C. Modeling of the substrate temperature evolution during the aps thermal spray process. In C. Moreau and B. Marple, editors, *Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference*, pages 949–954, Orlando (USA), 2003. ASM International.
- [Bonhomme2009] Bonhomme, C., Beaudet-Savignat, S., Chartier, T., Maître, A., Sauvet, A.L and Soulestin, B. Sintering kinetics and oxide ion conduction in Sr-doped apatite-type lanthanum silicates, $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$. *Solid State Ionics*, 180(36-39):1593–1598, 2009.
- [Bouhaouss2001] Bouhaouss, A., Laghzizil, A., Bensaoud, A., Ferhat, M., Lorent, G. and Livage, J. Mechanism of ionic conduction in oxy and hydroxyapatite structures. *International Journal of Inorganic Materials*, 3:743–747, 2001.
- [Boulos1994] Boulos, M. I., Fauchais, P. and Pfender, E. *Thermal Plasma : Fundamental and Applications*, volume 1. Plenum Press, 1994.
- [Bourdin1983] Bourdin, E., Fauchais, P. and Vardelle, A. Les transferts de chaleur et quantité de mouvement plasma-particules sans réactivité chimique. *Rev. Gén. Therm. Fr.*, 253:47–69, 1983.
- [Brinkiene2006] Brinkiene, K., Cesniene, J., Kezelis, R., Mecius, V., Baltusnikas, A. and Zunda, A. Structural and surface analysis of plasma processed zirconia coatings. *Materials Science*, 12(4):300–304, 2006.
- [Brisse2006] Brisse, A. *Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour piles à combustibles SOFC fonctionnant à température réduite*. Thèse de 3ème cycle, Université de Grenoble, 2006.
- [Brisse2007] Brisse, A., Sauvet, A-L., Barthet, C., Georges, S. and Fouletier, J. Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure, $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$. *Solid State Ionics*, 178:1337–1343, 2007.
- [Carpena1998] Carpena, J., Audubert, F., Bernache, D., Boyer, L., Donazzon, B., Lacout, J.-L. and Senamaud, N. Apatitic waste forms : Process overview. *Materials Research Society*, 506:543–549, 1998.
- [Cheddie2010] Cheddie, D.F. Integration of a solid oxide fuel cell into a 10 MW gas turbine power plant. *Energies*, 3:754–769, 2010.

- [Chen2002] Chen, X.J., Khor, K.A., Chan, S.H. and Yu, L.G. Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte. *Materials Science and Engineering*, A335:246–252, 2002.
- [Chen2003] Chen, X.J., Khor, K.A., Chan, S.H. and Yu, L.G. Preparation of yttria-stabilized zirconia electrolyte by spark-plasma sintering. *Materials Science and Engineering*, A341:43–48, 2003.
- [Chen2007] Chen, K., Lü, Z., Chen, X., Ai, N., Huang, X., Du, X. and Su, W. Development of LSM-based cathodes for solid oxide fuel cells based on YSZ films. *Journal of Power Sources*, 172(2):742 – 748, 2007.
- [Chesnaud2008] Chesnaud, A., Dezanneau, G., Estournès, C., Bogicevic, C., Karolak, F., Geiger, S. and Geneste, G. Influence of synthesis route and composition on electrical properties of $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ oxy-apatite compounds. *Solid State Ionics*, 179(33-34):1929 – 1939, 2008.
- [Clyne1996] Clyne, T.W. and Gill, S.C. Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: A review of recent work. *Journal of Thermal Spray Technology*, 5(4):401–418, 1996.
- [Coddet2009] Coddet, P., Pera, M.C. and Billard, A. Elaboration d'un électrolyte de pile a combustible haute température, dépôt par pulvérisation cathodique magnétron permettant de réduire la résistance ionique. *Revue de l'électricité et de l'électronique*, 10, 1–4, 2009.
- [Coudert1996] Coudert, J.F., Planche, M.P., and Fauchais, P. Characterization of D.C. plasma torch voltage fluctuations, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 16, 1996.
- [De Florio1999] De Florio, D.Z. and Muccillo, R. Sintering of zirconia–yttria ceramics studied by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 123:301–305, 1999.
- [Debout2007] Debout, V. *Contribution à l'étude des propriétés optiques des dépôts plasma de zircone yttrée : Influences de leurs caractéristiques microstructurales et physico-chimiques*. Thèse de 3ème cycle, Université de Limoges, 2007.
- [Duan1999] Duan, Z., Beall, L., Schein, J., Heberlein, J. and Stachowicz, M. Diagnostics and modelling of an argon/helium plasma spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 9(2):225–234, 1999.
- [Emirdag-Eanes2004] Emirdag-Eanes, M., Pennington, W.T. and Kolis, J.W. Synthesis, structural characterization, and magnetic properties of $\text{NaRe}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ (Re = Nd, Pr). *Journal of Alloys and Compounds*, 366:76–80, 2004.
- [Fauchais1996] Fauchais, P., Vardelle, M., Vardelle, A. and Bianchi, L. Plasma spray: study of the coating generation. *Ceramics International*, 22:295–303, 1996.
- [Fauchais1997] Fauchais, P. and Vardelle, A. Thermal plasmas. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 25(6):1258–1280, 1997.
- [Fauchais2000] Fauchais, P. and Vardelle, A. Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying. *International Journal of Thermal Sciences*, 39:852–870, 2000.
- [Fauchais2001] Fauchais, P., Vardelle, A. and Dussoubs, B. Quo vadis thermal spraying? *Journal of Thermal Spray Technology*, 10(1):44–66, 2001.
- [Fauchais2004] Fauchais, P. Understanding plasma spraying. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 37:R86–R108, 2004.
- [Felsche1972] Felsche, J. Rare earth silicates with the apatite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 5:266–275, 1972.

- [Fergus2006] Fergus, J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 162(1):30 – 40, 2006.
- [Fleet2000] Fleet, M.E. and Liu, X. Site preference of rare earth elements in hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 149:391–398, 2000.
- [Gao2008] 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*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Belfort, 2008.
- [Garay2003] Garay, J.E., Anselmi-Tamburini, U. and Munir, Z.A. Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects. *Acta Materialia*, 51:4487–4495, 2003.
- [Gorshkov2007] Gorshkov, M.Y., Neuimin, A.D., Bogdanovich, N.M., Danilov, V. and Dunyushkina, L.A. Electrophysical characteristics and stability of solid apatite-like electrolytes $\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{12+1.5x}$ and $\text{La}_x\text{Ge}_6\text{O}_{12+1.5x}$. *Russian Journal of Electrochemistry*, 43(6):721–728, 2007.
- [Goutier2008] Goutier, F., Trolliard, G., Valette, S., Maître, A. and Estournes, C. Role of impurities on the spark plasma sintering of $\text{ZrC}_x\text{--ZrB}_2$ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(3):671–678, 2008.
- [Gross1995] Gross, K.A. and Berndt, C.C. The amorphous phase in plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Bioceramics*, volume 8:361–366, 1995.
- [Grove1839] Grove, W.R. *Phil. Mag.*, Ser. 3 14:127, 1839.
- [Guillot2009a] Guillot, S. *Etude des paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction dans les apatites, électrolytes pour piles SOFC*. PhD thesis, Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Lille, 2009.
- [Guillot2009b] Guillot, S., Beaudet-Savignat, S., Lambert, S., Vannier, R.N., Roussel, P. and Porcher, F. Evidence of local defects in the oxygen excess apatite $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ from high resolution neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(12):3358–3364, 2009.
- [Guipont2002] Guipont, V., Espanol, M., Borit, F., Llorca-Isern, N., Jeandin, M., Khor, K.A. and Cheang, P. High-pressure plasma spraying of hydroxyapatite powders. *Materials Science and Engineering: A*, 352:9–18, 2002.
- [Haddadi1995] Haddadi, A., Nardou, F., Grimaud, A. and Fauchais, P. Generation of the first layers of a zirconia plasma sprayed coating : Correlation between splat layering and spraying parameters. In C.C. Berndt and S. Sampath, editors, *Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference*, pages 249–254, Houston (USA), Septembre 1995. ASM International.
- [Haering2005] Haering, C., Roosen, A. and Schichl, H. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia systems: Part I: yttria-stabilised zirconia. *Solid State Ionics*, 176(3-4):253 – 259, 2005.
- [He2008] He, X., Meng, B., Sun, Y., Liu, B. and Li, M. Electron beam physical vapor deposition of YSZ electrolyte coatings for SOFCs. *Applied Surface Science*, 254(22):7159–7164, 2008.
- [Henne2007] Henne, R.J. Solid oxide fuel cells: A challenge for plasma deposition processes. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(3):381–403, 2007.
- [Higuchi2000] Higuchi, M., Katase, H., Kodaira, K. and Nakayama, S. Float zone growth and characterization of $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Sm}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystals with an apatite structure. *Journal of Crystal Growth*, 218:282–286, 2000.

- [Higuchi2004] Higuchi, M., Masubuchi, Y., Nakayama, S., Kikkawa, S. and Kodaira, K. Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. *Solid State Ionics*, 174:73–80, 2004.
- [Hui2007] Hui, R., Wang, Z., Kesler, O., Rose, L., Jankovic, J., Yick, S., Maric, R. and Ghosha, D. Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges. *Journal of Power Sources*, 170:308–323, 2007.
- [Ilavsky1997] Ilavsky, J., Berndt, C.C. and Karthikeyan, J. Mercury intrusion porosimetry of plasma sprayed ceramic. *Journal of Materials Science*, 32:3925–3932, 1997.
- [Ju1998] Ju, W.T. and Hong, S.H. Development of fabrication processes for tubular solid oxide fuel cell (SOFC) by plasma spraying. In C. Coddet, editor, *Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st Century*, pages 1067–1071. ASM International materials Park, OH, USA, 1998.
- [Jung2006] Jung, H.Y., Hong, K.S., Kim, H., Park, J.K., Son, J.W., Kim, J., Lee, H.W. and Lee, J.H. Characterization of thin-film YSZ deposited via EB-PVD technique in anode-supported SOFCs. *Journal of the Electrochemical Society: A*, 153(6):961–966, 2006.
- [Khor2003] Khor, K.A., Yu, L.-G., Chan, S.H. and Chen, X.J. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS). *Journal of the European Ceramic Society*, 23:1855–1863, 2003.
- [Khor2004] Khor, K.A., Chen, X.J., Chan, S.H. and Yu, L.G. Microstructure-property modifications in plasma sprayed 20 wt. yttria stabilized zirconia electrolyte by spark plasma sintering (SPS) technique. *Materials Science and Engineering*, A366:120–126, 2004.
- [Kudinov1989] Kudinov, V.V., Pekshev, P.Y. and Safiullin, Forming of the structure of plasma sprayed materials. In Solonenko and Fedorchenko, editor, *High Temp. Dust. Laden Jets*, pages 381–418, 1989.
- [Kuroda1991] Kuroda, S. and Clyne, T.W. The quenching stress in thermally sprayed coatings. *Thin Solid Films*, 200(1):49 – 66, 1991.
- [Lalanne2005] Lalanne, C. *Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Bordeaux 1, 2005.
- [Lalanne2008] Lalanne, C., Prosperi, G., Bassat, J.M., Mauvy, F., Fourcade, S., Stevens, P., Zahid, M., Diethelm, S., Van herle, J. and Grenier, J.C. Neodymium-deficient nickelate oxide $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode material for anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 185(2):1218–1224, 2008.
- [Lambert2006] Lambert, S., Vincent, A., Bruneton, E., Beaudet-Savignat, S., Guillet, F., Minota, B. and Bouree, F. Structural investigation of $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_{9,33}\text{AESi}_6\text{O}_{26+\delta}$ doped apatites-type lanthanum silicate (AE = Ba, Sr and Ca) by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 179:2602–2608, 2006.
- [Lee2007] Lee, D., Han, J.H., Chun, Y., Song, R.H. and Shin, D.R. Preparation and characterization of strontium and magnesium doped lanthanum gallates as the electrolyte for IT-SOFC. *Journal of Power Sources*, 166(1):35 – 40, 2007.
- [León-Reina2004] León-Reina, L., Losilla, E.N., Martinez-Lara, M., Bruque, S. and Aranda, M.A.G. Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes. *Journal of Materials Chemistry*, 14:1142–1149, 2004.
- [León-Reina2006] León-Reina, L., Porras-Vázquez, J.M., Losilla, E.N. and Aranda, M.A.G. Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites. *Solid State Ionics*, 177:1307–1315, 2006.

- [León-Reina2007] León-Reina, L., Porras-Vázquez, J.M., Losilla, E.N. and Aranda, M.A.G. Phase transition and mixed oxide-proton conductivity in germanium oxy-apatites. *Journal of Solid State Chemistry*, 180:1250–1258, 2007.
- [Li1998] Li, C.J., He, Y. and Ohmori, A. Characterization of structure of thermally sprayed coating. In C. Coddet, editor, *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, pages 717–722, Nice (France), Mai 1998. ASM International.
- [Li2005] Li, C.J., Ning, X.J. and Li, C.X. Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells. *Surface and Coatings Technology*, 190(1):60–64, 2005.
- [Liu1999] Liu, J., Liu, W., Lu, Z., Pei, L., Jia, L., He, L. and Su, W. Study on the properties of YSZ electrolyte made by plaster casting method and the applications in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 118(1-2):67–72, 1999.
- [Liu2004a] Liu, Y., Compson, C. and Liu, M. Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 138(1-2):194–198, 2004.
- [Liu2004b] Liu, Y., Rauch, W., Zha, S. and Liu, M. Fabrication of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cells using combustion CVD. *Solid State Ionics*, 166(3-4):261–268, 2004.
- [Liu2009] Liu, Y., Gao, Y.F., Tao, S.Y., Zhou, X.M. and Luo, H.J. La_2O_3 -modified YSZ coatings: High-temperature stability and improved thermal barrier properties. *Surface and Coatings Technology*, 203:1014–1018, 2009.
- [Lu2002] Lu, C., Worrell, W.L., Wang, C., Park, S., Kim, H., Vohs, J.M. and Gorte, R.J. Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels. *Solid State Ionics*, 152-153:393–397, 2002.
- [Lu2006] Lu, Y.P., Xiao, G.Y., Li, S.T., Sun, R.X. and Li, M.S. Microstructural inhomogeneity in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings and effect of post-heat treatment. *Applied Surface Science*, 252:2412–2421, 2006.
- [Lugscheider1996] Lugscheider, E., Barimani, C., Eckert, P. and Eritt, U. Modeling of APS plasma spray process. *Computational Materials Science*, 7:109–114, 1996.
- [Ma2008] Ma, C.Y., Briois, P., Böhlmark, J., Lapostolle, F. and Billard, A. $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ electrolyte thin films for IT-SOFC application deposited by a HIPIMS/DC hybrid magnetron sputtering process. *Ionics*, 14:471–476, 2008.
- [Madjeski1976] Madjeski, J. Solidification of droplets on a cold surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 19:1009–1013, 1976.
- [Masubuchi2006] Masubuchi, Y., Higuchi, M., Katase, H., Takeda, T., Kikkawa, S., Kodaira, K. and Nakayama, S. Oxide ion conduction mechanism in $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ and $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ (RE=La, Nd) from neutron powder diffraction. *Solid State Ionics*, 177:263–268, 2006.
- [Matsumoto2005] Matsumoto, M., Aoyama, K., Matsubara, H., Takayama, K., Banno, T., Kagiya, Y. and Sugita, Y. Thermal conductivity and phase stability of plasma sprayed ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3 coatings. *Surface and Coating Technology*, 194:31–35, 2005.
- [Mauvy2009] Mauvy, F., Lalanne, C., Bassat, J.M., Grenier, J.C., Brisse, A., Sauvet, A.L., Barthet, C. and Foulletier, J. Electrochemical study of the $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxide electrolyte interface. *Solid State Ionics*, 180(20-22):1183–1189, 2009.

- [Meng2008] Meng, B., He, X., Sun, Y. and Li, M. Preparation of YSZ electrolyte coatings for SOFC by electron beam physical vapor deposition combined with a sol infiltration treatment. *Materials Science and Engineering: B*, 150(2):83–88, 2008.
- [Menzler2010] Menzler, N.H., Tietz, F., Uhlenbruck, S., Buchkremer, H.P. and Stöver, D. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, 45: 3109–3135, 2010.
- [Minfang2008] Han, M., Tang, X. and Shao, W. The properties of YSZ electrolyte sintering at 1300°C. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater.*, 775–778, 2008.
- [Mogensen1996] Mogensen, M. and Skaarup, S. Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes. *Solid State Ionics*, 86-88(Part 2):1151 – 1160, 1996. Proceedings of the 10th International Conference on Solid State Ionics.
- [Mondal1999] Mondal, P., Klein, A., Jaegermann, W. and Hahn, H. Enhanced specific grain boundary conductivity in nanocrystalline Y_2O_3 -stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 118:331–339, 1999.
- [Montavon2005] Montavon, G., Berndt, C., Trifa, F.L. and Guessama, S. Correlating the spray pattern to the coating architecture: exploring the dominant mechanisms and process parameters, *Proceedings of the 2005 International Thermal Spray Conference*, pages 798-809, Basel (Switzerland), Mai 2005.
- [Mundo1995] Mundo, C., Sommerfeld, M. and Tropea, C. Droplet-wall collisions: Experimental studies of the deformation and breakup process. *International Journal of Multiphase Flow*, 21(2):151–173, 1995.
- [Najib2004] Najib, A., Sansom, J. E. H., Tolchard, J.R., Slater, P.R. and Islam, M.S. Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors. *Dalton Transactions*, pages 3106–3109, 2004.
- [Nakayama1995] Nakayama, S. and Sadaoka, M. Ionic conductivity of $Ln_{10}(SiO_4)O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$ and Dy). *Chemistry Letters*, pages 431–432, 1995.
- [Nakayama1998] Nakayama, S. and Sakamoto, M. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $RE_{10}Si_6O_{27}$ ($RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$). *Journal of the European Ceramic Society*, 18:1413–1418, 1998.
- [Nakayama1999] Nakayama, S., Sakamoto, M., Higuchi, M., Kodaira, K., Sato, M., Kakita, S., Suzuki, T. and Itoh, K. Oxide ionic conductivity of apatite type $Nd_{9.33}(SiO_4)O_2$ single crystal. *Journal of the European Ceramic Society*, 19:507–510, 1999.
- [Nakayama2001a] Nakayama, S. and Higuchi, M. Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors $RE_{9.33}(SiO_4)O_2$ ($RE = Pr, Nd$ and Sm) single crystals. *Journal of Materials Science Letters*, 20:913– 915, 2001.
- [Nakayama2001b] Nakayama, S. and Sakamoto, M. Ionic conductivities of apatite-type $La_x(GeO_4)O_{1.5x-12}$ ($x = 8-9.33$) polycrystals. *Journal of Materials Science Letters*, 20:1627–1629, 2001.
- [Ning2006] Ning, X.J., Li, C.X., Li, C.J. and Yang, G.J. Modification of microstructure and electrical conductivity of plasma-sprayed YSZ deposit through post-densification process. *Materials Science and Engineering: A*, 428(1-2):98–105, 2006.
- [Nylen2001] Nylen, P., Friis, M., Hansbo, A. and Pejryd, L. Investigation of particle in-flight characteristics during atmospheric plasma spraying of yttria stabilized ZrO_2 : Part 2 - modeling. *Journal of Thermal Spray Technology*, 10:359–366, 2001.

- [Okudera2005] Okudera, H., Masubuchi, Y., Kikkawa, S. and Yoshiasa, A. Structure of oxide ion-conducting lanthanum oxyapatite, $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$. *Solid State Ionics*, 176:1473–1478, 2005.
- [Panteix2005] Panteix, P.J. *Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoges, 2005.
- [Panteix2007a] Panteix, P.J., Béchade, E., Julien, I., Abelard, P. and Bernache-Assollant, D. Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites. *Materials Research Bulletin*, 2007.
- [Panteix2007b] Panteix, P.J., Julien, I., Abelard, P. and Bernache-Assollant, D. Influence of porosity on the electrical properties of $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ oxyapatite ". *Ceramics International*, 2007.
- [Pawlowski1995] Pawlowski, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. J. Wiley & Sons, 1995.
- [Petricek2000] Petricek, V., Dusek, M. and Palatinus, L. *Jana2000: The crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.
- [Pfender1988] Pfender, E. Fundamental studies associated with the plasma spray process. *Surface and Coatings Technology*, 34 (1), 1–14, 1988.
- [Pfender1998] Pfender, E. and Chang, C.H. Plasma spray jets and plasma-particulate interaction modeling and experiments. In C. Coddet, editor, *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, pages 315–327, Nice (France), Mai 1998. ASM International.
- [Planche1995] Planche, M.P. *Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoges, 1995.
- [Planche1998a] Planche, M.P., Coudert, J.F. and Fauchais, P. Velocity measurements for arc jets produced by a DC plasma spray torch. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 18:263–283, 1998.
- [Planche1998b] Planche, M.P., Bolot, R., Landemarre, O. and Coddet, C. *Proceedings of the 15th international thermal spray conference*. p. 355–360, Nice (France), Mai 1998. ASM international.
- [Planche2003] Planche, M.P., Bolot, R. and Coddet, C. In-flight characteristics of plasma sprayed alumina particles : Measurements, modeling, and comparaison. *Journal of Thermal Spray Technology*, 12(1):101–111, 2003.
- [Prawara2003] Prawara, B., Yara, H., Miyagi, Y. and Fukushima, T. Spark plasma sintering as a post-spray treatment for thermally-sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, 162:234–241, 2003.
- [Ramamoorthy1999] Ramamoorthy, R., Sundararaman, D. and Ramasamy, S. Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs. *Solid State Ionics*, 123:271–278, 1999.
- [Rampon2006] Rampon, R., Bertrand, G., Toma, F.L. and Coddet, C. Liquid plasma sprayed coatings of yttria stabilized zirconia for SOFC electrolytes. *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(4):682–688, 2006.
- [Renouard-Vallet2003] Renouard-Vallet, G., Gitzhofer, F., Boulos, M., Fauchais, P., Vardelle, M. and Bianchi, L. Optimization of axial injection conditions in a supersonic induction plasma torch: Application to SOFCs. In C. Moreau and B. Marple, editors, *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, pages 195–202, Ohio, USA, 2003. ASM International.

- [Rohan2004] Rohan, P., Neufuss, K., Matejicek, J., Dubsky, J., Prchlik, L. and Holzgartner, C. Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying. *Ceramics International*, 30:597–603, 2004.
- [Sampath1999] Sampath, S., Jiang, X.Y., Matejicek, J., Leger, A.C. and Vardelle, A. 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*, 272:181–188, 1999.
- [Sansom2001] Sansom, J.E.H., Richings, D. and Slater, P.R. 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*, pages 205–210, 2001.
- [Sansom2004a] Sansom, J.E.H., Tolchard, J.R., Slater, P.R. and Islam, M.S. Synthesis and structural characterisation of the apatite-type phases $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+z}$ doped with Ga. *Solid State Ionics*, 167(1-2):17 – 22, 2004.
- [Sansom2004b] Sansom, J.E.H., Najib, A. and Slater, P.R. Oxide ion conductivity in mixed Si/Ge-based apatite-type systems. *Solid State Ionics*, 175:353–355, 2004.
- [Sansom2006] Sansom, J.E.H., Kendrick, E., Tolchard, J.R., Islam, M.S. and Slater, P.R. A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10:562–568, 2006.
- [Schiller2000] Schiller, G. Henne, R.H., Lang, M., Ruckdäschel, R. and Schaper, S. Development of vacuum plasma sprayed thin-film SOFC for reduced operating temperature. *Fuel Cells Bulletin*, 3(21):7–12, 2000.
- [Schroeder1978] Schroeder, M. Cation ordering in $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)\text{O}_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 26(4):383–387, 1978.
- [Shaula2005] Shaula, A.L., Kharton, V.V., Waerenborgh, J.C., Rojas, D.P. and Marques, F.M.B. Oxygen ionic and electronic transport in apatite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 25:2583–2586, 2005.
- [Singhal2000] Singhal, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135(1-4):305 – 313, 2000.
- [Slater2003] Slater, P.R. and Sansom, J.E.H. The synthesis and characterisation of new apatite-type oxide ion conductors. *Solid State Phenomena*, 90-91:195–200, 2003.
- [Slater2006] Slater, P.R., Kendrick, E., Scullard, A., Olsen, C., Islam, M.S. Development of apatite-based solid oxide fuel cells. In *7th European SOFC Forum*, 2006.
- [Song2006] Song, T.W., Sohn, J.L., Kim, T.S. and Ro, S.T. Performance characteristics of a MW-class SOFC/GT hybrid system based on a commercially available gas turbine. *Journal of Power Sources*, 158:361–367, 2006.
- [Steele2001] Steele, B.C.H. Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. *Journal of Material Science*, 36:1053–1068, 2001.
- [Sun2003] Sun, L., Berndt, C.C. and Grey, C.P. Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Materials Science and Engineering*, A360:70–84, 2003.
- [Sun2007] Sun, C. and Stimming, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 171(2):247 – 260, 2007.

- [Syed2006] Syed, A.A., Ilhan, Z., Arnold, J., Schiller, G. and Weckmann, H.H. Improving plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings for solid oxide fuel cell electrolytes. *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(4):617–622, 2006.
- [Takeda2006] Takeda, N., Itagaki, Y., Aono, H. and Sadaoka, Y. Preparation and characterization of $\text{Ln}_{9.33+x/3}\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_{26}$ (Ln = La, Nd and Sm) with apatite-type structure and its application to a potentiometric O_2 gas sensor. *Sensors and Actuators B* 115, page 455–459, 2006.
- [Tanaka1999] Tanaka, Y. and Fukumoto, M. Investigation of dominating factors on flattening behaviour of plasma sprayed ceramic particles. *Surface and Coatings Technology*, 120-121:124–130, 1999.
- [Tao2001] Tao, S. and Irvine, J.T.S. Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Materials Research Bulletin*, 36:1245–1258, 2001.
- [Tolchard2003] Tolchard, J.R., Islam, M.S. and Slater, P.R. Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Journal of Materials Chemistry*, 13:1956–1961, 2003.
- [Tolchard2007] Tolchard, J.R., Slater, P.R. and Islam, M.S. Insight into doping effects in apatite silicate ionic conductors. *Advanced Functional Materials*, 17:2564–2571, 2007.
- [Toporov1962] Toporov, N.A. and Bondar, I.A. Silicates of the rare earth elements. IV. New silicates in the lanthanum oxide-silica system. *Uch. Zap. Kazan. Gos. Univ.*, 5:739–744, 1962.
- [Tricoire2003] Tricoire, A., Legros, E., Vardelle, A., Ahmaniemi, S., Vuoristo, P. and Mäntylä, T. On-line monitoring assisted spray process optimization of thermal barrier coatings. In C. Moreau and B. Marple, editors, *Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference*, pages 1213–1220, Orlando (USA), 2003. ASM International.
- [Tsui1998] Tsui, Y.C., Doyle, C. and Clyne, T.W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates – part 1: Mechanical properties and residual stress levels. *Biomaterials*, 19:2015–2018, 1998.
- [Tsukuda2000] Tsukuda, H., Notomi, A. and Hisatome, N. Application of plasma spraying to tubular-type solid oxide fuel cells production. *Journal of Thermal Spray Technology*, 9(3):364–368, 2000.
- [Urusov1975] Urusov, K. An energy analysis of cation ordering in apatite. *Geokhimiya*, 10:1509–1515, 1975.
- [Van Herle2001] Van Herle, J., Vasquez Cavieres, R., Akyuz, D. and Barthel, K. Microstructure-conductivity correlation for hot-pressed 8YSZ powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10-11):1851–1854, 2001.
- [Vardelle1987] Vardelle, A. *Etude Numérique des Transferts de Chaleur, de Quantité de Mouvement et de Masse entre un Plasma d'arc à la Pression Atmosphérique et des Particules Solides*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoges, 1987.
- [Vardelle1995] Vardelle, A., Vardelle, M., Fauchais, P. and Gobin, D. Monitoring particle impact on a substrate during plasma spraying process. *NATO Series E: Applied Sciences*, 282:95–121, 1995.
- [Vardelle1998] Vardelle, A., Fauchais, P., Dussoubs, B. and Themelis, N.J. Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 18(4):551–574, 1998.
- [Vardelle1993] Vardelle, M., Vardelle, A. and Fauchais, P. Spray parameters and particle behaviour relationships during plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2(1):79–92, 1993.

- [Vincent2006] Vincent, A. *Etudes de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université François Rabelais de Tours, 2006.
- [Vincent2007] Vincent, A., Beaudet.-Savignat, S. and Gervais, F. Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba, $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{SiO}_4)\text{O}_{3-x/2}$ with $x = 0,25-2$. *Journal of the European Ceramic Society*, 27:1187–1192, 2007.
- [Weng1995] Weng, J., Liu, X.G., Li, X.D. and Zhang, X.D. Intrinsic factors of apatite influencing its amorphization during plasma-spray coating. *Biomaterials*, 16:39–44, 1995.
- [Wincewicz2005] Wincewicz, K.C. and Cooper, J.S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, 140(2):280–296, 2005.
- [Withey2007] Withey, E., Petorak, C., Trice, R., Dickinson, G. and Taylor, T. Design of 7 wt.% Y_2O_3 – ZrO_2 /mullite plasma-sprayed composite coatings for increased creep resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, 27:4675–4683, 2007.
- [Xing2008] Xing, Y.Z., Li, C.J., Li, C.X., Wu, H.L., Li, R.T. and Zhang, Q. Influence of microstructure on ionic conductivity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. In E. Lugscheider, editors, *Proceedings of the 2008 International Thermal Spray Conference*, pages 1418–1422, Maastricht (Netherlands), 2008.
- [Yamamoto2000] Yamamoto, O. Solid oxide fuel cell: fundamental aspects and prospects. *Electrochemical Acta*, 45:2423–2435, 2000.
- [Yoshioka2005] Yoshioka, H. and Tanase, S. Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 176:2395 – 2398, 2005.
- [Yoshioka2006] Yoshioka, H. Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412:649–652, 2006.
- [Yoshioka2007] Yoshioka, H. Enhancement of ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates doped with cations. *Journal of the European Ceramic Society*, 90(10):3099–3105, 2007.
- [Yu2003] Yu, L.-G., Khor, K.A., Li, H. and Cheang, P. Effect of spark plasma sintering on the microstructure and in vitro behavior of plasma sprayed ha coatings. *Biomaterials*, 24:2695–2705, 2003.
- [Zhang2004] Zhang, Y., Gao, J., Peng, D., Guangyao, M. and Liu, X. Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications. *Ceramics International*, 30(6):1049 – 1053, 2004.
- [Zhang2008] Zhang, C., Li, C.J., Liao, H., Planche, M.P., Li, C.X. and Coddet, C. Effect of in-flight velocity on the performance of plasma-sprayed YSZ electrolyte coating for solid oxide fuel cells. *Surface and Coating Technology*, 202:2654–2660, 2008.
- [Zhao2003] Zhao, L., Seeman, K., Fischer, A. and Lugscheider, E. Study on atmospheric plasma spraying of Al_2O_3 using on-line particle monitoring. *Surface and Coating Technology*, 168(2-3):186–190, 2003.
- [Zhao2008] Zhao, H., Mauvy, F., Lalanne, C., Bassat, J.M., Fourcade, S. and Grenier, J.C. New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics*, 179(35-36):2000–2005, 2008.

Annexes

Annexe 1 :

Publication - Journal Surface and Coatings Technology

Plasma Spraying of Lanthanum Silicate Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (ITSOFCs)

S. Dru, E. Meillot, K. Wittmann-Teneze, CEA, DAM, LE RIPAUT, F-37260 Monts, France

R. Benoit, M-L. Saboungi, CRMD Research Center, F-45071 Orleans, France

A new challenge in the field of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) concerns reducing their operating temperature to 973 K. Apatite ceramics are interesting candidates for SOFC electrolytes due to their high ionic conductivity at this temperature. The present work reports on the fabrication and characterization of $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ coatings obtained by atmospheric plasma spraying with two different plasma spray powers. The microstructure and the composition of the as-sprayed and heat-treated coatings were investigated by several techniques including X-Ray Diffraction, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. The open porosity of the coatings was evaluated by the Archimedeian method. It was found that the as-sprayed apatite coatings were composed of an amorphous phase as well as of a crystalline apatite phase, and that they contained chemical heterogeneities resulting from Si volatilization in the high-temperature plasma. Furthermore, a heat treatment rendered it possible to obtain denser, fully crystallized apatite coatings. Ionic conductivity measurements carried out with impedance spectroscopy demonstrated that the conductivity of the apatite coatings - depending on the spraying conditions - increased with sintering.

1 Introduction

Fuel cells are promising electrochemical devices that convert chemical energy from a fuel gas into electrical energy. Among all types of fuel cell, solid oxide fuel cells (SOFCs) show many advantages such as the capability to use the high-temperature exhaust for cogeneration or hybrid applications and the ability of internal reforming. An important issue in developing SOFCs is to reduce the operating temperature down to 700°C in order to avoid premature aging of the cell components. However, common electrolyte materials such as yttria-stabilized zirconia (YSZ) no longer present good performance at 700°C, particularly in the case of electrolyte supported cells. One solution to reduce the SOFC working temperature is to use new electrolyte materials.

Due to their high ionic conductivity and good chemical stability, apatite materials, such as rare earth silicates, seem to represent interesting alternatives for SOFC electrolytes [1, 2]. For example, lanthanide silicates, with the general formula $\text{La}_{10-x}\text{□}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$, reach conductivities of $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at 973 K. The ionic conductivity depends on the oxygen stoichiometry and cationic substitutions. Numerous studies have shown that an enhanced ionic conductivity is obtained for compositions with excess oxygen and an alkaline-earth doping element such as Sr^{2+} or Ba^{2+} [3].

Several techniques, such as sol-gel preparation or tape casting, have been investigated with the aim of fabricating apatite coatings on a variety of substrates [4, 5]. Among these techniques, plasma spraying is promising due to its elevated deposition rate, cost effectiveness and flexibility for automatic production. Furthermore, a large number of studies [6, 7] have been conducted on the possible application of plasma spraying when developing thick SOFC electrolytes.

Thermally sprayed coatings of ceramics such as YSZ typically form cracks and pores during the spraying process and the subsequent cooling to room temperature [8]. This leads to a low open circuit voltage (OCV) of SOFC during their operation. Also, the lamellar structures formed during plasma spray significantly reduce the mechanical properties and ionic conductivities of the coatings. Consequently, additional post-thermal treatments such as sintering at high temperatures are necessary in order to achieve a sufficiently high gas tightness of the electrolyte layer and to enhance its ionic conductivity [9].

The present work has been focused on the characterization of $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ apatite coatings fabricated by Atmospheric Plasma Spraying (APS) at two different plasma conditions: a plasma spray power of either 15.2 or 8.7 kW. The microstructure and composition of the as-sprayed coatings were investigated. A heat treatment of the as-sprayed coatings was carried out in order to study phase and microstructural transformations with temperature, and the ionic conductivity of the as-sprayed and sintered apatite coatings were measured by impedance spectroscopy.

2 Experimental section

2.1 Feedstock and Plasma spraying conditions

A commercially available, fused and crushed powder ($\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$, $-50 +20 \mu\text{m}$ particle size) was obtained from St. Gobain, Avignon, France. This powder was fabricated by a high temperature solid-state reaction from stoichiometric amount of La_2O_3 , SrCO_3 and amorphous SiO_2 precursors.

Apatite coatings were prepared using an APS system with a F4VB torch (Sultzer Metco, Wohlen, Switzerland) equipped with an exit nozzle of 6-mm internal diameter. Table I gives the parameters of the two employed plasma spraying conditions. The powder was injected through an injector with a 1.5-mm internal diameter placed perpendicular to the torch axis. The powder feed rate was 1.2 kg.h^{-1} . Before the spraying of the apatite coating, a soluble layer was manufactured on $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$ stainless steel-grit-blasted plate substrates with an average roughness (Ra) of approximately $4 \mu\text{m}$. After the spraying process, the soluble layer was removed in order to get free-standing apatite coatings. In order to keep the temperature of the coatings to 473 K, the substrates were cooled by either gas or liquid argon.

2.2 Apatite Coatings Characterization

The open porosity of the coatings was measured by the Archimedean method and the total porosity was determined by image analysis using the ImageJ software. ImageJ is a public domain, Java-based image processing program developed at the National Institutes of Health (NIH), USA.

The gas tightness of the free-standing apatite layer was determined with a gas permeameter system. This system consists in fixing the sample in a holder within a chamber with the pressure p_0 , designed to prevent bypassing of gas around the sample. A forced air pressure p is applied on one face of the coating and the leak rate q through the sample with area A was calculated by measuring the pressure drop ($p-p_0$) occurring in the

volume V during the time Δt :
$$q = V \times \frac{(p - p_0)}{A \times \Delta t}$$

The crystal phase contents of the apatite feedstock and the as-sprayed coatings were determined with a quantitative X-ray diffractometer (XRD, Siemens D501) using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The step size and time per step were 0.01° and 2 s, respectively.

Several additional techniques, including Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) (JOBIN-YVON JY 38) and Energy Dispersive Spectroscopy by Scanning Electron Microscopy (EDS-SEM) (LEO 435 VP microscope) were utilized to study the composition of the coatings. Their microstructure was observed by SEM on polished cross sections of the coating.

The conductivity of the apatite compounds was measured by impedance spectroscopy using Solartron 1260 and Hewlett Packard 4192 impedance analyzers. AC impedance measurements were performed with 30-mV signal amplitude at open circuit voltage in the 10^7 – 10^{-1} Hz frequency range. The coatings diameter was 20 mm and their thickness was around $800 \mu\text{m}$. Electrodes were made from platinum ink painted on each face of the free-standing coatings, and the samples were then heated at 1173 K for 30 min in order to dry the platinum ink. This heat treatment led to the crystallization of the plasma sprayed coatings. For impedance measurements, the current was collected with platinum grids maintained by mechanical pressure on each face of the coatings. The obtained Nyquist diagrams were fitted using the Zview software from Solartron. The

conductivity of the apatite compounds was measured in air at temperatures between 773 and 1173 K for the as-sprayed coatings and between 573 and 1173 K for the sintered apatite coatings.

3 Results and discussion

3.1 Characterization of the plasma sprayed coatings

The XRD analyses pointed at the presence of both a crystallized apatite phase and an amorphous phase characterized by a broad hump (Fig. 1). During the coating process, the temperatures of the melted apatite particles and the substrate were so different (i.e., 2973 K vs. 473 K, respectively) that the particles became quenched as they spread on the substrate, thereby producing an amorphous phase.

The degree of crystallinity was observed to decrease with an increasing plasma spraying power. At the higher spraying powers, the temperatures of the plasma and of the melted apatite particles increased, causing the quenching phenomenon to be more pronounced. This, in turn, resulted in a higher quantity of amorphous material. Such a phenomenon has already been observed for $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ hydroxyapatite plasma spraying [10].

In order to obtain a high-performance apatite electrolyte, the coating needs to be as gastight as possible. Since a high porosity of the as-sprayed coating causes high gas permeability [11] and decreases the ionic conductivity results [12], the open porosity of the as-sprayed coatings have been measured by the Archimedean method. The obtained results varied from $5.9 \pm 0.3\%$ to $7.6 \pm 0.4\%$ for coatings 1 and 2, respectively. The as-sprayed coating 1 seemed more promising than coating 2 due to its higher density; however, it had a lower crystallinity. At a higher plasma spray power, denser apatite coatings were produced but with lower crystallinity.

ICP-AES analyses revealed that the La/Si ratio in the as-sprayed apatite coatings was higher than in the initial apatite powder ratio (Table II). The surface temperature of the melted apatite particles, measured in the plasma jet with a two-colour pyrometry technique using a DPV 2000 system, was approximately 2970 K. This temperature was significantly higher than the $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ apatite melting temperature (2343 K), implying that the apatite structure decomposed in the plasma jet, mainly at the surface of the particles. This was followed by SiO_2 volatilization since the SiO_2 melting point is around 2773 K, which would explain the higher La/Si ratio in the as-sprayed apatite coatings as opposed to the initial powder. Unfortunately, a high La/Si ratio in the as-sprayed apatite coatings may lead to a deterioration of the ionic conductivity values.

As seen in Table II, the La/Si ratio and oxygen content in coating 1 were lower than in coating 2. Presumably the temperatures of the plasma and of the apatite particles were superior at the higher spray powers, thereby inducing greater amounts of volatilized SiO_2 .

Fig. 2 presents sectional images of the polished as-sprayed coating 1, as observed by SEM with backscattered electrons (BSE). In addition to micropores, microcracks and cavities, irregularly shaped light-grey regions (Fig. 2, zones b, c) mixed with dark-grey areas (Fig. 2, zone a), were found in both of the as-sprayed apatite coatings.

Previous EDS analyses of La, Sr and Si distributions have exposed that the bright grey regions are poor in Si as compared to the adjacent dark grey regions comprised of apatite. The XRD results discussed above showed that the apatite coatings were mainly composed of crystalline apatite and amorphous phases. During the spraying, the outer parts of the particles are subjected to a relatively high degree of melting; hence, the resulting amorphous La-rich phases were generally located around the edges of the splats, in accord with the distribution of the bright grey regions.

Previous analysis by EDS-STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) of the La, Sr and Si distributions in the crystallized and amorphous regions have revealed Si and Sr losses in the amorphous zone. This experiment has confirmed that the amorphous regions were composed of La-rich decomposed phases.

3.2 Effect of heat treatments on the as-sprayed apatite coatings

By APS, it is possible to decrease a little the porosity, for example by reducing the particle size or by changing the particles morphology. However, it is impossible to remove all the open porosity in the as-sprayed coatings. That is the reason why it has been chosen to perform a sintering treatment at 1923 K for 2 h (with a 120 K.h⁻¹ heating ramp) in order to obtain denser apatite coatings.

Prior XRD measurements as a function of the temperature have revealed that such a heat treatment leads to the coatings crystallizing. After the sintering step, coating 1 was composed of apatite and La₂O₃ phases while coating 2 was only composed of an apatite phase. Fig. 3 shows the BSE images of polished sintered apatite coatings 1 and 2. Chemical type contrasts in the composition were observed in the sintered apatite coating 1 whereas the composition of the sintered apatite coating 2 was uniform. The light grey regions in coating 1, analyzed by EDS, corresponded to a crystallized La₂O₃ phase. For the as-sprayed apatite coating 2, containing smaller amounts of amorphous and decomposed La-rich phases, the heat treatment increased the crystallinity of the coatings and led to a homogeneous apatite composition.

From the SEM observations, the sintering reduced the amount of microcracks in the as-sprayed apatite coatings. In addition, measurements of the open porosity and leak rate were performed on the coatings. As seen in Table III, the open and total porosities of apatite coatings 1 and 2 decreased after the sintering treatment. As compared to coatings 2, the as-sprayed and sintered coatings 1 presented higher densities. The gas tightness was also seen to improve after the sintering since the leak rate for coating 2 at 500 mbar changed from 0.035 to 0.010 mbar.l.s⁻¹.cm⁻² for 200-μm thick coatings. Thus, the sintering process, associated to that of the plasma spraying gave rise to dense and air-tight electrolytes. However, the sintering treatment involves an additional step in the manufacturing process. An alternative to sintering could be the preparation of denser apatite coatings using suspension plasma spraying process.

Chemical etchings of polished cross section of the coatings were carried out with 19% diluted hydrochloric acid in order to study the morphologies of the grains and grain boundaries. As can be seen in Figure 4, the grains in coating 1 were smaller than in coating 2. The mean grains sizes were approximately 3 and 15 μm for coatings 1 and 2, respectively. Coating 2 presented microcracks, pores at the grain boundaries and smaller pores in the grains. In coating 1, it was difficult to identify the pores due to cavities resulting from the chemical etching of La₂O₃. This phase, as compared to that of apatite, was etched very quickly. Nevertheless, there did not seem to be very many pores inside the grains in coating 1.

Concerning the disparity of the grains sizes in coatings 1 and 2, it was assumed that the secondary La₂O₃ phase, present only in coating 1, inhibited grain growth during the sintering. This phenomenon has already been observed during the sintering of yttria-doped zirconia with La₂O₃ [13]. In these studies, it was speculated that, due to the large ionic radius of La³⁺, the addition of La₂O₃ lowered the diffusion coefficient of zirconium through the solid solution formation which reduced grain growth.

Complex impedance diagrams at 773K of the as-sprayed and sintered apatite coatings 1 and 2 are shown in Fig. 5 and 6, respectively. The equivalent circuit used to fit diagrams obtained at 773 K is composed of three R//CPE parallel elements connected in series (Fig. 7). An ionic conductivity of 10⁻² S.cm⁻¹ is required at 973 K for the electrolyte materials. On each diagrams, the first semi-circle correspond to the electrolyte contribution (grain and grain boundaries contributions of the apatite), while the second semi-circle correspond to the platinum electrodes contribution. Figure 8 shows the apatite ionic conductivity results for apatite. For the as-sprayed crystallized apatite coatings 1 and 2, the ionic conductivity values at 973 K were similar, equalling 5.3·10⁻⁵ S.cm⁻¹ and 2·10⁻⁵ S.cm⁻¹, respectively. The ionic conductivity of the as-sprayed crystallized apatite coating 2 was lower due to the higher coating porosity.

The sintering greatly improved the ionic conductivity of the apatite coating 1. The ionic conductivity values at 973 K for coating 1 varied from 5.3·10⁻⁵ S.cm⁻¹ to 1.3·10⁻³ S.cm⁻¹ with the sintering. On the contrary, for the as-sprayed and sintered apatite coatings 2, the ionic conductivity only varied from 2·10⁻⁵ S.cm⁻¹ to 4.4·10⁻⁵ S.cm⁻¹, respectively. The large differences in ionic conductivity between the sintered apatite coatings 1 and 2 may be result of their very dissimilar microstructures. Two assumptions can be made to explain this low conductivity in the grain; that the porosity in the grains was too high, and that the composition of the sintered apatite coating 2 was incorrect.

4. Conclusions

This work reports on the feasibility of developing a $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ electrolyte using an APS process. The characterizations led to the conclusion that the as-sprayed apatite coatings were composed of an amorphous phase, a crystallized apatite phase and chemical heterogeneities due to Si volatilization in the high-temperature plasma. The chemical heterogeneity and amount of amorphous material in the coatings increased with an increasing plasma power. Heat treatments of the as-sprayed apatite coatings led to denser and fully crystallized coatings. Due to the decomposed La-rich phases present in the as-sprayed coating, La_2O_3 formation was observed after the heat treatment. At a lower plasma power, the amount of produced La_2O_3 was smaller. It was further found that the apatite composition obtained with the low power plasma was homogeneous after heat treatment. However, the ionic conductivity of this coating was low in comparison to that of the apatite coating containing a secondary La_2O_3 phase. This result could eventually be explained by the fact that the microstructure of the coating was not dense enough since porosity was observed in the apatite bulks.

5. References

1. S. Nakayama, H. Aono, J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 1413.
2. P.R. Slater and J.E.H Sansom, Solid State Phenom., 90-91 (2003) 195.
3. A. Vincent, S. Beaudet-Savignat, F. Gervais, J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007) 1187.
4. A. Brisse, A-L. Sauvet, C. Barthet, S. Georges, M.J. Fouletier, Solid State Ion., 178 (2007) 1337.
5. Tao, I., Mater. Res. Bull., 36 (2001) 1245.
6. R. Vaßen, D. Hathiramani, J. Mertens, V.A.C. Haanappel, I.C. Vinke, Surf. Coat. Technol., 3 (2007) 499.
7. R. Hui, Z. Wang, O. Kesler, L. Rose, J. Jankovic, S. Yick, R. Maric, D. Ghosh, J. Power Sources, 170 (2007) 308.
8. P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, J. Therm. Spray Technol., 13 (2004) 337.
9. C.-J. Li, X.-J. Ning, and C.-X. Li, Surf. Coat. Technol., 190 (2005) 60.
10. L. Sun, C.C. Berndt, C.P. Grey, Mater. Sci. Eng. A, 360 (2003) 70.
11. H. Tsukuda, A. Notomi, N. Hisatome, J. Therm. Spray Technol., 9 (2000) 364.
12. P.J. Panteix, I. Julien, P. Abelard and D. Bernache-Assollant, Ceram. Intern., 34 (2008) 1579.
13. Y. Liu, Y. F. Gao, S. Y. Tao, X. M. Zhou and H. J. Luo, Surf. Coat. Technol., 203 (2009) 1014.

6. Tables

Table I: Plasma spraying conditions used.

Plasma condition	1	2
Ar/He/H ₂ flow rate (L.min ⁻¹)	12/45/3	12/45/0
Current (A)	500	360
Spraying distance (mm)	100	80
Power (kW)	15.2	8.7

Table II: ICP-AES analyses of elemental La, Sr, Si and O present in the initial apatite powder and in the as-sprayed apatite coatings 1 and 2.

	Mass (%)			
	Theoretical ratio	Apatite powder	Apatite coating 1	Apatite coating 2
La	64.8	63.1	67.8	64.8
Si	8.7	8.7	7.2	7.7
Sr	4.5	4.2	4.5	4.5
O	22.0	21.1	19.6	22.6

(Uncertainties: 2.5, 1.0, 0.3 and 2.1 weight percent for La, Si, Sr and O, respectively)

Table III: Porosity and density values of the as-sprayed and sintered apatite coatings 1 and 2.

	Open porosity (%)	Closed porosity (%)	Density (%)
As-sprayed coating 1	5.5	5.4	89.1
As-sprayed coating 2	7.6	9.1	83.3
Sintered coating 1	0.2	2.6	97.2
Sintered coating 2	0.8	5.3	93.9

7. List of figure captions

Figure 1: XRD patterns of the initial apatite powder and as-sprayed apatite coatings 1 and 2.

Figure 2: Micrograph obtained from SEM with BSE of a cross section of the as-sprayed apatite coating 1.

Figure 3: Observations from SEM with BSE of cross-sections of sintered apatite coatings 1 (a, c) and 2 (b, d).

Figure 4: Observations from SEM with BSE of cross-sections of sintered apatite coatings 1 (a) and 2 (b) after chemical etching.

Figure 5: Complex impedance diagrams at 773 K of the as-sprayed apatite coatings 1 and 2.

Figure 6: Complex impedance diagrams at 773 K of the sintered apatite coatings 1 and 2.

Figure 7: Typical equivalent circuit used to identify Fig. 5 and 6 complex impedance diagrams.

Figure 8: Ionic conductivity results of as-sprayed and sintered apatite coatings 1 and 2.

7. Figures

Figure 1:

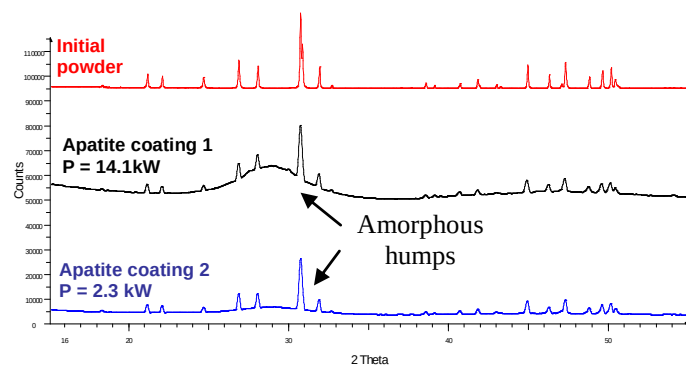


Figure 2:

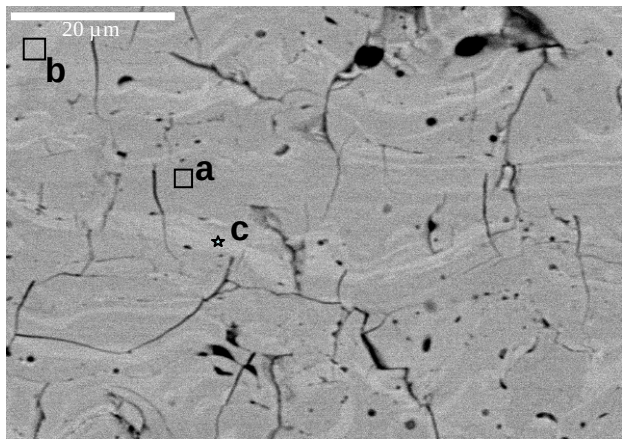


Figure 3:

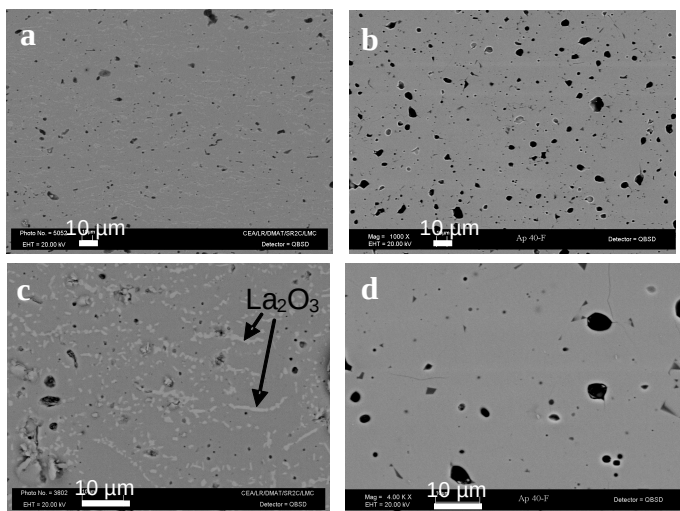


Figure 4:

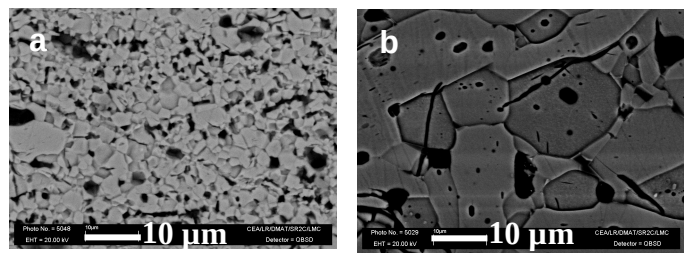


Figure 5:

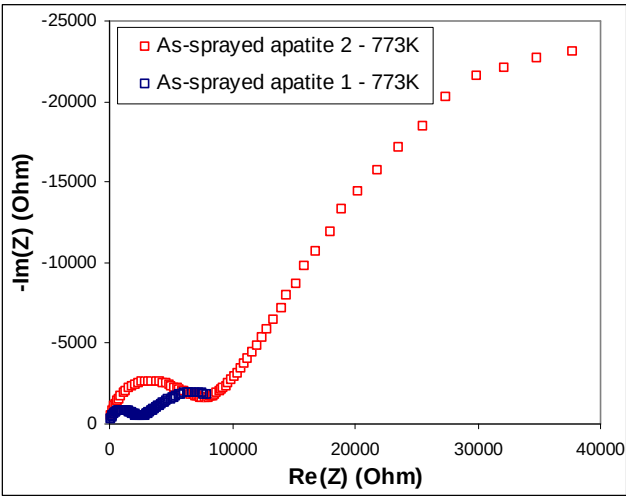


Figure 6:

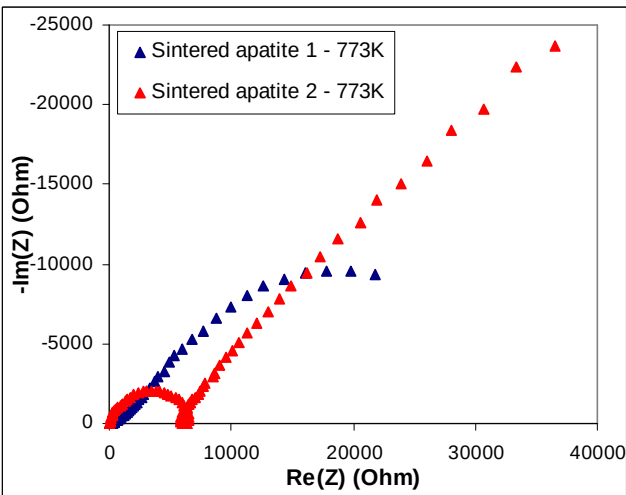


Figure 7:

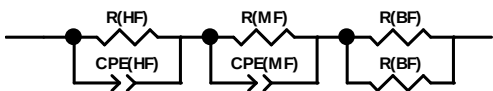
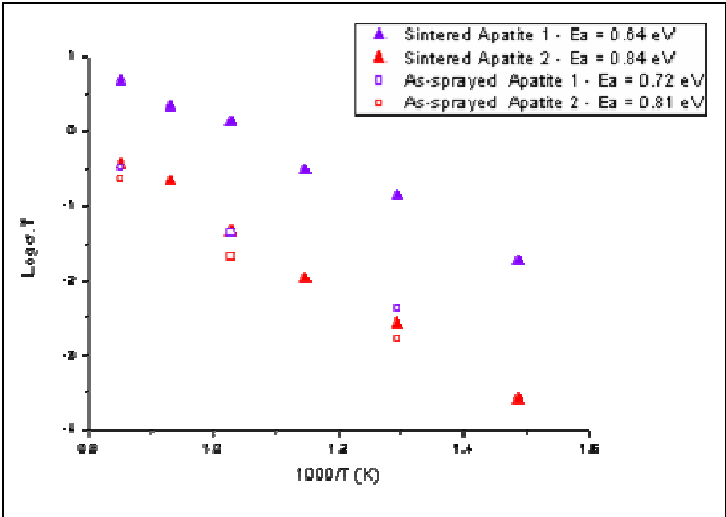


Figure 8:



Annexe 2:

International Thermal Spray Conference 2010
Singapour, 3-5 may 2010

Published in Thermal Spray 2010: Proceedings of the International Thermal Spray Conference

Plasma Spraying of Lanthanum Silicate Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (ITSOFCs)S. Dru, E. Meillot, K. Wittmann-Teneze, Monts / F
M-L. Saboungi, R. Benoit, Orleans / F

A new challenge in the field of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) concerns the reduction of their operating temperature down to 700°C. Apatite ceramics are interesting alternatives for SOFC electrolytes due to their high ionic conductivity at this temperature. The present work reports on the manufacturing and characterization of $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ coatings obtained by atmospheric plasma spraying at two different plasma spray powers. The microstructure and the composition of the as-sprayed and heat-treated coatings were investigated by several techniques including X-Ray Diffraction, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy as well as Scanning and Transmission Electron Microscopy. The porosity level of the coatings was evaluated by the Archimedeian method and image analysis. The studies revealed that the as-sprayed apatite coatings were composed of an amorphous phase, a crystalline apatite phase and chemical heterogeneities due to Si volatilization in the high-temperature plasma. Furthermore, a heat treatment made it possible to obtain denser, fully crystallized apatite coatings and also improved their ionic conductivity.

1 Introduction

Fuel cells are promising electrochemical devices that convert chemical energy from a fuel gas into electrical energy. Among the various types of fuel cells, solid oxide fuel cells (SOFCs) demonstrate numerous advantages such as the capacity to use high-temperature exhausts for cogeneration or hybrid applications and the ability of internal reforming. An important issue in developing SOFCs is to reduce the operating temperature down to 700°C in order to avoid premature aging of the cell components and the utilization of expensive interconnect materials. However, at 700°C common electrolyte materials such as yttria-stabilized zirconia (YSZ) no longer present good performances, particularly in the case of electrolyte-supported cells. There are two ways of reducing the SOFC working temperature: the use of thinner YSZ electrolytes to compensate the ohmic losses at lower temperatures [1, 2] and the choice of novel electrolyte materials. Due to their high ionic conductivity and good chemical stability, apatite materials, such as rare earth silicates, seem to be an interesting alternative for SOFC electrolytes [3 - 5]. For example, lanthanide silicates, with the general formula $\text{La}_{10-x}\text{□}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$, reach conductivities of $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at 700°C. The ionic conductivity depends on the oxygen stoichiometry and cationic substitutions. Numerous studies show that enhanced ionic conductivity is obtained for compositions with excess oxygen and an alkaline-earth doping element such as Sr^{2+} or Ba^{2+} [6, 7].

Several techniques, such as reactive sputter deposition, sol-gel preparation and tape casting, have been investigated with the aim of producing apatite coatings on a variety of substrates [8, 9]. Among these techniques, plasma spraying is promising due to its high deposition rate, cost effectiveness and flexibility for automatic production. Furthermore, several studies [10 - 13] have been conducted on the possible application of plasma spraying for the development of thick SOFC electrolytes. Thermally sprayed coatings of ceramics such as YSZ typically form cracks and pores during the spray process and the cooling to room temperature [14] thereby leading to low open circuit voltages (OCV) of the SOFC during their operation. Also, the

lamellar structures formed during plasma spraying significantly reduce the coatings mechanical properties and ionic conductivity of the coatings.

Consequently, an additional post-thermal treatment such as sintering at high temperature is necessary in order to achieve a sufficiently high gas tightness of the electrolyte layer and to enhance the ionic conductivity [15]. The present work is focused on the characterization of $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ apatite coatings produced by Atmospheric Plasma Spraying (APS) at two different plasma conditions: a spray power of either 14 or 3 kW. The microstructure and composition of the as-sprayed coatings were investigated. The particle velocity and surface temperature upon impact were also explored since these are important parameters due to their strong influence on the splat solidification properties and thus on the coating microstructure [16]. A heat treatment of the as-sprayed coatings was carried out in order to study phase and microstructural transformations with temperature. The ionic conductivity of the as-sprayed and sintered apatite coatings were measured by impedance spectroscopy.

2 Experimental section

2.3 Feedstock

A commercially available, fused and crushed powder ($\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$, +50-20 μm particle size) was obtained from St. Gobain, Avignon, France. This powder was fabricated by a high temperature solid-state reaction from stoichiometric amounts of La_2O_3 , SrCO_3 and amorphous SiO_2 precursors. **Fig. 1** illustrates the morphology of the as-received apatite powder. As can be seen, the particles were angular and relatively dense.

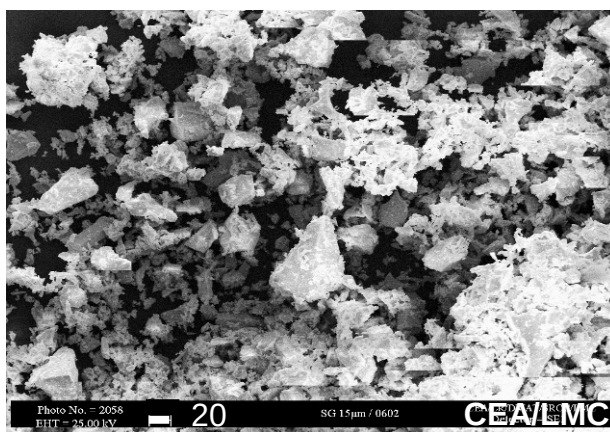


Fig. 1: SEM micrograph of the morphology of the as-received apatite powder.

2.4 Plasma spraying conditions

Apatite coatings with an average thickness of 600 μm were produced using an APS system with a F4VB torch (Sulzer Metco, Wohlen, Switzerland) equipped with an exit nozzle of 6-mm internal diameter. **Table 1** gives the parameters of the two plasma spraying conditions used. The powder was injected through an injector with a 1.5-mm internal diameter, placed perpendicular to the torch axis. The powder carrier gas was adjusted in order for the median spray jet trajectory to be at an angle of 3.5° with the torch centreline axis. The powder feed rate was $1.2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. The coatings were deposited on $50\times 50\times 2 \text{ mm}^3$ stainless steel-grit-blasted plate substrates with an average roughness (R_a) of approximately 4 μm .

Table 1: Employed plasma gas mixtures used and their related thermodynamic properties.

Plasma condition	1	2
Ar/He/H ₂ flow rate (L.min ⁻¹)	12/45/3	12/45/0
Intensity (A)	500	360
Standoff distance (mm)	100	80
Power (kW)	14.1	2.3

2.5 Diagnostic of the in-flight particles

A DPV 2000 system (TECNAR Automation Ltd, St Bruno, Canada) was used to monitor the characteristics of the in-flight particles, in particular the average velocity and surface temperature. The DPV 2000 system was based on the collection of thermal radiation emitted by warm particles with an optical sensing head. The temperature was determined using a two-colour fast pyrometer operating at $\lambda_1 = (787 \pm 25)$ nm, $\lambda_2 = (995 \pm 25)$ nm, and assuming that the material behaved as a grey body. Detailed descriptions of the DPV 2000 are available in the literature [17, 18]. The measurement volume was 0.12 mm³ and the measurements errors with regards to the temperature and velocity were approximately 6% and 2%, respectively. The axial locations for the measurements were respectively 100 and 80 mm for the spraying conditions 1 and 2.

2.6 Apatite Coatings Characterization

The open porosity of the coatings was measured by the Archimedean method and the total porosity was assessed by image analysis using the ImageJ software. The gas tightness of the apatite layer was determined with a gas permeameter system. This system consists in fixing the sample in a holder within a chamber with the pressure p_0 , designed to prevent bypassing of gas around the sample. A forced air pressure p is applied on one face of the coating, the other face being at atmospheric pressure, p_0 . The leak rate q through the sample with area A was calculated by measuring the pressure drop ($p-p_0$) occurring in the volume V during the time Δt :

$$q = V \times \frac{(p - p_0)}{A \times \Delta t}$$

The crystal phase contents of the apatite feedstock and as-sprayed coatings were determined with a quantitative X-ray diffractometer (XRD, Siemens D501) using CuK α radiation ($\lambda = 1.5406$ Å). The coatings were crushed and all the analyzed samples had the same weight. The step size and time per step were 0.01° and 2 s, respectively. The Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) (JOBIN-YVON JY 38) technique was used to study the composition of the coatings. Their microstructure was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) (LEO 435 VP microscope) using polished cross sections of the coating, while their open porosity was characterized by the Archimedean method. TEM analysis of the structure of the coatings cross sections was performed using a JEOL 2100F microscope operated at 200 kV. Specimens were fabricated by grinding the coatings to less than 20 μ m with emery paper followed by thinning with a Gatan precision ion-polishing machine. Further analyses with Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) were done in order to characterize the elemental distribution in the as-sprayed coatings. The conductivity of the apatite compounds was measured by impedance spectroscopy using a Solartron 1260 and a Hewlett Packard 4692 impedance analyzers. AC impedance measurements were performed with a 30 mV signal amplitude at open circuit voltage in the 10⁷–10⁻¹ Hz frequency range. Electrodes were made from platinum ink painted on each side of the coatings, and then the samples were then heated at 900°C for 30 min in order to dry the platinum ink. This heat treatment led to the crystallization of the plasma sprayed coating. Current collection was realized with platinum grids maintained by mechanical pressure. The obtained Nyquist diagrams were fitted using the Zview software.

3 Results and discussion

3.1 Temperature and velocity of in-flight apatite particles

The average velocity and surface temperature of the particles, measured by the DPV 2000 system, varied from 180 to 204 m.s⁻¹ and from 2704 to 2585°C for plasma spraying conditions 1 and 2, respectively. It was found that the velocity and temperature of the apatite particles became altered with the plasma spraying conditions. For condition 1, a higher surface temperature and a lower velocity of the apatite particles was measured. The standoff distance for this condition was longer and the particles velocity was lower; so, it could be assumed that the particles became better melted as opposed to condition 2.

3.2 Characterization of the plasma sprayed coating

The XRD analyses pointed at the presence of both a crystallized apatite phase and an amorphous phase characterized by a broad hump, **Fig. 2**.

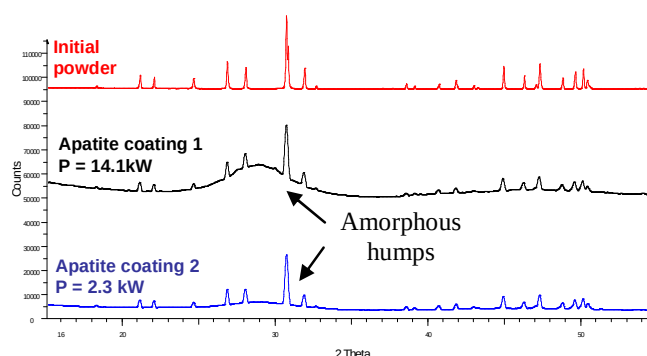


Fig. 2: XRD patterns of the initial apatite powder and the as-sprayed apatite coatings 1 and 2.

During the coating process, the temperatures of the melted apatite particles and the substrate were so different (2700°C vs. 200°C, respectively) that the particles became quenched as they spread on the substrate, producing the amorphous phase, **Fig. 2**. The degree of crystallinity seems to decrease with an increasing plasma spraying power. At the higher spraying power, the temperatures of the plasma and of the melted apatite particles increased causing the quenching phenomenon to be more pronounced, thus resulting in a higher quantity of amorphous material. This phenomenon has already been observed for $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ hydroxyapatite plasma spraying [19]. In order to obtain a high-performance apatite electrolyte, the coating needs to be as air-tight as possible. A high porosity level of the as-sprayed coating causes a high gas permeability [20] and decreases the ionic conductivity results [21]. A useful method to determine the open porosity of the as-sprayed coatings is the Archimedeian method. The obtained results varied from $5.9 \pm 0.3\%$ to $7.6 \pm 0.4\%$ for coatings 1 and 2, respectively. The as-sprayed coating 1 seemed more promising than coating 2 due to its density being higher; however, it had a lower crystallinity. At a higher plasma spray power, denser apatite coatings were produced but with lower crystallinity.

ICP-AES analyses revealed that the La/Si ratio in the as-sprayed apatite coatings was higher than in the initial apatite powder ratio, **Table 2**. The surface temperature of the melted apatite particles, measured in the plasma jet with a two-colour pyrometry technique using a DPV 2000 system, was approximately 2700°C. This temperature was significantly higher than the $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ apatite temperature (2070°C), implying that the apatite structure decomposed in the plasma jet, mainly at the surface of the particles. This was followed by SiO_2 volatilization since the SiO_2 melting point is around 2500°C, which would explain the higher La/Si ratio in the as-sprayed apatite coatings as opposed to the initial powder. As can be seen in **Table 2**, the La/Si ratio and oxygen content in coating 1 were lower than in coating 2. Presumably the temperatures of the plasma and of the apatite particles were superior at the higher spray power, inducing greater amounts of volatilized SiO_2 .

Table 2: ICP-AES analyses of elemental La, Sr, Si and O present in the initial apatite powder and in the as-sprayed apatite coatings 1 and 2.

	Mass (%)			
	Expected ratio	Apatite powder	Apatite coating 1	Apatite coating 2
La	64.8	63.1	67.8	64.8
Si	8.7	8.7	7.2	7.7
Sr	4.5	4.2	4.5	4.5
O	22.0	21.1	19.6	22.6

(2.5, 1.0, 0.3 and 2.1 mass % uncertainties for La, Si, Sr and O, respectively)

Fig. 3 shows sectional images of the polished as-sprayed coating 1, as observed by SEM with backscattered electrons (BSE). In addition to micropores, microcracks and cavities, irregularly shaped light-grey regions (**Fig. 3**, zones b, c) mixed with dark-grey areas (**Fig. 3**, zone a), were found in the coatings. These compositional variations were observed in both of the as-sprayed apatite coatings. According to previous energy-dispersive spectroscopy analyses of La, Sr and Si distributions, the bright grey regions were poor in Si when compared to the adjacent dark-grey regions comprised of apatite. The XRD results presented above revealed that the apatite coatings were mainly composed of crystalline apatite and amorphous phases.

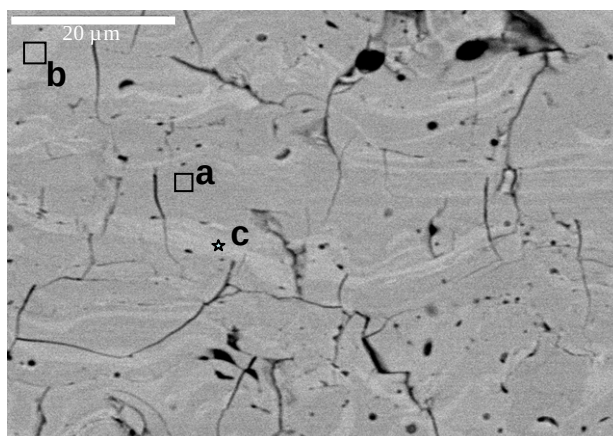


Fig. 3: A micrograph obtained by SEM with BSE of a cross-section of the as-sprayed apatite coating 1.

During the spraying, the outer parts of the particles initially became melted and were subjected to a relatively high degree of melting. Hence, the resultant amorphous La-rich phases were generally located around the edges of the splats, in accordance with the distribution of the bright grey regions. The La, Sr and Si distributions were analyzed in the crystallized and amorphous regions by EDS–STEM. As can be seen in **Fig. 4**, Si and Sr losses occur in the amorphous zone, confirming that the amorphous regions were composed of La-rich decomposed phases.

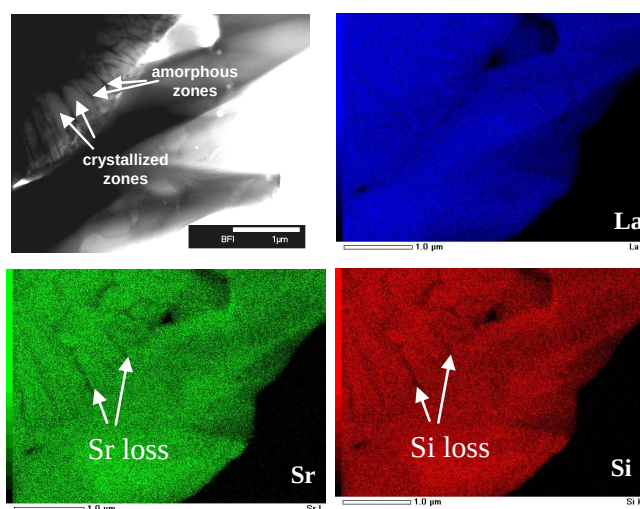


Fig. 4: TEM observations of the La, Sr and Si distribution in the as-sprayed apatite coating 1.

3.3 Effect of heat treatments on the as-sprayed apatite coatings

Since the SOFC working temperature was around 700°C, it was deemed of interest to investigate the evolution of the as-sprayed apatite coatings. From earlier XRD measurements with the temperature and DTA analyses, apatite and La_2O_3 phases crystallized at approximately 750 and 850°C, respectively. After 900°C, no further changes occur with temperature. After a heat treatment at this temperature, the coating 1 was composed of apatite and La_2O_3 , while the coating 2 is only composed of apatite. Presumably the high amount of La-rich decomposed phases in coating 1, corresponding to the bright grey regions observed with BSE, became transformed into La_2O_3 phases with increasing temperature. The problem with La_2O_3 phase formation

was that this phase is changed into $\text{La}(\text{OH})_3$ in air, leading to a deterioration of the coating. Since it is difficult with APS process to further reduce the porosity of the coatings, a sintering treatment, at 1550°C for 2 h with a 120°C/h heating ramp, was performed in order to obtain denser apatite coatings. **Fig. 5** shows the BSE images of polished sintered apatite coatings 1 and 2. Chemical composition contrasts were observed in the sintered apatite coating 1 whereas the composition of the sintered apatite coating 2 was uniform. The light-grey regions in coating 1, analyzed by EDS, corresponded to a La_2O_3 crystallized phase. For the as-sprayed apatite coating 2, which contains smaller amounts of amorphous and decomposed La-rich phases, the heat treatment increased the crystallinity of the coatings and gave rise to a homogeneous apatite composition.

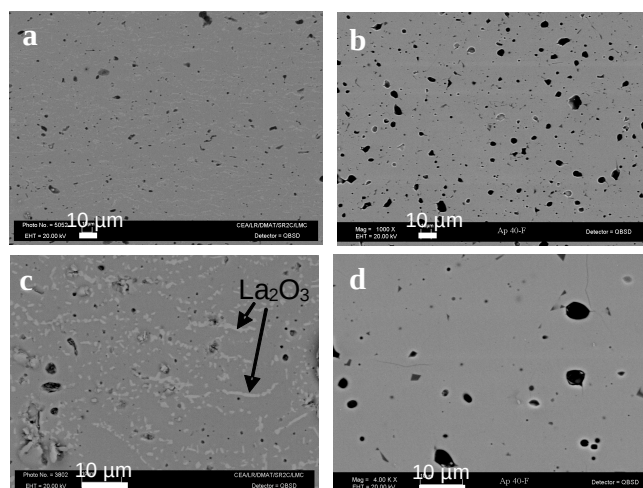


Fig. 5: Observations FROM SEM with BSE of cross sections of sintered apatite coatings 1 (a, c) and 2 (b, d).

It was concluded from the SEM observations that the sintering step reduced the amount of microcracks in the as-sprayed apatite coatings. In addition, open porosity and leak rate measurements were performed to characterize the effects of sintering on the microstructure of the coatings. As presented in **Table 3**, the open and total porosities of apatite coatings 1 and 2 decreased after the sintering treatment. In comparison to coatings 2, the as-sprayed and sintered coatings 1 presented higher densities. The gas tightness was also improved after the sintering step since the leak rate for coating 2 at 500 mbar changed from 0.035 to 0.010 $\text{mbar.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ for $200\text{-}\mu\text{m}$ thick coatings. Thus, the sintering process, associated with the plasma spraying led to denser and more air-tight electrolytes.

Table 3: Porosity levels and density values of the as-sprayed and sintered apatite coatings 1 and 2.

	Open porosity (%)	Total porosity (%)	Density (%)
As-sprayed coating 1	5.5	5.4	89.1
As-sprayed coating 2	7.6	9.1	83.3
Sintered coating 1	0.2	2.6	97.2
Sintered coating 2	0.8	5.3	93.9

3.4 Ionic conductivity measurements

As explained in the Experimental section, the as-sprayed apatite coatings were automatically heated at 900°C in order to carry out the ionic conductivity measurements - a step that caused the crystallization of the coatings. For the as-sprayed crystallized apatite coatings 1 and 2, the ionic conductivity values at 700°C were similar, equalling $5.3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ and $2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, respectively. The ionic conductivity of the as-sprayed crystallized apatite coating 2 was lower due to the higher coating porosity. The sintering improved the ionic conductivity of the apatite coatings, especially that of coating 1. The ionic conductivity values at 700°C for coating 1 varied from $5.3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ to $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ with the sintering. On the contrary, for the as-sprayed and sintered apatite coatings 2, the ionic conductivity only varied from $2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ to $4.4 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, respectively. The significant differences in high ionic conductivity differences between the sintered apatite coating 1 and 2 were believed to result from the very dissimilar density of the coatings.

4. Conclusions

This work reports on the feasibility of developing a $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ electrolyte using the APS process. The performed characterizations led to the conclusion that the as-sprayed apatite coatings were composed of an amorphous phase, a crystallized apatite phase and chemical heterogeneities due to Si volatilization in the high-temperature plasma. The chemical heterogeneity and amount of amorphous material in the coatings increased with a higher plasma power. Heat treatments of the as-sprayed apatite coatings led to denser and fully crystallized coatings. Due to the decomposed La-rich phases present in the as-sprayed coating, La_2O_3 formation was observed after heat treatment. At a lower plasma power, the amount of produced La_2O_3 was smaller. It was also found that the apatite composition obtained with the low power plasma was homogeneous after heat treatment. However, the ionic conductivity of this coating was insignificant as compared to the conductivity of the apatite coating containing a La_2O_3 secondary phase. This result could eventually be explained by the fact that the microstructure of the coating was not sufficiently dense.

5. References

- [1] Tietz, F., Buchkremer, H.-P. and Stöver, D. Components for Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics* 152-153 (2002), pp. 373/81.
- [2] Rampon, R., Bertrand, G., Toma, F.-L., and Coddet, C. Liquid Plasma Sprayed Coatings of Yttria Stabilized Zirconia for SOFC Electrolytes. *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006), Issue 4, p 682/88.
- [3] Nakayama, S. and Aono, H. 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* 18 (1998), pp. 1413/18.
- [4] Slater, P.R. and Sansom, J.E.H. The synthesis and characterization of new apatite-type oxide ion conductors. *Solid State Phenomena* 90-91 (2003), p 195/200
- [5] Beaudet-Savignat, S., Vincent, A., Lambert, S. and Gervais, F. Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), pp. 2078/87.
- [6] Vincent, A., Beaudet-Savignat, S. and Gervais F. Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba, $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{SiO}_4)\text{O}_{3-x/2}$ with $x=0.25-2$. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), p 1187/92.
- [7] Slater, P.R., Sansom, J.E.H., Kendrick, E., Scullard, A., Olsen, C., Islam, M.S. and Sermon, P.A. Development of apatite-based solid oxide fuel cells. 7th European SOFC Forum BO51 (2006).
- [8] Brisse, A., Sauvet, A-L., Barthet, C., Georges, S., and Fouletier, M.J. Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure, $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$. *Solid State Ionics* 178 (2007), pp. 1337/43.
- [9] Tao, I. Preparation and characterization of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Materials Research Bulletin* 36 (2001) pp. 1245/58.
- [10] Hui, R., Wang, Z., Kesler, O., Rose, L., Jankovic, J., Yick, S., Maric, R. and Ghosh, D. Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages and challenges. *Journal of Power Sources* 170 (2007), pp. 308/23

- [11] Zhang, C., Liao, H.L., Li, W.Y., Zhang, G., Coddet, C., Li, C.J., Li, C.X. and Ning, X.J. Characterization of YSZ solid oxide fuel cells electrolyte deposited by atmospheric plasma spraying and low pressure plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006), pp.?
- [12] Renouard-Vallet, G., Bianchi, L., Sauvet, A.L., Fauchais, P., Vardelle, M., Boulos, M. and Gitzhofer, F. Elaboration of SOFCs_ Electrolytes by Air Plasma Spraying (APS) and Vacuum Plasma Spraying (VPS) - Comparison of Electrolytes Properties. *Proceedings of the International Thermal Spray Conferences*, May 2004.
- [13] Vaßen, R., Hathiramani, D., Mertens, J. Haanappel, V.A.C. and Vinke I.C. Manufacturing of High Performance Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) with Atmospheric Plasma Spraying (APS). *Surface & Coatings Technology* 3 (2007), Issue 202, pp. 499/508.
- [14] Fauchais, P., Fukumoto, M., Vardelle, A. and Vardelle, M. Knowledge Concerning Splat Formation: An Invited Review. *Journal of Thermal Spray Technology* 13 (2004), Issue 3, pp. 337/60.
- [15] Li, C.J., Ning, X.J. and Li, C.X. Effect of Densification Processes on the Properties of Plasma-Sprayed YSZ Electrolyte Coatings for Solid Oxide Fuel Cells. *Surface & Coatings Technology* 190 (2005), pp. 60/64.
- [16] McPherson, R. A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. *Surface & Coatings Technology* 39-40 (1989), pp. 173/81.
- [17] Friis, M., Nylen, P., Persson, C. and Wigren, J. Investigation of Particle In-Flight Characteristics during Atmospheric Plasma Spraying of Yttria-Stabilized ZrO₂. *Journal of Thermal Spray Technology* 10 (2001), Issue 2, pp. 301/10.
- [18] Moreau, C., Gougeon, P., Lamontagne, M., Lacasse, V. Vaudreuil, and Cielo, P G. On-line control of the plasma spraying process by monitoring the temperature, velocity, and trajectory on in-flight particles. *Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conferences*, June 1994, pp. 431/37.
- [19] Sun, L., Berndt, C.C. and Grey, C.P. Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Materials Science and Engineering A* 360 (2003), pp. 70/84.
- [20] Tsukuda, H., Notomi, A. and Hisatome, N. Application of Plasma Spraying to Tubular-Type Solid Oxide Fuel Cells Production. *Journal of Thermal Spray Technology* 9 (2000), pp. 364/68.
- [21] Panteix, P.J., Julien, I., Abelard, P. and Bernache-Assollant, D. Influence of porosity on the electrical properties of La_{9.33}(SiO₄)₆O₂ oxyapatite. *Ceramics International* 34 (2008), pp. 1579/86.

Annexe 3:

International Thermal Spray Conference 2009

Las Vegas, Nevada, USA, 4-7 may 2009

Published in Thermal Spray 2009: Proceedings of the International Thermal Spray Conference

Ed. B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.C. Lau, C.J. Lima, G. Montavon

Plasma Spraying of Lanthanum Silicate Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (ITSOFCs)

S. Dru, E. Meillot, K. Wittmann-Teneze
CEA, DAM, LE RIPAUT, F-37260 Monts, France*

*M-L. Saboungi, R. Benoit
CRMD Research Center, Orleans, France*

Abstract

A new challenge in the field of Solid Oxide Fuel Cells concerns the reduction of the operating temperature down to 700°C. Apatite ceramics seem to be interesting alternatives for SOFC electrolytes due to their high ionic conductivity at this temperature. The present study reports on manufacturing $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ coatings by atmospheric plasma spraying. Ar-He- H_2 and Ar- H_2 plasma gas mixtures were tested in order to obtain cohesive coatings. The in-flight particles and the individual splat characteristics were studied to understand the influences of the plasma forming gas mixtures. The apatite crystal phase content was determined through quantitative X-Ray Diffraction (XRD) analysis and the composition of the apatite coating was analyzed by Inductively Plasma Coupled – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). In order to study the microstructure of the coatings, Scanning Electronic Microscopy (SEM) was performed and the open porosity of the coatings was evaluated by the Archimedeian method. All these characterizations led to the conclusion that the apatite coatings are mainly comprised of the apatite phase. No secondary phase was observed in the coatings, there was only a limited amount of amorphous phase. In-flight measurements revealed that the surface temperature of the apatite particles was relatively high and that their average velocity changed according to the plasma spraying gas mixture. A quite dense apatite coating, with few microstructural defects, was thus the result of the plasma spraying conditions.

Introduction

An important issue in developing Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) is to reduce the operating temperature down to 700°C in order to avoid premature aging of the cell components and the use of expensive interconnect materials. However, at 700°C, common electrolyte materials, such as yttria-stabilized zirconia (YSZ), no longer present good performances, particularly, in the case of electrolyte supported cells. Due to their high ionic conductivity and their good chemical stability, apatite ceramics seem to be an interesting alternative for SOFC electrolytes (Ref 1-4). For example, silicate lanthanides, of general formula $\text{La}_{10-x}\text{□}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+6x}$, reach conductivities of $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at 700°C. Numerous studies show that a better ionic conductivity is obtained for compositions with an oxygen excess and with a doping alkaline-earth element, such as Sr^{2+} or Ba^{2+} (Ref 5, 6). Several techniques, such as reactive sputter deposition, sol-gel or tape casting, have been investigated for preparing apatite coatings on a variety of substrates (Ref 7, 8). Among these techniques, plasma spraying is promising due to its high deposition rate, its cost effectiveness and its increased flexibility for automatic production (Ref 9). This work reports on the preparation and characterization of $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ apatite coatings manufactured by Atmospheric Plasma Spraying (APS) with various plasma gas mixtures. The in-flight particles and the individual splat characteristics were also studied in order to understand the influences of the plasma forming gas.

Experimental Procedure

Feedstock

A commercially available, agglomerated and sintered apatite powder ($\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$, $-90 +45 \mu\text{m}$) was obtained from Marion Technologies, Verniolle, France. This powder was prepared by high temperature solid state reaction.

Figure 1 illustrates the morphology of the as-received powder. As can be seen, the particles are angular and relatively dense.

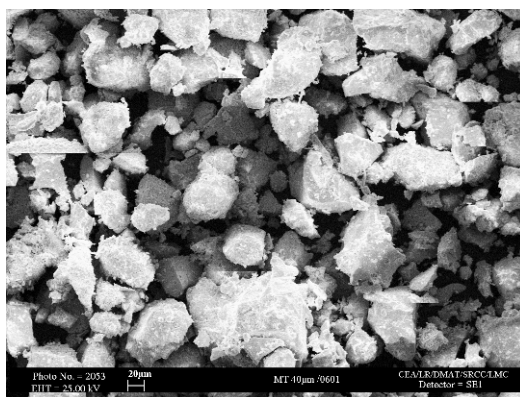


Figure 1: SEM micrograph of the as-received apatite powder morphology.

Plasma Spraying Conditions

Apatite coatings with thicknesses of $600 \mu\text{m}$, average value, were manufactured using an APS system with a F4VB torch (Sultzer Metco, Wohlen, Switzerland) equipped with a nozzle internal diameter at exit of 6 mm . The powder was injected through an injector of 1.5 mm internal diameter positioned perpendicularly to the torch axis. The powder carrier gas was adjusted in such a way that the median spray jet trajectory was at an angle of 3.5° with the torch centerline axis. The powder feed rate was 1.2 kg.h^{-1} . The arc current and stand-off distance were 500 A and 100 mm , respectively. During deposition, the coating surface temperature, monitored continuously with an Ircon (Santa Cruz, California, USA) monochromatic pyrometer ($8 < \lambda < 14 \mu\text{m}$, 10 Hz), was maintained at 200°C with the help of an argon cryogenic cooling system. The coatings were deposited on $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$ -sized steel grit-blasted plate substrates with an average roughness (R_a) of about $4 \mu\text{m}$. Different plasma gas mixtures (Table 1) were used to achieve particles with various in-flight characteristics upon impact and diverse coating microstructures.

Diagnostic of the In-Flight Particles

A DPV 2000 system (TECNAR Automation Ltd, St Bruno, Canada) was used to monitor the characteristics of the in-flight particles, in particular the average velocity and surface temperature. The axial locations for the measurements were 100 , 120 and 140 mm . The DPV 2000 system is based on the collection of thermal radiation emitted by warm particles with an optical sensing head. The temperature is determined using a two-color fast pyrometer operating at $\lambda_1 = (787 \pm 25) \text{ nm}$, $\lambda_2 = (995 \pm 25) \text{ nm}$, and assuming that the material behaves as a grey body (Ref 10). The DPV 2000 system acquires and statistically analyzes the data of about 1000 individual particles in the highest flow particle density. Detailed descriptions of the DPV 2000 are available in the literature (Ref 10, 11).

The measurement volume was 0.12 mm^3 and the measurements errors for the temperature and velocity are approximately 20% and 5% , respectively.

Splat Collection

The particle collector consisted of a mirror polished steel substrate placed behind two water-cooled screens forming a 2-mm wide slit (Fig. 2). The substrates were at the room temperature and there were no previous preheating. The vertical translation velocity of the spray gun was 1.2 mm/s, and the powder feed rate was approximately 0.2 kg.h⁻¹. Optical microscopy of the collected splats in addition to image analysis provided information on their morphology and equivalent diameter.

Table 1: Plasma gas mixtures used and related thermodynamic properties.

Set	1	2	3	4
Ar/He/H ₂ flow rate (L.min ⁻¹)	12/45/3	50/0/5.6	65/30/5	30/18/8
Ar/He/H ₂ gas volume %	20/75/5	90/0/10	65/30/5	54/32/14
Mass flow rate (g.s ⁻¹)	0.49	1.49	2.03	0.96
Specific enthalpy (MJ.kg ⁻¹)	26.4	12.4	10.4	21.0

Powder and Coating Characterization

The crystal phase content of the powder and coatings was determined with a quantitative X-ray Diffraction (XRD) analyzer (Siemens D501) with a CuK radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The step size and the time per step were, respectively, 0.01° and 2 s. Moreover, several techniques, such as Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) by Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to study the coatings composition. The coating microstructure was observed by SEM, using polished cross sections of the coating, while the open porosity was characterized by the Archimedeian method.

Temperature and Velocity of In-Flight Apatite Particles

A plasma-sprayed ceramic coating is built-up through the successive deposition of fully or partially molten particles *via* impacts and spreading, followed by a rapid solidification on the substrate. The particle velocity and surface temperature upon impact are important parameters due to their strong influence on the splat solidification properties and ultimately on the coating microstructure (Ref 12).

Velocity Measurements

Figure 3 displays the evolution of the particle average velocity and surface temperature for four plasma spraying conditions. It can be seen that the particle velocity changes with the plasma gas mixtures: it ranges, approximately, between 165 m.s⁻¹ and 300 m.s⁻¹ when the Ar/He/H₂ plasma gas mixture flow rate changes from 12/45/3 to 65/30/5 L.min⁻¹. Furthermore, the particle velocity increases with the gas mass flow rate.

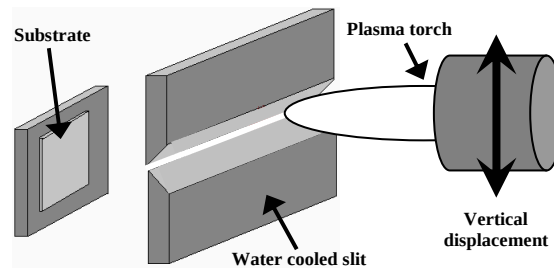


Figure 2: Experimental set-up permitting the collection of individual splats all over the sprayed footprint.

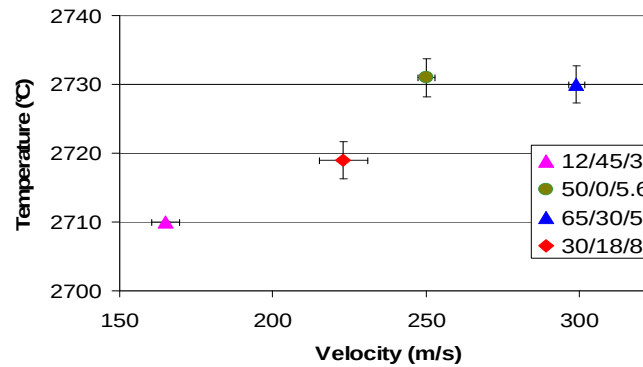


Figure 3: Average surface temperature and velocity of the apatite particles under four different plasma spraying conditions as measured by DPV 2000 system.

Temperature Measurements

The accuracy for the temperature measurements with DPV 2000 is $\pm 20\%$. The results in Fig. 3 indicate that the particle temperatures are similar for all the plasma spraying conditions. Since the melting temperature for the un-doped $\text{La}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}$ apatite is 1975°C (Ref 13), one can consider that all the detected particle surfaces have reached their melting state.

Particle Characteristics along the Torch Axis

In order to analyze the evolution of the velocity and temperature of the particles along the torch axis, DPV 2000 measurements were carried out at stand-off distances of 100, 120 and 140 mm. The results demonstrate a decrease in the particle velocity along the torch axis (Fig. 4). When the stand-off distance evolves from 100 mm to 140 mm, the mean decrease in particle velocity is around 20 m.s^{-1} , with the largest decrease occurring between 120 and 140 mm. The temperature of the particles is found to decrease almost linearly along the torch axis (Fig. 5), with an average variation of approximately 40°C between 100 and 140 mm. In view of the DPV 2000 accuracy, such a variation is considered insignificant as compared to the much higher particle temperature values.

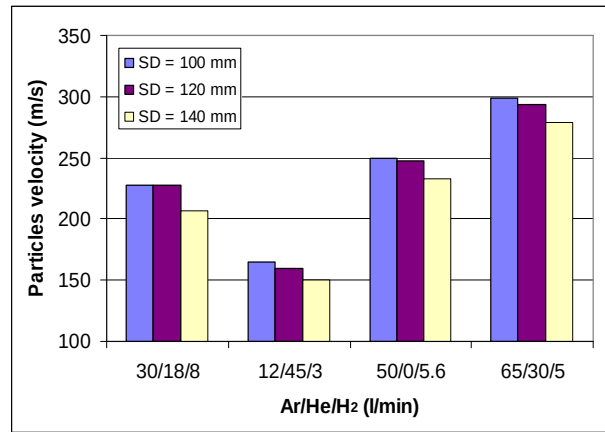


Figure 4: Average velocity of the apatite particles as measured by DPV 2000 at stand-off distances of 100, 120 and 140 mm for four different plasma spraying conditions.

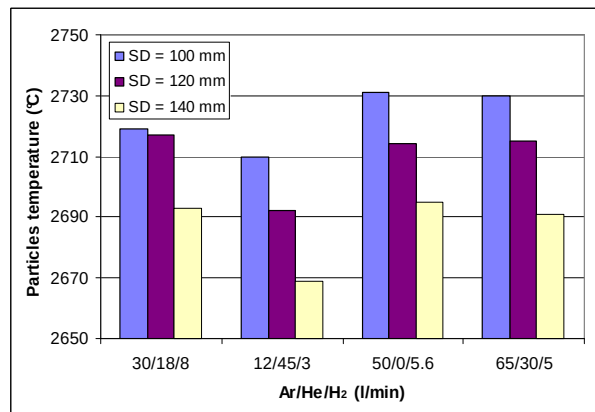


Figure 5: Surface temperature of the apatite particles as measured by DPV 2000 at standoff distances of 100, 120 and 140 mm for four different plasma spraying conditions.

Individual Splat Study

Figure 6 shows optical micrographs of typical splats obtained with two plasma gas mixtures. From this observation, it is deduced that the apatite particles are well melted and that their diameter is close to 110 μm regardless of the plasma spraying conditions. These results confirm those of the DPV 2000 measurements demonstrating that the temperature of the particles is analogous whatever the plasma spraying conditions. Disk-shaped splats (Fig. 6a) are deposited when the flow rate of the Ar/He/H₂ plasma gas mixture is 12/45/3 L.min⁻¹. For the other plasma spraying conditions, fingered splats could be observed (Fig. 6b). This indicates the occurrence of splashing during flattening of the droplets. As the substrates remain at the room temperature for the different runs and as the particles temperature is in the same order, the only one hypothesis concerning the flattening is the kinetic energy (Fig. 3). We can suppose that splashed particles are formed when the velocity of the molten droplets is greater than 220 m/s, approximately.

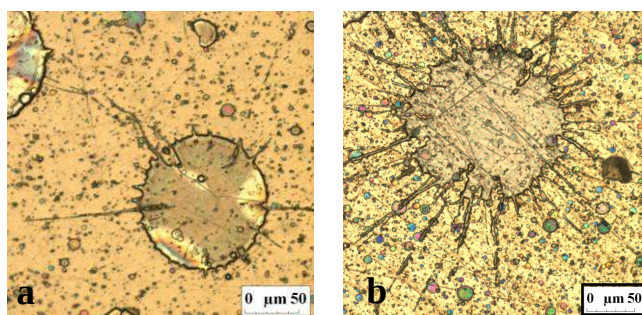


Figure 6: Optical micrographs of apatite splats from two plasma spraying conditions (a) Ar/He/H₂ flow rate = 12/45/3 L.min⁻¹ (b) Ar/He/H₂ flow rate = 30/18/8 L.min⁻¹.

Composition of the Plasma-Sprayed Apatite Coatings

XRD analyses

According to the XRD patterns, the apatite phase is noticeable both in the powder and in the coatings (Fig. 7). Furthermore, the starting powder exhibits a La₂Si₂O₇ secondary phase - a phase that is no longer present in the coating after the plasma spraying. The disappearance of this La₂Si₂O₇ phase can be explained as follows. The particle temperature is considerably higher than 1600°C, and in accordance with the La₂O₃/SiO₂ phase diagram (Ref 13), this is high enough to eliminate the secondary phase. Moreover, during the spreading of the particles on the substrate, their quenching leads to the conservation of the apatite phase. Nonetheless, an increase in the background intensity is noticeable between $2\theta = 26^\circ$ and $2\theta = 32^\circ$ for coating 4. This corresponds to the presence of a not yet identified amorphous phase, and the determination of this phase is currently in progress. However, since XRD analyses only detect phases that exceed about 2%, further characterizations of the coatings composition must be conducted to collect more precise data. ICP-AES analyses are performed in order to confirm that the theoretical composition La₉Sr₁Si₆O_{26.5} is maintained after the plasma spraying process. The experimentation reveals that the strontium concentration is twice as high as expected (Table 2). Nevertheless, further ICP-AES analyses have revealed that the strontium surstoichiometry is already present in the starting powder. Consequently, the composition of the apatite starting powder does not correspond to the theoretical composition. These results also suggest that the apatite particle composition was maintained during the melting in the plasma jet. Slight variations are observed with regard to La and Si concentrations, and these are likely due to the secondary phase and the amorphous phase, present in the powder and in the coatings, respectively. Moreover, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analyses, realized by SEM on coating 2, confirm the ICP-AES analyses (Table 3).

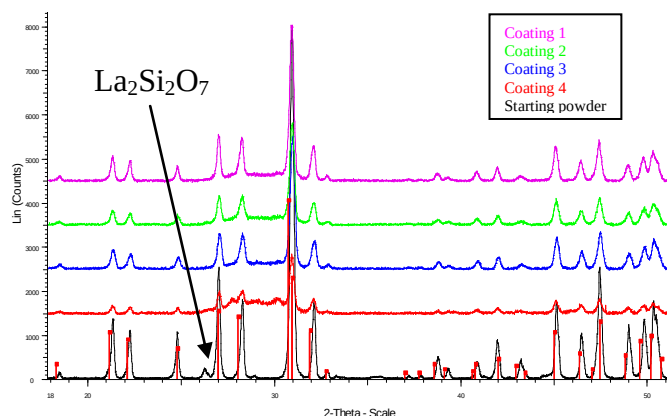


Figure 7: XRD patterns of the apatite starting material as well as of apatite coatings prepared with varying plasma spraying conditions.

Microstructure of Plasma-Sprayed Apatite Coatings

Open Porosity Measurement

The open porosity values of the coatings are presented in Table 4. These are average values obtained from two experiments. For all the analyzed samples, the porosity level is around 10% or less. Sample 1, sprayed with an Ar-He-H₂ plasma mixture at 12/45/3 L/min, give rise to the most interesting coating with an open porosity of only 7%. Nevertheless, this value is still too high for the material to be sufficiently airtight. According to these results as well as those from the DPV 2000 measurements, the densest coating is obtained with spraying conditions giving rise to the slowest in-flight velocity of the apatite particles. This is surprising since the least porous coatings are generally obtained with particles of the highest velocity (Ref 14). Since the apatite melting temperature is unknown, it is assumed that these particles temperature is largely higher than the melting point due to a longer in-flight time in the plasma. Accordingly, the thermal conductivity of the plasma at torch exit for plasma spraying condition 1 is the highest of the considered conditions (Fig. 8).

Table 2: ICP-AES analyses of the apatite elements (La, Sr and Si) present in the powder and in the coatings.

		La	Si	Sr
Theoretical mass %		83.0	11.2	5.8
Powder mass %		78.1 ± 3.1	11.6 ± 0.4	10.2 ± 0.5
Coatings mass %	1	80.1 ± 4.1	9.6 ± 0.4	10.3 ± 0.6
	2	80.2 ± 4.1	9.5 ± 0.4	10.3 ± 0.6
	3	79.7 ± 4.0	10.0 ± 0.4	10.4 ± 0.6
	4	82.1 ± 4.1	7.9 ± 0.4	10.0 ± 0.6

Table 3: ICP-AES (quantitative method) and EDS analyses (semi-quantitative method) of the apatite elements (La, Sr and Si) present in apatite coating 2.

	La mass %	Si mass %	Sr mass %
ICP-AES	80.2	9.5	10.4
EDS	~ 79.6	~ 10.1	~ 10.3

Table 4: Porosity level of the four plasma-sprayed coatings.

Sample n°	1	2	3	4
Porosity (%)	7.3	8.9	9.6	10.5

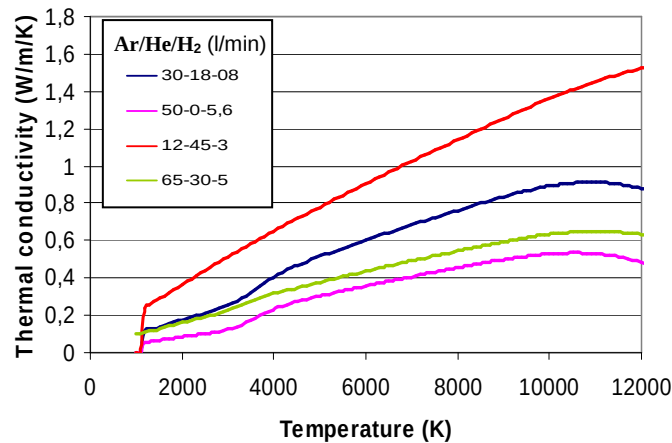


Figure 8: Thermal conductivity of the plasma as a function of the plasma jet temperature at the torch exit for four different plasma gas mixtures.

Microstructure

Figure 9 displays a SEM micrograph of a cross section of the densest coating, in which a cohesive structure with, approximately, 3 μm diameter pores is revealed. This kind of pores size can be detected because the SEM resolution is around 0.1 μm . One can also see a network of fine cracks that are formed by the stress relaxation during cooling of lamellae on the substrate. Furthermore, grain wrenching, created during the polishing step, can also be noticed on the SEM micrograph.

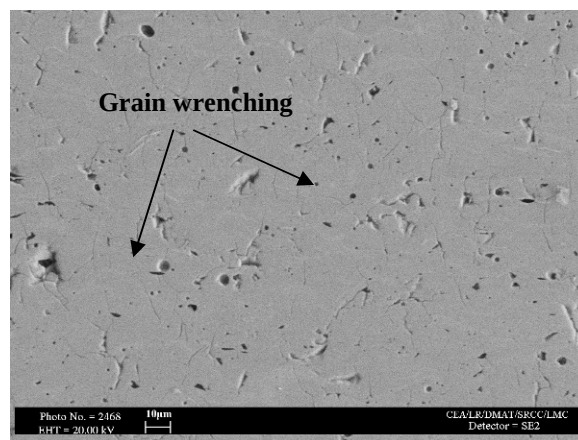


Figure 9: SEM cross-section micrograph of the densest apatite coating.

Summary and Conclusion

This work reports on the manufacturing feasibility of $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ apatite by atmospheric plasma spraying. The resulting coatings are cohesive and relatively dense regarding the size of the starting powder and the spraying conditions (APS). Moreover, the coatings contain no secondary phases regardless of the spraying conditions. The elimination of the $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ secondary phase is favored by the high temperature of the particles in the plasma jet. However, an amorphous phase is detected. According to ICP-AES measurements, the apatite powder starting composition is maintained after the plasma spraying process. Nonetheless, the starting powder composition differs from that of the theoretical apatite composition in that the strontium

quantity is almost twice as high as expected. The four considered plasma spraying conditions lead to diverse in-flight particle characteristics. The particle average velocity does indeed change according to the plasma gas mixture. However, the in-flight particle characteristics do not exhibit significant variations with the stand-off distance. Due to the particles melting at a relatively high temperature, rather dense apatite coatings, with few microstructural defects, are obtained. Nevertheless, further studies need to be carried-out to decrease the porosity level in the coatings in order to manufacture an electrolyte suitable for SOFC application.

Acknowledgements

The author thanks V. Frotte and E. Estrade, from CEA, DAM, Le Ripault (Monts, France) for the apatite characterizations. The author is also grateful to A. Richard from the CRMD (Orleans, France) for the SEM analyses. In addition, the author would like to acknowledge J. Lhostis, from CEA, DAM, Le Ripault (Monts, France) for his technical assistance with the DPV 2000.

References

1. S. Nakayama, H. Aono, Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ($\text{RE}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy}$), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, 18, p 1413-1418
2. S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono and Y. Sadaoka, Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er}$ and Yb), *J. Mater. Chem.*, 1995, 5, p 1801-1805
3. P.R. Slater and J.E.H Sansom, The synthesis and characterisation of new apatite-type oxide ion conductors, *Solid State Phenomena*, 2003, 90-91, p 195-200
4. S. Beaudet-Savignat, A. Vincent, S. Lambert, F. Gervais, Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, p 2078-2087
5. A. Vincent, S. Beaudet-Savignat, F. Gervais, Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba, $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{SiO}_4)\text{O}_{3-x/2}$ with $x=0.25-2$, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27, p 1187-1192
6. P.R. Slater, J.E.H Sansom, E. Kendrick, A. Scullard, C. Olsen, M.S. Islam, P.A. Sermon, Development of apatite-based solid oxide fuel cells, *7th European SOFC Forum*, 2006, BO51
7. A. Brisse, A-L. Sauvet, C. Barthet, S. Georges, M.J. Foulletier, Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure, $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$, *Solid State Ionics*, 2007, 178, p 1337-1343
8. Tao, I., Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process, *Mater. Res. Bull.*, 2001, 36, p 1245-1258
9. R. Hui, Z. Wang, O. Kesler, L. Rose, J. Jankovic, S. Yick, R. Maric, D. Ghosh, Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages and challenges, *J. Power Sources*, 2007, 170, p 308-323
10. M. Friis, P. Nylen, C. Persson, J. Wigren, Investigation of Particle In-Flight Characteristics during Atmospheric Plasma Spraying of Ytria-Stabilized ZrO_2 , *J. Therm. Spray Technol.*, 2001, 10(2), p 301-310
11. C. Moreau, P. Gougeon, M. Lamontagne, V. Lacasse, G. Vaudreuil, P. Cielo, On-line control of the plasma spraying process by monitoring the temperature, velocity, and trajectory on in-flight particles, *Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conferences*, C.C. Berndt and S. Sampath, Ed., June 20-24, 1994, (Boston), p 431-437
12. R. McPherson, A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 1989, 39-40, p 173-181
13. N.A. Toporov, I.A. Bondar, Silicates of rare-earth elements, *Uch. Zap. Kazan. Gos. Univ.*, 1961, 5, p 739-744
14. C. Zhang, C.J. Li, H. Liao, M.P. Planche, C.X. Li and C. Coddet, Study on gas permeation behaviour through atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia coating, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 202, p 2654-2660

Annexe 4:

Third International Workshop on Advanced Ceramic (IWAC03)
Limoges, France, November 6-8, 2008

Extended Abstract

Plasma Spraying of Lanthanum Silicates Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (ITSOFC)

S. DRU¹, E. MEILLOT¹, K. WITTMANN-TENEZE¹, M-L. SABOUNGI², R. BENOIT², F. WARMONT²

¹ CEA Le Ripault F-37260, Monts, France

² CRMD Research Center, Orléans, France

1. Introduction

An important task in Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) development is to reduce the operating temperature down to 700°C in order to avoid premature ageing of the cell components and use of expensive interconnect materials. At this temperature, the usual electrolyte materials, like yttria-stabilized zirconia (YSZ), do not present anymore such good performances. Apatite ceramics seem to be interesting alternative SOFC electrolytes due to a high ionic conductivity and a good chemical stability [1,2]. Silicate lanthanides, for example, reach a conductivity of 10^{-2} S.cm⁻¹ at 700°C [3]. Several techniques, such as reactive sputter deposition, sol-gel or tape casting, have been investigated to manufacture apatite coatings on different substrates [4,5]. Among these techniques, plasma spraying is a promising one to produce the electrolyte layer for its high deposition rate, cost effectiveness and more flexible for automatic production. This work reports the manufacturing and the characterization of apatite La₉Sr₁Si₆O_{26.5} coating realised by Atmospheric Plasma Spraying (APS) with different plasma gas mixtures. The in-flight particles properties were also studied in order to understand plasma forming gas influences

2. Experimental procedure

A commercial agglomerated and sintered powder (apatite La₉Sr₁Si₆O_{26.5}, -90+45 µm, Marion Technologies, France) was used as starting material. Apatite coatings were manufactured using an APS system with a F4VB torch (Sultzer Metco, Switzerland). Arc current, standoff distance and substrate temperature were, respectively, 500 A, 100 mm and 300°C. Different plasma gas mixtures, (table 1), were used to obtain various in-flight particles properties and diverse coatings microstructure.

Table 1: Different plasma gas mixtures used for apatite plasma spraying.

Sample n°	1	2	3	4
Ar/He/H ₂ flow rate (l/min)	12/45/3	50/0/5.6	65/30/5	30/18/8
Mass flow rate (g/s)	0.49	1.49	2.03	0.96

DPV 2000 system (TECNAR Automation Ltd, Canada) was used to measure the in-flight particle parameters, especially velocity and temperature. Powder and coatings crystal phase content was determined using quantitative X-ray Diffraction (XRD) analysis. The coatings open porosity was measured by the Archimedes method and the coating microstructure was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM).

3. Temperature and Velocity of in-flight apatite particles

A plasma-sprayed ceramic coating is built up through successive deposition of fully or partially molten particles via impacting, spreading, and then rapid solidification on the substrate. Particle velocity and temperature at impact are important parameters because of their strong influence on the splat solidification properties and ultimately on the coating microstructure [6].

Velocity Measurements

Fig. 1 shows respectively the evolution of the particle velocity and temperature for the different plasma spraying conditions. It can be seen that particle velocity changes with the plasma gas mixtures. The in-flight particle velocity ranges between 196 ± 20 m/s and 239 ± 23 m/s when the plasma gas mixture Ar/He/H₂ changes from 12/45/3 to 65/30/5 l/min, respectively. The particle velocity increases with the gas mass flow rate.

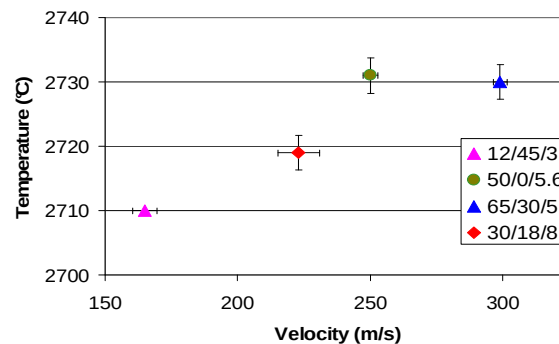


Figure 1: Apatite particles temperature and velocity measured by DPV 2000 for different plasma spraying conditions.

Temperature Measurements

The precision for the temperature measurements with DPV 2000 is $\pm 10\%$. The results (Fig 1) indicate that the particle temperatures are similar for all the plasma spraying conditions. The un-doped apatite melting temperature is 1900°C [7] so we can consider that the melting state of the particles is reached.

4. Microstructure of plasma-sprayed apatite coatings

XRD results

Powder and coatings XRD patterns (Fig. 2) show a well-crystallized apatite phase. In the starting powder XRD pattern, the $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ secondary phase is detected. This phase is not present anymore in the coating after plasma spraying. The $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phase disappearance can be explained as follow: according to the $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ phase diagram [7], the particles temperature is high enough (higher than 1500°C) to eliminate the secondary phase. Moreover, during their spreading on the substrate, the particles quenching leads to the conservation of the apatite phase.

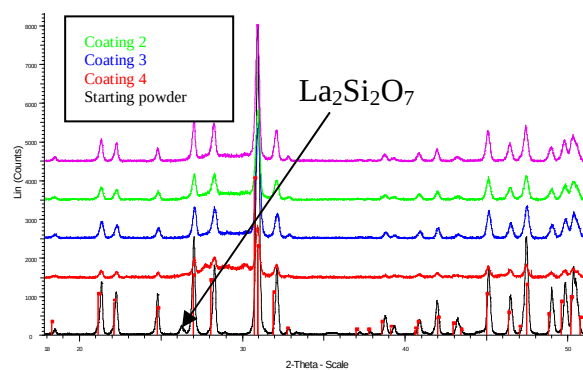


Figure 2: XRD patterns of apatite coatings prepared with different plasma spraying conditions and of apatite starting powder.

However, XRD analyses only detect more than 2% of a phase so further characterizations of the coatings composition must be done to obtain more precise data.

Open porosity measurement

The coating open porosity is presented in table 2. For all the analysed samples, the porosity level is around 10% or less. Sample 1, manufactured with a Ar-He-H₂ = 12/45/3 Nl/min plasma mixture, leads to the most interesting coating with only 7% of open porosity. Nevertheless, this value is still too important to allow a high enough airtight.

Table 2: Porosity of the different plasma sprayed coatings.

Sample n°	1	2	3	4
Porosity (%)	7.3±0.2	8.9±0.2	9.6±0.2	10.5±0.2

From these results and from the DPV 2000 measurements, the densest coating is obtained with spraying conditions leading to the slowest apatite particles in-flight velocity. This is surprising because usually the less porous coatings are obtained with the highest velocity particles. An assumption can be done due to the unknowing of the apatite melting temperature: These particles may be melted more homogeneously due to a longer in-flight time in the plasma.

Microstructure observation

SEM observation (Fig. 3) of the densest coating cross section reveals a cohesive structure with, approximately, 3µm pores diameter. There is also a network of fine cracks which are formed by the stresses produced by thermal contractions of lamellas on the substrate during cooling.

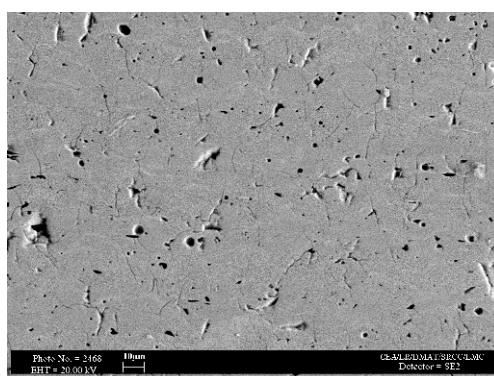


Figure 3: Scanning electron microscopy (SEM) of apatite coating 1 cross section.

5. Conclusion

In this work, the manufacturing feasibility of $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ apatite by atmospheric plasma spraying is proved. The resulting coatings are cohesive and quite dense regarding the starting powder size and the spraying conditions (APS). Moreover, the coatings do not contained secondary phases whatever the spraying conditions. This can be explained by the high temperature of the particles in the plasma jet which favors the elimination of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Nevertheless, future works have to be done to decrease the porosity level in the coatings in order to manufacture an electrolyte.

6. References

- [1] S. Nakayama, H. Aono, J. Eur. Ceram. Soc., 18, 1998, 1413-1418
- [2] P.R. Slater, J.E.H Sansom, E. Kendrick, 7th European SOFC Forum, 2006, BO51
- [3] S. Beaudet-Savignat, A. Vincent, S. Lambert, J. Mater. Chem., 17, 2007, 2078-2087
- [4] A. Brisse, C. Barthet, M.J. Fouletier, Solid State Ionics, 178, 2007 1337-1343
- [5] Tao, I., Mater. Res. Bull., 36, 2001, 1245-1258
- [6] R. McPherson, Surf. Coat. Technol., 39-40, 1989, 173-181
- [7] N.A. Toporov, I.A. Bondar, Uch. Zap. Kazan. Gos. Univ., 5, 1961, 739-744

Mise en forme de silicates de lanthane par projection plasma pour les piles à combustible à oxydes solides fonctionnant à température intermédiaire

Résumé :

Ce travail est consacré à l'élaboration par projection plasma à la pression atmosphérique, et à la caractérisation, de couches d'électrolyte en apatite de type $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ pour les piles à combustibles à oxyde solide (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire (700 °C).

Dans un premier temps, ce travail a porté sur le choix des conditions opératoires permettant l'élaboration de dépôts denses d'apatite, caractéristique essentielle d'un électrolyte. Il est apparu que l'utilisation de mélanges plasmagènes à enthalpie et conductivité thermique élevées ainsi qu'un faible débit massique, soit favorable à l'obtention des dépôts les plus denses. Les deux techniques de frittage essayées (le frittage conventionnel et le frittage par « Spark Plasma Sintering ») ont conduit à la cristallisation et à la densification des dépôts, permettant ainsi d'améliorer leurs propriétés électrochimiques. L'augmentation de conductivité ionique est particulièrement notable pour les dépôts réalisés avec des conditions de projection très énergétiques et frittés de manière classique sous air. La conductivité ionique atteint $1,3 \cdot 10^{-3}$ de $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 700 °C. Dans un second temps, les nickelates de type $(\text{La}_2, \text{Nd}_2 \text{ et } \text{Pr}_2)\text{NiO}_{4+\delta}$ ont été étudiés comme matériau de cathode. Leurs compatibilités avec l'électrolyte en apatite ont été vérifiées et leurs températures de frittage ont été optimisées pour obtenir une microstructure suffisamment poreuse. Les meilleures performances électrochimiques sont ainsi obtenues pour les cathodes $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ frittées à 1100 °C dont l'ASR (Area-Specific Resistance) est de 0,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700 °C.

Mots clés : Apatite, projection plasma, SOFC, microstructure, spectroscopie d'impédance, nickelate.

Plasma spraying of lanthanum silicates electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

Summary:

This study deals with the elaboration by atmospheric plasma spraying process and the characterization of $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ lanthanum silicates electrolyte for SOFC cell working at intermediate temperature (700 °C).

In a first step, this work has been devoted to choose the plasma spraying conditions to elaborate dense apatite coatings, fundamental characteristic of an electrolyte. It has been observed that the use of plasma mixture with high enthalpy and thermal conductivity, as well as low gas flow rate, favours dense apatite coatings formation. However, to ensure a sufficient density of the coating while keeping their composition, it is necessary to add a sintering step. The two sintering techniques tested (conventional sintering and Spark Plasma Sintering) have led to the coatings crystallization and densification, thus permitted to improve their electrochemical properties. Particularly, a high ionic conductivity increase has been observed for sintered coatings elaborated with high power plasma spraying conditions. The ionic conductivity reaches $1,3 \cdot 10^{-3}$ de $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 700 °C. In a second step, $(\text{La}_2, \text{Nd}_2 \text{ et } \text{Pr}_2)\text{NiO}_{4+\delta}$ type nickelates materials have been studied as cathode. Their compatibility with apatite electrolyte was demonstrated and their sintering temperature was optimized in order to obtain sufficiently porous microstructure. The best electrochemical results were reached with $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathodes sintered at 1100 °C presenting a 0.2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ASR (Area-Specific Resistance) at 700 °C.

Keywords: Apatite, atmospheric plasma spraying, SOFC, microstructure, impedance spectroscopy, nickelate.



Centre de Recherche sur la Matière Divisée,
CRNS/Université d'Orléans, 1B rue de la
Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France.
CEA-DAM Le Ripault, B.P. 16, 37260 Monts,
France.

