



Faculté de génie  
Département de génie chimique

**DÉPOSITION D'ÉLECTROLYTE DE TYPE FLUORITE POUR LES SOFC EN  
UTILISANT LA PROJECTION DE SUSPENSIONS PAR PLASMA**

Mémoire de maîtrise es sciences appliquées  
Spécialité : génie chimique

Marie-Eve BONNEAU

## RÉSUMÉ

Les électrolytes à base d'oxyde de cérium sont considérés depuis plus de 20 ans pour les applications aux piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Il y a par contre quelques limitations que cette étude tente de résoudre. L'objectif de l'étude est de synthétiser une mince couche (50-100  $\mu\text{m}$ ) de  $\text{CeO}_2$  dopé à l'aide d'une suspension projetée dans du plasma.

Dans les études précédentes, il a été démontré que les électrolytes à base de  $\text{CeO}_2$  ont une meilleure conductivité ionique à basse température que ceux à base de  $\text{ZrO}_2$ . Ces derniers peuvent être utilisés à des températures descendant jusqu'à 700°C tandis que ceux à base de  $\text{CeO}_2$  jusqu'à 450°C [STEELE, 1996]. Par contre, le  $\text{CeO}_2$  se réduit à l'anode lorsque la pression d'oxygène est basse. L'oxyde de cérium possède la structure fluorite à basse température, mais pas suffisamment de lacune en oxygène pour être un bon conducteur ionique. Le cérium a un état d'oxydation 4+ dans la structure fluorite. En substituant une certaine quantité de  $\text{Ce}^{4+}$  par des dopants trivalents, des lacunes en oxygène sont induites dans la structure. En augmentant la quantité de dopant, la plage du plateau de conductivité ionique en fonction de la pression d'oxygène augmente. Mais, à haute concentration de dopant, les lacunes s'ordonnent et la conductivité ionique diminue. Plusieurs paramètres influencent le choix des dopants dont le rayon ionique critique qui ne déforme pas la maille de l'oxyde dopé et qui est un facteur prédominant dans cette étude.

De façon à tenir compte de tous ces faits, les propriétés de  $\text{CeO}_2$  dopé avec des mélanges de dopant seront mesurées. Les mélanges seront faits de façon à ce que le rayon moyen soit le plus près possible du rayon ionique critique de l'oxyde de cérium. L'augmentation d'entropie de mélange permettra d'augmenter la quantité de dopant pouvant être introduits dans la matrice de  $\text{CeO}_2$  avant que les associations entre les défauts ne mènent à une chute de la conductivité ionique.

Les électrolytes sont produits par pulvérisation d'une suspension (ou solution) dans un plasma supersonique. Cette méthode développée récemment par le CRTP doit d'abord être optimisée pour produire de fines couches d'électrolyte. Les résultats obtenus avec les suspensions seront

comparés avec ceux obtenus par pulvérisation de poudres. La projection de poudres a déjà été étudiée dans le cadre d'un projet NEDO [YOSHIDA et coll., 1998] visant à appliquer la technologie des plasmas aux piles à combustible de type SOFC. La méthode de pulvérisation de poudre fonctionne bien, par contre, la pulvérisation de suspension (ou solution) facilitera les réactions entre les produits par la proximité de ces derniers dans la suspension et ainsi permettra la synthèse de nouveaux électrolytes dans le plasma.

## REMERCIEMENTS

Un immense merci à mes parents pour leur soutien, leurs encouragements et les petits coups de pouce financiers. Sans vous, le chemin aurait été beaucoup plus ardu.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide inestimable de Benoît Couture, Marc Couture, Serge Gagnon, Irène K. Lévesque et Pierre Magny. Leur aide a été précieuse tant en ce qui concerne le support technique pour la synthèse et l'analyse des échantillons que pour les discussions scientifiques fort intéressantes et stimulantes.

Je tiens aussi à remercier les étudiants du CRTP et du laboratoire de M. Lasia pour les discussions et le support. Un merci particulier à Hugo Baillargeon, Nadège Branland, Glen Lemoine et Gwénaëlle Renouard-Vallet pour avoir travaillé à certaines de mes expérimentations et pour les échanges de résultats. Un merci spécial à Stéphane Caron, Stéphane Gutierrez et Philippe Robin pour les discussions scientifiques très enrichissantes.

J'aimerais aussi remercier les secrétaires du département de génie chimique et en particulier Andrée Paradis qui était toujours là pour faciliter la mise en forme de mes publications et présentations et qui n'hésitait pas à rester un peu plus tard pour me donner un coup de main.

Le fond FCAR est cordialement remercié pour son soutien financier.

Merci à mes directeurs M.I. Boulos, F. Gitzhofer et A. Lasia, pour leur support financier, moral et intellectuel.

## TABLE DES MATIÈRE

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Analyse de l'état de la question.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Définition du problème et méthodologie.....</b>	<b>10</b>
1.2.1 Projection de suspensions par plasma .....	10
1.2.2 Mesure d'impédance .....	12
<b>2. PROJECTION DE POUDRE PAR PLASMA (PPP) .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>14</b>
2.1.1 Plasma d.c. ....	14
2.1.2 Plasma h.f. ....	16
<b>2.2 Paramètres.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3 Instrumentation pour l'analyse des échantillons .....</b>	<b>20</b>
2.3.1 Diffraction des rayons-X .....	20
2.3.2 Analyse de la microstructure et de la porosité.....	20
2.3.3 Analyse de la taille des particules .....	21
<b>2.4 Résultats et analyse.....</b>	<b>21</b>
2.4.1 Poudres initiales.....	21
2.4.2 Échantillons projetés par plasma. ....	22
<b>2.5 Conclusion .....</b>	<b>24</b>
<b>3. PROJECTION DE SUSPENSION PAR PLASMA (PSP) .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2 Montages expérimentaux .....</b>	<b>27</b>

<b>3.3 Formation de dépôt ou de poudre .....</b>	<b>29</b>
3.3.1 Suspension.....	29
3.3.2 Atomisation : Équation SMD (Sauter Mean Diameter) .....	30
3.3.3 Séchage, fusion et réaction dans le plasma.....	31
3.3.4 Récupération des poudres ou revêtement .....	32
<b>4. SYNTHÈSE ET ANALYSE DES SUSPENSIONS ET DES SOLUTIONS.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2 Suspension à partir d'oxyde.....</b>	<b>35</b>
4.2.1 Introduction .....	35
4.2.2 Protocole de synthèse .....	35
4.2.3 Analyse de la taille des poudres initiales.....	36
4.2.4 Conclusion.....	38
<b>4.3 Solution à partir de nitrate .....</b>	<b>39</b>
4.3.1 Propriétés physico-chimiques.....	39
4.3.2 Protocole de synthèse .....	39
4.3.3 Conclusion.....	39
<b>4.4 Suspension à partir de chlorure et à partir d'hydroxyde .....</b>	<b>40</b>
4.4.1 Préparation de suspension/solution à partir de zirconium .....	40
4.4.2 Réaction des chlorures et hydroxydes et protocoles de synthèse .....	41
4.4.3 Conclusion.....	43
<b>5. SYNTHÈSE DE YSZ ET DE CELAY PAR PSP .....</b>	<b>44</b>
<b>5.1 Instrumentation .....</b>	<b>44</b>
<b>5.2 Projection de suspension à partir d'oxyde (PSP<sub>OX</sub>).....</b>	<b>46</b>
5.2.1 Conditions de projection.....	46
5.2.3 Composition, microstructure et porosité .....	46
5.2.4 Conclusion.....	51

<b>5.3 Projection de suspension à partir de nitrate (PSP<sub>NO3</sub>)</b> .....	<b>51</b>
5.3.1 Condition de projection .....	51
5.3.3 Composition, microstructure et porosité .....	52
5.3.4 Conclusion.....	54
<b>5.4 Suspension à partir de chlorure</b> .....	<b>54</b>
5.4.1 Condition de projection .....	55
5.4.3 Composition, microstructure et porosité .....	55
5.4.4 Conclusion.....	57
<b>5.5 Suspension à partir d'hydroxyde (sonde Tekna)</b> .....	<b>58</b>
5.5.1 Condition de projection .....	58
5.5.3 Composition, microstructure et porosité .....	58
5.5.4 Conclusion.....	63
<b>5.6 Suspension à partir d'hydroxyde (sonde Xi)</b> .....	<b>63</b>
5.6.1 Condition de projection .....	63
5.6.2 Composition, microstructure et porosité .....	64
<b>5.7 Conclusion</b> .....	<b>65</b>
<b>6 MESURES DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE</b> .....	<b>66</b>
<b>6.1 Revue de littérature</b> .....	<b>66</b>
6.1.1 Conductivité électrique.....	66
6.1.2 Conductivité ionique .....	69
6.1.3 Effet de l'association des défauts. ....	71
<b>6.2 Plan complexe d'impédance</b> .....	<b>74</b>
<b>6.3 Expérimentation</b> .....	<b>79</b>
6.3.1 Instrumentation.....	79
6.3.2 Expérimentation .....	82
<b>6.4 Conclusion</b> .....	<b>91</b>

<b>CONCLUSION ANNEXE 1 .....</b>	<b>96</b>
<b>MÉTHODE DE POLISSAGE ANNEXE 2.....</b>	<b>98</b>
<b>TAILLE DES POUDRES INITIALES .....</b>	<b>98</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Fonctionnement d'une pile à combustible [NGUYEN, 1993].	4
Figure 1.2	Conductivité électrique d'oxydes de type fluorite [STEELE, 1996].	5
Figure 1.3	Dépendance de la conductivité électrique de YSZ et SDC (oxyde de cérium dopé par du samarium) en fonction de la pression d'oxygène [EGUCHI, 1997].	6
Figure 1.4	Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration de dopant dans la structure de type fluorite $Ce_{1-x}R_xO_{2-y}$ [INABA, 1996].	7
Figure 1.5	Représentation de la conductivité des électrolytes à base d'oxyde en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température. N et P sont respectivement la conductivité électronique et la conductivité des trous. I est le domaine ionique [CHANDRA, 1981].	7
Figure 1.6	Dépendance de la conductivité pour $(CeO_2)_{1-x}(SmO_{1.5})_x$ . O 900 °C; Δ 800 °C; □ 700 °C; ● 600 °C; ▲ 500 °C; ligne brisée, $(ZrO_2)_{1-x}(CaO)_x$ à 800 °C [EGUCHI, 1997].	8
Figure 1.7	Évolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température pour la cellule symétrique $O_2$ , Pt / YSZ / Pt, $O_2$ [DESPORTES, 1994].	12
Figure 2.1	Schéma d'un appareil à plasma d.c. pour la projection de poudre [KUO, 1997].	14
Figure 2.2	Facteurs affectant les propriétés d'un revêtement projeté par plasma [NICOLL et coll., 1992].	15
Figure 2.3	Système de projection de poudre par plasma h.f. [MAILHOT et coll., 1997].	16
Figure 2.4	Pourcentage de sphéroïdisation en fonction de la position de la sonde et de la composition des gaz centraux [MAILHOT et coll., 1997].	17
Figure 2.5	Représentation schématique du procédé de projection de poudre par plasma [BONNEAU et coll., 2000].	18
Figure 2.6	Représentation schématique de la sonde d'injection axiale [MAILHOT, 1998].	19
Figure 2.7	Poudres initiales de YSZ pour le procédé de PPP.	20
Figure 2.8	Spectre de diffraction des rayons-x de la poudre initiale de YSZ.	21
Figure 2.9	Spectre de diffraction des rayons-x de YSZ projetée par plasma.	22
Figure 2.10	Image MEB par électrons rétrodiffusés de YSZ projeté par le procédé PPP.	23
Figure 2.11	Images MEB permettant l'analyse de porosité pour le procédé de PPP.	23
Figure 3.1	Schéma comparant les techniques possibles pour la synthèse de poudre [BOUYER et coll., 1997a].	26
Figure 3.2	Schémas expliquant la projection de suspensions par plasma pour la synthèse de céramique et de poudres métalliques [BOUYER et coll., 1997a].	26
Figure 3.3	Schémas de la PSP à l'aide d'une torche h.f. [BONNEAU et coll., 2000].	27
Figure 3.4	Schémas de la PSP à l'aide d'un plasma d.c. [KARTHIKEYAN et coll., 1997].	27
Figure 3.5	Distribution de la taille des gouttelettes en fonction du débit du gaz d'atomisation (a) 6 LPM (Litre Par Minute), (b) 8 LPM, (c) 10 LPM [KARTHIKEYAN et coll., 1997].	29

Figure 3.6	Influence de la composition de gaz de paroi (Ar/H <sub>2</sub> ou Ar/O <sub>2</sub> ) sur la décomposition de l'hydroxyapatite (P <sub>réacteur</sub> =350 Torr, substrat refroidi à l'eau) [BOUYER et coll., 1997c].	31
Figure 3.7	Influence de la pression sur la décomposition de l'hydroxyapatite (10% H <sub>2</sub> dans le gaz de paroi et substrat refroidi à l'eau) [BOUYER et coll., 1997c].	31
Figure 3.8	Schéma représentant le procédé de synthèse par projection par plasma d.c. [KARTHIKEYAN et coll., 1997].	32
Figure 4.1	Formation d'une dispersion colloïdale [JOLICOEUR, 1999].	34
Figure 4.2	Image MEB de la poudre de ZrO <sub>2</sub> .	36
Figure 4.3	Image MEB de la poudre de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	36
Figure 4.4	Image MEB de la suspension de ZrO <sub>2</sub> et de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (même grossissement que l'image 4.2.)	36
Figure 4.5	Image MEB de la poudre de CeO <sub>2</sub> .	37
Figure 4.6	Image MEB de la poudre de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	37
Figure 4.7	Image MEB de la suspension évaporée de CeO <sub>2</sub> , de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	37
Figure 4.8	Structure du nitrate de cérium dans l'eau.	38
Figure 5.1	Schéma de la sonde d'atomisation Xi de l'université de Sherbrooke.	44
Figure 5.2	Schéma de la sonde d'atomisation de la compagnie Tekna.	44
Figure 5.3	Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP <sub>OX</sub> -YSZ), du dépôt obtenu par PPP et du dépôt obtenu par PSP <sub>OX</sub> -YSZ.	47
Figure 5.4	Image MEB par électrons rétrodiffusés de PSP <sub>OX</sub> -YSZ.	48
Figure 5.5	Image MEB permettant l'analyse de la porosité de PSP <sub>OX</sub> -YSZ.	48
Figure 5.7	Image MEB par électrons rétrodiffusés de PSP <sub>OX</sub> -CeLaY.	50
Figure 5.8	Image MEB permettant l'analyse de la porosité de PSP <sub>OX</sub> -CeLaY.	50
Figure 5.9	Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP <sub>OX</sub> -CeLaY) et des dépôts obtenus par PSP <sub>OX</sub> -CeLaY et par PSP <sub>NO3</sub> -CeLaY.	52
Figure 5.10	Image MEB par électrons rétrodiffusés de PSP <sub>NO3</sub> -CeLaY.	53
Figure 5.11	Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP <sub>OX</sub> -YSZ) et du dépôt obtenu par PSP <sub>Cl</sub> -YSZ.	55
Figure 5.12	Image MEB de PSP <sub>Cl</sub> -YSZ.	56
Figure 5.13	Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP <sub>OX</sub> -YSZ) et du dépôt obtenu par PSP <sub>OH</sub> -YSZ à 110 mm de distance de projection.	59
Figure 5.14	Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP <sub>OX</sub> -YSZ) et du dépôt obtenu par PSP <sub>OH</sub> -YSZ à 150 mm de distance de projection.	60
Figure 5.15	Image MEB de PSP <sub>OH</sub> -YSZ. à 110 mm de distance de travail et 45 kW. Porosité : 3.1 %.	61
Figure 5.16	Image MEB de PSP <sub>OH</sub> -YSZ à 110 mm de distance de travail et 35 kW. Porosité : 5.7 %.	61
Figure 5.17	Image MEB de PSP <sub>OH</sub> -YSZ à 150 mm de distance de travail et 45 kW. Porosité : 3.3 %.	61
Figure 5.18	Image MEB de PSP <sub>OH</sub> -YSZ à 150 mm de distance de travail et 40 kW. Porosité : 6.1 %.	61
Figure 5.19	Image MEB de PSP <sub>OH</sub> -YSZ à 110 mm de distance de travail et 45 kW avec la sonde Xi.	63
Figure 5.20	Image MEB de PSP <sub>OH</sub> -YSZ à 110 mm de distance de travail et 40 kW avec la sonde Xi.	63

Figure 6.1	Relation entre le domaine électrolytique et les domaines électroniques selon le $\log P_{X_2}$ en fonction de $1/T$ [INABA et coll., 1996].	68
Figure 6.2	Domaine électrolytique ( $t_i \sim 1$ ) pour différents oxydes de type fluorite. (1) CSZ, (2) YDT, (3) $(Y_2O_3)_{0.05}(CeO_2)_{0.95}$ , (4) $(CaO)_{0.15}(La_2O_3)_{0.85}$ , (5) $(Y_2O_3)_{0.27}(Bi_2O_3)_{0.73}$ , (6) $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ . La température est en kilo Kelvin [INABA et coll., 1996].	68
Figure 6.3	Diagramme des déphaseurs montrant la relation entre le signal de courant alternatif et le signal de voltage à la fréquence $\omega$ .	74
Figure 6.4	Représentation de l'impédance complexe d'un circuit. (a) circuit électrique, (b) diagramme complexe correspondant (plan de Nyquist), (c) représentation du modèle $ Z $ et du déphasage $\Phi$ en fonction de la pulsation (plan de Bode) [DESPORTES, 1994].	75
Figure 6.5	Circuit équivalent idéalisé. (a) $R_b$ , $R_g$ et $R_e$ représentent respectivement les résistances des grains, des joints de grain et des électrodes et (b) diagramme d'impédance complexe pour un électrolyte en céramique [DIKMEN et coll., 1998].	76
Figure 6.6	Évolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température sous une pression d'oxygène de 1 bar pour la cellule $O_2$ , Pt/ $(CeO_2)_{1-x} - (CaO)_x$ / Pt, $O_2$ [DESPORTES, 1994].	77
Figure 6.7	Évolution des diagrammes d'impédance avec la composition de l'électrolyte pour la cellule $O_2$ , Pt/ $(CeO_2)_{1-x} - (CaO)_x$ / Pt, $O_2$ à 505 °C sous une pression d'oxygène de 1 bar [DESPORTES, 1994].	77
Figure 6.8	Évolution des diagrammes d'impédance en fonction de la pression partielle d'oxygène de 1 bar pour une cellule $O_2$ , Pt/ $(CeO_2)_{1-x} - (CaO)_x$ / Pt, $O_2$ à 505 °C [DESPORTES, 1994].	78
Figure 6.9	Montage expérimental pour les mesures d'impédance. (A) Solartron SI 1287 Electrochemical Interface, (B) Solartron SI 1260 Analyseur de fréquence, (C) four Thermolyne 21100 Tube furnace et (D) contrôleur Eurotherm.	79
Figure 6.10	Cellule électrochimique permettant les mesures d'impédance avec les échantillons possédant des électrodes d'un même côté. (A) contacts d'or, (B) électrolyte et électrodes peintes en or pointées par les flèches et (C) fils d'or servant au contact avec les appareils Solartron.	80
Figure 6.11	Cellule électrochimique permettant les mesures d'impédance avec les échantillons possédant des électrodes de chaque côté. (A) électrolyte, (B) électrodes d'or.	80
Figure 6.12	Voltampérométrie cyclique à 600, 800, 900 et 1000°C pour l'électrolyte A1.	82
Figure 6.13	Graphiques complexes d'impédance mesurés à 600°C et à 500°C pour les échantillons A, B et C et agrandissements à 600°C et à 500°C pour l'échantillon C.	84
Figure 6.14	Représentation graphique de la conductivité en fonction de la température pour les expériences A, B et C et les valeurs tirées de la littérature.	86
Figure 6.15	Linéarisation de la relation entre la conductivité ionique et la température pour les expériences A, B et C et les valeurs tirées de la littérature. (La taille des points expérimentaux inclue l'erreur sur les valeurs.)	88

## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU	1.1 DIFFÉRENTS TYPES DE PILES À COMBUSTIBLE [BREAKTHROUGH TECHNOLOGIES INSTITUTE/FUEL CELLS 2000]	3
TABLEAU	1.2 PARAMÈTRES PLASMA	11
TABLEAU	2.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PPP [THEOPHILE ET COLL., 1999]	18
TABLEAU	4.1 CARACTÉRISTIQUES DES POUDRES INITIALES ET DES SOLVANTS [LIDE, 1995]	35
TABLEAU	4.2 COMPOSITION DES SUSPENSIONS	35
TABLEAU	4.3 TAILLE DES POUDRES INITIALES	37
TABLEAU	5.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PSP <sub>OX</sub>	45
TABLEAU	5.2 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PSP <sub>NO3</sub>	51
TABLEAU	5.3 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PSP <sub>CL</sub>	54
TABLEAU	5.4 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PSP <sub>OH</sub>	57
TABLEAU	5.5 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PSP <sub>OH</sub> (SONDE XI)	62
TABLEAU	6.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LES MESURES D'IMPÉDANCE	81
TABLEAU	6.2 DIMENSION ET POSITION DES ÉLECTRODES	81
TABLEAU	6.3 RÉSISTANCE DE L'ÉCHANTILLON DE YSZ À PARTIR DES PENTES I EN FONCTION DE E	83
TABLEAU	6.4 RÉSULTATS DES MESURES DE LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE POUR LES EXPÉRIENCES A, B ET C	89

## **LEXIQUE**

**CCCC** : Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques

**DRX** : Diffraction de Rayons-X

**GIEC** : Groupe Intergouvernemental de l'Évolution du Climat

**GRAPES** : Groupe de Recherche Appliquée aux Piles à Électrolyte Solide

**MCFC** : Molten Carbonate Fuel Cell (Pile à Combustible de carbonate fondu)

**MEB** : Microscope Électronique à Balayage

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

**PAFC** : Phosphoric Acid Fuel Cell (Pile à Combustible à l'Acide Phosphorique)

**PEM** : Proton Exchange Membrane (Membrane Échangeuse de Proton)

**PPP** : Projection de Poudre par Plasma

**PSP** : Projection de Suspension par Plasma

**SDC** : Samarium Doped Ceria (oxyde de Cérium Dopé par du Samarium)

**SOFC** : Solid Oxide Fuel Cell (Pile à combustible à électrolyte solide)

**YSZ** : Ytria-Stabilized Zirconia (Zircone Stabilisée par l'Ytria)

# 1. INTRODUCTION

## 1.1 Analyse de l'état de la question

Les piles à combustible ont une grande influence sur plusieurs aspects tant environnementaux que sociaux qui concernent tous les pays et notamment le Canada. Une étude thématique *L'Énergie après Rio - Perspectives et Défis* du Programme des Nations Unies pour le Développement en collaboration avec International Energy Initiative Energy 21 et Stockholm Environment Institute et en consultation avec le Secrétariat de la Commission des Nations Unies pour le développement durable en fait une description intéressante [AMULYA et coll., 1997].

La combustion de combustibles fossiles tant par les divers moyens de transport que par les industries et les centrales thermiques de production d'électricité rejette tous les jours des quantités incroyables de polluants atmosphériques. Ces gaz ont plusieurs effets néfastes sur le climat et sur la santé humaine. Il y a d'abord les gaz à effet de serre tel le CO<sub>2</sub> qui contribue à l'augmentation de la température de la planète et tous les bouleversements climatiques qui en découlent. Un rapport produit en 1995 par le Groupe Intergouvernemental de l'Évolution du Climat (GIEC) note que, si la tendance dans la consommation énergétique se maintient, les émissions de carbone pourraient tripler d'ici 2100 alors que le niveau actuel est déjà trop élevé. La Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCCC) à Rio en 1992 découle des conclusions du GIEC. Aussi plusieurs des gaz rejetés comme les NO<sub>x</sub>, les oxydes de soufre, le CO et les hydrocarbures non-brûlés contribuent aux pluies acides et au smog photochimique. Ces deux phénomènes ont des impacts environnementaux, sociaux et économiques importants. Les pluies acides contribuent à la décalcification et à la solubilisation de certains métaux lourds dans les cours d'eau ainsi qu'à la mort de la vie qu'ils contiennent. Aussi, elles contribuent à la détérioration plus rapide des bâtiments en attaquant les infrastructures métalliques et à base de calcaire. Le smog photochimique, comme celui recouvrant la ville de Los-Angeles, cause des problèmes de santé respiratoire tels les infections respiratoires infantiles et chez les adultes des maladies pulmonaires chroniques. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a des directives recommandant des niveaux de

pollution maximale que malheureusement la plupart des grandes villes des pays industrialisés dépassent largement.

Il est donc évident que les techniques actuelles de production d'énergie à base de combustibles fossiles causent plusieurs problèmes dans des secteurs aussi variés que l'économie, l'environnement et la santé. Il faut donc travailler à réduire ces émissions de gaz par l'utilisation de technologies plus propres et à plus haut rendement énergétique. C'est ce que propose le GRAPES (Groupe de Recherche Appliquée sur les Piles à Électrolyte Solide) dans son projet global de synthèse et de conception de piles à combustible de type SOFC.

Les piles fonctionnent à partir de divers combustibles tels le méthane, le propane, le gaz naturel, ou l'éthanol. Les piles à combustible ont un rendement énergétique (électrique et calorifique) variant entre 60 et 90% et pourrait atteindre 100% théoriquement. Ce rendement important est dû au fait que les piles à combustible convertissent directement l'énergie du combustible en électricité sans passer par la combustion. Il n'y a donc pas de perte reliée au cycle de Carnot contrairement aux méthodes utilisant la combustion. Puisqu'il n'y a pas de combustion, la pollution due aux gaz tels le CO, le CO<sub>2</sub>, les NO<sub>x</sub>, les oxydes de soufre et les hydrocarbures non-brûlés est quasiment inexistante; seule la vapeur d'eau est rejetée. En fait, les produits secondaires causés par la combustion ne sont pas présents si seuls l'hydrogène et l'oxygène sont utilisés; par contre, si des gaz tel le méthane sont utilisés il y aura générations de ces dérivés (NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub>) lors du réformage. Les piles à combustibles produisent non seulement de l'électricité, mais également de la chaleur, car la formation d'eau est une réaction exothermique. Il est donc possible par ce phénomène de cogénération de chauffer un bâtiment et de lui fournir de l'électricité avec la même pile selon la puissance de cette dernière. Elles peuvent aussi aisément être utilisées par des voitures munies d'un moteur électrique, car elles sont légères et compactes. Il existe plusieurs sortes de piles à combustible dont la différence majeure est le type d'électrolyte utilisé (tableau 1.1).

Le GRAPES travaille sur les piles à combustible de type SOFC, car elles présentent plusieurs avantages. D'abord, la température d'utilisation élevée permet une cinétique de réaction rapide, le reformage interne (transformation des hydrocarbures en hydrogène à l'intérieur de la

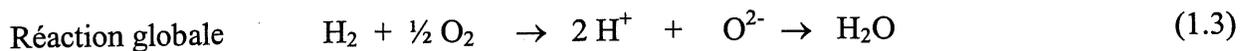
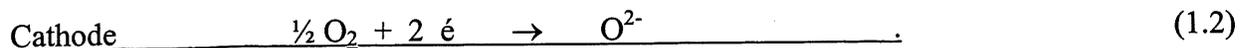
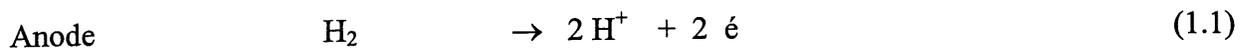
pile), une production d'électricité et de chaleur (cogénération). Aussi, ces piles étant formées uniquement de céramiques, elles n'utilisent aucun liquide qui pourrait causer la corrosion de la pile et des problèmes d'étanchéité. Elles sont aussi très légères et compactes, puisqu'elles sont formées de couches minces.

**TABLEAU 1.1 DIFFÉRENTS TYPES DE PILES À COMBUSTIBLE** [Breakthrough Technologies Institute/Fuel Cells 2000]

Type	Électrolyte	Température	Combustible	Rendement électrique (%)
PEM (Proton Exchange Membrane)	polymère	~100 °C	H <sub>2</sub> (reformage)	40 %
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	~200 °C	H <sub>2</sub> (reformage)	40 %
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	Carbonates Li/K	~650 °C	H <sub>2</sub> (reformage)	50 %
SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell)	Céramique de type fluorite	~800 – 1000 °C	CH <sub>4</sub> (sans reformage ou reformage interne)	50-55 %

Les composantes principales des piles à combustible sont : l'anode, la cathode, l'électrolyte et les interconnexions. Toutes ces composantes doivent avoir les propriétés chimiques, de composition de phase, morphologique et dimensionnelle stables autant dans un environnement réducteur qu'oxydant. Les composantes doivent aussi être compatibles chimiquement, avoir un coefficient d'expansion thermique similaire, être conductrices (ionique ou électronique selon le cas). L'électrolyte et les interconnexions doivent être denses pour éviter que le gaz y circule, à l'inverse les électrodes doivent être poreuses pour laisser passer le gaz jusqu'aux sites réactionnels. Pour des questions d'ordre plus pratique, les composantes doivent être durables et résistantes, faciles à fabriquer et peu chères. Ce mémoire étudie la synthèse et les propriétés électrochimiques des électrolytes des piles de type SOFC.

Les piles à combustible font intervenir les deux demi-réactions suivantes:



L'hydrogène passe par l'anode et libère deux électrons qui se dirigent vers le circuit externe pour l'alimenter en électricité. Ils vont ensuite à la cathode où ils réduisent l'oxygène de l'air en  $O^{2-}$ . Les protons ( $H^+$ ) réagissent avec  $O^{2-}$  pour former de l'eau et dégager de la chaleur. Pour que cette réaction puisse se produire, les ions doivent pouvoir circuler d'une électrode à l'autre à travers un électrolyte soit cationique ( $H^+$ ) soit anionique ( $O^{2-}$ ). La figure 1.1 [NGUYEN, Q.M., 1993] illustre le schéma générale d'une pile à combustible.

L'électrolyte conduit les ions entre les électrodes. Deux types de piles existent selon le type d'électrolyte avec lequel elles fonctionnent. La grande différence entre les deux types de piles est que l'eau est formée du côté anodique pour une pile à conducteur anionique ; et du côté cathodique pour une pile à électrolyte cationique. Dans une pile à électrolyte anionique, le CO peut aussi servir de combustible, ce qui n'est pas le cas pour un électrolyte cationique.

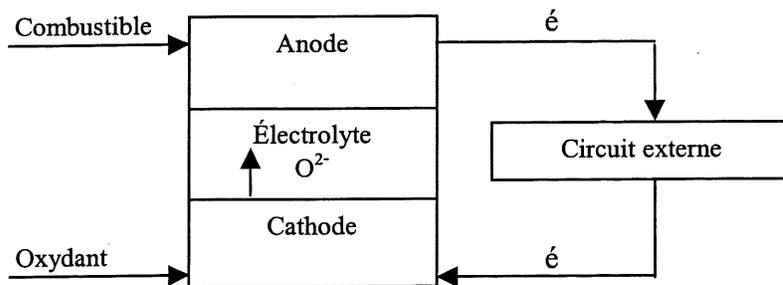


Figure 1.1 Fonctionnement d'une pile à combustible [NGUYEN, 1993].

L'histoire de la découverte et du développement de la conductivité dans les oxydes solides révèle que Nernst fut le premier, dès 1904-1905, à démontrer la présence de conductivité ionique dans une solution solide de  $ZrO_2-CaO$ . Les influences des défauts dans la structure cristalline sur la conductivité ont été établies par Joffe (1923), Frenkel (1926) et Schottky et Wagner (1930-1933) et ont conduites à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans la conductivité ionique. Les recherches sur les piles à combustible proprement dites ont débutées avec les travaux de Baur et Preiss en 1937 [DESPORTES et coll., 1994].

La figure 1.2 [STEELE, 1996] montre la conductivité électrique de plusieurs électrolytes à

base d'oxyde de type fluorite. Dans l'ordre décroissant de conductivité se trouvent  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{ThO}_2 > \text{HfO}_2$  pour des systèmes comparables.

Dans le cas du  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  les lacunes en oxygène représentent  $\frac{1}{4}$  des sites normalement occupés par les anions dans la structure fluorite et par ce fait possèdent la plus grande conductivité d'ion d'oxygène connue jusqu'à présent. Bien que cet oxyde possède une structure cubique et conductrice ionique à haute température, il est chimiquement instable. Il a une structure monoclinique à basse température et se réduit (décompose en métal) facilement à faible pression partiel d'oxygène [INABA, 1996] ( $\sim 10^{-8}$  Pa à 600 °C). Son application pour les piles à combustible est questionnable [NGUYEN, 1993].

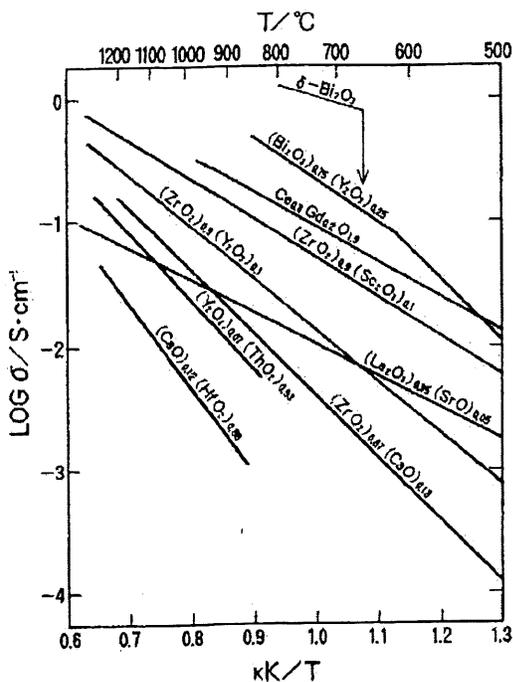


Figure 1.2 Conductivité électrique d'oxydes de type fluorite [STEELE, 1996].

Le plus connu des électrolytes solides à ce jour est la zircone stabilisée par l'yttria (YSZ). À la température de la pièce, la zircone pure ( $\text{ZrO}_2$ ) possède une structure monoclinique, à 1100°C elle est tétragonale et à 2370 °C la structure cubique de type fluorite est créée. Cette dernière forme cristalline possède de bonnes propriétés en ce qui concerne la conductivité ionique [IMANAKA et coll., 1997]. Pour stabiliser cette structure à des températures plus basses que 2370°C, un certain nombre d'ions de  $\text{Zr}^{4+}$  doivent être remplacés par d'autres cations

possédant un état d'oxydation moindre ce qui va créer par la même occasion des lacunes en oxygène résultant en une augmentation de la conductivité ionique. La zirconne a naturellement 4.1% de lacunes en oxygène avant l'addition de dopant. L'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) possède une structure fluorite stable à la température de la pièce mais il doit être dopé pour augmenter son nombre de lacune en oxygène (environ 2.5% de lacune avec 10% de dopant) [STEELE, 1996] et de cette façon augmenter la conductivité ionique correspondante.

Des études précédentes ont démontrées que les électrolytes à base de  $\text{CeO}_2$  ont une meilleure conductivité ionique à base température que ceux à base de zirconne. Ces derniers peuvent être utilisés à des températures descendant jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ , alors ceux à base de  $\text{CeO}_2$  restent conducteurs jusqu'à  $450^\circ\text{C}$  [STEELE, 1996]. Cependant, tel qu'illustré à la figure 1.3, le  $\text{Ce}^{4+}$  peut être réduit en  $\text{Ce}^{3+}$  par la présence d'hydrogène à l'anode lorsque la pile fonctionne à basse pression d'oxygène [EGUCHI, 1997].

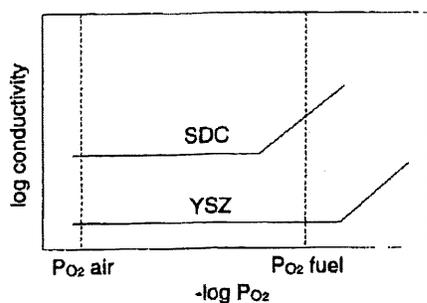


Figure 1.3 Dépendance de la conductivité électrique de YSZ et SDC (oxyde de cérium dopé par du samarium) en fonction de la pression d'oxygène [EGUCHI, 1997].

Les objectifs de cette recherche seront de mesurer les propriétés d'électrolytes à base de  $\text{CeO}_2$  dopé avec une variété de mélanges de dopants possédant un rayon ionique moyen aussi près que possible de celui du rayon ionique critique ( $r_c$ ) de  $\text{CeO}_2$ , i.e. le rayon qui n'affecte pas les paramètres de maille de  $\text{CeO}_2$  (Figure 1.4 [INABA, 1996]). Plusieurs combinaisons et concentrations de dopant ont été sélectionnées. Elles seront étudiées de façon à augmenter le plateau de pression partielle d'oxygène possédant une conductivité ionique adéquate. i.e. augmenter la conductivité anionique et éviter la réduction de  $\text{CeO}_2$ . Le plateau ionique ( $\log \sigma_{\text{ion}}$ ) se trouve à une conductivité plus élevée sur la figure 1.5 [CHANDRA, 1981] lorsque la quantité de dopant dans le  $\text{CeO}_2$  est augmenté. Par contre, à une concentration élevée de

dopant les lacunes s'ordonnent ce qui résulte en une réduction de la conductivité ionique tel que le montre la figure 1.6 [EGUCHI, 1997].

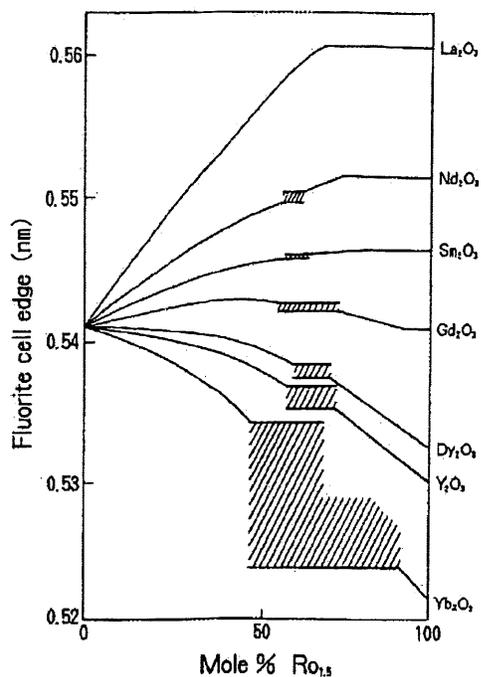


Figure 1.4 Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration de dopant dans la structure de type fluorite  $Ce_{1-x}R_xO_{2-y}$  [INABA, 1996].

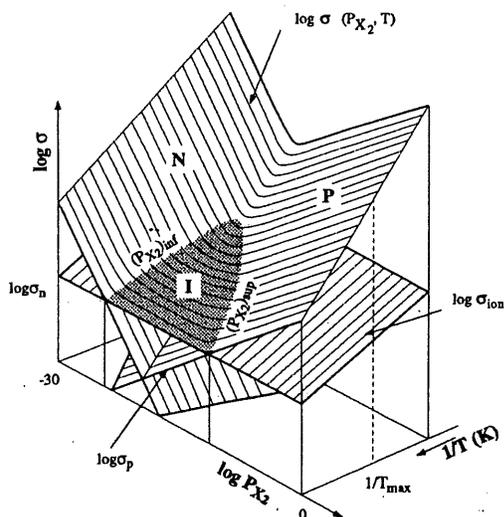


Figure 1.5 Représentation de la conductivité des électrolytes à base d'oxyde en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température. N et P sont respectivement la conductivité électronique et la conductivité des trous. I est le domaine ionique [CHANDRA, 1981].

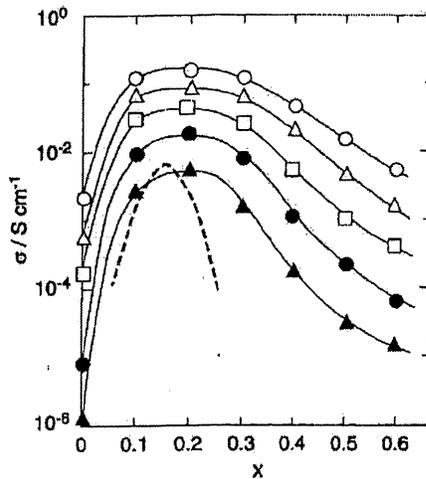


Figure 1.6 Dépendance de la conductivité pour  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SmO}_{1.5})_x$ . O 900 °C;  $\Delta$  800 °C;  $\square$  700 °C;  $\bullet$  600 °C;  $\blacktriangle$  500 °C; ligne brisée,  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$  à 800 °C [EGUCHI, 1997].

Il semble que le meilleur dopant ait le rayon ionique le plus près possible de celui du rayon ionique critique de  $\text{CeO}_2$  ( $r_c$ ). Les performances de plusieurs mélanges de deux dopants avec un rayon ionique moyen près  $r_c$ , seront étudiées. Pour la sélection des constituants des mélanges, les candidats les plus prometteurs doivent avoir une structure similaire à celle du  $\text{CeO}_2$  pour faciliter la formation d'une solution solide. Aussi, ils doivent avoir seulement l'état d'oxydation 3+ stable pour éviter une oxydation ou une réduction trop facile. Finalement, les dopants sélectionnés ne doivent pas être trop dispendieux pour minimiser les coût de production. La figure 1.6 montre un maximum après lequel l'énergie d'activation pour la conduction augmente linéairement avec la concentration de lacune en oxygène et conduit à la baisse de la conductivité ionique. Ce phénomène se produit parce que l'enthalpie d'association entre les défauts s'additionne à l'enthalpie de migration. Selon l'équation de Nernst-Einstein, deux possibilités peuvent être considérées pour augmenter la conductivité ionique. L'entropie d'association peut être augmentée en dopant avec deux ou même trois dopants. L'énergie d'activation peut aussi être diminuée si le rayon ionique critique est respecté soit: 111 pm et 104 pm respectivement pour un dopant divalent et un dopant trivalent [WINTER, 1993-2001, BAILAR et coll., 1973].

## 1.2 Définition du problème et méthodologie

La première partie du projet consiste à trouver une méthode rapide de synthèse des électrolytes par plasma de façon à conduire un programme systématique de chimie combinatoire. La seconde partie est de mettre en place une méthode tout aussi systématique de mesure de la conductivité ionique des électrolytes synthétisés. Une fois que ces technologies seront mises au point, l'étude des différents électrolytes pourra commencer. Une étude de modélisation mathématique aidera à déterminer le meilleur électrolyte et les facteurs qui influencent le plus fortement la conductivité. La présente étude visera donc à mettre en place les assises du projet global, i.e. faire l'analyse des différentes possibilités qu'offre la projection par plasma h.f. pour la production d'électrolyte de façon rapide et reproductible et explorer les méthodes de mesure d'impédance pour déterminer la conductivité ionique.

### 1.2.1 Projection de suspensions par plasma

Plusieurs méthodes de préparations conventionnelles sont possibles pour la production d'électrolytes, mais elles demandent toutes un minimum de 15 heures de temps de procédé [EGUCHI, 1997, FTIKOS et coll., 1993, INOUE et coll., 1990]. Cependant, en utilisant la technique de projection de suspension par plasma (PSP), il est possible d'obtenir un électrolyte dense et mince en quelques secondes. Cette méthode de fabrication de céramique a été développée récemment au Centre de Recherches en Technologie des Plasmas (CRTP) et doit être optimisée pour la projection d'électrolyte dense. La projection de poudres par plasma (PPP) a déjà été étudiée lors d'un projet subventionné (NEDO) [YOSHIDA et coll., 1998, MAILHOT, 1998] pour l'application des plasmas pour la synthèse des électrolytes. La méthode de PPP, à l'aide d'une buse supersonique, donne un électrolyte dense, mince et homogène qui servira dans cette étude d'échantillon référence dans le but d'évaluer et d'améliorer la méthode de PSP. La caractéristique particulière de la PPP est que seulement la fusion des particules, mais pas de réaction entre les particules, se produit dans le plasma. Cela signifie que le matériel initial à être projeté doit déjà être synthétisé, dopé par exemple, et être homogène avant le processus de déposition par plasma. La technologie de PSP facilite les procédés de diffusion et de substitution ionique entre les particules car elles sont intimement

mélangées vu leur origine de suspension, de sol-gel ou de solution. Il existe quelques différences entre les méthodes de PPP et de PSP. La méthode de PSP utilise un liquide comme solvant pour la suspension. La vaporisation de ce liquide refroidit le plasma, moins d'énergie thermique est alors disponible pour les réactions chimiques et pour fondre la poudre ainsi formée. Il est aussi à noter que la taille des particules initiales affectent beaucoup la cinétique de réaction et la fonte des particules.

La projection de suspension par plasma consiste à atomiser une suspension de fines particules ( $< 10 \mu\text{m}$ ) à l'aide d'une sonde directement dans le plasma. Les micros gouttelettes de liquide ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) dans le plasma sont asséchées rapidement puis fondues pour finalement s'écraser sur un substrat pour le plaquer ou sont refroidies et forment des poudres sphériques [BOUYER, 1997a].

La PSP est un procédé très versatile, car plusieurs précurseurs (nitrate, chlorure, acétate, oxalate, alkoxide, etc.) et plusieurs solvants (eau, alcool, acide, base, etc.) peuvent être utilisés. Avec une solution/suspension homogène, les composants sont mélangés dans des rapports stœchiométriques bien définis dans chacune des gouttelettes. Il est donc possible de synthétiser des produits tels des solutions solides contenant une grande variété d'éléments différents. Le produit final obtenu est par conséquent homogène avec l'utilisation de cette technique.

La qualité de la suspension dépend de plusieurs facteurs tels que la taille des particules, la viscosité, l'homogénéité, la stabilité, le rapport masse/liquide et les solvants. La taille des particules est importante car les particules trop grosses peuvent ne pas être complètement fondues dans le plasma [BONNEAU et coll., 2000]. La viscosité de la suspension peut être diminuée par l'ajout d'un surfactant. La tension de surface est par le fait même réduite et la fluidité augmentée. Une suspension plus fluide permet des conditions d'opération plus faciles et évite le blocage du système de pompage et la sonde. L'homogénéité du dépôt dépend de l'homogénéité de la suspension qui elle-même dépend de la stabilité de la suspension. Le rapport de masse solide/liquide doit en général être minimum pour éviter un trop grand refroidissement du plasma par l'évaporation du solvant.

La première étape consiste à produire des échantillons de YSZ par projection de poudre par plasma et d'en faire l'analyse. Les paramètres de projection par plasma seront les mêmes que ceux utilisés par Mailhot [MAILHOT, 1998]. Les analyses de porosité seront aussi faites selon la méthode préconisée par Mailhot. La composition sera analysée par DRX.

Ensuite, une étude sur la préparation de suspension à partir d'oxyde d'yttrium et de zirconium sera effectuée. Ces suspensions seront projetées par plasma et analysées pour leur composition par DRX et pour leur porosité par analyse d'image MEB. La même procédure sera utilisée avec des suspensions fabriquées à partir de nitrate, de chlorure et d'hydroxyde jusqu'à l'obtention du produit possédant les propriétés désirées.

Le tableau 1.2 représente les paramètres de projections pour les différentes techniques. Certains paramètres seront variés en fonction des résultats obtenus.

**TABLEAU 1.2 PARAMÈTRES PLASMA**

Méthode de projection	Poudre	Suspension d'oxyde	Autres suspensions
Gaz central (slpm)	22 (Ar)	27 (Ar) + 16 (He)	27
Gaz de gainage (slpm)	68 (Air)	40 (O <sub>2</sub> )	40 (O <sub>2</sub> )
Gaz porteur (slpm)	0.83 (Ar)	5 (Ar)	5 (Ar)
Distance de projection (mm)	250	220	variable
Puissance (kW)	40	50.3	variable
Débit de poudre (PPP) (g/min)	10 - 15	4.2	variable
Débit de suspension / solution (PSP) (ml/min)			
Pression dans la chambre (kPa)	6.6	11	variable

### 1.2.2 Mesure d'impédance

Afin de déterminer la conductivité ionique des différents électrolytes à plusieurs températures, des mesures d'impédance seront effectuées. Ces mesures d'impédances seront faites avec deux électrodes d'or peintes sur l'électrolyte. Elles seront faites en fonction de la température à la pression et composition de gaz ambiant. Des tests en fonction de la pression d'oxygène pourraient être très intéressants dans l'optique d'éviter la réduction de CeO<sub>2</sub> à basse pression partielle d'oxygène. Ces tests ne seront pas effectués dans le cadre de cette maîtrise. La pile analysée sera donc de la forme : Air, Au / YSZ / Au, Air. La figure 1.7 [DESPORTES, 1994]

illustre les résultats obtenus sous atmosphère d'oxygène pour une pile semblable, mais avec des électrodes de platine. Le premier demi-cercle correspond à la conductivité au sein de l'électrolyte, le second à la conductivité des joints de grain de l'électrolyte et le troisième est relié à la cinétique des réactions chimiques.

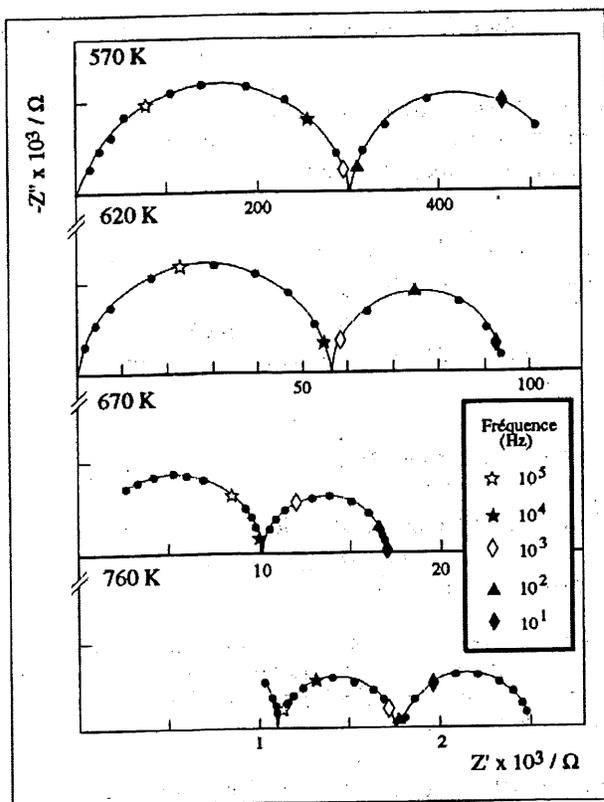


Figure 1.7 Évolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température pour la cellule symétrique  $O_2, Pt / YSZ / Pt, O_2$  [DESSPORTES, 1994].

Habituellement, les mesures sont faites avec des électrodes de platine de chaque côté de l'électrolyte. Étant donné que l'électrolyte est une couche très mince (10 à 50  $\mu m$ ) qui ne peut pas être décollée du substrat, les électrodes devront être peintes sur le même côté. Il faudra donc valider cette méthode et la comparer aux mesures faites des deux côtés de l'électrolyte.

## 2. PROJECTION DE POUDRE PAR PLASMA (PPP)

### 2.1 Introduction

Le plasma est considéré comme étant le quatrième état de la matière. En fournissant l'énergie nécessaire sous forme de rayonnement électromagnétique, de champs électrique ou magnétique, le gaz s'ionise. Le plasma est un mélange de gaz ionisé, d'électrons, de particules neutre et de photons. Il est électriquement neutre à l'échelle macroscopique. Il possède des propriétés différentes en terme de viscosité, de température et de conductivité électrique qu'un gaz non ionisé, c'est pourquoi les plasmas sont traités comme un état particulier. En ce qui concerne la température, le plasma peut être dit froid (hors-équilibre) ou chaud (thermique ou en équilibre). À basse pression, les collisions entre les électrons et les particules lourde (ions, particules) sont moins nombreuses ce qui a pour effet que les particules lourdes sont plus froides que les électrons. À des pressions près de celle atmosphérique, les espèces ont toutes la même température [MAILHOT,1998]. Il existe deux principaux types de plasmas permettant de faire de la projection soit le plasma d.c. et le plasma h.f. Ils seront abordés dans les deux prochains sous-chapitres.

#### 2.1.1 Plasma d.c.

Le plasma d.c. est basé sur l'ionisation de gaz tels que l'argon, l'hydrogène, l'azote, l'hélium, etc. à l'aide d'un arc électrique créé par une différence de potentielle entre une anode et une cathode. La poudre est injectée dans le jet du plasma où elle est fondue et accélérée vers la surface à recouvrir. La figure 2.1 [KUO, 1997] illustre un système de projection de poudre à l'aide d'un plasma d.c.

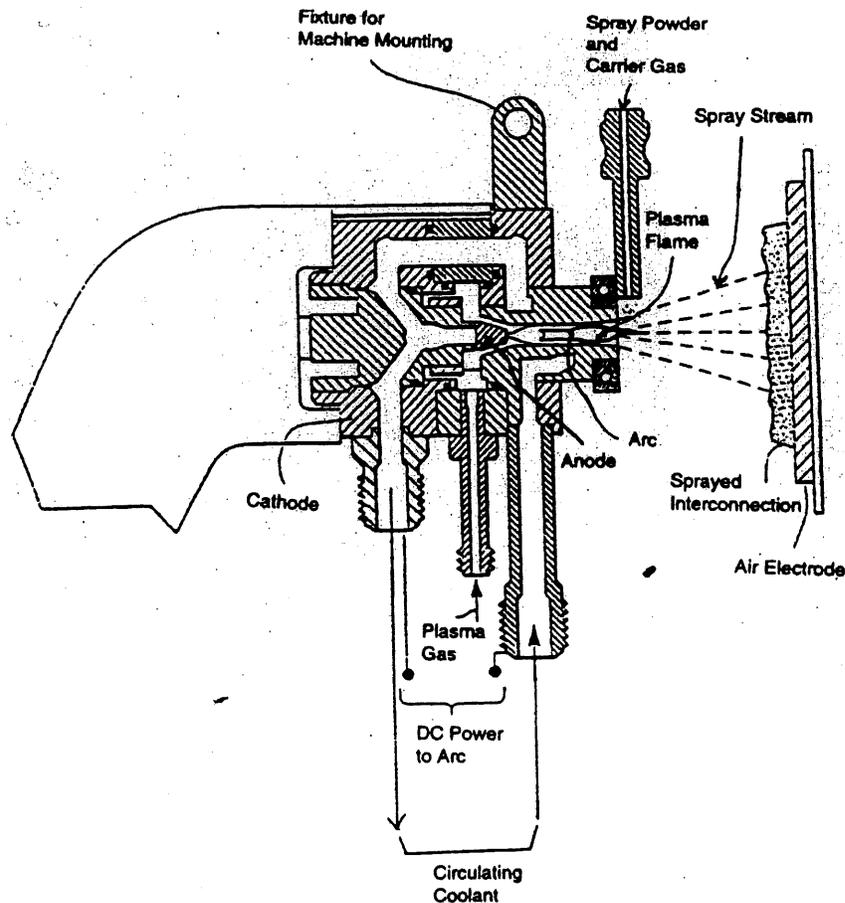


Figure 2.1 Schéma d'un appareil à plasma d.c. pour la projection de poudre [KUO, 1997].

Pour que la fonte des particules soit reproductible, il est important de bien contrôler les paramètres du plasma de façon à maintenir une densité énergétique constante au point d'injection des poudres. Pour ce faire, il est important de contrôler les gaz, l'arc et les pression et température de l'eau du système de refroidissement et de la torche pour garder une ionisation constante des gaz.

La figure 2.2 [NICOLL et coll., 1992] exprime des paramètres qui influencent la qualité de la projection. Pour préparer des dépôts denses et très résistants il est important qu'une grande fraction des particules de poudre qui entre dans le plasma soit fondue avant leur impact sur le substrat, qu'elles aient une vitesse assez grande à l'impact pour s'écraser et épouser les irrégularités des particules déjà déposées et qu'un lien inter-particule ou particules substrat soit formé. Dans l'obtention d'un dépôt de qualité, les interactions des particules de poudre

avec le plasma et leur environnement sont très importantes et peuvent être divisées en quatre catégories:

1. le plasma (turbulent ou laminaire, composition chimique, température, enthalpie et vitesse).
2. l'injection de poudre (site d'injection et vitesse).
3. la poudre (forme, taille et densité).
4. la durée des interactions (distance entre la torche et le substrat et reproductibilité du mouvement).

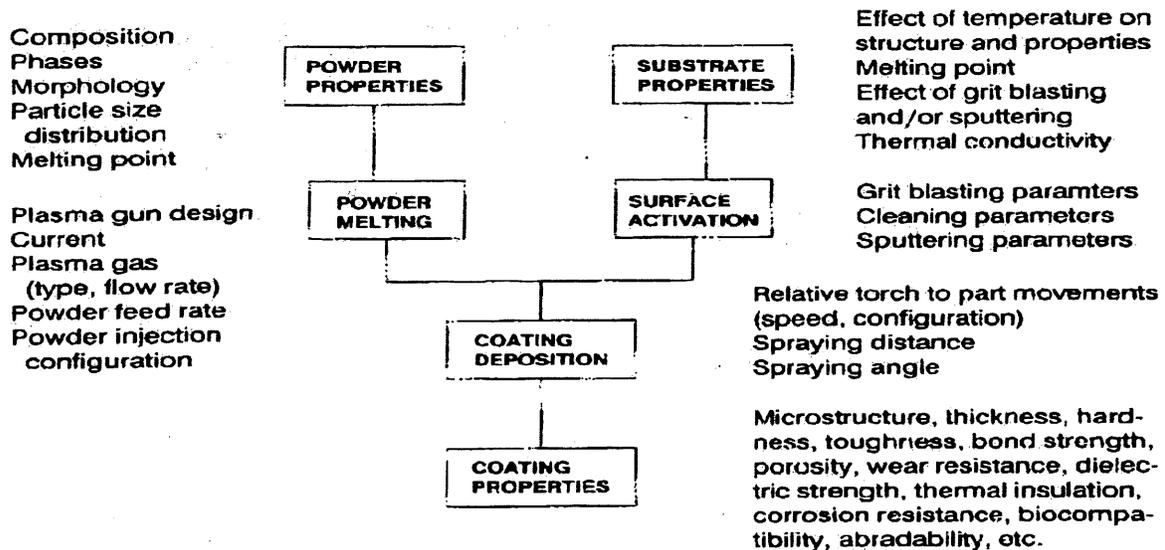


Figure 2.2 Facteurs affectant les propriétés d'un revêtement projeté par plasma [NICOLL et coll., 1992].

La morphologie des particules peut affecter l'empilement des poudres. Le débit d'injection et le temps de résidence dans le plasma affectent le transfert de chaleur aux particules. La distribution de taille des particules joue un rôle crucial sur la quantité de poudre fondue ou même évaporée. La qualité de la fonte se répercutera par la suite sur celle du dépôt en ce qui concerne son degré de porosité et sa structure.

### 2.1.2 Plasma h.f.

Le plasma haute fréquence (h.f.) est produit par l'ionisation de gaz à travers un champ électromagnétique. Ce dernier est créé à l'aide de bobines, généralement de 3 à 5 tours, à

l'intérieur desquelles circule un courant alternatif de haute fréquence. Le gaz passe au centre de la bobine où il est ionisé. Les gaz entrent par trois entrées différentes dans la torche. Il y a d'abord le gaz central qui se trouve au centre de la torche et qui est ionisé. Il y a aussi le gaz de paroi qui protège l'intérieur de la torche et qui est souvent soit à plus fort débit, soit plus difficilement ionisable ou les deux pour éviter de briser la céramique qui sépare la bobine du plasma. Ces deux entrées de gaz sont séparées par un tube de quartz. Finalement il y a le gaz de poudre, ou d'atomisation dans le cas de liquide, qui permet de projeter les poudres dans le plasma. La figure 2.3 [MAILHOT et coll., 1997] montre le schéma d'un système de projection par plasma à l'aide d'une torche h.f.

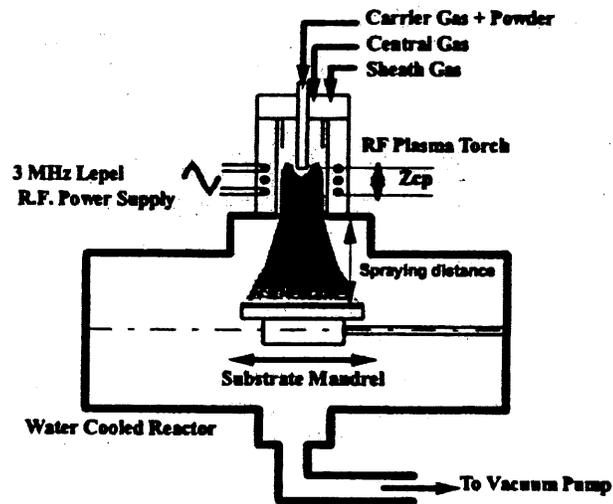


Figure 2.3 Système de projection de poudre par plasma h.f. [MAILHOT et coll., 1997].

L'un des avantages de l'utilisation d'une torche h.f. comparativement à une torche d.c. est que l'injection de poudre se fait axialement directement dans le plasma et non seulement dans le jet du plasma. Plus la sortie de la sonde dans le plasma est loin de la sortie de la torche, plus le temps de résidence des particules est long dans la région chaude de la décharge et, par conséquent, plus la fonte des particules est augmentée. La figure 2.4 [MAILHOT et coll., 1997] illustre ce phénomène, car les particules fondues sont sphéroïdes. L'air ayant une conductivité thermique plus élevée à haute température, un plus haut taux de sphéroïdisation est remarqué en atmosphère oxydante qu'en atmosphère réductrice. Par contre, à partir de 4500 K le mélange Ar/10%H<sub>2</sub> devient meilleur conducteur thermique que l'air et la tendance

se renverse. Lorsque le pourcentage de sphéroïdisation est élevé, le dépôt obtenu sera dense, quand il est réalisé à la bonne distance de projection.

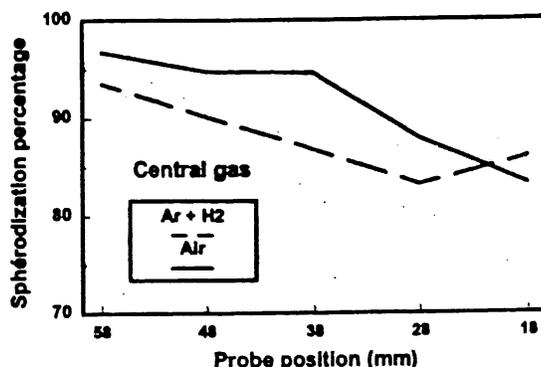


Figure 2.4 Pourcentage de sphéroïdisation en fonction de la position de la sonde et de la composition des gaz centraux [MAILHOT et coll., 1997].

La distance entre le substrat et la sortie de la torche doit aussi être optimisée. Il faut que le substrat soit assez loin pour que les particules résident assez longtemps dans le plasma pour fondre. Plus le matériau produit doit être dense, plus les particules doivent être bien fondues. Les distances de la sonde dans la torche et du substrat ainsi que les gaz plasmagènes sont donc trois paramètres très déterminants pour la fonte des particules et par le fait même pour la porosité des matériaux obtenus.

D'autres facteurs tels le préchauffage du substrat, et le taux de refroidissement du dépôt à la fin de l'opération influencent la porosité du matériau. Un refroidissement trop rapide entraîne la formation de fissures dans le matériau.

Dans cette étude, des échantillons de zircone stabilisée à l'yttria (YSZ) ont été synthétisés selon les paramètres établis par Mailhot au cours de ses recherches de maîtrise au CRTP [MAILHOT, 1998]. Ces échantillons serviront de référence pour les études effectuées sur la synthèse et la projection de YSZ dans le présent mémoire.

## 2.2 Paramètres

Un distributeur de poudre de la compagnie CYLCO sert à convoyer la poudre à l'intérieur d'une sonde d'injection. Une torche h.f. de type PL-35 de la compagnie Tekna munie d'une buse supersonique de type Laval et un générateur Lepel de 50 kW et 3 MHz permettent de générer le plasma. La configuration de la torche avec la buse supersonique permet d'accélérer les particules fondues à la sortie de la torche et ainsi d'obtenir un dépôt plus dense. Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 2.1 [THEOPHILE et coll., 1999]. Les figures 2.5 [BONNEAU, et coll., 2000] et 2.6 [MAILHOT, 1998] illustrent l'installation plasma et la sonde d'injection axiale respectivement

**TABLEAU 2.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PPP [THEOPHILE et coll., 1999]**

Gaz central (slpm)	22 (Ar)
Gaz de paroi (slpm)	68 (Air)
Gaz de poudre (slpm)	0.83 (Ar)
Distance de projection (mm)	250
Puissance (kW)	40
Débit de poudre (g/min)	10 - 15
Pression du réacteur (kPa)	6.6

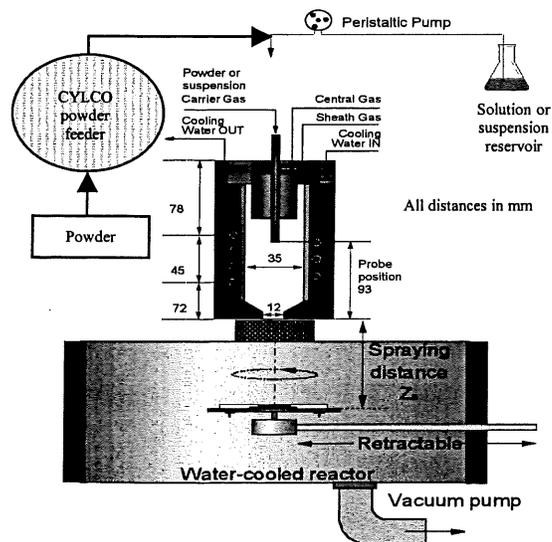


Figure 2.5 Représentation schématique du procédé de projection de poudre par plasma [BONNEAU et coll., 2000].

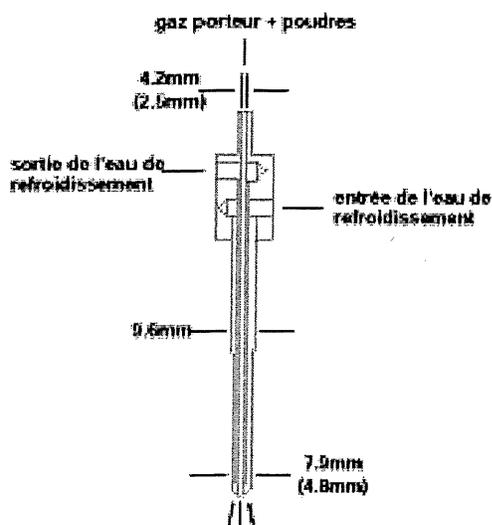


Figure 2.6 Représentation schématique de la sonde d'injection axiale [MAILHOT, 1998].

## 2.3 Instrumentation pour l'analyse des échantillons

### 2.3.1 Diffraction des rayons-X

Pour assurer que la phase fluorite stabilisée de YSZ a bien été formée dans le plasma, des spectres de diffraction des rayons-X (DRX) ont été mesurés. Un appareil de diffraction des rayons-X Rigaku D-MAX/B muni d'une anode de cuivre ( $\text{CuK}_\alpha$  ;  $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ ) et un filtre au nickel a été utilisé. Les mesures ont été faites à 40 kV, 30 mA et avec des fentes divergente et dispersante de  $1^\circ$  et une fente réceptrice de 0.3 mm. Les échantillons ont été mesurés à une vitesse de  $1.8^\circ/\text{min}$ .

### 2.3.2 Analyse de la microstructure et de la porosité

Les analyses de porosité et de microstructure ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Jeol JSM-840A et d'un détecteur de silicium dopé au lithium avec un système d'analyse Link AN10/85s. La porosité a été déterminée par l'analyse de deux images à partir de différents endroits sur l'échantillon. Une méthode utilisant le pourcentage de pixels foncés par rapport au nombre de pixels totaux donne directement la mesure de la porosité [MAILHOT, 1998, YOSHIDA, 1998].

Les échantillons ont été coupés avec une scie au diamant, puis coulés dans une résine Epo-Kwick (#20-8136-128) de la compagnie Buehler selon le mode d'emploi recommandé par la compagnie. Ils ont ensuite été polis à l'aide d'une polisseuse Buehler Ecomet 3 selon les protocoles de l'annexe 1.

### 2.3.3 Analyse de la taille des particules

La taille des particules de poudre initiale a été déterminée à l'aide de l'appareil Micromeretics Sedigraph 5000ET. Les résultats et les procédures utilisées sont disponibles à l'annexe 2.

## 2.4 Résultats et analyse

### 2.4.1 Poudres initiales

La poudre déjà synthétisée de YSZ 8 at. % de la compagnie Norton de taille  $-45 +15 \mu\text{m}$  a été utilisée pour la PPP. Les figures 2.7 et 2.8 montrent une image MEB et un spectre de diffraction des rayons-X de cette poudre. Les mesures de la taille des particules se trouvent à l'annexe 2.

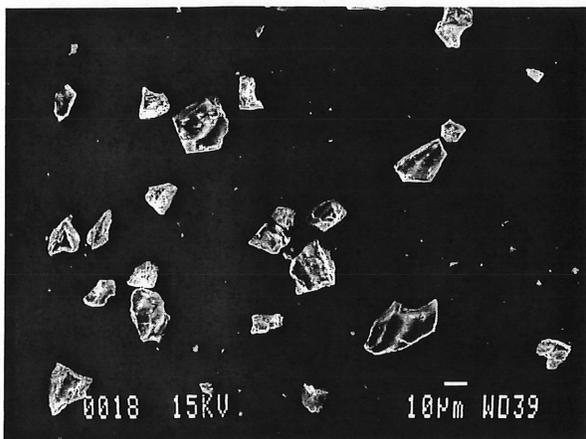


Figure 2.7 Poudres initiales de YSZ pour le procédé de PPP.

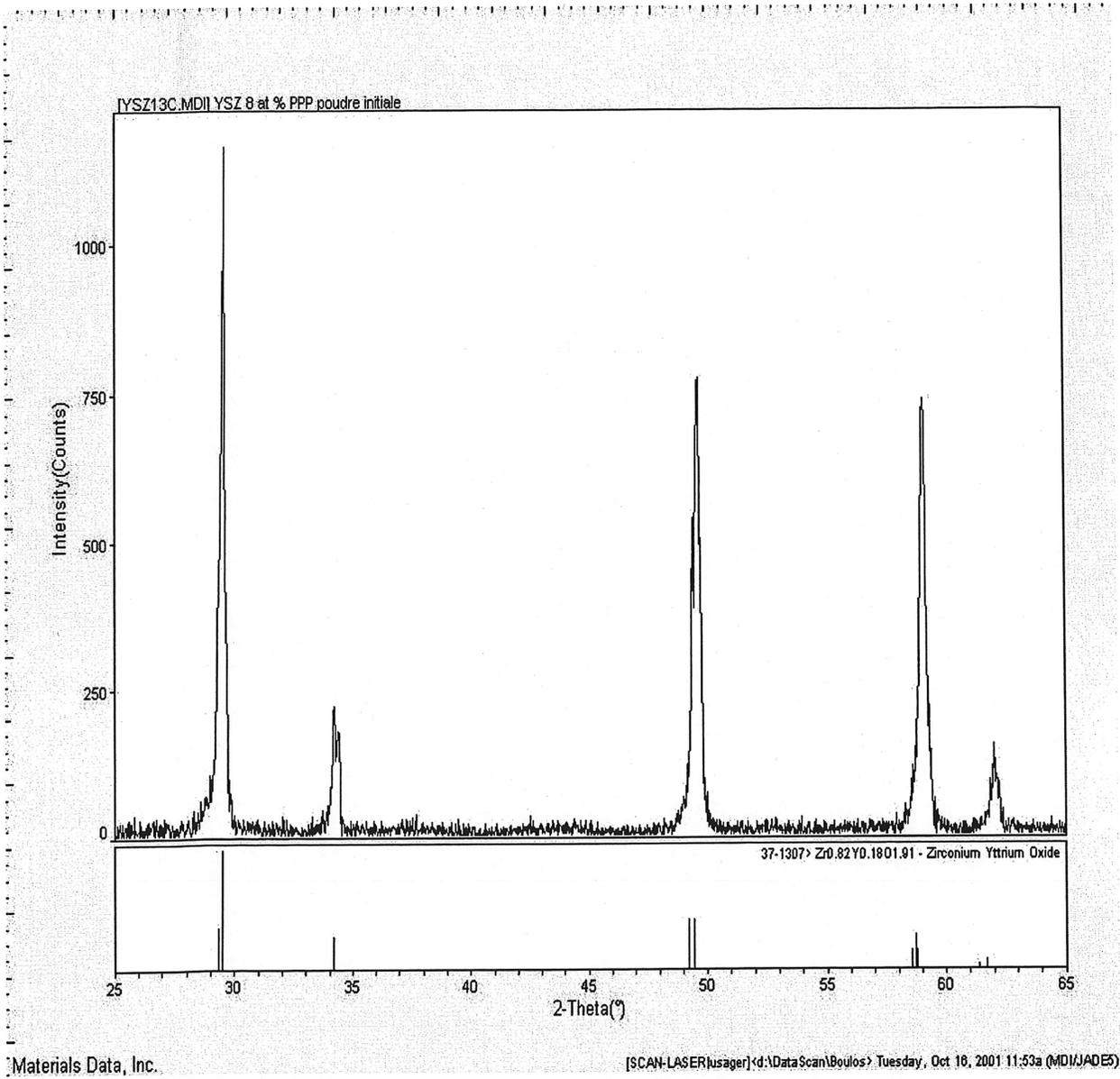


Figure 2.8 Spectre de diffraction des rayons-x de la poudre initiale de YSZ.

#### 2.4.2 Échantillons projetés par plasma.

Les échantillons projetés par plasma ont été analysés pour leur composition, leur homogénéité et leur porosité. La figure 2.9 montre que l'échantillon est constitué seulement de YSZ comme la poudre initiale qui a servi à le synthétiser.

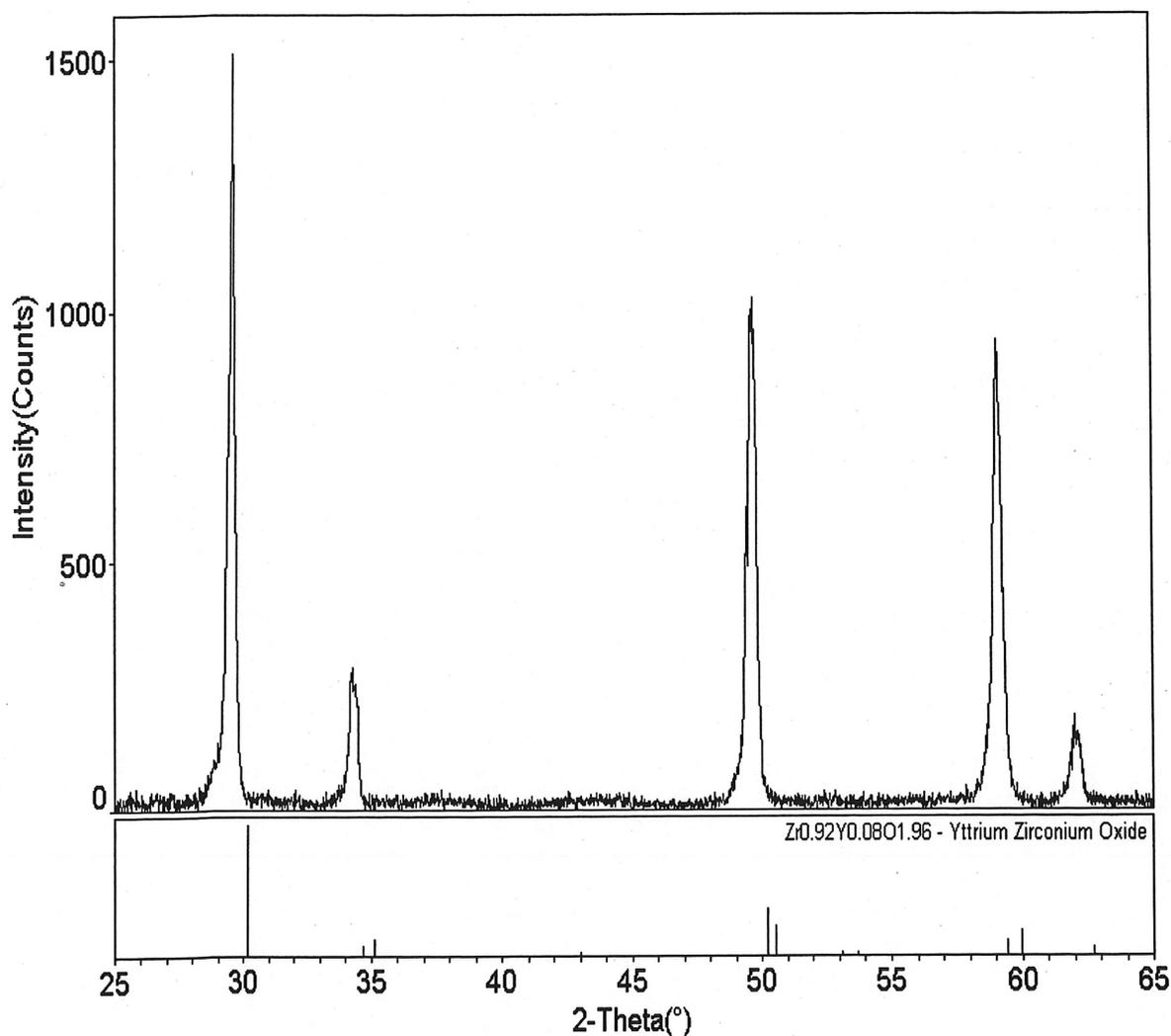


Figure 2.9 Spectre de diffraction des rayons-x de YSZ projetée par plasma.

L'analyse des échantillons par électrons rétrodiffusés permet de déterminer si les éléments de la solution solide de YSZ sont répartis uniformément. Ici, la solution solide étant déjà synthétisée avant d'être fondue dans le plasma un électrolyte de composition homogène est obtenu comme l'illustre la figure 2.10.

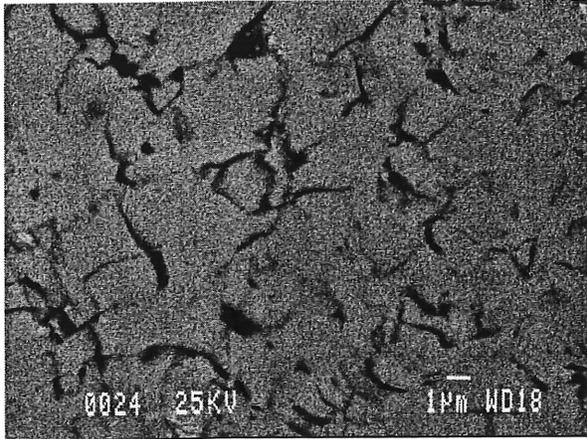


Figure 2.10 Image MEB par électrons rétrodiffusés de YSZ projeté par le procédé PPP.

Les échantillons produits par projection de poudre par plasma ont une porosité de 3.0 %. L'analyse a été fait à l'aide des images de la figure 2.11.

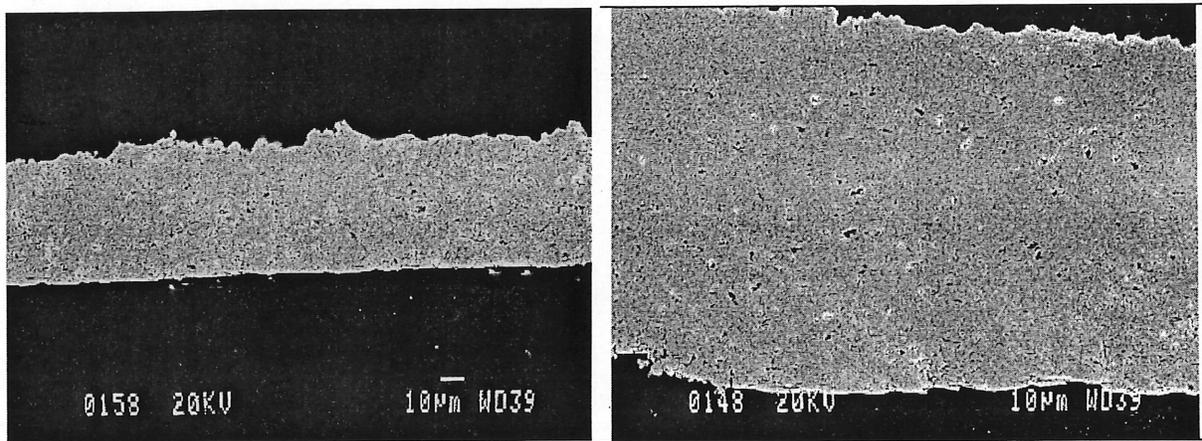


Figure 2.11 Images MEB permettant l'analyse de porosité pour le procédé de PPP.

## 2.5 Conclusion

Les échantillons produits par projection de poudre par plasma donnent des résultats très satisfaisants. Puisque la poudre de départ est déjà sous forme de solution solide de YSZ, les échantillons ont une composition homogène. Aussi, le plasma fond bien les poudres et avec l'aide de la buse supersonique un dépôt de faible porosité et imperméable au gaz est obtenu [MAILHOT, K., 1998]. L'inconvénient de cette technique est qu'elle ne permet pas la synthèse de nouveaux électrolytes, mais seulement leur projection en dépôt dense. Les prochains chapitres seront consacrés à l'étude de techniques de projection par plasma permettant à la fois

la synthèse et la projection de nouveaux électrolytes dans le but ultime de trouver une méthode applicable à l'approche combinatoire.

### 3. PROJECTION DE SUSPENSION PAR PLASMA (PSP)

#### 3.1 Introduction

Les méthodes traditionnelles pour produire des céramiques qui pourront être projetées par plasma impliquent la préparation de poudre ultra fines (en moyenne 100 nm) par diverses techniques telles que : la réaction en phase vapeur, la synthèse chimique, la précipitation, la co-précipitation, les techniques de sol-gel, etc. Les poudres ainsi obtenues peuvent ensuite être calcinées, frittées, broyées et projetées ou injectées comme suspension à l'intérieur d'un atomiseur, puis consolidées. Toutes ces étapes sont coûteuses en temps et en énergie en plus d'être sujettes à l'apport d'un grand nombre de contaminant à l'intérieur de la céramique finale. La projection de suspension par plasma est une alternative qui vient diminuer de beaucoup les inconvénients ci-haut mentionnés. Lorsqu'une torche h.f. est utilisée, les caractéristiques intrinsèques de ce type de torche se répercutent sur la technique de projection de suspension par plasma. Ces caractéristiques sont : l'injection axiale, un temps de résidence élevé permettant la fonte des particules, un grand volume de plasma, une densité énergétique basse du plasma, pas de contamination en provenance des électrodes. Puisqu'il n'y a pas d'électrode, il est possible de travailler avec un grand plateau de pression et sous des atmosphères tant réductrices qu'oxydantes. Le grand temps de résidence comparativement au plasma d.c. permet aux réactions chimiques et physiques de se produire plus facilement avec les gaz plasmagènes ou entre les différentes phases solides contenues dans la suspension. La figure 3.1 [BOUYER et coll., 1997a] montre la rapidité du processus de projection de suspension par plasma par rapport aux techniques conventionnelles.

La projection de suspension par plasma consiste à atomiser une suspension de fines particules ( $< 10 \mu\text{m}$ ) à l'aide d'une sonde directement dans le plasma. Les micro gouttelettes de liquide ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) sont asséchées rapidement dans le plasma puis fondues pour finalement s'écraser sur un substrat pour le plaquer ou sont refroidies et forment des poudres sphériques. La figure 3.2 [BOUYER et coll., 1997a] résume le processus de projection de suspension par plasma.

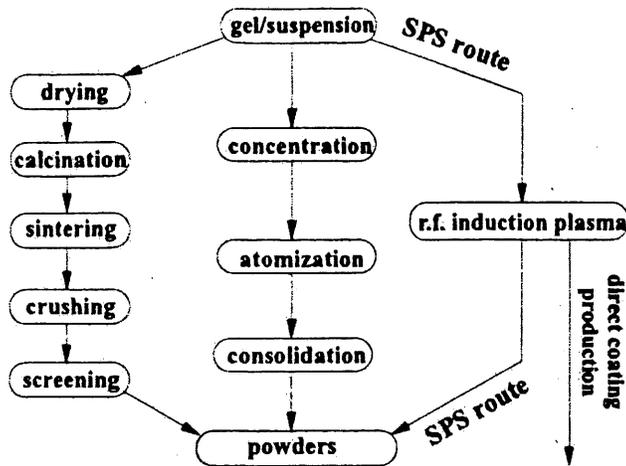


Figure 3.1 Schéma comparant les techniques possibles pour la synthèse de poudre [BOUYER et coll., 1997a].

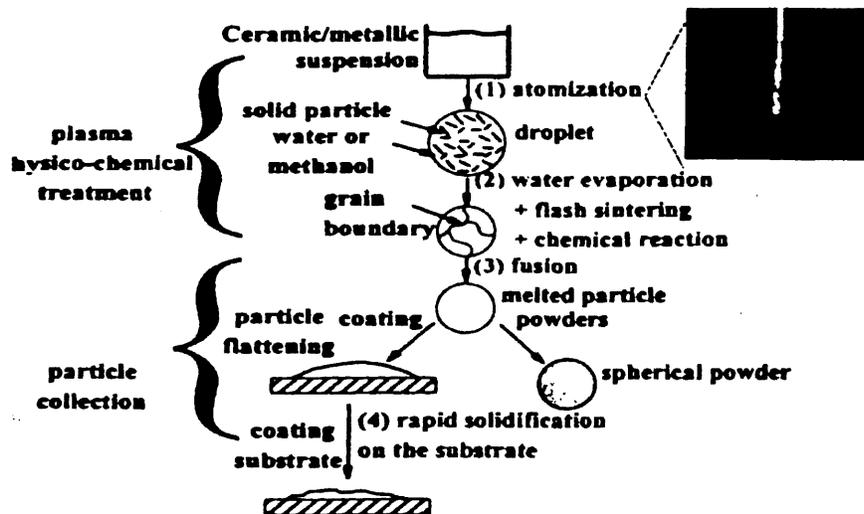


Figure 3.2 Schémas expliquant la projection de suspensions par plasma pour la synthèse de céramique et de poudres métalliques [BOUYER et coll., 1997a].

### 3.2 Montages expérimentaux

La projection de suspensions par plasma est un procédé rapide et facile à transposer à l'échelle industrielle. Il peut être réalisé avec une torche h.f. (figure 3.3 [BONNEAU et coll., 2000]) ou une torche d.c. (figure 3.4 [KARTHIKEYAN et coll., 1997]). Dans le cas de la torche h.f., la

suspension est conduite jusqu'à une sonde à l'aide d'une pompe péristaltique. La sonde d'atomisation vaporise la suspension de façon axiale directement dans la flamme du plasma. La figure 3.3 [BONNEAU et coll, 2000] montre un réacteur pour le plaquage de matériaux ; le substrat peut être placé à diverses positions axiales selon l'état désiré de la particule lorsqu'elle est collectée.

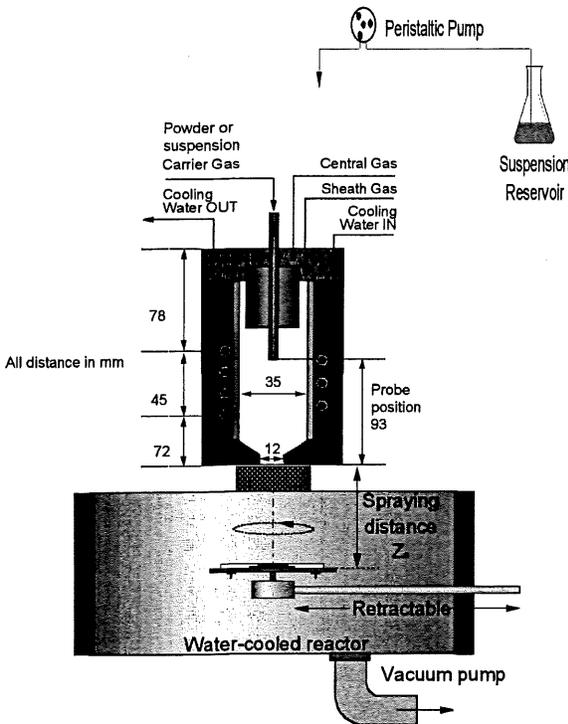


Figure 3.3 Schémas de la PSP à l'aide d'une torche h.f. [BONNEAU et coll., 2000]

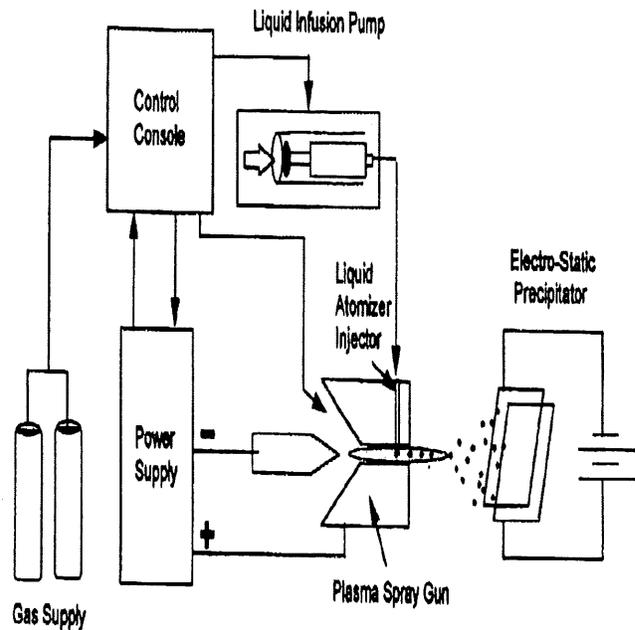


Figure 3.4 Schémas de la PSP à l'aide d'un plasma d.c. [KARTHIKEYAN et coll., 1997].

C'est un procédé très versatile, car plusieurs précurseurs (nitrate, chlorure, acétate, oxalate, alkoxyde, etc.) et plusieurs solvants (eau, alcool, acide, base, etc.) peuvent être utilisés. Avec une solution/suspension homogène, les composantes sont mélangées dans des rapports stœchiométriques bien définis dans chacune des gouttelettes, il est possible de synthétiser des produits tels des solutions solides contenant une grande variété d'éléments différents. Le produit final obtenu est donc homogène avec l'utilisation de cette technique. Le liquide peut servir seulement de transporteur pour des particules ultra fines ou de protection contre l'oxydation pour des poudres métalliques. Il peut aussi se produire des réactions à l'intérieur du liquide. En plus, la phase liquide peut dégager de l'énergie lors de sa combustion à

l'intérieur du procédé. Le liquide peut également changer l'atmosphère autour de la goutte lors de son parcours dans le plasma [BOUYER et coll., 1997a].

### 3.3 Formation de dépôt ou de poudre

Lors de son passage dans le plasma, la solution/suspension doit passer par 4 étapes importantes avant d'être collectée sous forme de poudre ou de dépôt.

1. suspension
2. atomisation
3. séchage, fusion et réaction dans le plasma
4. récupération des poudres ou plaquage

#### 3.3.1 Suspension

La qualité de la suspension dépend de plusieurs facteurs tels la taille des particules, la viscosité, l'homogénéité, la stabilité, le rapport masse/liquide et les solvants. La taille des particules est importante d'abord parce que les particules de petites tailles peuvent s'agglomérer lors du pompage péristaltique [BOUYER et coll., 1997a] et qu'à l'opposé, les particules trop grosses peuvent ne pas être complètement fondues dans le plasma [BONNEAU et coll., 2000]. La viscosité de la suspension peut être diminuée par l'ajout d'un surfactant. La tension de surface est par le fait même réduite et la fluidité augmentée [BOUYER et coll., 1997a]. Une suspension plus fluide permet des conditions d'opération plus faciles et évite le blocage du système de pompage et de la sonde. L'homogénéité du dépôt dépend de l'homogénéité de la suspension qui elle-même dépend de la stabilité de la suspension. Le rapport de masse solide/liquide doit en être minimum pour éviter un trop grand refroidissement du plasma par l'évaporation du solvant.

Les solvants sont choisis en fonction de trois critères ; La suspension finale doit contenir une grande quantité de solide, avoir une faible viscosité et être stable le plus longtemps possible [MÜLLER et coll. 1998a, MÜLLER et coll., 1998b]. Le glycérol est un bon solvant puisqu'il ne s'évapore pas dans la sonde avec son point de fusion de 290°C. Pur, il ne peut être utilisé,

car il est trop visqueux, une certaine quantité de méthanol peut lui être ajouté pour contrer cet effet. L'eau est aussi un bon solvant pour plusieurs produits, par contre sa capacité calorifique élevée refroidie énormément le plasma. Une pression de vapeur d'eau dans le plasma due à l'évaporation de l'eau de la suspension peut cependant être utile. Par exemple, elle augmente la stabilité thermique de l'hydroxyapatite en limitant sa décomposition et la déhydroxylation de sa structure. En plus, la présence de molécules d'eau aide l'hydroxyapatite déhydroxylé amorphe à se transformer en hydroxyapatite cristallin [BOUYER et coll., 1997b]

### 3.3.2 Atomisation : Équation SMD (Sauter Mean Diameter)

À l'aide d'une technique de balayage à laser [KARTHIKEYAN et coll., 1997] il est possible de déterminer la taille des gouttelettes atomisées dans un jet de plasma d.c. (figure 3.5). Il semble que plus le débit de gaz est rapide, plus la taille est fine.

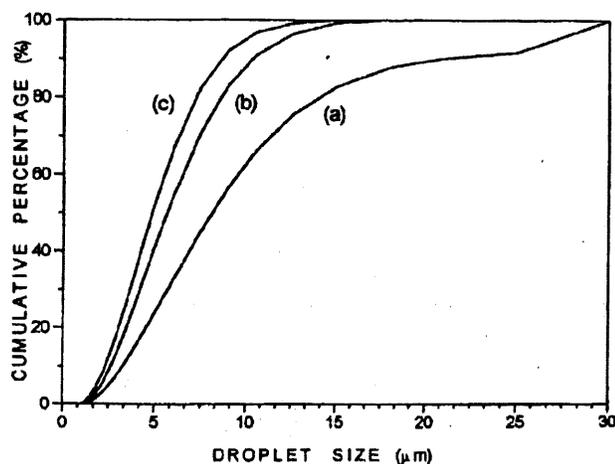


Figure 3.5 Distribution de la taille des gouttelettes en fonction du débit du gaz d'atomisation (a) 6 LPM (Litre Par Minute), (b) 8 LPM, (c) 10 LPM [KARTHIKEYAN et coll., 1997].

La taille des gouttelettes atomisées dans le plasma dépend des conditions d'atomisation, des propriétés rhéologiques de la suspension et du gaz d'atomisation. La taille moyenne peut être évaluée par l'équation du diamètre moyen de Sauter (Sauter Mean Diameter) [BOUYER et coll., 1997b] qui a été développée pour des liquides Newtoniens :

$$SMD=0.95 \frac{(\gamma \dot{m}_L)^{0.33}}{U_R \rho_L^{0.37} \rho_G^{0.30}} \left(1 + \frac{1}{GLR}\right)^{1.70} + 0.13 \left(\frac{\mu_L^2 d_0}{\gamma \rho_L}\right)^{0.5} \left(1 + \frac{1}{GLR}\right)^{1.70} \quad (3.1)$$

Où:

SMD : Sauter Mean Diameter (diamètre moyen de Sauter) est le diamètre moyen des gouttelettes dont le rapport surface/volume est égal à celui de la projection complète (m)

$\gamma$  : tension de surface du liquide (kg/s<sup>2</sup>)

$\dot{m}_L$  : débit du liquide (kg/s)

$U_R$  : vitesse des gaz atomisés relativement au liquide (m/s)

$\rho_L$  : densité du liquide (kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_A$  : densité du gaz atomisé (kg/m<sup>3</sup>)

GLR : rapport massique (liquide/gaz)

$\mu_L$  : viscosité dynamique du liquide (kg/m.s)

$d_0$  ; diamètre de l'orifice de projection de la sonde d'atomisation (m)

Des déviations peuvent avoir lieu, car une suspension est, par définition, biphasique et que certaines propriétés du gaz d'atomisation telles la viscosité ou la vitesse, ainsi que l'évaporation des gouttelettes ne sont pas pris en compte dans l'équation de SMD [BOUYER. et coll., 1997b]. La taille des particules finales est plus petite que celle des gouttes atomisées à cause de l'évaporation du solvant de la suspension ainsi que du frittage instantané et de la fusion qui donnent lieu à un rétrécissement de la taille des particules. Cette réduction de taille peut être estimée par l'équation 3.1 en y introduisant le ratio liquide/solide de la suspension, car cette équation a été développée pour des liquides Newtoniens et que la suspension est biphasique (solide en suspension dans le liquide) [BOUYER et coll, 1997a].

### 3.3.3 Séchage, fusion et réaction dans le plasma

La pression dans le réacteur, la composition des gaz plasmagènes et la taille des particules influencent la fusion et par le fait même, la cristallinité du produit final. Par exemple, l'hydrogène possédant une plus grande enthalpie que l'hélium, la fusion y est meilleure et la

texturation maximale à une pression plus basse pour la projection d'hydroxyapatite [BOUYER et coll., 1995]. Aussi, la composition des gaz plasmagènes peut influencer les réactions chimiques se produisant dans le plasma. Par exemple la figure 3.6 [BOUYER et coll., 1997c] montre que l'hydroxyapatite se décompose plus facilement en présence d'hydrogène que d'oxygène. La figure 3.7 [BOUYER et coll., 1997c] montre bien l'influence de la pression de la chambre sur la décomposition de l'hydroxyapatite dans le plasma. Le volume de la flamme du plasma augmente lorsque la pression diminue ce qui, par conséquent, fait diminuer la densité énergétique du plasma. Ceci limite le transfert de chaleur et la décomposition de l'hydroxyapatite.

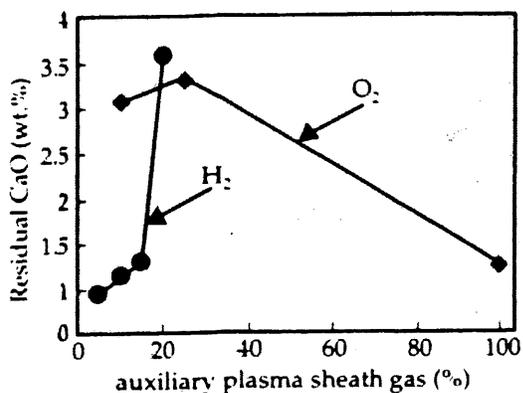


Figure 3.6 Influence de la composition de gaz de paroi (Ar/H<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub>) sur la décomposition de l'hydroxyapatite ( $P_{\text{réacteur}}=350$  Torr, substrat refroidi à l'eau) [BOUYER et coll., 1997c].

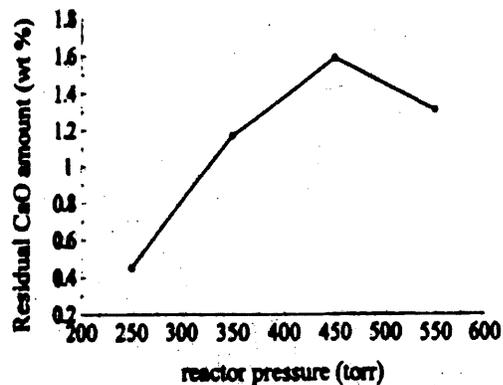


Figure 3.7 Influence de la pression sur la décomposition de l'hydroxyapatite (10% H<sub>2</sub> dans le gaz de paroi et substrat refroidi à l'eau) [BOUYER et coll., 1997c].

### 3.3.4 Récupération des poudres ou revêtement

La récupération des poudres ou le revêtement dépend fortement de la phase dans laquelle se trouve la gouttelette. Si le temps de résidence dans le plasma est court, (figure 3.8 A [KARTHIKEYAN et coll., 1997]) l'évaporation du solvant est incomplète et les matériaux précurseurs condensent. Le liquide s'écrase sur le substrat et des réactions chimiques peuvent encore avoir lieu si les conditions thermiques et le temps le permettent. Si la collision avec le substrat se produit juste après que la réaction chimique ait eu lieu (figure 3.8 B

[KARTHIKEYAN et coll., 1997]), le dépôt sera dense et adhérent. Si la récupération est faite lorsque les particules sont formées (figure 3.8 C, [KARTHIKEYAN et coll., 1997]), seules des poudres seront récupérées car les particules auront eu le temps de refroidir.

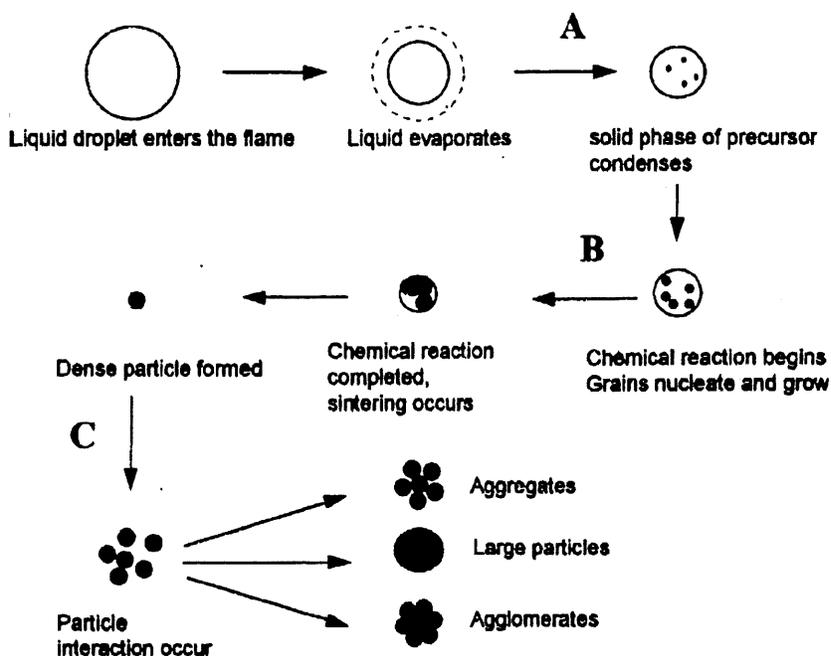


Figure 3.8 Schéma représentant le procédé de synthèse par projection par plasma d.c. [KARTHIKEYAN et coll., 1997].

Un autre facteur important est la température du substrat. Si le substrat est refroidi ou si les poudres sont refroidies par un gaz ou un liquide la progression de la gouttelette est figée dans l'état où elle se trouve (États A, B ou C de la figure 3.8 [KARTHIKEYAN et coll., 1997]). Il est ainsi possible de freiner la croissance des particules. À l'inverse, si le substrat est chauffé, les réactions chimiques, la fonte et l'agglomération des particules peuvent se poursuivre.

## 4. SYNTHÈSE ET ANALYSE DES SUSPENSIONS ET DES SOLUTIONS

### 4.1 Introduction

Une suspension colloïdale consiste en une phase très fine dite dispersée (discontinue) distribuée uniformément dans une phase continue. Pour avoir les propriétés d'une suspension colloïdale, la phase dispersée doit être comprise entre 1-1000 nm. Cette limite n'est pas rigide et il n'est pas nécessaire que les trois dimensions soient plus petite que 1  $\mu\text{m}$ . Pour les argiles, par exemple, seulement une dimension est de taille colloïdale [EVERETT, 1988].

Dans une suspension colloïdale une force attractive entre les particules entraîne leur agrégation pour diminuer l'énergie libre de Gibbs du système tel que montré par l'équation 4.1.

$$\Delta G = \sigma^0 \Delta A \quad (4.1)$$

$\Delta G$ : énergie libre de Gibbs

$\sigma^0$ : tension de surface

$\Delta A$ : variation de surface

Pour permettre à la suspension d'être stable il faut y introduire une force répulsive qui empêche l'agrégation des particules. Par exemple, autour de la particule se développe une double couche électrique qui varie en épaisseur selon la concentration de l'électrolyte. Lorsque deux particules se rapprochent, leur double couche se touchent et les ions de même signe se repoussent. Il est aussi possible de stabiliser la suspension à l'aide d'un agent dispersant. Une fine couche de polymère ira alors recouvrir la surface des particules et il y aura répulsion stérique ce qui empêchera l'agrégation. Il faut cependant bien choisir l'agent dispersant, car l'effet inverse peut également se produire, i.e. favoriser la floculation.

Il existe deux méthodes principales pour former une dispersion colloïdale soit la dispersion ou la condensation tel que l'illustre la figure 4.1 [JOLICOEUR, 1999].

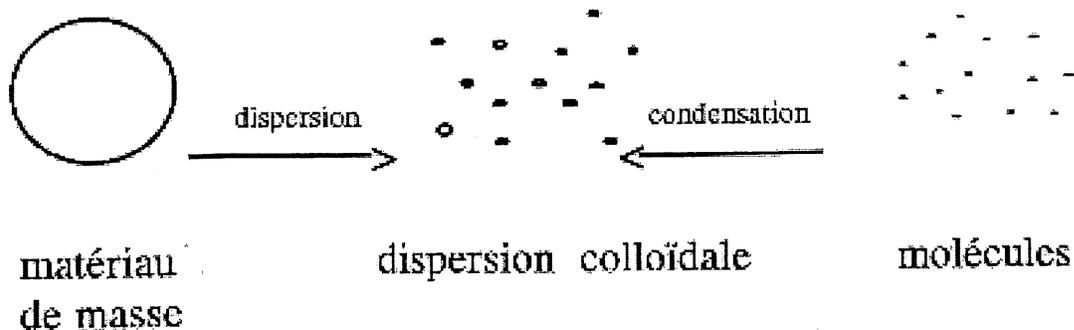


Figure 4.1 Formation d'une dispersion colloïdale [JOLICOEUR, 1999].

Un sol-gel peut aussi être formé lors de la synthèse de suspensions. Les forces attractives entre les éléments dispersés sont si fortes qu'il se développe une structure de réseau rigide. Ces forces attractives peuvent être des forces électrostatique, des interactions de van der Waals ou des liens chimiques. Une dispersion chargée peut se transformer en gel par l'ajout d'électrolyte. Le pH et la température peuvent aussi jouer un rôle dans le processus de gelation (EVERETT, 1988).

## 4.2 Suspension à partir d'oxyde

### 4.2.1 Introduction

L'objectif de la projection de suspension par plasma est de synthétiser des solutions solides d'oxyde. Afin de minimiser l'énergie nécessaire dans le plasma pour les réactions chimiques, les oxydes sont des précurseurs de choix. Aucune réaction à l'exception de la substitution n'est nécessaire. Lors de la synthèse et de la formation de dépôt dans le plasma, les solvants doivent être évaporés et les poudres fondues, la diffusion se produit ensuite pour former la solution solide.

### 4.2.2 Protocole de synthèse

BERNHARDT [BERNHARDT, 1988] recommande l'eau et l'éthylène glycol en guise de solvants pour la préparation de suspension à base d'oxyde de zirconium. Pour cette suspension, aucun stabilisant n'est recommandé. Des essais avec seulement de l'eau comme solvant ont été réalisés. Étant donné le vide et la chaleur dans le réacteur, l'eau de la

suspension dans la sonde et même dans le tube de la pompe est évaporée en partie avant même d'être projetée dans le plasma. Ce phénomène cause un blocage par les poudres de la sonde et du tube avant même le début des expériences de projection. Les suspensions à base d'eau et d'éthylène glycol ont donc été retenues pour leur stabilité et le point d'ébullition plus élevé de l'éthylène glycol (tableau 4.1). Le phénomène d'évaporation précoce est ainsi fortement diminué. Le tableau 4.2 donne les proportions des suspensions. Pour faciliter la synthèse et la stabilité de la suspension il est préférable de d'abord mélanger l'éthylène glycol avec les poudres, puis d'ajouter l'eau par petite quantité jusqu'à la consistance désirée. Il est important que le ratio solide/liquide soit maximal, car une grande partie de l'énergie du plasma dans le processus de PSP sert à l'évaporation des solvants.

**TABLEAU 4.1 CARACTÉRISTIQUES DES POUDRES INITIALES ET DES SOLVANTS [LIDE, 1995]**

Poudre initiale	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
H <sub>2</sub> O	0.00	100.00
éthylène glycol	-13	197.3
ZrO <sub>2</sub>	2715	5000(ca)
CeO <sub>2</sub>	2600 (ca)	-----
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2410	4300
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2307	4200

**TABLEAU 4.2 COMPOSITION DES SUSPENSIONS**

Composition (mol %)	Poudre (g)	Eau (ml)	Éthylène glycol (ml)
8 % YO <sub>1.5</sub> dans ZrO <sub>2</sub>	100	40	35
10% LaO <sub>1.5</sub> et 10% YO <sub>1.5</sub> dans CeO <sub>2</sub>	100	30	30

#### 4.2.3 Analyse de la taille des poudres initiales

Les poudres de ZrO<sub>2</sub> et de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant servis à la fabrication des suspensions sont illustrées aux figures 4.2 et 4.3. Les suspensions décrites au sous-chapitre précédant ont été chauffées à 250 °C pendant une nuit complète de façon à en évaporer les solvants. Les poudres ainsi traitées ont été analysées par MEB. Le fait d'être en suspension permet de réduire la taille des agglomérats et de mélanger intimement les différents oxydes. La figure 4.4 montre une image

MEB des poudres mises en suspensions et puis séchées. Le tableau 4.3 donne la taille des poudres initiales obtenues à l'aide des analyses par sédigraphe. Les protocoles et les résultats complets de ces analyses sont disponibles à l'annexe 2. Les figures 4.5 à 4.7 inclusivement montrent les images MEB des poudres initiales de  $\text{CeO}_2$  et de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ainsi que le mélange de poudre ayant été en suspension pour former la suspension à base de  $\text{CeO}_2$ .

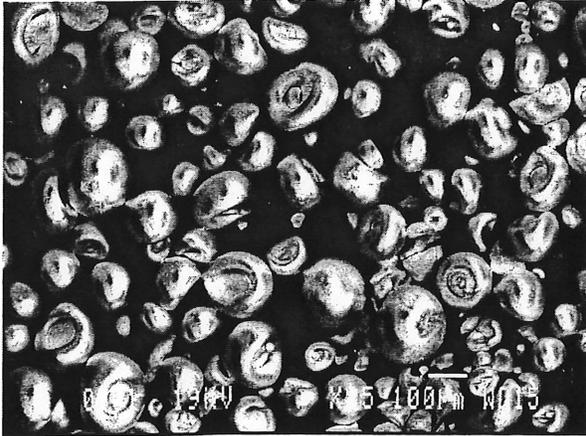


Figure 4.2 Image MEB de la poudre de  $\text{ZrO}_2$ .

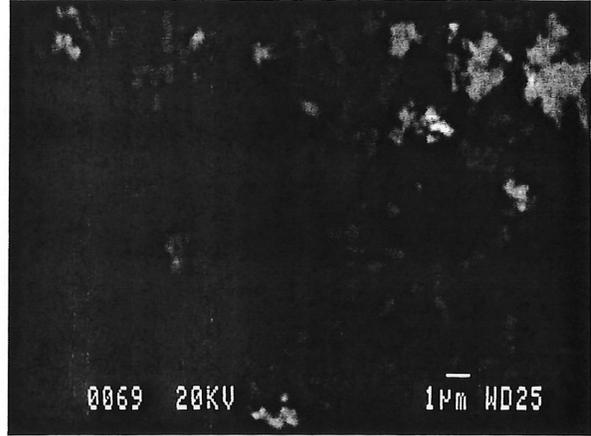


Figure 4.3 Image MEB de la poudre de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

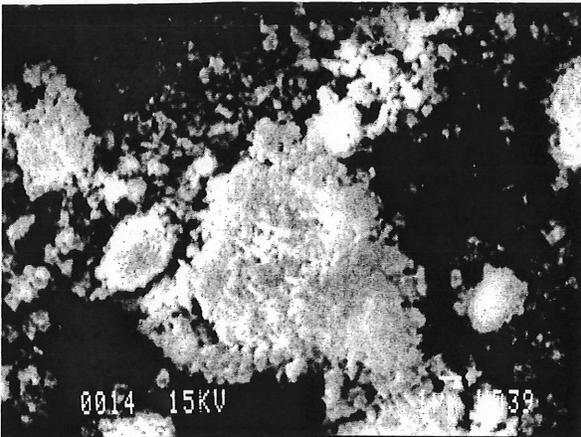


Figure 4.4 Image MEB de la suspension de  $\text{ZrO}_2$  et de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (même grossissement que l'image 4.2.)

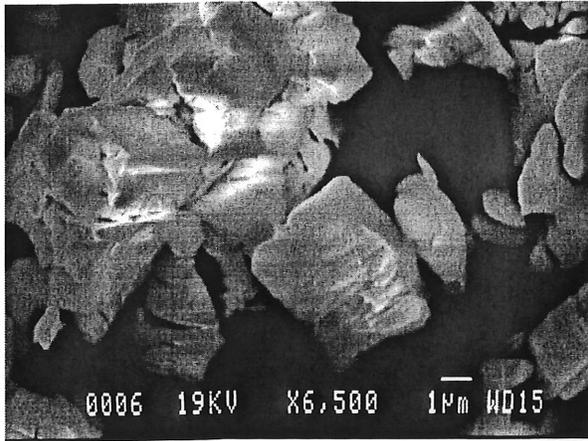


Figure 4.5 Image MEB de la poudre de  $\text{CeO}_2$ .

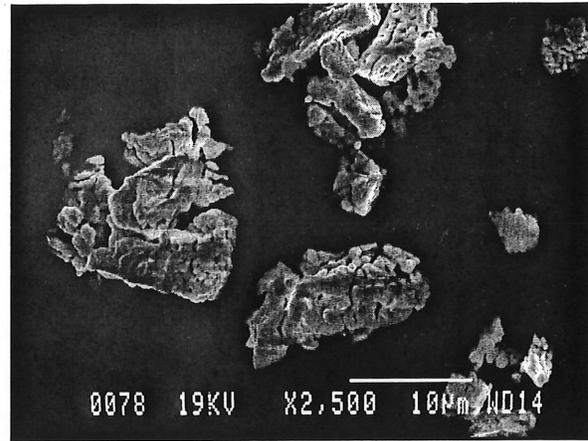


Figure 4.6 Image MEB de la poudre de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

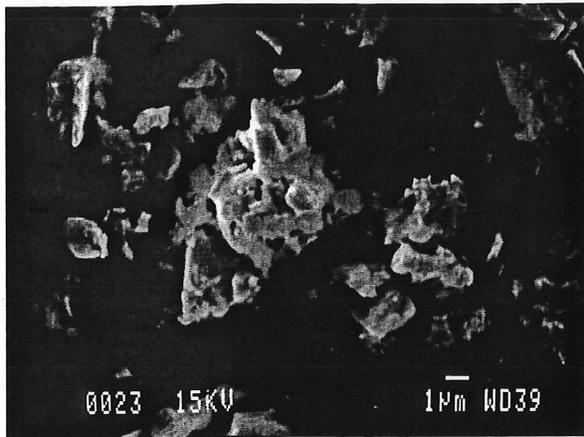


Figure 4.7 Image MEB de la suspension évaporée de  $\text{CeO}_2$ , de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

**TABLEAU 4.3 TAILLE DES POUDRES INITIALES**

Poudre	$\text{ZrO}_2$	$\text{CeO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$
Taille ( $\mu\text{m}$ )	-18+10	-21+3	-8+0.2	-26+6

#### 4.2.4 Conclusion

Les suspensions doivent être agitées pour ne pas précipiter. Dû à la taille trop grande des particules, les suspensions ne peuvent pas être stables, même avec l'ajout de stabilisant. Malheureusement, des particules de plus petites tailles n'étaient pas disponibles commercialement au moment des essais. Pour avoir des suspensions stables, il faudra synthétiser les oxydes au laboratoire ou opter pour des suspensions réalisées avec d'autres précurseurs.

## 4.3 Solution à partir de nitrate

### 4.3.1 Propriétés physico-chimiques

Le nitrate de cérium de la compagnie Sigma-Aldrich est un composé soluble mais non réactif dans l'eau. La structure du nitrate est représenté à la figure 4.8. L'atome de cérium est lié avec six molécules d'eau. Il faudra qu'il y ait assez d'énergie dans le plasma pour couper au minimum 4 liens Ce-H<sub>2</sub>O. En plus, ces molécules d'eau vont s'ajouter à celles utilisées comme solvant et auront pour effet de refroidir le plasma. La solution sera donc facile à synthétiser, mais sera très énergivore dans le plasma.

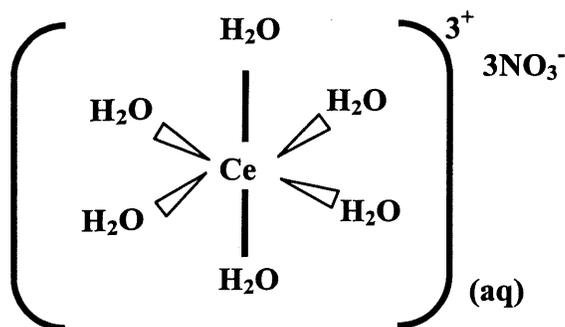


Figure 4.8 Structure du nitrate de cérium dans l'eau.

### 4.3.2 Protocole de synthèse

Les solutions pour les électrolytes Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub> ont été synthétisées par la dissolution de 44.10 g de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6 H<sub>2</sub>O, 2.08 g de Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6 H<sub>2</sub>O et 2.66 g de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6 H<sub>2</sub>O dans 75 ml d'eau distillée. Comme seulement la dissolution d'un sel est impliquée, cette solution se réalise facilement sans dégagement de gaz ou de chaleur.

### 4.3.3 Conclusion

Étant donné la facilité et la rapidité de synthèse de la solution, cette avenue semble fort intéressante. Puisque que la solution ne contient pas de particules solides, il n'y a aucun risque de blocage dans le tube de la pompe ou dans la sonde par évaporation précoce. La solution semble moins corrosive que celles à base de chlorure ou d'hydroxyde pour les équipements

métalliques. Il faudra probablement utiliser un faible débit et/ou une très grande puissance pour déshydrater le nitrate de cérium et le transformer en oxyde.

#### **4.4 Suspension à partir de chlorure et à partir d'hydroxyde**

##### **4.4.1 Préparation de suspension/solution à partir de zirconium**

L'avantage d'utiliser une méthode de sol-gel est qu'en débutant la synthèse par une solution ou un sol bien mélangé, l'homogénéité chimique même à l'échelle moléculaire peut être obtenue. Quelques méthodes sont décrites dans la littérature pour la préparation de sol ou de sol-gel servant à la fabrication poudres fines à base de  $ZrO_2$ . Le type de méthode le plus répandu est celui où le n-propoxyde de zirconium ( $Zr(OC_3H_7)_4$ ) est utilisé comme précurseur. Plusieurs désavantages importants réclament l'utilisation d'autres précurseurs pour la projection de suspension par plasma. D'abord ce précurseur est dispendieux. Ensuite, il contient beaucoup de carbone et est mélangé avec des solvants et des agents chélateurs qui en contiennent également beaucoup. Ces sol-gel doivent donc, selon la méthode utilisée, être séchés pendant jusqu'à une journée et même 2 semaines sans compter un temps de brassage préalable de 3 minutes (+ 2 semaines de séchage) à 2 jours (+ 1 jour de séchage). L'objectif de cette étude est de synthétiser des dépôts de solution solides d'oxyde en quelques secondes sans qu'ils ne contiennent des résidus de solvant, d'agents chélateurs ou de carbone. Ce genre de sol-gel semble donc inapproprié. Aussi, les agents chélateurs, tout comme les molécules d'eau qui hydratent le cérium du nitrate de cérium, demanderont une énergie supplémentaire au plasma pour briser le lien ligand-Zr. Par contre, ils fournissent une certaine énergie lors de leur combustion. Sans compter qu'en plus d'être long, le procédé demande une attention particulière pour le contrôle de l'environnement réactionnel que ce soit la température, le taux d'humidité, etc. Le transfert des essais avec YSZ vers la synthèse d'électrolytes à base d'oxyde de cérium n'est pas non plus évident.

Récemment, des techniques de préparation de sol-gel à partir de solution de  $ZrOCl_2$  dans l'eau et précipité avec de l'ammoniaque ont été développées [SETTU et GOBINATHAN, 1994, ROSSIGNOL et coll., 1999, WANG et coll., 2000, PODZOROVA et coll., 2001]. Par

exemple, les hydroxydes sont précipités en ajoutant du  $\text{NH}_3$  à une solution de chlorure de zirconyle, de nitrate de cérium et de nitrate d'aluminium dans les expériences de Podzorova [PODZOROVA et coll., 2001]. L'ensemble de ces techniques ne nécessitent pas de temps de séchage excédant 1 heure. Un autre avantage d'utiliser du  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  comme précurseur est que ce produit est peu dispendieux. Aussi, la taille finale des particules par la méthode de sol-gel de [WANG et coll., 2000] est grandement affectée par la concentration initiale de  $\text{ZrOCl}_2$  ainsi que par le  $\text{NH}_3$  et l'acide nitrique. De façon analogue, le plasma permet de précipiter les poudres d'oxyde mais cette fois par évaporation des solvant. Il est donc envisageable qu'en variant la concentration de la solution et la puissance et/ou la composition des gaz plasmagènes la taille des poudres et, par le fait même la microstructure du dépôt soit affectée. Cette investigation n'a pas été réalisée dans le cadre de cette étude mais pourrait faire l'objet de recherches en vue d'étudier l'effet de la microstructure sur la conductivité ionique puisque que cette dernière se divise en deux partie soit la conductivité des grains ainsi que celle des joints de grain. Dans le cadre de cette étude, le  $\text{ZrCl}_4$  et le  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  seront utilisés car ils sont peu coûteux comme le  $\text{ZrOCl}_2$ . Ils permettront cependant de faire des suspensions similaires avec le  $\text{CeCl}_3$  et le  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  qui sont disponibles commercialement contrairement à  $\text{CeOCl}$ .

#### 4.4.2 Réaction des chlorures et hydroxydes et protocoles de synthèse

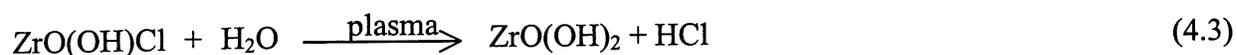
Les suspensions pour la  $\text{PSP}_{\text{Cl}}\text{-YSZ}$  (8at. %) ont été synthétisées avec 57.19 g de  $\text{ZrCl}_4$  et 1.77 g de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . À ces sels, 150 ml d'eau ont été ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une burette. Une réaction très exothermique se produit alors entre l'eau et le chlorure de zirconium pour former du  $\text{ZrOCl}_2$  et dégager du  $\text{HCl}$  (équation 4.1 [JACOBSON, (1959)]). Cette opération doit absolument être fait sous la hotte et avec beaucoup de précautions. Les sels sont déposés dans un ballon munie d'un barreau magnétique et entouré d'un bain de glace. Des vapeurs d'acide s'échappent lors de cette synthèse. Il est donc fortement recommandé de mettre le débit d'eau très faible et de baisser la fenêtre de la hotte, car l'environnement autour du site réactionnel est très corrosif et irritant.



L'excès d'eau et d'acide chlorhydrique, formés pendant l'hydrolyse du  $ZrCl_4$  est ensuite évaporé avec une pression réduite sur un évaporateur rotatif. Le pH est ainsi substantiellement augmenté pour limiter la corrosion des pièces exposées pendant le processus de  $PSP_{Cl}$ . Pendant cette opération, un solide blanc et hydraté, le chlorure de zirconyl, est formé selon l'équation 4.2 [JACOBSON, (1959)]. Il reste du HCl emprisonné à l'intérieur du solide qui est symbolisé dans l'équation 4.2 par (HCl).



Un autre 150 ml d'eau est ajouté au résidu pour former la solution (pH = 0.6) qui sera ultérieurement projetée par plasma. Les deux réactions suivantes (4.3 et 4.4) se produisent sûrement ensuite dans le plasma :



Des solutions ont aussi été préparées à partir d'hydroxyde de zirconium. Pour ce faire, 200 ml de HCl sont ajoutés à 28 g de  $Zr(OH)_4$  et 4 g de  $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  et la solution est agitée vigoureusement à l'aide d'un barreau magnétique. Le nitrate d'yttrium est ajouté en excès, car le produit est fortement hydraté et une grande partie de la masse pesée est de l'eau. Des analyses de spectrophotométrie permettraient de déterminer avec précision la masse d'yttrium dans le nitrate hydraté. Ces analyses s'avèreront fort utiles pour la préparation d'échantillon de concentrations initiales connues. Puis cette solution est chauffée jusqu'à ce que l'acide s'évapore en fumant. L'opération se poursuit jusqu'à la formation d'un précipité. La température est ensuite diminuée progressivement de façon à évaporer un maximum d'acide sans toutefois reformer l'hydroxyde qui est insoluble dans l'eau. Le solide est refroidit à l'air et 100 ml d'eau distillée sont ajoutés pour former la solution finale. La solution finale aura un pH entre 0.55 et 0.75 et sera de translucide à blanchâtre selon le pH. À un pH excédant 0.75, il est recommandé d'ajouter un peu de HCl, car il y aura précipitation à plus ou moins long terme selon le pH. Les équations 4.5 et 4.6 illustrent les réactions de  $Zr(OH)_4$  dans l'acide

chlorhydrique. Ensuite, les équations 4.1 à 4.4 peuvent fort probablement se produire. Les solutions formées à partir de  $ZrCl_4$  sont cependant d'une couleur jaune "fluo" très intense.



#### 4.4.3 Conclusion

La comparaison entre les équations 4.3 et 4.4 et la structure de la figure 4.5 avec le nitrate de cérium montre bien que beaucoup plus d'énergie est requise dans le plasma pour former le  $CeO_2$  à partir de nitrate que le  $ZrO_2$  à partir de  $ZrCl_4$  ou de  $Zr(OH)_4$ . Il suffit en effet d'enlever une molécule d'eau et une de HCl pour former le  $ZrO_2$  alors qu'il faut retirer 4 molécules d'eau pour former le  $CeO_2$ . Par contre, les pH très faibles de ces solutions en font des produits très corrosifs pour les équipements plasma. Le pH ne peut cependant pas être augmenté faute de quoi il y a précipitation (moins de HCl) ou gélification (ajout de  $NH_3$ ).

## 5. SYNTHÈSE DE YSZ ET DE CELAY PAR PSP

### 5.1 Instrumentation

Une pompe péristaltique apporte la suspension/solution jusqu'à la sonde d'atomisation qui la vaporise dans le plasma. Une torche h.f. de type PL-35 de la compagnie Tekna munie d'une buse supersonique de type Laval et un générateur Lepel de 50 kW et 3 MHz permettent de générer le plasma. La configuration de la torche avec la buse supersonique permet d'accélérer les particules fondues à la sortie de la torche et ainsi obtenir un dépôt plus dense. Les conditions expérimentales sont présentées dans les tableaux 5.1 [BONNEAU et coll., 2000], 5.2, 5.3 et 5.4. La figure 3.3 [BONNEAU et coll., 2000] illustre l'installation plasma.

Deux sondes ont été utilisées pour la projection de suspension. La sonde de la compagnie Tekna (figure 5.1) a été utilisée avec toutes les sortes de précurseurs. Pour certaines expériences la sonde Xi (figure 5.2) de l'université de Sherbrooke a été utilisée. La sonde Tekna est la sonde utilisée par défaut à moins de mention différente. Les propriétés de projection de ces deux sondes dans diverses conditions ont été analysées par M. Hugo Baillargeon [BAILLARGEON, H. (2001)] à l'aide du système INSITEC. Ces analyses quantitatives de la taille et de la distribution des gouttelettes permettra de mieux comprendre les processus ayant cours dans le plasma. Ces analyses ayant été réalisées avec de l'eau seulement, elles pourront être comparées à toutes les expériences à l'exception de celles faites à partir de suspensions d'oxyde qui sont trop visqueuses.

Les analyses de microstructure ont été faites dans les mêmes conditions décrites au chapitre 2.3. Les conditions d'analyse DRX sont les mêmes que celles des échantillons préparés par PPP (chapitre 2.3) à l'exception de la vitesse de balayage qui est de 1.2 °/min. Puisque les dépôts sont très minces, les analyses de porosité ont été faites sur un grossissement plus grand (1000X au lieu de 500X) pour deux raisons. La première est d'obtenir une surface suffisamment grande pour faire l'analyse. La seconde est d'obtenir des contrastes et une luminosité intéressante, malgré la présence de la résine et du substrat en alumine sur l'image qui contrastent beaucoup avec le dépôt lors de la prise d'image.

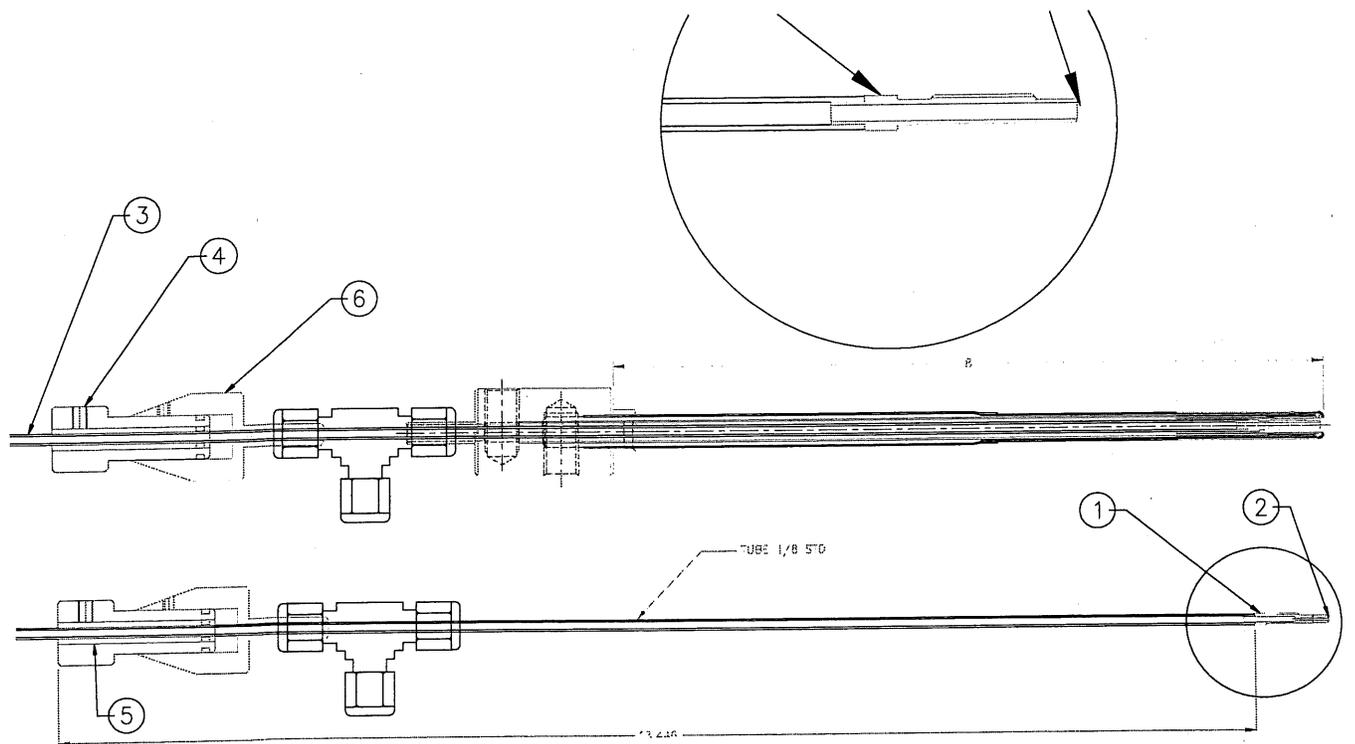


Figure 5.1 Schéma de la sonde d'atomisation Xi de l'université de Sherbrooke.

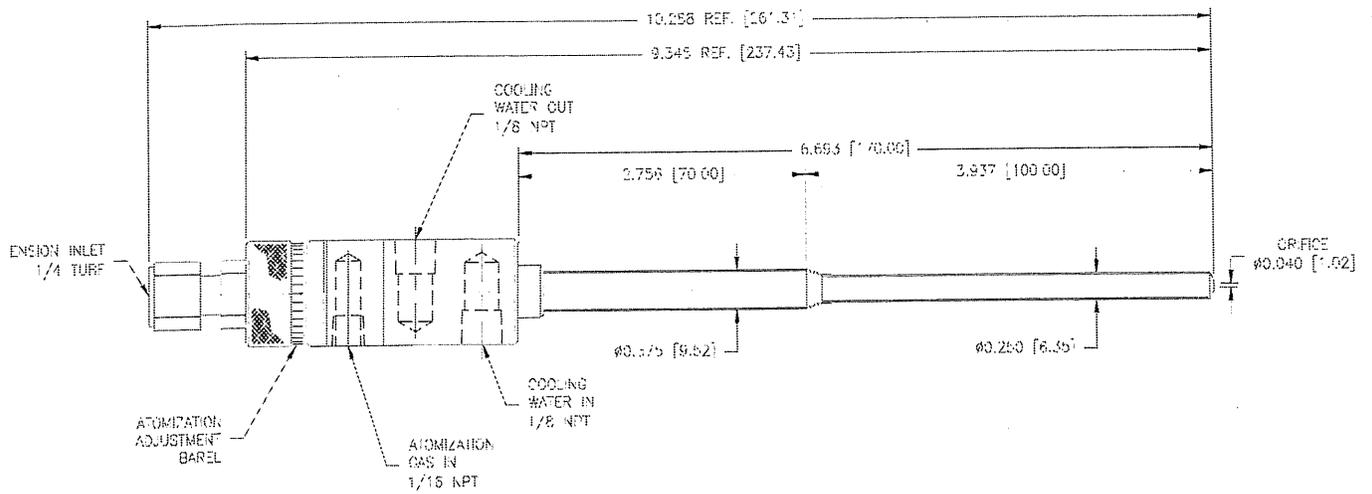


Figure 5.2 Schéma de la sonde d'atomisation de la compagnie Tekna.

## 5.2 Projection de suspension à partir d'oxyde (PSP<sub>ox</sub>)

Les essais de projection de suspension d'oxyde par plasma ont été réalisés tant avec les suspensions à base d'oxyde de zirconium que celles à base d'oxyde de cérium. Les dépôts ont été analysés pour leur composition, leur homogénéité et leur porosité.

### 5.2.1 Conditions de projection

Le tableau 5.1 décrit les conditions expérimentales pour la projection de suspension d'oxyde par plasma (PSP<sub>ox</sub>). L'hélium dans le gaz central augmente la chaleur du plasma dû à sa grande capacité calorifique. L'oxygène dans le gaz de paroi permet de faire l'expérience en atmosphère oxydante et assure avec la chaleur du plasma de former des oxydes. Les paramètres du plasma ont été calqués sur ceux développés pour la projection de suspension de LaSrMnO<sub>3</sub> dans le projet NEDO [ YOSHIDA et coll., 1998]. La buse supersonique a cependant été ajoutée pour obtenir un dépôt dense. La pression est minimale également pour augmenter la vitesse du plasma. Puisque les électrolytes doivent être analysés par des mesures d'impédance et puisqu'ils doivent être très minces et par conséquent non-décollables du substrat, ils ont été projetés sur un substrat d'alumine dense de la compagnie (C-MAC). Les échantillons doivent aussi avoir une épaisseur uniforme, de là le balayage perpendiculaire au plasma. Le nombre de passages est le nombre de passages aller-retour dans le plasma. Le temps des passages est le temps pour un aller ou un retour.

**TABLEAU 5.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PSP<sub>ox</sub>**

Gaz central (slpm)	27 (Ar) + 16 (He)
Gaz de paroi (slpm)	40 (O <sub>2</sub> )
Gaz d'atomisation (slpm)	5 (Ar)
Distance de projection (mm)	220
Puissance (kW)	50
Débit de précurseur (ml/min)	4.2
Pression du réacteur (kPa)	6
Nombre de passages et durée	8 de 5 sec.

### 5.2.3 Composition, microstructure et porosité

La figure 5.3 illustre les spectres de diffraction des rayons-X des poudres de départ pour la PSP<sub>ox</sub>-YSZ (c.f.: chapitre 4.2), d'un échantillon synthétisé par PPP (c.f.: chapitre 2.4) et d'un

échantillon synthétisé par PSP<sub>OX</sub>-YSZ (c.f.: chapitre 4.2). La composition désirée est celle des poudres projetées par plasma, car elle est composée de la poudre déjà synthétisée de YSZ. L'échantillon synthétisé par PSP<sub>OX</sub> contient également du YSZ, mais aussi du ZrO<sub>2</sub> et du Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des matériaux de départ qui n'ont pas complètement réagi. Les figures 5.4 et 5.5 illustrent des vues de coupes d'échantillons synthétisés par PSP<sub>OX</sub>-YSZ à des grossissements de 5000X et 1000X respectivement. L'image 5.4 a été prise en électrons rétrodiffusés et permet de voir que le dépôt n'est pas homogène. L'inhomogénéité du dépôt n'est pas surprenante, car comme mentionné précédemment, la suspension n'était pas stable et malgré une forte agitation cette image montre qu'elle n'était pas totalement homogène. En fait, la taille des particules est trop grande pour permettre d'obtenir une bonne suspension. La taille excessive des particules explique aussi la porosité de 6.1 % observée à l'aide de l'image 5.5. La porosité obtenue est plus grande que celle obtenue par PPP (3.0 %) car, suite à l'évaporation des solvants de la suspension, il ne restait plus assez d'énergie et de temps dans le plasma pour permettre de fondre complètement ces grosses particules. Les particules non fondues ou partiellement fondues s'écrasent moins facilement sur le substrat ce qui résulte en une porosité accrue.

La figure 5.6 montre les spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (chapitre 4.3) pour le PSP<sub>OX</sub>-CeLaY (en bas) et du dépôt par PSP<sub>OX</sub>-CeLaY (en haut) (chapitre 4.3.2). La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donne l'impression d'avoir très bien réagi avec CeO<sub>2</sub> comparativement au Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le pic de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 27.2° 2θ semble être disparu mais il peut être caché dans le pic du CeO<sub>2</sub> à 28.5° 2θ. Le pic à 15.6° 2θ ayant aussi disparu il apparaît que le La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a probablement réagi complètement avec le CeO<sub>2</sub>. Il est difficile d'expliquer pourquoi le La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a réagi plus fortement avec le CeO<sub>2</sub> comparativement au Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une première explication pourrait être que le La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède un point de fusion plus bas, mais la différence est minime. Les deux oxydes ont la même structure cubique (I-center) et La<sup>3+</sup> est un plus gros cation, alors ces facteurs de solubilité n'aident pas à résoudre le problème. La taille des particules initiales ne donne pas l'explication puisque les particules de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus grandes. Encore une fois, l'inhomogénéité de la suspension apparaît être la raison de l'inhomogénéité du dépôt. Les figures 5.7 et 5.8 montrent des images de coupes transversales d'échantillons de PSP<sub>OX</sub>-CeLaY à des grossissements de 5000X et 1000X respectivement. La figure 5.6 montre elle

aussi une tache plus sombre d'yttrium ce qui soutient l'hypothèse que la suspension n'était pas homogène. Aussi, l'échantillon préparé par PSP<sub>OX</sub>-CeLaY à une porosité autour de 6.1 % ce qui confirme que la réaction n'est pas complète parce que la suspension n'est pas homogène et que les particules initiales sont trop grosses et donc pas complètement fondues.

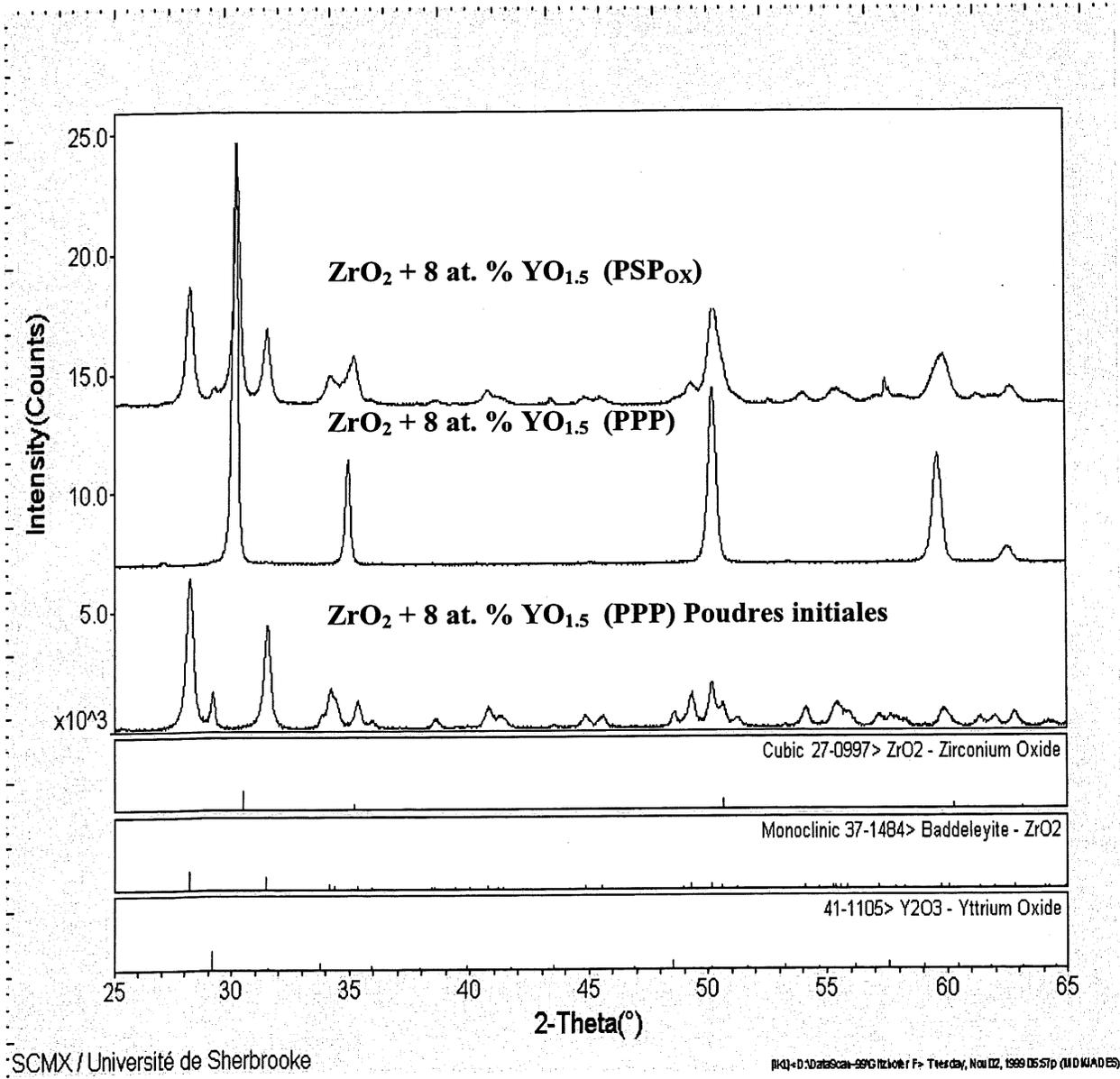


Figure 5.3 Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP<sub>OX</sub>-YSZ), du dépôt obtenu par PPP et du dépôt obtenu par PSP<sub>OX</sub>-YSZ.

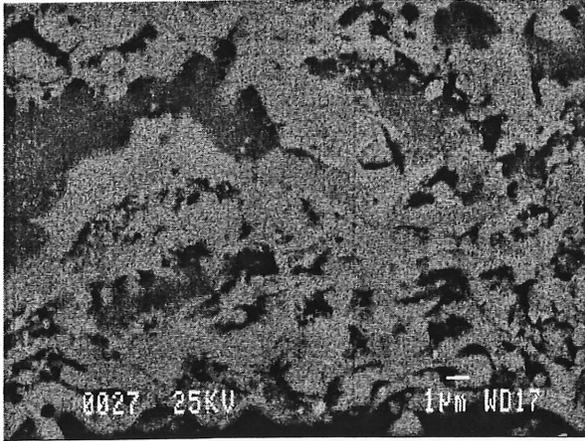


Figure 5.4 Image MEB par électrons rétrodiffusés de PSP<sub>ox</sub>-YSZ.

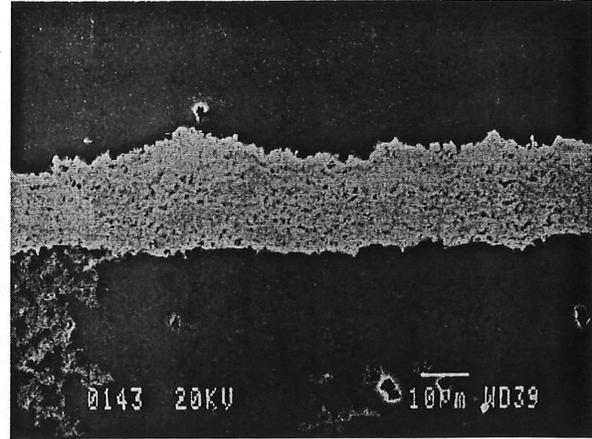
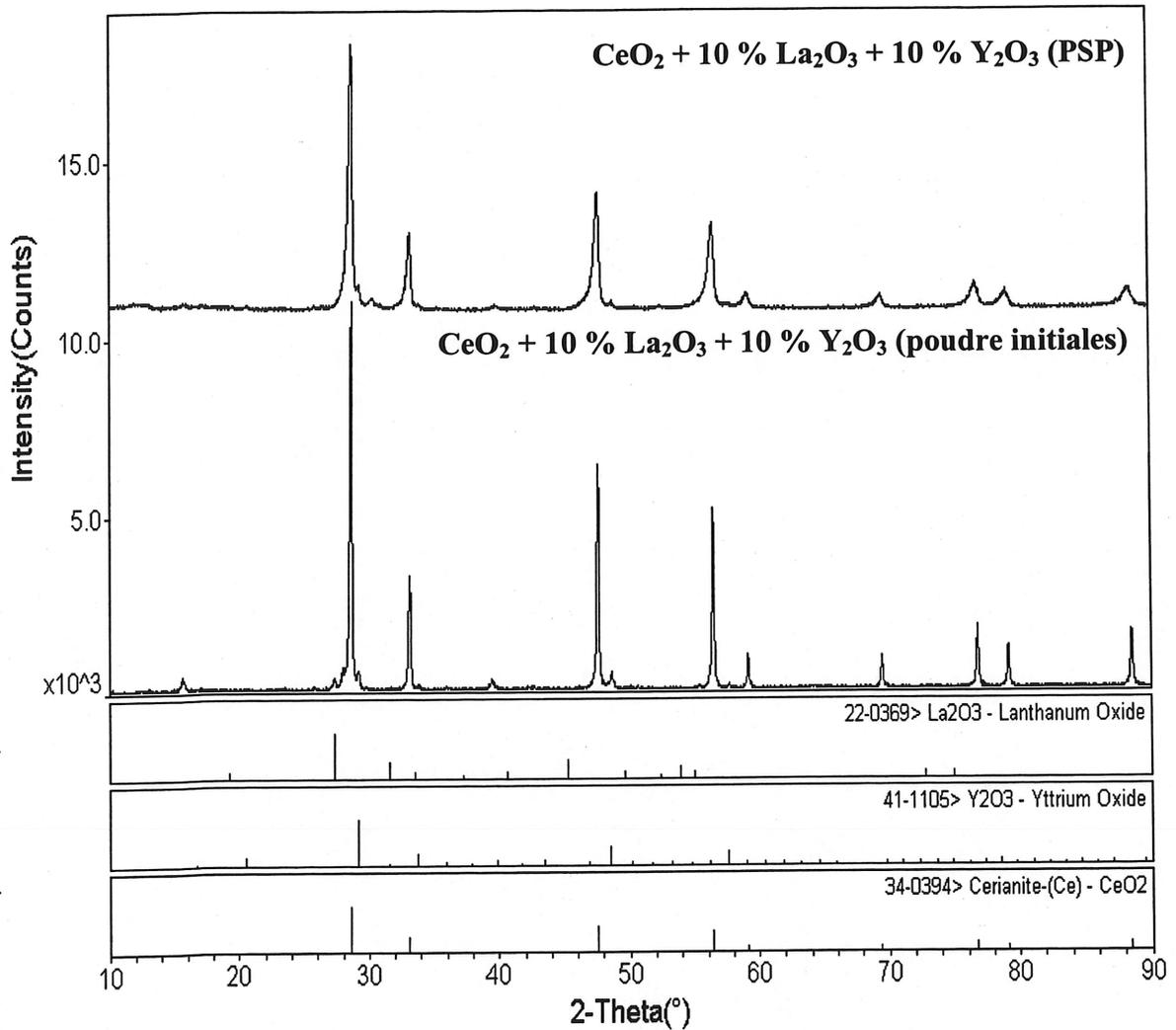


Figure 5.5 Image MEB permettant l'analyse de la porosité de PSP<sub>ox</sub>-YSZ.



SCMX / Université de Sherbrooke

[KQ-010] Database - 99 Citations - Thursday, Oct 28, 1999 10:23a (MDW/AD/ES)

Figure 5.6 Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP<sub>OX</sub>-CeLaY) et du dépôt obtenu par PSP<sub>OX</sub>-CeLaY.

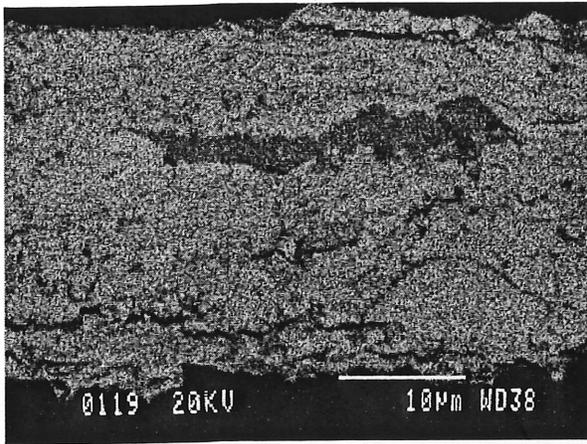


Figure 5.7 Image MEB par électrons rétrodiffusés de PSP<sub>OX</sub>-CeLaY.

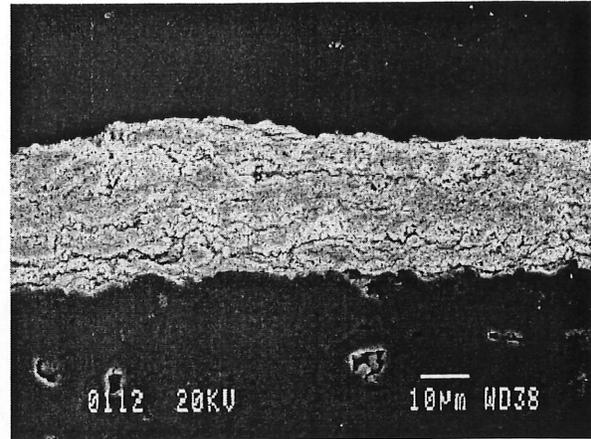


Figure 5.8 Image MEB permettant l'analyse de la porosité de PSP<sub>OX</sub>-CeLaY.

#### 5.2.4 Conclusion

À partir de ces travaux, il semble possible de faire une réaction de substitution dans le plasma en raffinant le procédé de PSP<sub>OX</sub>. Cependant, il faut que la fonte dans le plasma soit améliorée ainsi que l'homogénéité de la suspension. Plusieurs options sont possibles afin de rendre le dépôt plus homogène et plus dense. La température du plasma, le temps de résidence des particules dans le plasma et le ratio solide/liquide de la suspension peuvent être augmentés. Il est aussi possible de diminuer le débit de suspension dans le plasma et de réduire la taille des particules. Des recherches en ce sens ont été effectuées et sont expliquées dans les prochains sous-chapitres.

### 5.3 Projection de suspension à partir de nitrate (PSP<sub>NO3</sub>)

#### 5.3.1 Condition de projection

Le tableau 5.2 décrit les conditions expérimentales pour la projection de solution de nitrate (chapitre 4.3) par plasma (PSP<sub>NO3</sub>). Les paramètres ont été sélectionnés pour les mêmes raisons que ceux de la PSP<sub>OX</sub>. Ici, à l'encontre des hypothèses posées lors de la fabrication de la solution, les sources de chaleur (hélium dans le gaz central et puissance) ont dû être minimisées pour permettre la formation d'un dépôt. À plus forte enthalpie, la solution projetée agit comme un jet de sable sur l'échantillon et déloge les couches déposées dans le milieu. Il

reste donc un dépôt mince en bordure et pratiquement aucun dépôt au centre. Ces faits seront expliqués d'avantage au sous-chapitre 5.2.3 où il est question de l'analyse des résultats. Le débit de solution a été augmenté par rapport à la PSP<sub>OX</sub> CeLaY pour permettre un rendement intéressant. La distance de projection a été sélectionnée pour à la fois éviter l'ablation des couches précédentes lors des passages subséquents et en même temps permettre un rendement intéressant.

**TABLEAU 5.2 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PSP<sub>NO3</sub>**

Gaz central (slpm)	27 (Ar)
Gaz de paroi (slpm)	40 (O <sub>2</sub> )
Gaz d'atomisation (slpm)	7.5 (Ar)
Distance de projection (mm)	180
Puissance (kW)	19.5
Débit de précurseur (ml/min)	13.1
Pression du réacteur (kPa)	11
Nombre de passages et durée	90 de 2 sec.

### 5.3.3 Composition, microstructure et porosité

L'analyse par diffraction des rayons-X des dépôts (figure 5.9) montre des pics très larges pour l'électrolyte à base de CeO<sub>2</sub>. Il n'y a pas d'évidences que la réaction soit incomplète, mais les pics de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent être cachés par les pics de CeO<sub>2</sub>. L'image MEB en électrons retro diffusés de la coupe transversales de PSP<sub>NO3</sub> CeLaY (figure 5.10) montre que les éléments sont dispersés de façon homogène. Par contre, la microstructure ne ressemble pas à celle d'un dépôt. En fait, l'eau de la solution s'est évaporée jusqu'à produire une pâte collante qui a été déposée sur le substrat. Les passages suivants sous le plasma permettent de finir l'évaporation et la réaction et la fonte. D'ailleurs, certains échantillons réalisés par PSP<sub>NO3</sub> CeLaY consistent uniquement en cette solution visqueuse recouvrant le substrat. Ces échantillons ont été réalisés avec seulement 10 passages. Un minimum de 50 passages sont nécessaires pour obtenir un dépôt solide. Il s'agit donc plus d'un procédé de frittage que de déposition. Comme mentionné précédemment (sous-chapitre 4.2), la structure du nitrate de cérium explique ce phénomène. Une trop grande énergie est demandée pour déhydrater le nitrate de cérium et évaporer l'eau en même temps.

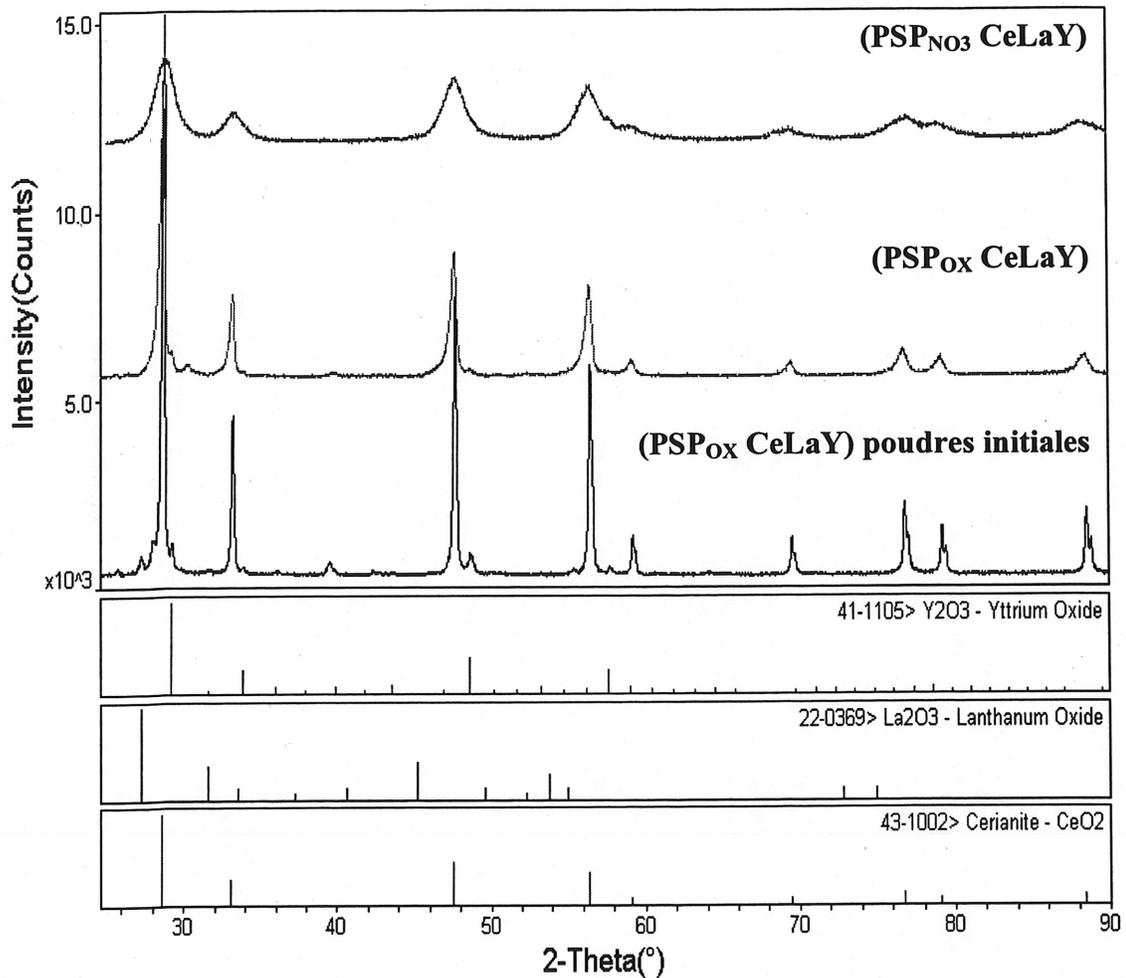


Figure 5.9 Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP<sub>OX</sub>-CeLaY) et des dépôts obtenus par PSP<sub>OX</sub>-CeLaY et par PSP<sub>NO3</sub>-CeLaY.

Des essais ont été réalisés en parallèle avec la PSP<sub>Cl</sub>-YSZ. Ces résultats sont plus prometteurs pour des raisons énergétiques évidentes. Les optimisations ont été réalisées avec le PSP<sub>Cl</sub> malgré le fait que les produits sont beaucoup plus corrosifs pour l'appareillage. L'optimisation de la PSP<sub>NO3</sub> pourra être entreprise une fois les paramètres de la PSP<sub>Cl</sub> déterminés. Le débit de solution pourrait être réduit et/ou la puissance du plasma augmenté. Le rendement risque

d'être beaucoup plus bas et les paramètres permettent moins de latitude que ceux de la PSP<sub>Cl</sub>-YSZ.

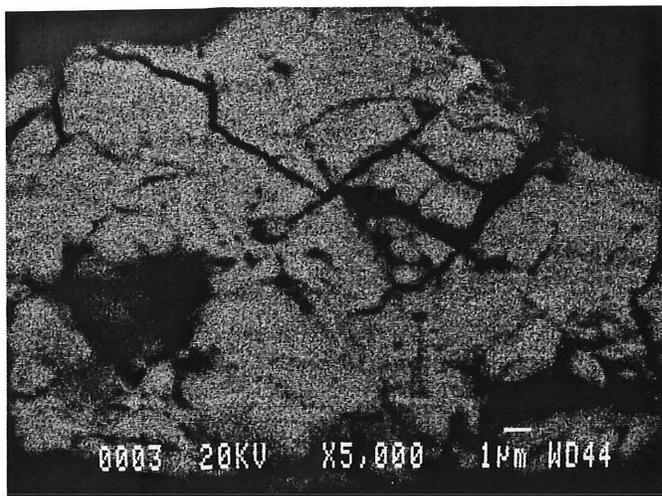


Figure 5.10 Image MEB par électrons rétrodiffusés de PSP<sub>NO3</sub>-CeLaY.

#### 5.3.4 Conclusion

La solution de nitrate de cérium étant homogène, le dépôt final est aussi homogène lorsque l'échantillon est laissé assez longtemps dans ou sous le plasma pour permettre à la réaction de se compléter. Cependant, le dépôt a plutôt été synthétisé par frittage que par déposition par plasma. Il en résulte une microstructure très craquée et un procédé peu efficace utilisant le plasma pour faire un frittage qui aurait pu être fait dans un four. Le processus pourrait être optimisé pour obtenir réellement une déposition par plasma, mais beaucoup plus difficilement que le procédé de PSP<sub>Cl</sub>-YSZ.

#### 5.4 Suspension à partir de chlorure

De façon à réduire la taille des particules, la projection de solution par plasma a été envisagée. La projection de solution de nitrate a été discutée au sous-chapitre précédent. La projection de solutions chlorées est discutée dans ce sous-chapitre.

#### 5.4.1 Condition de projection

Le tableau 5.3 expose les paramètres de projection pour la PSP<sub>Cl</sub>-YSZ. Le débit de solution a été sélectionné pour obtenir un rendement par passage intéressant, tout en permettant une évaporation complète des solvants dans le plasma. La puissance maximale pour l'appareil a été sélectionnée pour obtenir une réaction complète même avec un fort débit. Encore une fois, la buse supersonique couplée à une faible pression dans le réacteur permettent ainsi d'augmenter la vitesse du plasma dans l'optique de densifier le dépôt. Les autres paramètres ont été choisis pour les mêmes raisons que la PSP<sub>Ox</sub>.

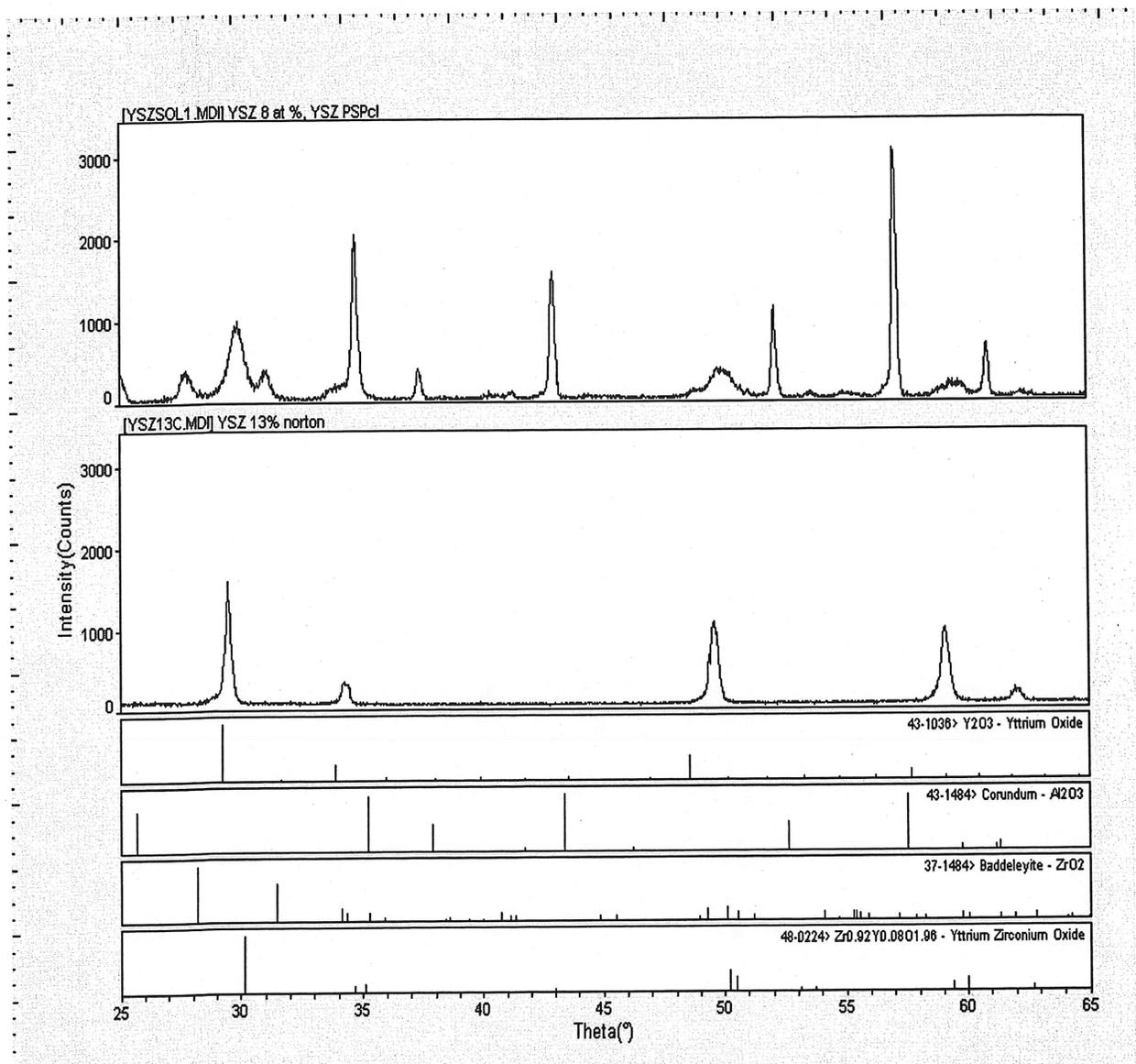
**TABLEAU 5.3 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PSP<sub>Cl</sub>**

Gaz central (slpm)	27 (Ar)
Gaz de paroi (slpm)	40 (O <sub>2</sub> )
Gaz d'atomisation (slpm)	7.5 (Ar)
Distance de projection (mm)	180
Puissance (kW)	50.3
Débit de précurseur (ml/min)	19.7
Pression du réacteur (kPa)	11
Nombre de passages et durée	90 de 2 sec.

#### 5.4.3 Composition, microstructure et porosité

La figure 5.11 montre que la réaction de substitution semble complète avec le procédé de PSP<sub>Cl</sub>-YSZ (chapitre 4.4). Par contre, les pics étant très larges il est difficile de confirmer que la solution solide obtenue ne contient aucun Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> résiduel. Il serait cependant surprenant que ce soit le cas puisqu'il reste une quantité appréciable de ZrO<sub>2</sub> non substitué. Aussi, la présence de traces n'est pas détectée par les images en électrons rétrodiffusés. Bien que les proportions massiques aient été déterminées pour obtenir une solution solide de Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>x</sub>, il y a moins d'yttrium dans le produit final. En fait, le nitrate d'yttrium étant très hygroscopique, une quantité moindre de nitrate d'yttrium a été pesée au départ, car la masse pesée contenait plus que le 6 moles d'eau par mole d'yttrium que le produit devrait contenir. Il est donc conseillé de non seulement garder ce produit sous atmosphère sèche, mais également de déterminer périodiquement la concentration massique réelle d'yttrium par spectrophotométrie u.v. [FASSEL et coll., 1950, FELDMAN, 1949, MOELLER, 1950, RODDEN, 1941, RODDEN,

1942] ou une autre méthode appropriée [BRINTON et coll.1919, LUNDELL et coll., 1919, MEITES (1963), NICOLARDOT et coll., 1919].



Materials Data, Inc.

[SCAN-LASER\usager\d:\DataScan\Gitzhofer 2\Marie-Eve> Tuesday, Oct 16, 2001 04:05p (MDI/JADE5)

Figure 5.11 Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP<sub>Ox</sub>-YSZ) et des dépôts obtenus par PSP<sub>Cl</sub>-YSZ.

Au début du procédé, le ZrO<sub>2</sub> dopé avec de l'yttria est déposé sur le substrat à la suite des étapes précédentes d'atomisation, de réaction et de fusion se déroulant dans le plasma. Pour cette partie du procédé, l'échantillon possède une porosité de 9.6 %. Pendant l'atomisation, une

partie de la solution injectée dans le plasma se dépose sur la paroi intérieure de la buse supersonique. Vers la fin du procédé, la buse étant trop obstruée, des plaques de ce dépôt se délogent et sont projetées sur le substrat. Ce phénomène entraîne une porosité (21.7 %) accrue en prenant compte des dernières couches projetées de l'électrolyte de PSP<sub>Cl</sub>-YSZ.

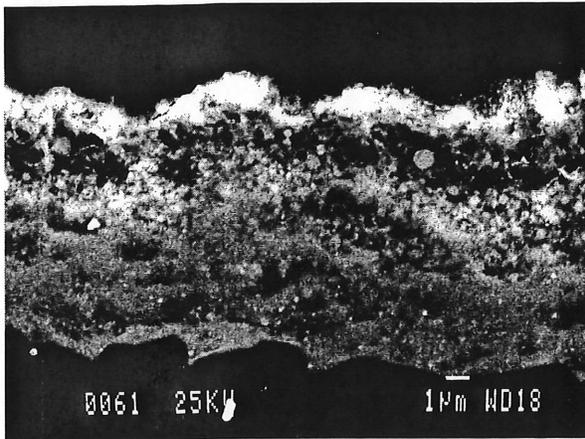


Figure 5.12 Image MEB de PSP<sub>Cl</sub>-YSZ.

#### 5.4.4 Conclusion

Les résultats de la PSP<sub>Cl</sub>-YSZ sont prometteurs en ce qui concerne l'homogénéité de la solution solide finale à condition de bien connaître les concentrations initiales de tous les produits de départ. Les problèmes de microstructure dus au blocage de la buse pourraient être optimisés de deux façons. La première est de diminuer la distance de projection pour augmenter le rendement par passage et ainsi diminuer le temps de l'expérience. En parallèle, le débit de solution peut être réduit. Ces deux paramètres permettraient d'éviter l'obstruction de la buse. Cette approche sera traitée au sous-chapitre suivant. Il est aussi possible d'enlever complètement la buse. Pour ce faire, il ne faut plus envisager la formation de poudres fondues, mais la formation de vapeur. Ce procédé est appelé TPCVD (Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition/ Déposition Chimique en phase Vapeur par Plasma Thermique). La technique de TPCVD étant normalement réalisée à très faible débit de solution, le taux de déposition par unité de temps est très faible. Cette méthode pourrait cependant être utile pour faire une très fine couche d'YSZ recouvrant l'électrolyte à base de CeO<sub>2</sub> afin d'éviter la

réduction de ce dernier à l'anode. Dans cette étude cependant, cette investigation n'a pas été réalisée.

## 5.5 Suspension à partir d'hydroxyde (sonde Tekna)

### 5.5.1 Condition de projection

À l'aide des solutions à base d'hydroxyde (chapitre 4.4), une étude en fonction des distances de projection, de la puissance et du substrat a été réalisée. Une étude avec la buse Xi (qui atomise plus finement) a aussi été réalisée et sera discutée au sous-chapitre 5.6. À faible distance (110 mm) le substrat d'alumine ne résiste pas au choc thermique à l'exception des échantillons faits avec la sonde Xi puisque les poudres ne sont plus fondues, donc moins chaudes lorsqu'elles frappent le substrat. Des substrats en nickel ont alors été utilisés à 110 mm et en alumine à 150 mm. L'adhésion du dépôt au substrat sera différente et les fissures dues au refroidissement pourront être affectées par le choix de substrat, par contre l'étude permettra d'évaluer la porosité et l'homogénéité des dépôts.

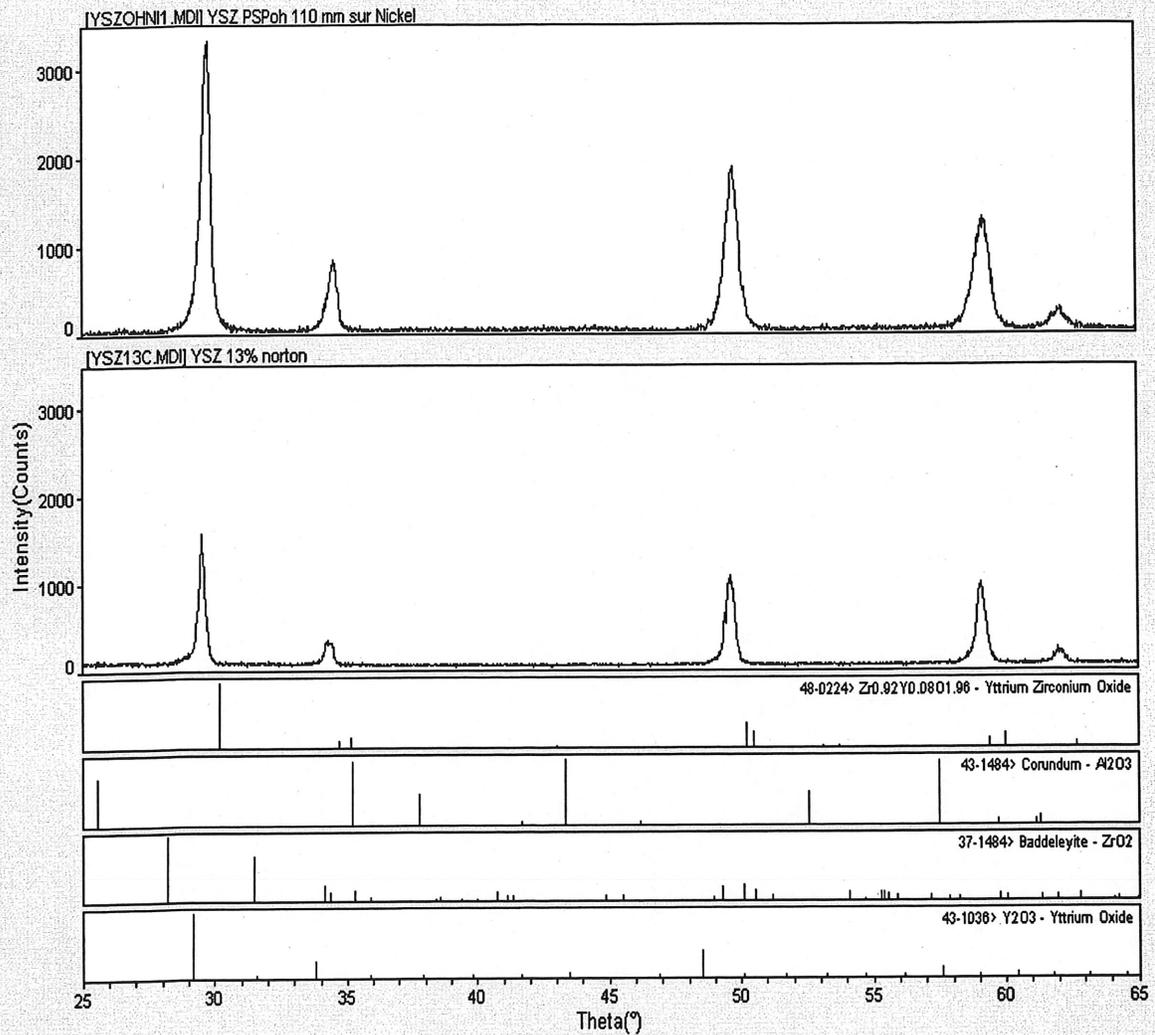
**TABLEAU 5.4 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PSP<sub>OH</sub>**

Gaz central (slpm)	27 (Ar)
Gaz de paroi (slpm)	40 (O <sub>2</sub> )
Gaz d'atomisation (slpm)	5 (Ar)
Distance de projection (mm)	110 et 150
Puissance (kW)	35, 40 et 45
Débit de précurseur (ml/min)	4
Pression du réacteur (kPa)	11
Nombre de passages et durée	45 de 1.5 sec.

### 5.5.3 Composition, microstructure et porosité

Les figures 5.13 et 5.14 montrent les spectres de diffraction des rayons-X des échantillons de PSP<sub>OH</sub>-YSZ pour les distances de 110 mm et 150 mm. Seulement la phase Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>1.96</sub> y est visible à l'exception du substrat en alumine biphasique qui est aussi détecté à 150 mm. En ajoutant en excès le nitrate d'yttrium, la réaction complète de formation de YSZ se produit. Aucun pic de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est détecté, mais certains pics de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourraient aussi être englobés

sous les pics de YSZ. Par contre, l'analyse en électrons rétrodiffusés n'a pas détecté la présence de régions contenant du  $Y_2O_3$  seul. Il est aussi très possible que le YSZ obtenu possède plus de 8 at. % d'yttria, car les spectres de diffraction des rayons-X montrent un faible décalage des pics même avec une grande variation de la concentration d'yttria. Pour connaître la concentration avec certitude, il faudrait d'abord bien connaître la concentration initiale d'yttrium par analyse spectrophotométrique ou en utilisant directement du  $Y_2O_3$  au lieu du nitrate lors de la synthèse de la solution. Cependant, cette expérience indique qu'il est possible d'obtenir une réaction complète avec au moins 8 at. % d'yttrium. Des résultats similaires sont donc fortement anticipés avec des solutions à base d'hydroxyde de cérium et des oxydes des dopants.



Materials Data, Inc.

[SCAN-LASER]user@d:\DataScan\Gitzhofer 2\Marie-Eve> Tuesday, Oct 16, 2001 05:43p (MDI/JADE5)

Figure 5.13 Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP<sub>OX</sub>-YSZ) et du dépôt obtenu par PSP<sub>OH</sub>-YSZ à 110 mm de distance de projection.

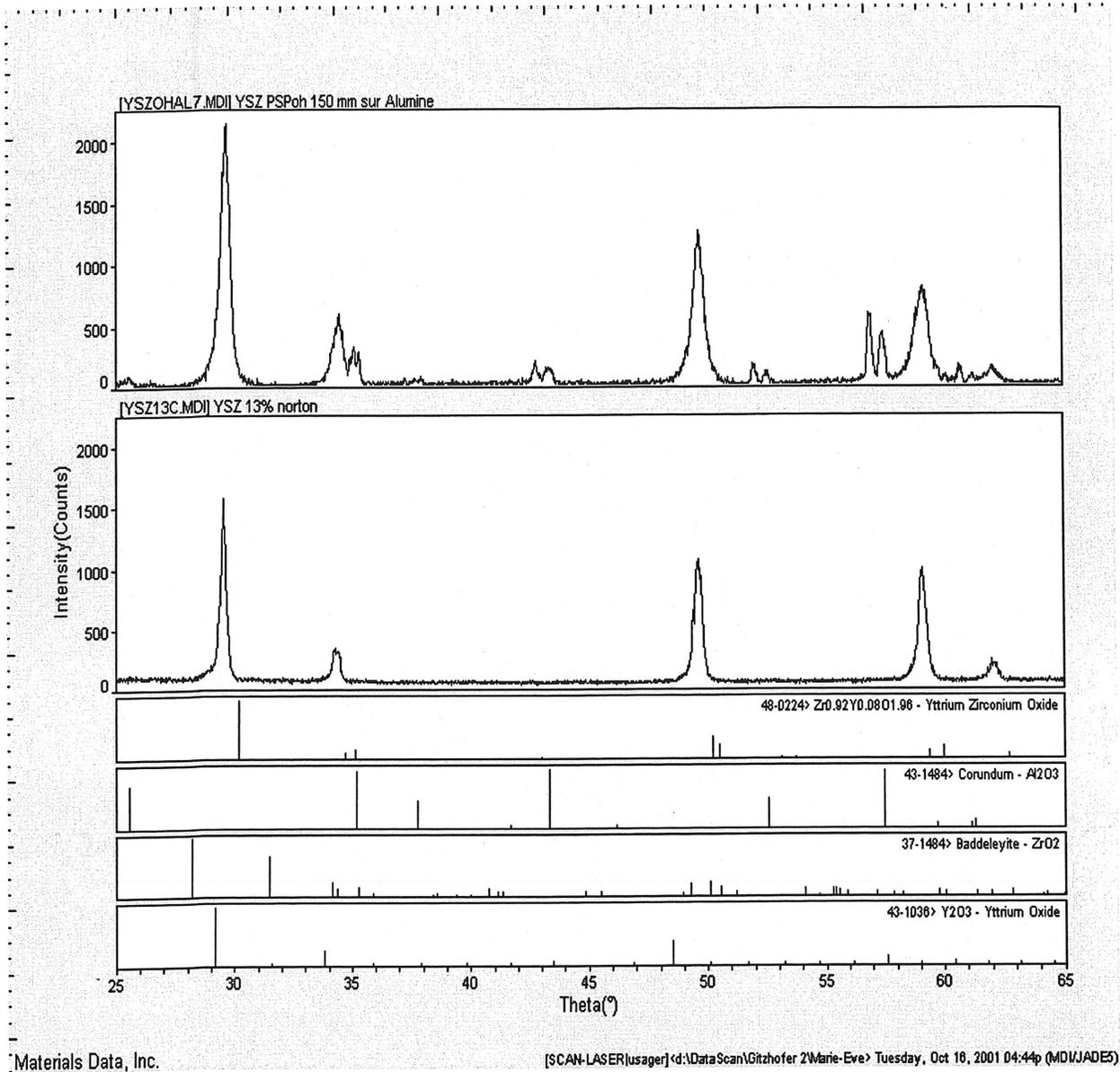


Figure 5.14 Spectres de diffraction des rayons-X des poudres initiales (PSP<sub>OX</sub>-YSZ) et du dépôt obtenu par PSP<sub>OH</sub>-YSZ à 150 mm de distance de projection.

Les figures 5.15 et 5.16 montrent des coupes transversales des dépôts de PSP<sub>OH</sub>-YSZ sur nickel à 110 mm à 45 et 35 kW. À forte puissance, le dépôt est très dense tel que désiré, par contre, probablement lors de son refroidissement, le dépôt se fissure. Le porte échantillon est refroidit à l'eau pendant toute l'expérience. Cependant, pour réduire les contraintes qui apparaissent après la projection lors du refroidissement, il faut envisager de mettre en place un dispositif qui permet de faire varier la vitesse de refroidissement. Une autre option possible est

de diminuer la puissance et ainsi diminuer les contraintes créées pendant la projection. La figure 5.16 illustre cependant une perte en densité conséquente. Une autre avenue est d'augmenter la distance de projection pour encore une fois diminuer les contraintes en réduisant la chaleur atteignant le substrat. Les figures 5.17 et 5.18 montrent les échantillons projetés à une distance de projection de 150 mm sur un substrat d'alumine. Encore une fois, à haute puissance, le dépôt est très dense et comporte des fissures. Cependant, elles sont moins importantes et moins nombreuses. À plus faible puissance, la porosité augmente et les fissures n'apparaissent plus, de la même façon qu'à la distance de 110 mm.

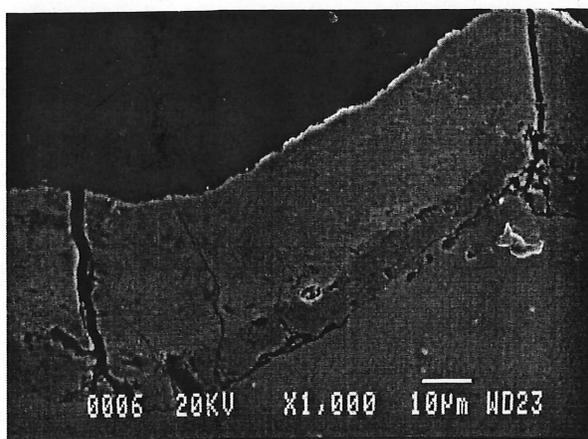


Figure 5.15 Image MEB de PSP<sub>OH</sub>-YSZ. à 110 mm de distance de travail et 45 kW. Porosité : 3.1 %.

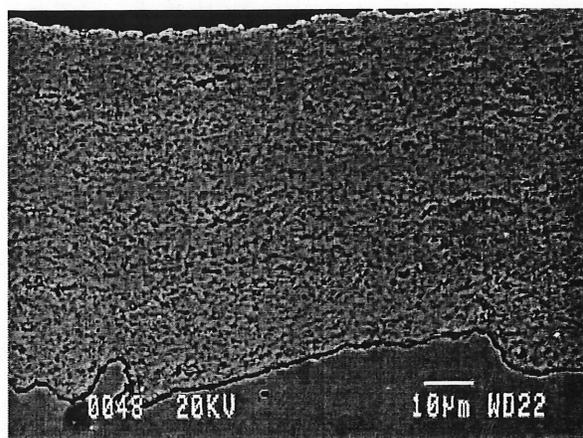


Figure 5.16 Image MEB de PSP<sub>OH</sub>-YSZ à 110 mm de distance de travail et 35 kW. Porosité : 5.7 %.

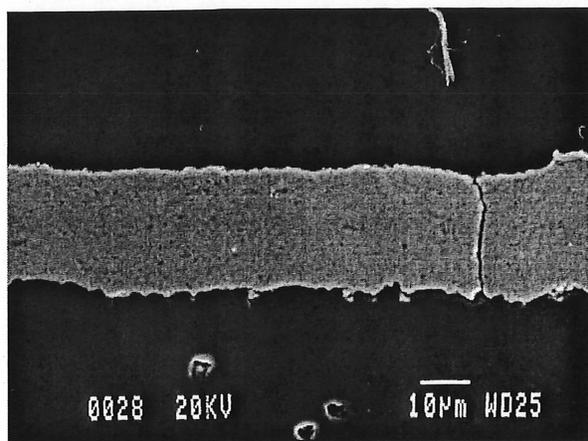


Figure 5.17 Image MEB de PSP<sub>OH</sub>-YSZ à 150 mm de distance de travail et 45 kW. Porosité : 3.3 %.

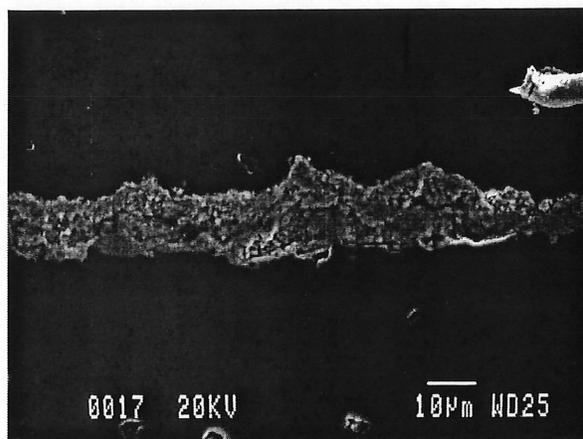


Figure 5.18 Image MEB de PSP<sub>OH</sub>-YSZ à 150 mm de distance de travail et 40 kW. Porosité : 6.1 %.

#### 5.5.4 Conclusion

La projection par  $PSP_{OH-YSZ}$  permet d'obtenir un électrolyte d'YSZ avec un spectre de diffraction des rayons-X identique à celui des poudre commerciales. Il serait intéressant de faire une étude statistique de la porosité et de la présence ou non de fissures en fonction de la distance de projection, de la puissance et du substrat. En effet, pour éviter les problèmes de fissuration, un substrat ayant un coefficient d'expansion thermique semblable au dépôt pourrait simplement résoudre le problème. Puisque, dans le projet global de synthèse d'une pile à combustible, l'électrolyte doit être projeté sur l'anode qui sera composée à environ 70% d'électrolyte, il serait bien d'inclure ce paramètre dans l'étude statistique. Pour ce faire, il serait aussi possible de déposer l'électrolyte dense sur un électrolyte poreux fabriqué précédemment avec la technique de  $PSP_{OH-YSZ}$  avec la sonde Xi (sous-chapitre 5.6). Cette technique permet de fabriquer des dépôts poreux et épais rapidement et il ne suffirait que de changer la sonde pour augmenter la densité du dépôt. Si le dépôt réalisé avec la sonde Xi est assez épais, les problèmes de contraintes thermiques devraient être résolus au moins à grande distance de projection.

#### 5.6 Suspension à partir d'hydroxyde (sonde Xi)

##### 5.6.1 Condition de projection

Le tableau 5.5 indique les paramètres expérimentaux pour la  $PSP_{OH-YSZ}$  (sonde Xi) (composition: chapitre 4.4). Une étude comparative entre la  $PSP_{OH-YSZ}$  (sonde Tekna) et la  $PSP_{OH-YSZ}$  (sonde Xi) avec les mêmes paramètres de projection permettra d'évaluer l'effet de la taille des gouttelettes.

**TABEAU 5.5 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA  $PSP_{OH}$  (SONDE Xi)**

Gaz central (slpm)	27 (Ar)
Gaz de paroi (slpm)	40 (O <sub>2</sub> )
Gaz d'atomisation (slpm)	7.5 (Ar)
Distance de projection (mm)	110
Puissance (kW)	45
Débit de précurseur (ml/min)	4
Pression du réacteur (kPa)	11
Nombre de passages et durée	90 de 1.5 sec.

## 5.6.2 Composition, microstructure et porosité

La sonde Xi produit des gouttelettes deux fois plus petites que celles produites par la sonde Tekna [ BAILLARGEON, H. (2001)]. Lorsque ces gouttelettes arrivent dans le plasma, elles sont évaporées puis fondues. Vue leur petite taille et aidées par la perte de chaleur due à la buse supersonique, elles sont refroidies sous forme de poudre avant d'atteindre le substrat. Par contre, l'énergie cinétique qu'elles acquièrent par l'augmentation de vitesse est transformé en énergie thermique lors de leur impact sur le substrat. Ce phénomène permet une fonte superficielle de la surface des poudre qui vont ainsi être soudées les unes aux autres très fortement. Les figures 5.19 et 5.20 montrent les résultats obtenus par PSP<sub>OH</sub>-YSZ (sonde Xi). Cette technique ne s'applique pas directement à la synthèse d'électrolyte vue la grande porosité évidente, mais elle est présentement explorée par M. Glen Lemoine (communications privées) pour la synthèse des anodes avec l'ajout de nickel. Elle pourra aussi, comme mentionné précédemment servir à fabriquer des couches poreuses de coefficient d'expansion thermique similaire aux électrolytes afin d'y projeter des électrolytes denses et éviter les fissures.

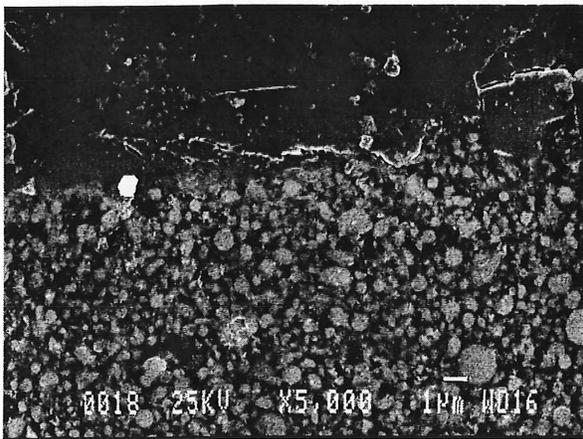


Figure 5.19 Image MEB de PSP<sub>OH</sub>-YSZ à 110 mm de distance de travail et 45 kW avec la sonde Xi.

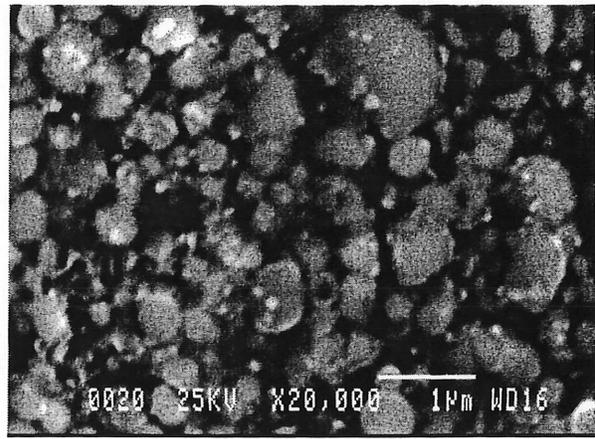


Figure 5.20 Image MEB de PSP<sub>OH</sub>-YSZ à 110 mm de distance de travail et 40 kW avec la sonde Xi.

## 5.7 Conclusion

Plusieurs techniques de projection de suspension ou de solutions ont été étudiées dans ce chapitre. D'abord, la projection de suspension à base d'oxyde ( $PSP_{OX}$ ) tant de zirconium que de cérium. Les poudres d'oxyde disponibles sur le marché ont un diamètre trop grand pour synthétiser des suspensions stables. Pour la même raison, elles ne peuvent être fondues complètement dans le plasma. Il est cependant possible de fabriquer des oxydes de plus petites tailles par des techniques de sol-gel. La projection directe des solutions ou suspension a été étudiée plutôt que de fabriquer ces poudres pour en faire ensuite des suspensions et de les projeter par PSP ou de les synthétiser déjà mélangées et de les projeter par PPP. D'abord, la projection de solutions de nitrate a été un échec étant donné la quantité d'énergie nécessaire à la formation d'oxyde à partir de nitrate hydratés. La  $PSP_{Cl}$  a montré des résultats intéressants en terme d'homogénéité, mais laissait à désirer en terme de porosité. En effet, les conditions utilisées conduisaient à l'engorgement de la buse supersonique et à la porosité excessive conséquente. En réduisant le débit de solution et la distance de projection, des résultats très prometteurs ont été obtenus par  $PSP_{OH}$ . Les dépôts sont homogènes et ne contiennent que la phase YSZ désirée. Ceux produits avec une haute puissance ont une porosité adéquate pour l'utilisation comme électrolyte. Cependant, ils se fissurent lors du refroidissement des échantillons. La diminution de la puissance et de la distance permet de réduire le nombre et la taille des fissures, mais la porosité augmente en parallèle. Deux options sont donc suggérées : soit de faire une analyse statistique en fonction de la distance et de la puissance et/ou de projeter sur un substrat de coefficient d'expansion thermique similaire à l'électrolyte et résistant au choc thermique. Dans cette optique, il serait possible de projeter sur des échantillons d'électrolyte poreux fabriqués par  $PSP_{OH}$  (sonde Xi). Cette dernière technique de projection est également explorée pour la synthèse des anodes pour les SOFC.

## 6 MESURES DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE

### 6.1 Revue de littérature

#### 6.1.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique est déterminée à la fois par le nombre et la mobilité de chaque porteur de charge. À concentration égale, c'est la mobilité qui déterminera la conductivité prédominante. Dans un oxyde de type fluorite, la mobilité des défauts électroniques est environ  $10^2$ - $10^3$  fois plus grande que celle des défauts ioniques, alors une faible concentration d'électron peut avoir un grand effet sur la conductivité totale. Pour avoir un meilleur conducteur ionique, il faut soit augmenter la mobilité des ions en augmentant le nombre de lacunes sans toute fois qu'elles s'ordonnent ou bien il faut diminuer la mobilité des autres porteurs. La conductivité électrique de tout solide peut s'exprimer ainsi [KILNER et coll., 1981]:

$$\sigma_{tot} = \sum_j \sigma_j \quad (6.1)$$

$$\sigma_j = C_j Z_j e \mu_j \quad (6.2)$$

$$\sigma_{tot} = \sum_j C_j Z_j e \mu_j \quad (6.3)$$

Où :

$\sigma_j$ : conductivité partielle de chaque porteur de charge (S/m)

$C_j$ : nombre de porteur de type j ( $m^3$ )

$Z_j$ : nombre de charge électronique  $e$  (C)

$\mu_j$ : mobilité électrique des porteur de charge dans le solide ( $m^2 S^{-1} V^{-1}$ )

Lorsque plusieurs porteurs de charge sont impliqués, le nombre de transport peut être utilisé pour visualiser l'apport de chacun des porteurs à la conductivité totale [KILNER et coll., 1981]:

$$t_k = \sigma_k / \sum_j \sigma_j \quad (6.4)$$

$$t_{ion} = \sigma_{ion} / (\sigma_{ion} + \sigma_{elec}) \quad (6.5)$$

Où:

$t_k$ : nombre de transport de chaque porteur k

$\sigma_{ion}$ : conductivité ionique

$\sigma_{elec}$ : conductivité électronique

La mobilité des différents porteur ne varie pas de la même intensité en fonction de la température et de la composition des gaz en équilibre. À température constante, il y a une pression partielle d'oxygène minimale en dessous de laquelle la conductivité électronique par les trous sera prédominante et une pression partielle maximale au delà de laquelle la conductivité électronique par les électrons libre sera prédominante. À pression constante, il y a une température maximale au-delà de laquelle la conductivité électronique prédomine aussi, car le nombre de porteur de charge électronique augmente plus vite avec la température que ceux ioniques (figure 1.5, [DESPORTES, 1994]). La présence de porteur de charge électronique mobile peut donc détruire les propriétés électrolytique d'une céramique. Une céramique aura de telle propriétés seulement si la conductivité ionique prédomine sur celle électronique [PATTERSON, 1974]. La conductivité électrique est fonction de la température et de la pression selon les équations suivantes [INABA et coll., 1996] :

$$\sigma T = A \exp(-E_a / kT) \quad (6.6)$$

Où:

$A$ : facteur pré-exponentiel ,

$E_a$ : énergie d'activation pour la conductivité électrique

La conductivité électrique totale est la somme de la conductivité ionique, de la conductivité des électrons et de la conductivité des trous :

$$\sigma_t = \sigma_{ion} + \sigma_{e+} + \sigma_h \quad (6.7)$$

Où:

$\sigma_{ion}$ : conductivité ionique

$\sigma_e$  : conductivité des électrons

$\sigma_h$  : conductivité des trous

Chaque partie peut être exprimée par des équations exponentielles :

$$\sigma_{ion} = \sigma_{ion}^0 \exp\left(-\frac{Q_{ion}}{kT}\right) \quad (6.8)$$

$$\sigma_h = \sigma_h^0 P_{X_2}^{1/n} \exp\left(-\frac{Q_h}{kT}\right) \quad (6.9)$$

$$\sigma_e = \sigma_e^0 P_{X_2}^{1/n} \exp\left(-\frac{Q_e}{kT}\right) \quad (6.10)$$

Où :

$P_{X_2}$  : Pression partielle du gaz

$\sigma^0$  : facteur pré-exponentiel

$Q$  : énergie d'activation

$n$  : facteur déterminé par une structure où les défauts prédominent

Le domaine ionique est défini par la relation suivante [DESportes, 1994] :

$$\sigma_h + \sigma_e \leq 0.01 \sigma_{ion} \quad (6.11)$$

ou

$$t_{ion} \geq 0.99 \text{ (ou } t_{elec} \leq 0.01) \quad (6.12)$$

La figure 6.1 [INABA et coll., 1996] illustre les différents domaines de conductivité en fonction de la pression et de la température. Le domaine de conductivité ionique est déterminé en mesurant le nombre de transport et en prenant  $t_{ion}$  en fonction de la température et de la pression. Le nombre de transport ionique diminue avec l'augmentation de la température et lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. La figure 6.2 [INABA et coll., 1996] montre le domaine électrolyte pour plusieurs oxydes de type fluorite.

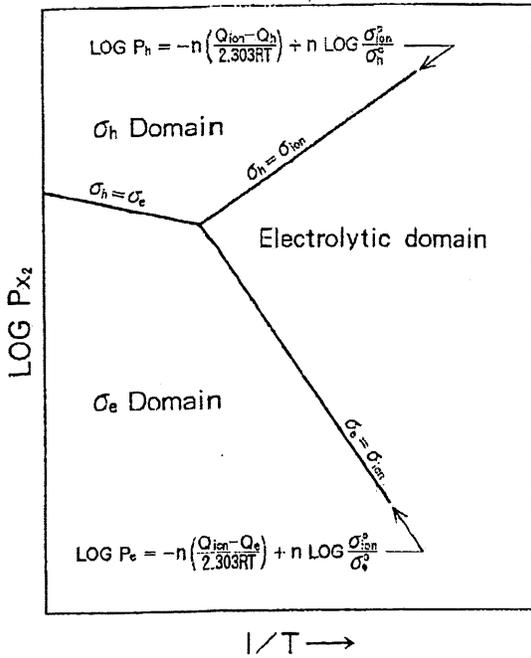


Figure 6.1 Relation entre le domaine électrolytique et les domaines électroniques selon le log  $P_{X_2}$  en fonction de  $1/T$  [INABA et coll., 1996].

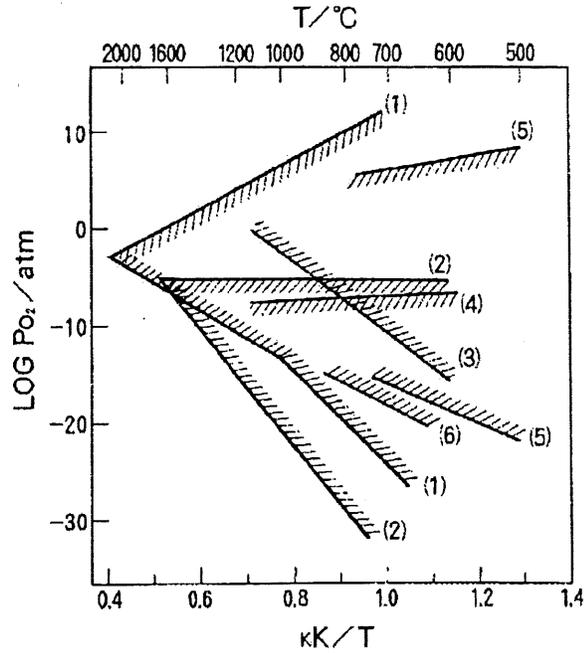


Figure 6.2 Domaine électrolytique ( $t_i \sim 1$ ) pour différents oxydes de type fluorite. (1) CSZ, (2) YDT, (3)  $(Y_2O_3)_{0.05}(CeO_2)_{0.95}$ , (4)  $(CaO)_{0.15}(La_2O_3)_{0.85}$ , (5)  $(Y_2O_3)_{0.27}(Bi_2O_3)_{0.73}$ , (6)  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ . La température est en kilo Kelvin [INABA et coll., 1996].

### 6.1.2 Conductivité ionique

La conductivité ionique est la somme du produit des  $n_i$  concentration par les  $\mu_i$  mobilité des porteurs de charge [INABA et coll., 1996] :

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (6.13)$$

Dans le cas des conducteurs d'oxygène ionique, la conduction se produit via la conduction de lacune ionique :

$$\sigma_v = C_v q_v \mu_v \quad (6.14)$$

Où :

$q$  : charge

$v$  : lacune

$C_v$  : nombre de lacune d'anion par unité de volume ( $\text{cm}^{-3}$ )

Le nombre de lacune d'anion par volume peut être représenté par :

$$C_v = \left[ V_{\ddot{O}} \right] \left\{ 1 - \left[ V_{\ddot{O}} \right] \right\} N_o \quad (6.15)$$

Où :

$\ddot{\cdot}$  : charge négative

$\left[ V_{\ddot{O}} \right]$  : concentration de lacune d'oxygène

Selon la relation de Nernst-Einstein la conductivité ionique est décrite par :

$$\sigma T = \left( A' C_v / N_o \right) \exp(-\Delta H_m / kT) \quad (6.16)$$

$$A' = (4e^2 / k) a^2 v_o N_o \exp(\Delta S_m / k) \quad (6.17)$$

Où :

$N_o$  : nombre de site d'oxygène par unité de volume

$\Delta H_m$  : enthalpie d'activation de diffusion

$k$  : constante de Boltzman

$a$  : distance de saut d'une lacune

$v_o$  : fréquence appropriée de vibration de la maille

$\Delta S_m$  : entropie d'activation de diffusion

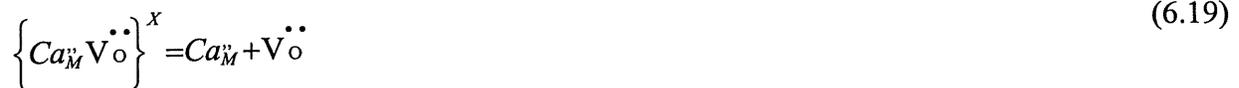
Pour de petite valeurs de  $\left[ V_{\ddot{O}} \right]$  l'équation 6.16 peut être approximée par :

$$\sigma T = A' \left[ V_{\ddot{O}} \right] \exp(-\Delta H_m / kT) \quad (6.18)$$

### 6.1.3 Effet de l'association des défauts.

Les lacunes sont formées par les dopants et y sont liées pour former des associations de défauts. Cette énergie de liaison est due aux attractions coulombiennes des défauts créés par leur charge effective dans la maille, ainsi qu'à l'effet de relaxation de la maille autour du défaut. Cette dernière dépend aussi de la charge effective, mais également de la grosseur du dopant et de la polarisabilité du cation [KILNER et coll., 1981 et INABA et coll., 1996]. Le rayon critique est le rayon ionique du dopant dont la substitution de l'hôte ne crée ni expansion ni contraction de la maille fluorite de l'hôte. Pour l'oxyde de cérium, le rayon ionique critique pour un cation 2+ serait 0.1106 nm et 0.1038 nm pour un cation 3+ [INABA et coll., 1996].

Dans le cas d'un cation 2+, une seule possibilité d'association est possible avec une lacune d'oxygène. En prenant comme exemple l'association d'un cation dopant  $Ca^{2+}$  l'équation suivante est obtenue [KILNER et coll., 1981 et INABA et coll., 1996] :



Où

' : charge positive

x : charge neutre

Le second cas est celui d'un cation 3+ (ex: yttrium) qui s'associe la plupart du temps avec une seule lacune en oxygène et avec une charge positive (équation 6.20) ou qui forme une association neutre (équation 6.21) [KILNER et coll., 1981 et INABA et coll., 1996] :



L'association 6.20 est beaucoup plus probable. Lors de la synthèse de ces électrolytes à très haute température, les cations sont mobiles dans la maille élémentaire et sont par ce fait

distribués de façon aléatoire. Ils sont ensuite figés à l'endroit où il se trouvent lorsque l'électrolyte est refroidi à la température de la pièce. Pour obtenir des associations neutres, il faudrait que deux cations soient adjacents ce qui est peu probable avec une faible concentration et à une température sous les 1200 K à laquelle les cations sont peu mobiles [KILNER et coll., 1981].

L'équation 6.22 est obtenue en appliquant la loi d'action de masse à l'équation 6.19 [KILNER et coll., 1981 et INABA et coll., 1996].

$$\frac{[Ca_M^{\prime\prime}][V_o^{\bullet\bullet}]}{\left[\{Ca_M^{\prime\prime}V_o^{\bullet\bullet}\}^x\right]} = K_A(T) \quad (6.22)$$

En substituant par les conditions de neutralité électrique dans la maille :  $[Ca_M^{\prime\prime}] = [V_o^{\bullet\bullet}]$

l'équation 6.16 devient :

$$[V_o^{\bullet\bullet}]^2 = \left[\{Ca_M^{\prime\prime}V_o^{\bullet\bullet}\}^x\right] K_A(T) \quad (6.23)$$

Pour une association complète des défauts :

$$\left[\{Ca_M^{\prime\prime}V_o^{\bullet\bullet}\}^x\right] \gg [V_o^{\bullet\bullet}], \left[\{Ca_M^{\prime\prime}V_o^{\bullet\bullet}\}^x\right] = C_M \quad (6.24)$$

Où :

$C_M$  : concentration totale de dopant exprimée en fraction des sites de cations

Cela signifie que lorsqu'aucune dissociation ne se produit, tous les cations dopants sont liés à une lacune d'oxygène et la constante d'équilibre  $K_A$  peut être étendue à :

$$K_A = (1/W) \exp(\Delta S_A/k) \exp(-\Delta H_A/kT) \quad (6.25)$$

Où :

$W$  : nombre d'orientation possible des associés

$\Delta S_A$  : entropie d'association  
 $\Delta H_A$  : enthalpie d'association

La substitution des équations 6.24 et 6.25 dans l'équation 6.23 donne :

$$\left[ V_{\dot{O}} \right]^2 = \left( [C_{M'}] / 2W \right)^{1/2} \exp(\Delta S_A / 2k) \exp(-\Delta H_A / kT) \quad (6.26)$$

La substitution de l'équation 6.26 dans l'équation 6.18 permet d'obtenir :

$$\sigma T = A' \left( [C_M] / 2W \right)^{1/2} \exp(\Delta S_A / 2k) \exp \left[ \left( -\Delta H_m + \frac{\Delta H_A}{2} \right) / kT \right] \quad (6.27)$$

Par des équations similaires à celles des cation 2+ l'équation suivante est obtenue pour les cations 3+ :

$$\sigma T = (A' / W) \exp(\Delta S_A / k) \exp \left[ (-\Delta H_m + \Delta H_A) / kT \right] \quad (6.28)$$

Dans le cas de l'oxyde cérium dopé avec un cation 3+ le facteur pré-exponentiel  $A$  peut être défini par ;

$$A = (4e_2 / kW) a_2 v_0 N_0 \exp(\Delta S_m / k) \times \exp(\Delta S_A / k) \quad (6.29)$$

$$E_a = \Delta H_m + \Delta H_A \quad (6.30)$$

Le troisième cas suppose que les lacunes d'oxygène sont complètement libres et la conductivité augmente proportionnellement avec la concentration de dopant. Cette situation se produit à haute température [KILNER et coll., 1981 et INABA et coll., 1996] :

$$\sigma T = A' C_M \exp(-\Delta H_m / kT) \quad (6.31)$$

À des concentrations plus grande que 8 at. %, l'hypothèse de la solution diluée n'est plus valide. Une forte dépendance de  $E_a$  en fonction de la concentration est observée.  $E_a$  devient aussi dépendant du facteur préexponentiel  $A$ . La dépendance à la composition peut être expliquée par un terme supplémentaire d'énergie libre dans la conductivité. Ce terme pourrait être relatif à l'énergie libre pour ordonner un oxyde de type fluorite [KILNER et coll., 1981].

En considérant  $\Delta S_m$  constant, deux possibilités peuvent être envisagées pour augmenter la conductivité électrique, soit de maximiser  $\nu_0$  et  $\Delta S_A$  pour augmenter  $A$  dans l'équation 6.29. Pour augmenter  $\nu_0$  à une température donnée, il faut diminuer la température de fusion de l'oxyde jusqu'à ce que la courbe de la diffusion en fonction de la température normalisée ( $T_m/T$ ) approche  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s au point de fusion. Le mécanisme pour augmenter  $\Delta S_A$  n'est pas bien connu jusqu'à présent, mais il sera probablement efficace de dopé avec deux ou trois dopants pour diminuer l'ordre des défauts [INABA et coll., 1996].

La seconde possibilité est de diminuer l'énergie d'activation  $\Delta H_A$  dans l'équation 6.30 en considérant  $\Delta H_m$  constante. Pour ce faire, les rayons ioniques critiques doivent être utilisés, soit 0.111 et 0.104 pour des cations divalent et trivalent respectivement pour l'oxyde de cérium. Pour obtenir ces rayons avec une combinaison de dopants, un mélange ayant un rayon critique moyen de la valeur du rayon critique devrait être efficace [INABA et coll., 1996].

## 6.2 Plan complexe d'impédance

Le concept d'impédance électrique a été introduit par Oliver Heaviside dans les années 1880. Il a ensuite été présenté en terme de vecteur et de représentation complexe par A.E. Kennelly et C.P. Steinmetz [MACDONALD, 1987]. L'impédance électrique ( $Z(\omega)$ ) est un élément de circuit définie par:

$$Z(\omega) = U/I \quad (6.32)$$

Où  $U$  est la tension sinusoïdale appliquée et  $I$  est la courant résultant:

$$E = \dot{E} \exp(j\omega t) \quad (6.33)$$

$$i = \dot{I} \exp(i\omega t + \Phi) \quad (6.34)$$

Où :

$\dot{E}$  : phaseur de voltage

$\dot{I}$  : phaseur de courant

$j = \sqrt{-1}$  : nombre imaginaire

- $\omega$  : fréquence angulaire
- $t$  : temps
- $\Phi$  : différence de phase entre le voltage et le courant

La figure 6.3 [BARD, 1980] présente la relation entre le courant alternatif et le voltage.

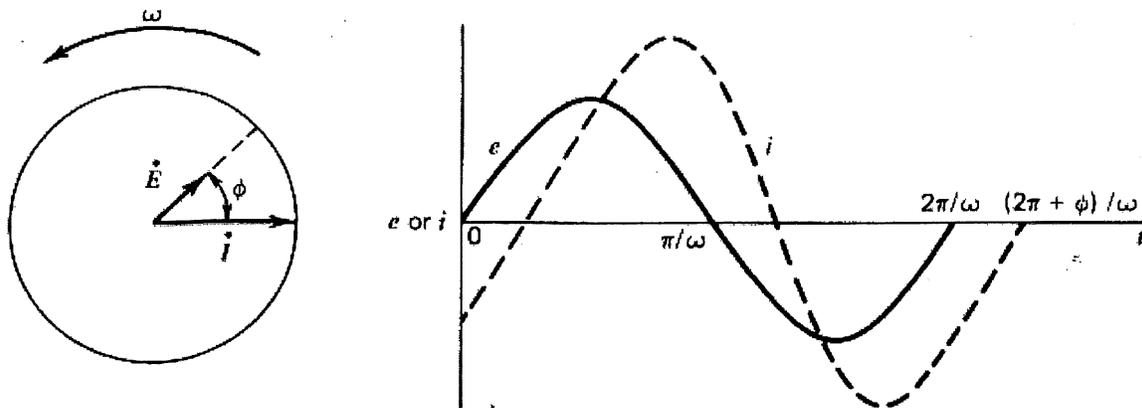


Figure 6.3 Diagramme des déphaseurs montrant la relation entre le signal de courant alternatif et le signal de voltage à la fréquence  $\omega$ .

$Z(\omega)$  est un nombre complexe qui se décompose en une partie réelle  $Re(Z) = Z'$  et une partie imaginaire  $Im(Z) = Z''$ .

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad (6.35)$$

Le module de  $Z(\omega)$  peut se définir par :

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (6.36)$$

Les relations suivantes peuvent être établies entre les différentes grandeurs:

$$\Phi = \text{Arctg} \frac{Z'}{Z''} \quad (6.37)$$

$$Z' = |Z| \cos \Phi \quad (6.38)$$

$$Z'' = |Z| \sin \Phi \quad (6.39)$$

Lorsque la fréquence angulaire varie, l'extrémité du vecteur impédance décrit une courbe dans le plan complexe d'impédance. Un exemple avec un circuit simple est illustré à la figure 6.4 [DESPORTES, 1994]. Son impédance peut être décrite par l'équation suivante:

$$Z(\omega) = \left[ r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \right] - i \left[ \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] = Z' - iZ'' \quad (6.40)$$

Où:

$\tau = RC$  : est la constante de temps d'un circuit en parallèle RC.

L'équation 6.40 peut être réduite à celle d'un demi cercle en éliminant  $\omega\tau$  des parties réelle et imaginaire. Ce demi cercle a un rayon  $R/2$  et est centré à  $(r + R/2)$  sur l'axe réel. La valeur de  $r$  est obtenue lorsque le demi cercle coupe l'axe réel à  $\omega \rightarrow \infty$  et  $(r + R)$  lorsque  $\omega \rightarrow 0$ .

$$\left[ (Z' - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + (Z'')^2 = \left( \frac{R}{2} \right)^2 \quad (6.41)$$

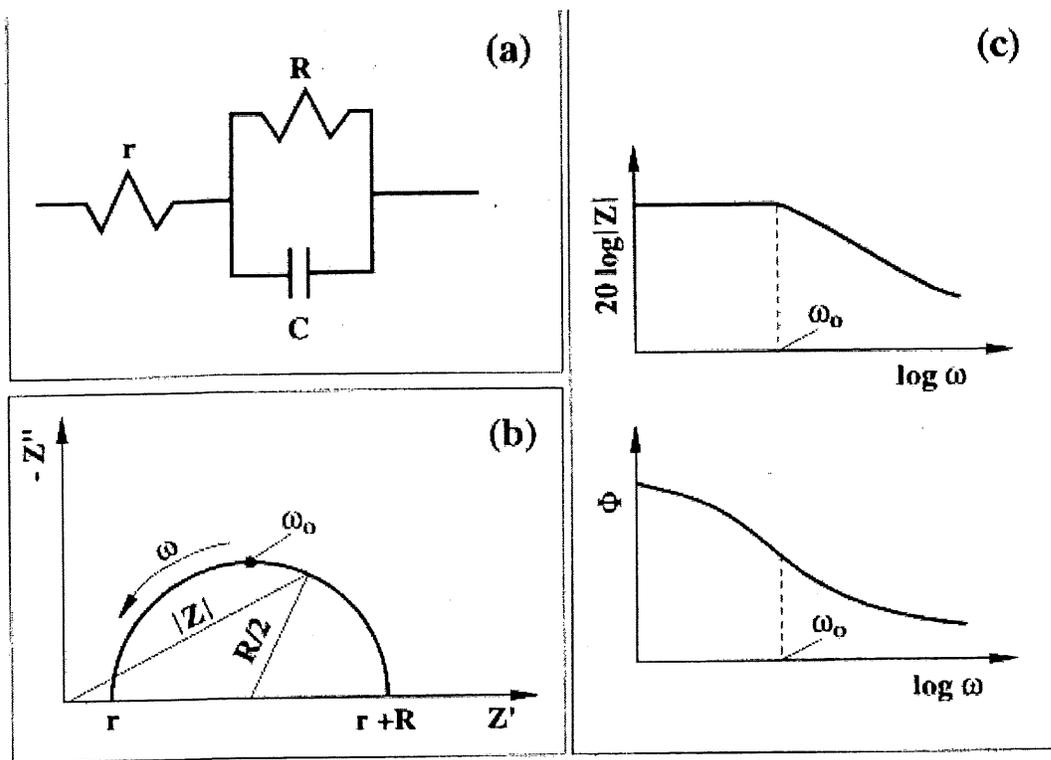


Figure 6.4 Représentation de l'impédance complexe d'un circuit. (a) circuit électrique, (b) diagramme complexe correspondant (plan de Nyquist), (c) représentation du module  $|Z|$  et du déphasage  $\Phi$  en fonction de la pulsation (plan de Bode) [DESPORTES, 1994].

Avec cette méthode, un système d'impédance complexe  $Z$ , ou d'admittance complexe  $Y$  ( $Z = 1/Y$ ), de l'échantillon est mesuré pour un large plateau de fréquences (généralement  $10^{-3}$  à  $10^6$

Hz et est graphiquement représenté comme montré à la figure 6.5 [DIKMEN et coll., 1998]. Le spectre consiste en plusieurs demi-cercles, l'un représentant la résistivité des grains ( $R_b$ ), un second celle des joints de grain ( $R_g$ ) et un troisième pour la réaction rédox à l'électrode ( $R_e$ ). Ces demi-cercles sont assignés à un circuit équivalent et à une constante de temps ou temps de relaxation particulier. À basse fréquence, le demi-cercle est dû à la réaction à l'électrode, à fréquence intermédiaire, le demi-cercle est causé par la frontière des grains, puis à haute fréquence l'intérieur des grains donne un troisième demi-cercle. Les électrodes sont représentées par un circuit équivalent où  $C_e$  est la capacitance de la double couche et  $R_e$  est la résistance de transfert de charge. La résistance au sein des grains est représentée par  $R_b$  en parallèle avec une capacitance géométrique  $C_b$ . Les joints de grain peuvent être plus compliqués, car ils représentent à la fois une composante en parallèle et en série avec les grains. Normalement, la résistance des joints de grain est beaucoup plus grande que celle du grain alors seule la contribution en série est considérée. Les joints de grain sont alors représentés par une résistance  $R_g$  et une capacitance  $C_g$  [KILNER et coll., 1981].

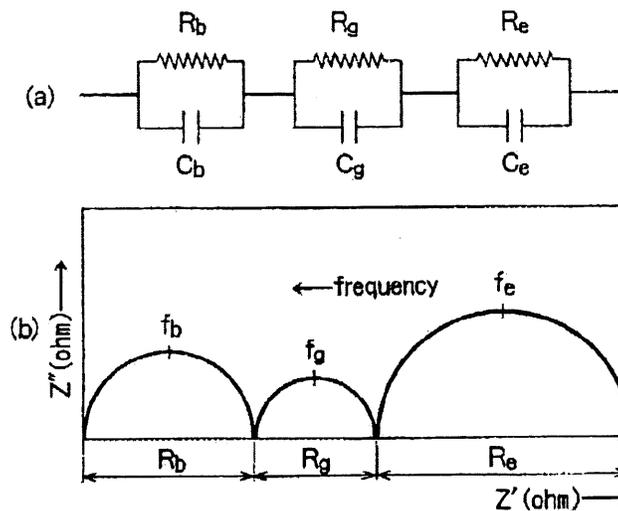


Figure 6.5 Circuit équivalent idéalisé. (a)  $R_b$ ,  $R_g$  et  $R_e$  représentent respectivement les résistances des grains, des joints de grain et des électrodes et (b) diagramme d'impédance complexe pour un électrolyte en céramique [DIKMEN et coll., 1998].

Les figures 6.6 à 6.8 montrent les effets de la température, de la composition et de la pression partielle d'oxygène [DESPORTES, 1994]. À la figure 6.9, seul le demi-cercle à basse fréquence lié aux réactions aux électrodes varie.

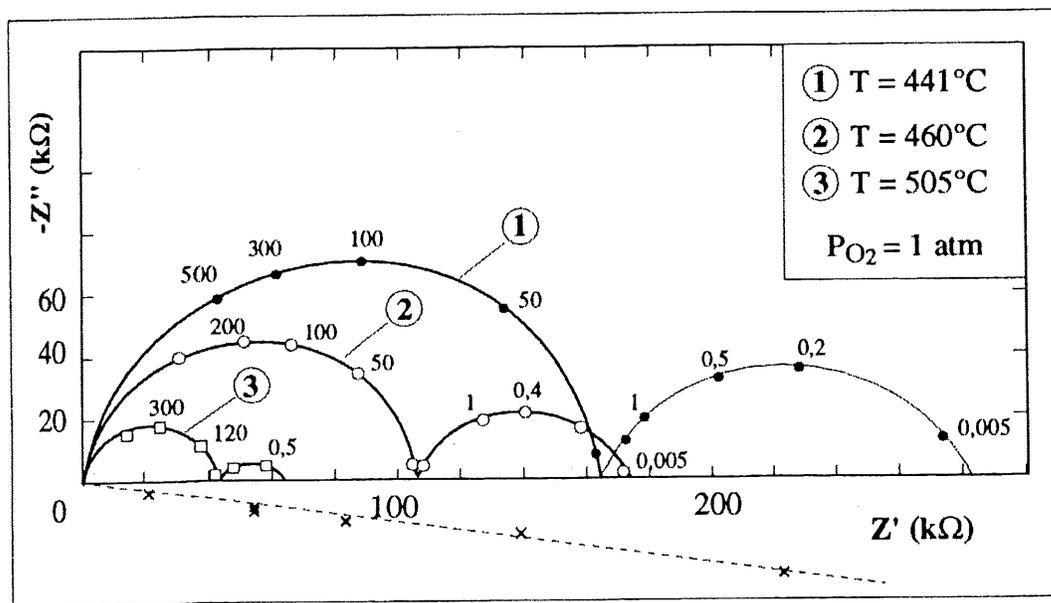


Figure 6.6 Évolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température sous une pression d'oxygène de 1 bar pour la cellule  $O_2$ , Pt/  $(CeO_2)_{1-x} - (CaO)_x$  / Pt,  $O_2$  [DESSPORTES, 1994].

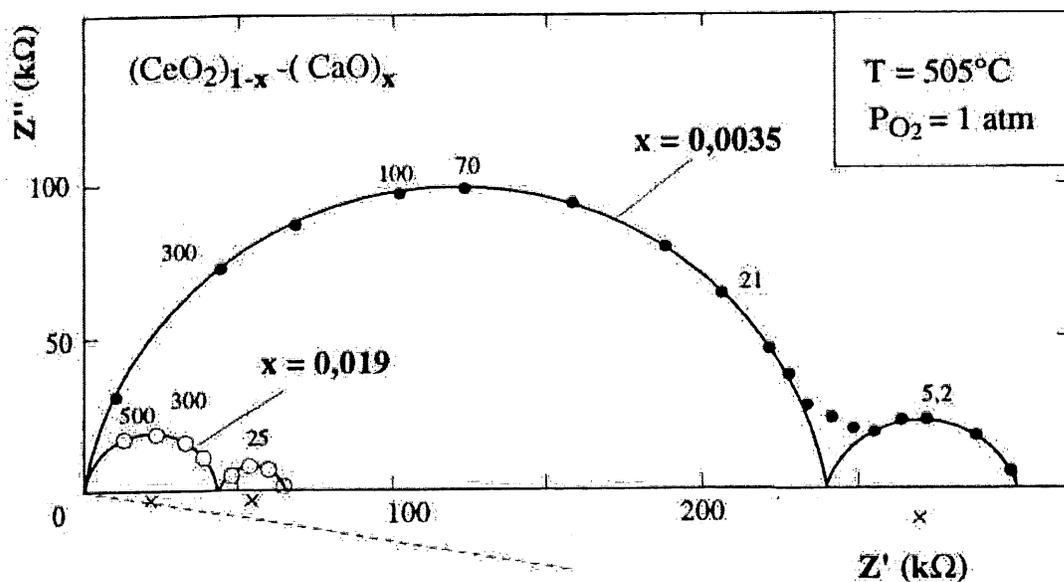


Figure 6.7 Évolution des diagrammes d'impédance avec la composition de l'électrolyte pour la cellule  $O_2$ , Pt/  $(CeO_2)_{1-x} - (CaO)_x$  / Pt,  $O_2$  à 505 °C sous une pression d'oxygène de 1 bar [DESSPORTES, 1994].

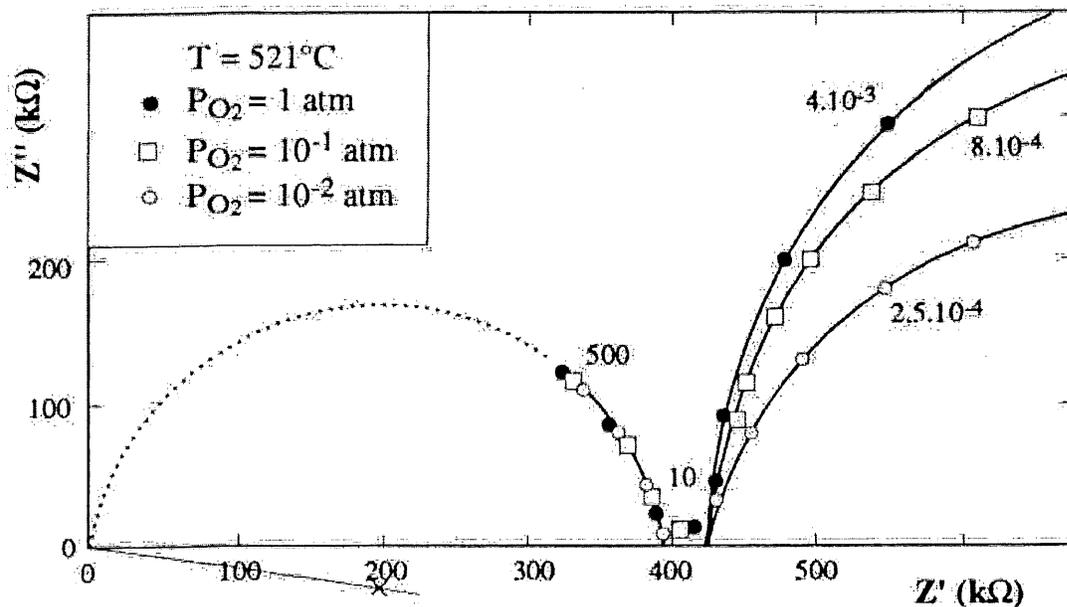


Figure 6.8 Évolution des diagrammes d'impédance en fonction de la pression partielle d'oxygène de 1 bar pour une cellule  $O_2$ , Pt/  $(CeO_2)_{1-x} - (CaO)_x$  / Pt,  $O_2$  à 505 °C [DESPORTES, 1994].

### 6.3 Expérimentation

#### 6.3.1 Instrumentation

La figure 6.9 montre le montage expérimental pour les mesures d'impédance. En A se trouve un Solartron SI 1287 Electrochemical Interface, en B un Solartron SI 1260 Analyseur de fréquence, en C un four Thermolyne 21100 Tube furnace et en D un contrôleur Eurotherm. Un thermocouple de type K de la compagnie Omega permet de mesurer la température au centre du four où se trouve la cellule électrochimique.

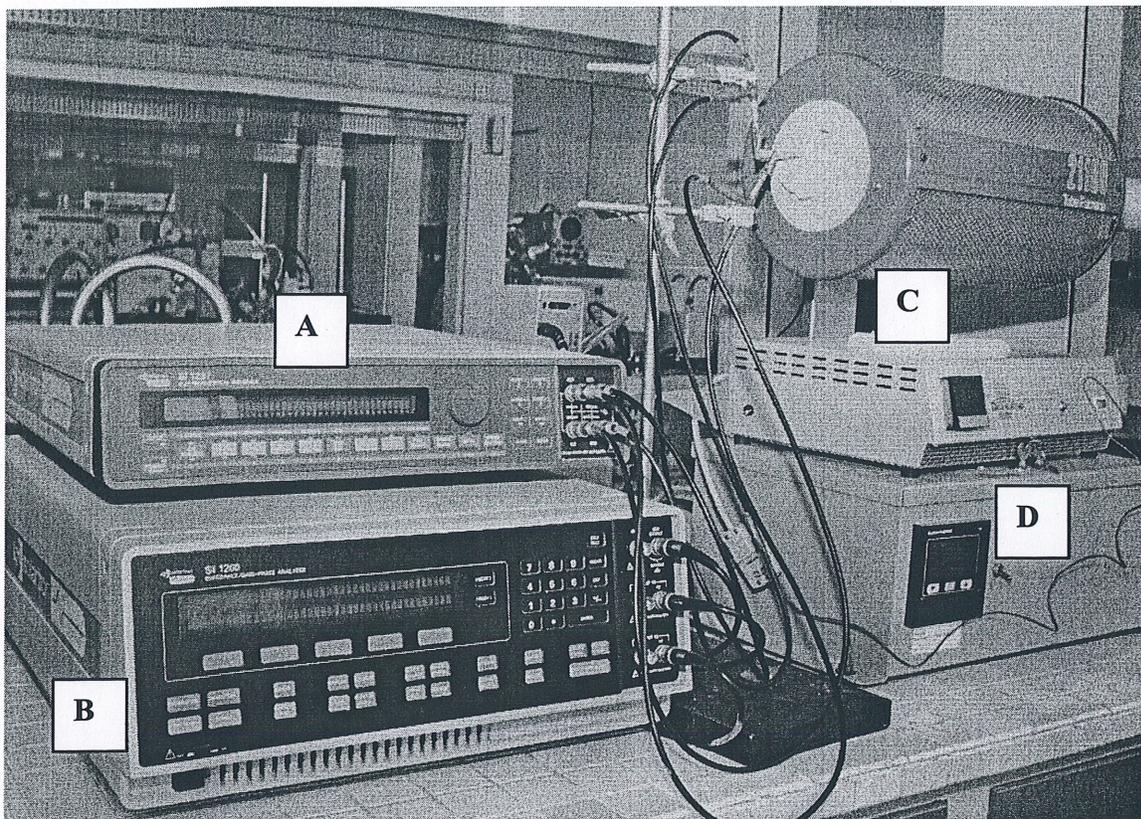


Figure 6.9 Montage expérimental pour les mesures d'impédance. (A) Solartron SI 1287 Electrochemical Interface, (B) Solartron SI 1260 Analyseur de fréquence, (C) four Thermolyne 21100 Tube furnace et (D) contrôleur Eurotherm.

Les figures 6.10 et 6.11 illustrent les cellules électrochimiques utilisées pour les mesures d'impédance sur des échantillons standards de YSZ 8 at. % de 0.016 cm d'épaisseur de la compagnie Fuel Cell Technologies LTD. La cellule illustrée à la figure 6.10 permet de faire les mesures d'un seul côté. En A sont illustrés les contacts d'or, en B l'échantillon d'électrolyte et sur celui-ci, pointées par les flèches, les électrodes peintes en or et en C les fils d'or servant au contact avec les appareils Solartrons. La figure 6.11 montre la cellule servant à faire les mesures des deux côtés. En A est illustré l'électrolyte et en B les électrodes d'or.

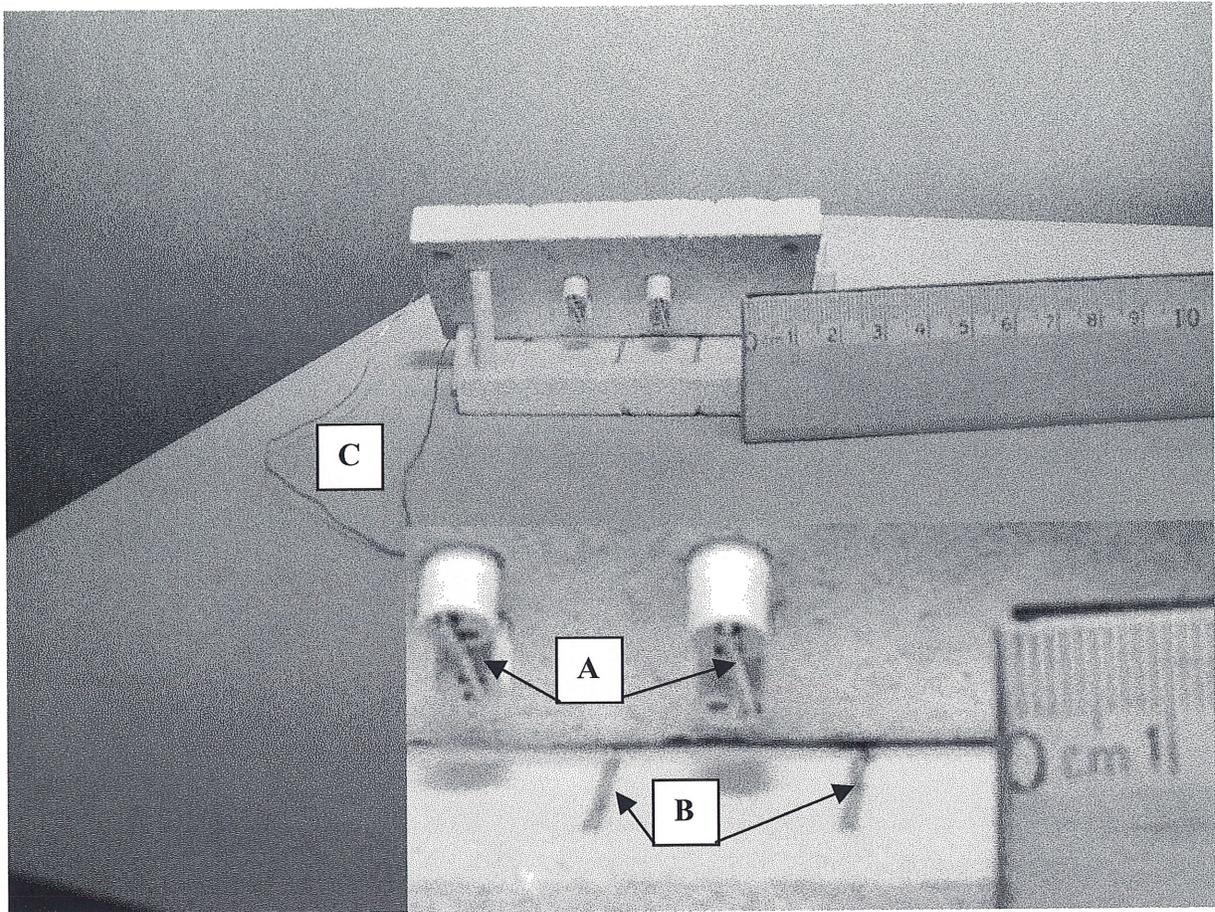


Figure 6.10 Cellule électrochimique permettant les mesures d'impédance avec les échantillons possédant des électrodes d'un même côté. (A) contacts d'or, (B) électrolyte et électrodes peintes en or pointées par les flèches et (C) fils d'or servant au contact avec les appareils Solartron.

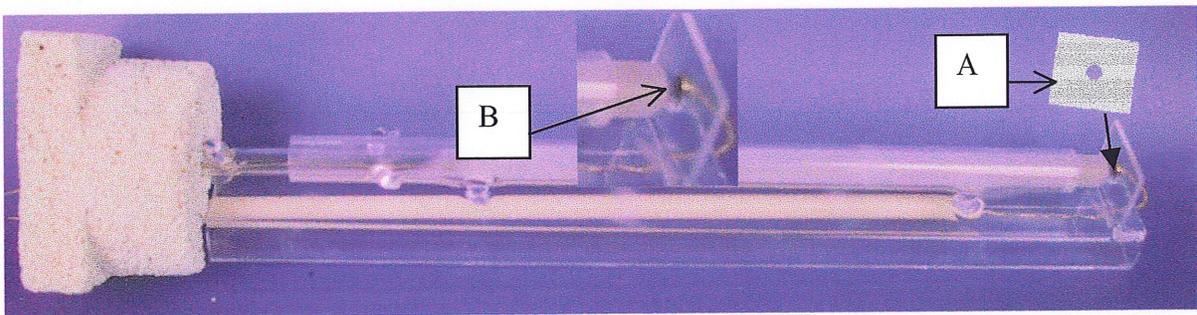


Figure 6.11 Cellule électrochimique permettant les mesures d'impédance avec les échantillons possédant des électrodes de chaque côté. (A) électrolyte, (B) électrodes d'or.

### 6.3.2 Expérimentation

Les mesures d'impédance détaillées au tableau 6.1 ont été faites sur des échantillons de YSZ 8 at % décrits au tableau 6.2.

**TABLEAU 6.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LES MESURES D'IMPÉDANCE**

Potentiel ac (mV)	Fréquence initiale (Hz)	Fréquence finale (Hz)	Température (°C)
10	500000	1	400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000

**TABLEAU 6.2 DIMENSION ET POSITION DES ÉLECTRODES**

Échantillon	A	B	C
Taille des électrodes	0.1 x 1 cm	0.1 x 2.5 cm (toute la largeur de l'électrolyte)	cercle de 0.5 cm de diamètre
Position des électrodes	même côté, séparées de 2 cm	même côté, séparées de 2 cm	De chaque côté, face à face
Schéma (en gris : électrolyte, en noir : électrode)			

La figure 6.12 montre les mesures de voltampérométrie cyclique pour l'échantillon A. Le tableau 6.3 donne les pentes des voltamprogrammes pour les différentes expériences. Les pentes inverses représentent la résistance à la réaction à l'électrode. La figure 6.12 montre qu'à 1000 °C la résistance augmente, car l'or est près de son point de fusion.

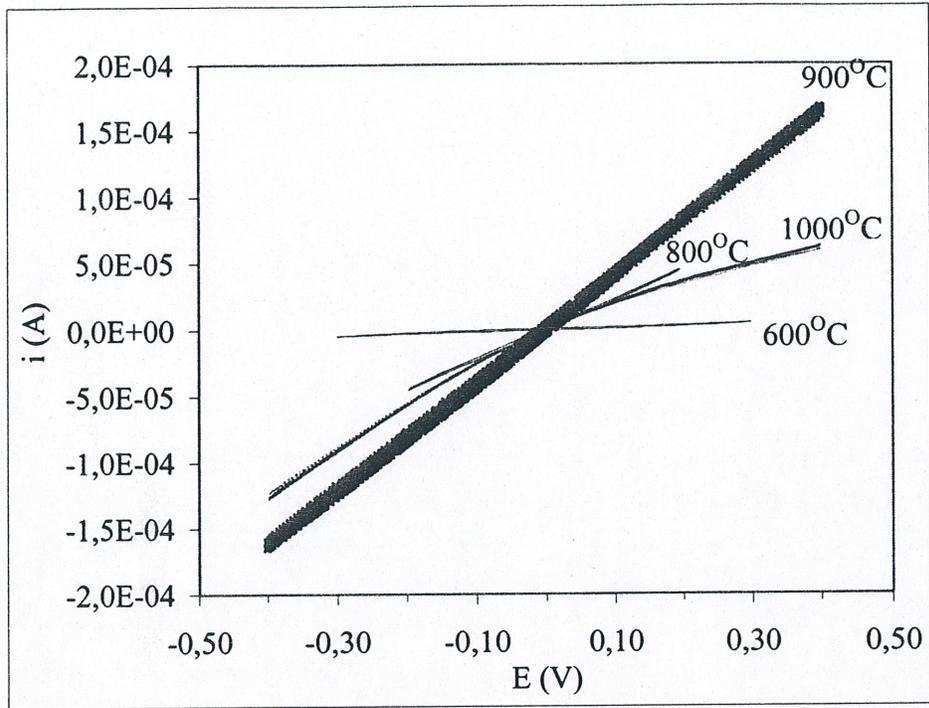


Figure 6.12 Voltampérométrie cyclique à 600. 800, 900 et 1000°C pour l'électrolyte A1.

**TABLEAU 6.3 RÉSISTANCE DE L'ÉCHANTILLON DE YSZ À PARTIR DES PENTES I EN FONCTION DE E**

Échantillon	Température initiale (°C)	Température finale (°C)	Conductance ( $\Omega^{-1}$ )	Résistance ( $\Omega$ )
A2*	416	409	$931 \times 10^{-7}$	$1.07 \times 10^6$
A2	517	513	$6.39 \times 10^{-6}$	$1.57 \times 10^5$
A1*	605	600	$1.25 \times 10^{-5}$	$7.98 \times 10^4$
A2	600	596	$1.39 \times 10^{-5}$	$7.17 \times 10^4$
A2	709	703	$5.10 \times 10^{-5}$	$1.96 \times 10^4$
A1	810	800	$2.19 \times 10^{-4}$	$4.57 \times 10^3$
A2	803	797	$1.61 \times 10^{-4}$	$6.20 \times 10^3$
A2	917	895	$4.36 \times 10^{-4}$	$2.29 \times 10^3$
A1	1013	987	$2.24 \times 10^{-4}$	$4.47 \times 10^3$
B	417	417	$1.60 \times 10^{-6}$	$6.26 \times 10^5$
B	508	508	$7.49 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^5$
B	605	601	$3.62 \times 10^{-5}$	$2.76 \times 10^4$
B	709	702	$1.38 \times 10^{-4}$	$7.26 \times 10^3$
B	812	805	$3.81 \times 10^{-4}$	$2.62 \times 10^3$
C	610	595	$5.60 \times 10^{-8}$	$1.79 \times 10^7$
C	707	693	$9.62 \times 10^{-7}$	$1.04 \times 10^6$
C	806	779	$1.11 \times 10^{-6}$	$9.03 \times 10^5$
C	515	512	$2.64 \times 10^{-6}$	$3.79 \times 10^5$
C	608	602	$8.99 \times 10^{-6}$	$1.11 \times 10^5$
C	714	704	$4.04 \times 10^{-6}$	$2.47 \times 10^5$

\*A1 et A2, sont deux séries d'expérience faites avec le même échantillon A.

La figure 6.13 illustre des exemples de plans complexe d'impédance mesurés pour les échantillons A, B et C.

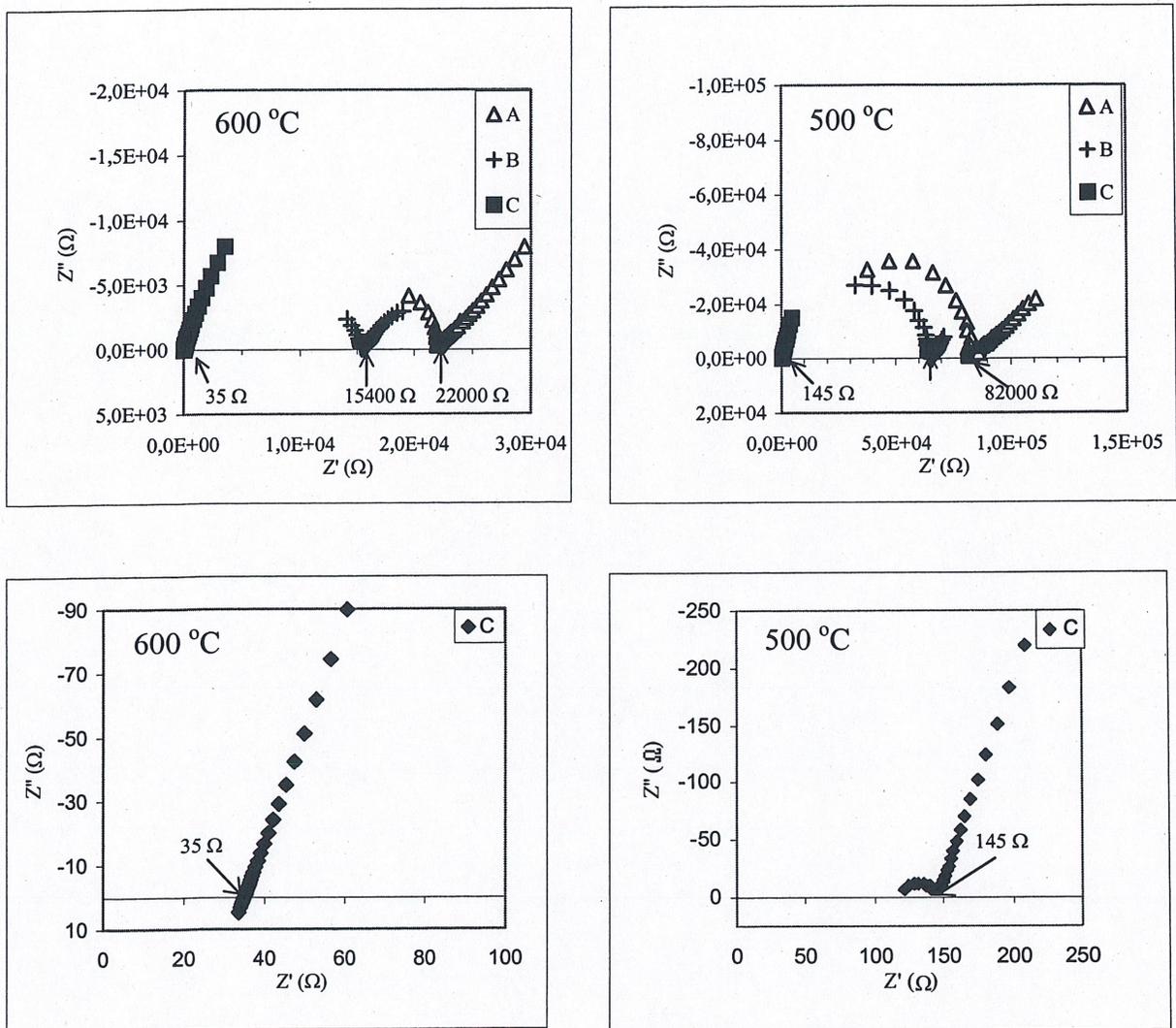


Figure 6.13 Graphiques complexes d'impédance mesurés à 600°C et à 500°C pour les échantillons A, B et C et agrandissements à 600°C et à 500°C pour l'échantillon C.

Le tableau 6.4 décrit les résultats des mesures d'impédance et les compare avec ceux de la littérature. Ces résultats sont portés en graphique à la figure 6.14. L'équation 6.42 a été utilisée pour calculer la résistivité spécifique à partir de la résistance déterminée par les mesures d'impédance. Pour les températures de 400 °C à 600 °C inclusivement, seule la conductivité ionique des grains a été prise en compte. La conductivité ionique totale (grain et joint de

grain) a été calculée pour les températures plus élevées. L'équation 6.43 permet par la suite de calculer la conductivité ionique totale.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (6.42)$$

$$\sigma = \rho^{-1} \quad (6.43)$$

Où :

$R$  : Résistance

$\rho$  : résistivité spécifique

$l$  : distance entre les deux électrodes

$A$  : aire de l'électrode

$\sigma$  : conductivité ionique

Exemple de calcul pour l'échantillon A (température 509 à 507 °C) :

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{(8.642 \times 10^4 \Omega)(1 \text{ cm} \times 0.016 \text{ cm})}{2 \text{ cm}} = 6.914 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{6.914 \times 10^2 \Omega \text{ cm}} = 1.45 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 1.45 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

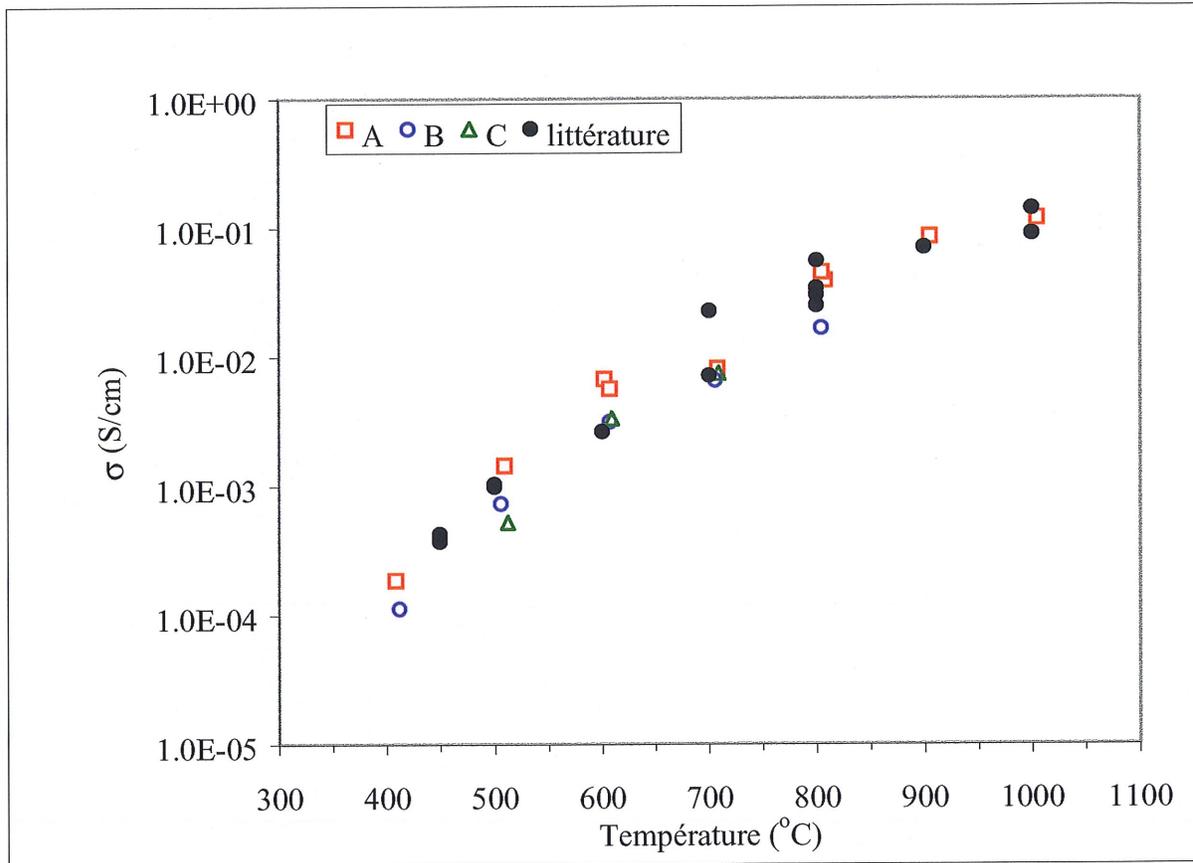


Figure 6.14 Représentation graphique de la conductivité ( $\sigma$ ) en fonction de la température pour les expériences A, B et C et les valeurs tirées de la littérature.

Il est possible de linéariser la courbe obtenue à la figure 6.14 en portant en graphique le  $\log(\sigma T)$  en fonction de  $1/T$ . Ce graphique est présenté à la figure 6.15. Selon l'équation 6.6 la pente permet de déterminer l'énergie d'activation pour la conductivité électrique (ionique et électronique) par porteur de charge et l'ordonnée à l'origine donne le logarithme du facteur pré-exponentiel A.

Exemple de calcul:

$$E_a = -mk$$

Où:

$m$  = pente

Pour l'échantillon A, la pente est tirée de l'équation de la droite pour l'échantillon A de la figure 6.15:

$$E_a = 10330 \text{ K} \times 1.38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} = 1.43 \times 10^{-22} \text{ kJ/par porteur de charge}$$

Pour les échantillons B et C les énergies d'activation obtenues expérimentalement sont respectivement de  $1.40 \times 10^{-22}$  kJ/par porteur de charge et de  $1.57 \times 10^{-22}$  kJ/par porteur de charge. Il n'y a pas une grande différence entre les échantillons A et B, par contre, l'échantillon C a une énergie d'activation environ 10 % plus élevée que les échantillons mesurés d'un seul côté. Cependant cette droite étant déterminée avec seulement trois points, la valeur obtenue ne permet pas d'affirmer statistiquement qu'elle est différente de celle des échantillons A et B. D'ailleurs, l'erreur sur la pente de l'échantillon C est trop grande pour dire que les valeur des pente sont différentes.

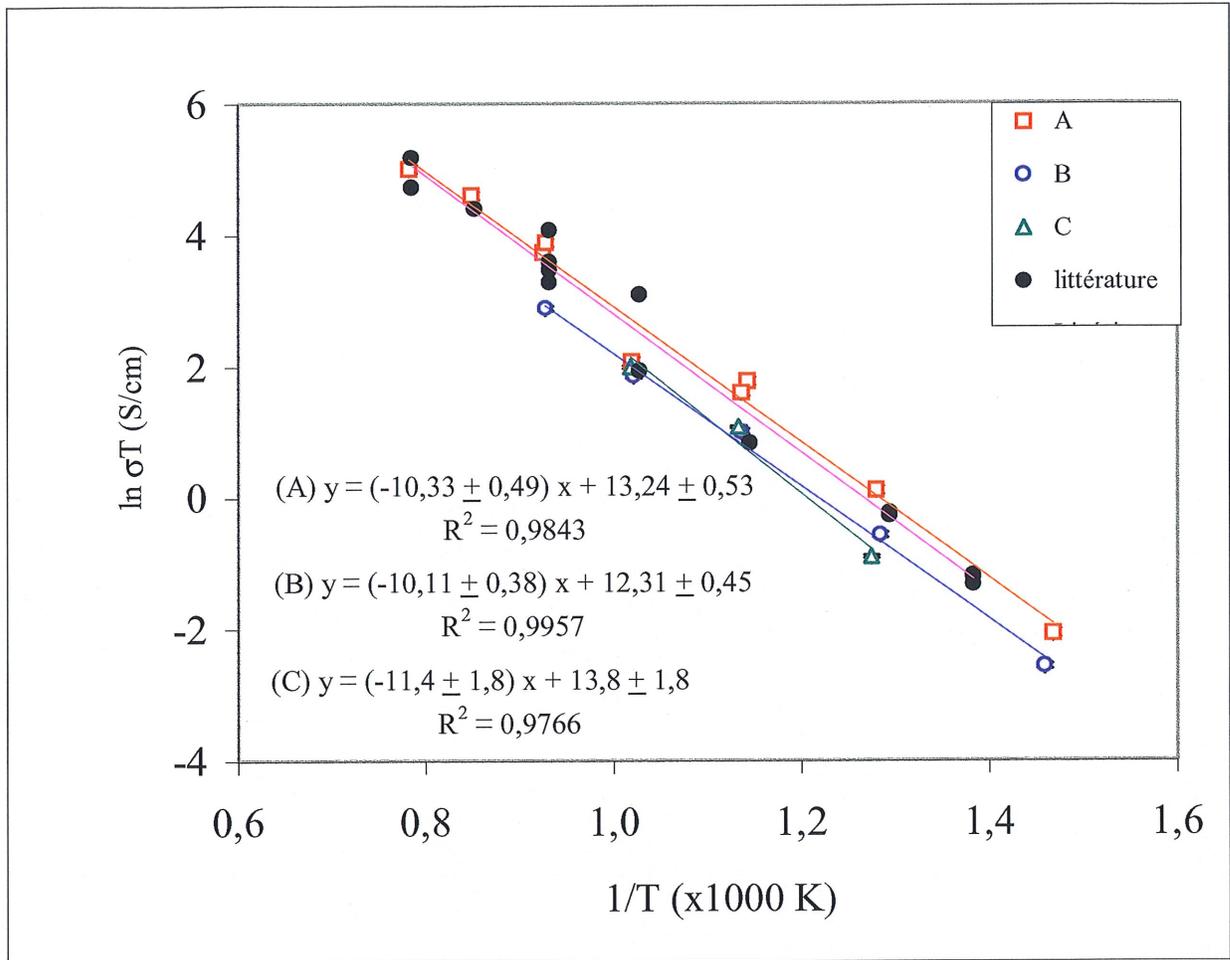


Figure 6.15 Linéarisation de la relation entre la conductivité ionique et la température pour les expériences A, B et C et les valeurs tirées de la littérature. (La taille des points expérimentaux inclue l'erreur sur les valeurs.)

**TABLEAU 6.4 RÉSULTATS DES MESURES DE LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE POUR LES EXPÉRIENCES A, B ET C**

Échantillon	T <sub>I</sub> moyenne (°C)	T <sub>F</sub> moyenne (°C)	Résistance moyenne (Ω)	Résistivité spécifique (Ω cm)	Conductivité ionique (S/cm)	Conductivité ionique (littérature) (S/cm)
A	408	407	$(6.688 \pm 0.048) \times 10^5$	$5.350 \times 10^3$	$(1.87 \pm 0.11) \times 10^{-4}$	$3.73 \times 10^{-4}$ (450 °C) (1) $4.12 \times 10^{-4}$ (450 °C) (2) $4.27 \times 10^{-4}$ (450 °C) (3)
A	509	507	$(8.642 \pm 0.036) \times 10^4$	$6.914 \times 10^2$	$(1.45 \pm 0.09) \times 10^{-3}$	$1.03 \times 10^{-3}$ (1) $9.9 \times 10^{-4}$ (3) $1 \times 10^{-3}$ (4)
A	602	598	$(1.838 \pm 0.044) \times 10^4$	$1.470 \times 10^2$	$(6.80 \pm 0.43) \times 10^{-3}$	$2.64 \times 10^{-3}$ (ca) (5)
A	607	603	$(2.199 \pm 0.052) \times 10^4$	$1.759 \times 10^2$	$(5.68 \pm 0.36) \times 10^{-3}$	$2.64 \times 10^{-3}$ (ca) (5)
A	708	703	$(1.534 \pm 0.037) \times 10^4$	$1.227 \times 10^2$	$(8.15 \pm 0.52) \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-2}$ (ca) (5) $7.15 \times 10^{-3}$ (ca) (5)
A	808	803	$(3.218 \pm 0.059) \times 10^3$	$2.574 \times 10^1$	$(3.88 \pm 0.24) \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-2}$ (1) $2.5 \times 10^{-2}$ (3) $3.4 \times 10^{-2}$ (3) $5.5 \times 10^{-2}$ (6) $3.01 \times 10^{-2}$ (7)
A	805	798	$(5.303 \pm 0.089) \times 10^3$	$4.242 \times 10^1$	$(4.55 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-2}$ (1) $2.5 \times 10^{-2}$ (3) $3.4 \times 10^{-2}$ (3) $5.5 \times 10^{-2}$ (6) $3.01 \times 10^{-2}$ (7)
A	905	896	$(1.465 \pm 0.032) \times 10^3$	$1.172 \times 10^1$	$(8.53 \pm 0.54) \times 10^{-2}$	$7.01 \times 10^{-2}$ (ca) (5)
A	1005	998	$(1.064 \pm 0.013) \times 10^3$	$8.512 \times 10^0$	$(1.17 \pm 0.07) \times 10^{-1}$	$8.9 \times 10^{-2}$ (3) $1.4 \times 10^{-1}$ (3)
B	412	411	$(4.445 \pm 0.046) \times 10^5$	$8.890 \times 10^3$	$(1.12 \pm 0.04) \times 10^{-4}$	$3.73 \times 10^{-4}$ (450 °C) (1) $4.12 \times 10^{-4}$ (450 °C) (2) $4.27 \times 10^{-4}$ (450 °C) (3)
B	506	504	$(6.822 \pm 0.020) \times 10^4$	$1364 \times 10^3$	$(7.33 \pm 0.27) \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-3}$ (1) $9.9 \times 10^{-4}$ (3) $1 \times 10^{-3}$ (4)
B	607	603	$(1.594 \pm 0.020) \times 10^4$	$3.188 \times 10^2$	$(3.14 \pm 0.12) \times 10^{-3}$	$2.64 \times 10^{-3}$ (ca) (5)
B	706	701	$(7.587 \pm 0.074) \times 10^3$	$1.517 \times 10^2$	$(6.59 \pm 0.25) \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-2}$ (ca) (5) $7.15 \times 10^{-3}$ (ca) (5)
B	805	799	$(2.999 \pm 0.038) \times 10^3$	$5.998 \times 10^1$	$(1.67 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-2}$ (1) $2.5 \times 10^{-2}$ (3) $3.4 \times 10^{-2}$ (3) $5.5 \times 10^{-2}$ (6) $3.01 \times 10^{-2}$ (7)
C	512	507	$(1.564 \pm 0.020) \times 10^2$	$1.919 \times 10^3$	$(5.21 \pm 0.23) \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-3}$ (1) $9.9 \times 10^{-4}$ (3) $1 \times 10^{-3}$ (4)
C	609	603	$(2.436 \pm 0.026) \times 10^1$	$2.989 \times 10^3$	$(3.35 \pm 0.14) \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^{-3}$ (ca) (5)
C	709	697	$(1.088 \pm 0.003) \times 10^1$	$1.335 \times 10^2$	$(7.49 \pm 0.32) \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-2}$ (ca) (5) $7.15 \times 10^{-3}$ (ca) (5)

(1) : [VITING et coll., 1998], (2) : [VERKERK et coll. 1982] (3) : [VLADISLAV et coll., 1999] (4) : [ORLIUKAS 1991], (5) : [SCHOULER, 1979], (6) : [CIACCHI et coll., 1994], (7) : [EGUCHI, 1997]

## 6.4 Conclusion

Les mesures ont été effectuées lorsque le four était éteint, car le chauffage permettant de garder la température constante induit un bruit si grand dans les mesures qu'il est impossible d'obtenir quelque résultat que ce soit. Les résultats obtenus à 1000 °C sont litigieux, car le point de fusion de l'or (1064.43 [ LIDE et coll., 1995]) est presque atteint. D'ailleurs, les électrodes se soudent aux fils d'or au voisinage de 900 °C. Aussi, les voltampérogrammes illustrés à la figure 6.13 montrent que la résistance augmente à 1000°C. Les résultats obtenus et décrits dans le tableau 6.4 et la figure 6.15 montrent que les mesures faites d'un seul côté de l'électrolyte sont envisageables.

L'échantillon de type B a pour toutes les températures, une plus grande résistance que celui de type A. Une fissure dans l'échantillon de type B au niveau d'une des électrodes pourrait expliquer ce phénomène. L'échantillon B possède une conductivité très semblable à celle de l'échantillon C. Les mesures d'impédance sur l'échantillon C ont été faites comme dans la littérature des deux côtés de l'échantillon. Pour mesurer d'un seul côté, il serait donc préférable de faire les mesures avec la méthode B. Le fait que les mesures en B et en C donnent une conductivité plus faible que la majorité des résultats de la littérature ne signifie pas que les résultats sont mauvais. En fait, l'échantillon de YSZ analysé peut avoir une microstructure telle que sa conductivité est plus faible que celle des échantillon de la littérature.

Les échantillons d'électrolyte analysés étaient très minces (0,16 mm). Le courant passe à travers toute l'épaisseur de cet électrolyte pour se rendre d'une électrode à l'autre situé d'un même côté (échantillons A et B). La longueur de la surface peinte ainsi que l'épaisseur de l'électrolyte sont donc les deux dimensions de surface des électrodes. La largeur de l'électrode est négligeable, car le courant prend le plus court chemin d'une électrode à l'autre. À partir d'une certaine épaisseur, le courant sera plus dense à la surface où sont peintes les électrodes et de moins en moins dense vers l'autre surface. Une étude en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte devra être faite pour déterminer à partir de quelle dimension l'épaisseur de l'électrolyte ne peut plus être considérée comme étant un des côtés de l'électrode.

## CONCLUSION

Ce projet global de synthèse de nouveaux électrolytes pour les piles SOFC se divise en plusieurs étapes. La première est de mettre au point une méthode de synthèse d'électrolyte par projection de suspension/solution par plasma de façon à pouvoir entreprendre une étude de synthèse de chimie combinatoire afin de trouver le meilleur électrolyte à des températures entre 500 et 700 °C. Une méthode de mesure de la conductivité ionique doit aussi être élaborée de façon à qualifier ou rejeter rapidement les échantillons produits par plasma. Par la suite, une étude de modélisation mathématique [BUTLER et coll. 1983, SHANNON et coll., 1969, GERHARDT-ANDERSON et coll., 1981] permettra de valider les résultats et de mieux comprendre les processus en jeux. La présente étude a d'abord permis d'élaborer une technique de synthèse d'électrolyte dense par plasma ainsi que d'explorer une nouvelle méthode de mesure de conductivité ionique.

Des électrolytes de YSZ 8 at. % ont été synthétisés par projection de poudre par plasma. Ces échantillons ont servi d'étalon de comparaison en ce qui concerne la porosité et la composition pour les échantillons fabriqués par projection de suspension/solution par plasma.

Les premières études de projection de suspension ont été réalisées avec des suspensions d'oxyde (8 at. %  $Y_2O_3$  dans  $ZrO_2$  et 10 at. %  $Y_2O_3$  + 10 at. %  $La_2O_3$  dans  $CeO_2$ ). Les poudres initiales disponibles sur le marché au moment des expérimentations étaient malheureusement de trop grandes tailles pour permettre qu'elles soient complètement fondues dans le plasma lorsque projetées sous forme de suspension. Les échantillons obtenus sont donc très poreux et non homogènes. Le manque d'homogénéité est aussi dû au fait que les suspensions n'étaient pas elles-même homogènes, pas plus que stables, encore une fois à cause de la forte taille des particules initiales. Cette technologie pourrait donner des résultats intéressants avec de plus fines poudres.

Les solutions de nitrates ont les avantages d'abord d'être des solutions, donc d'être homogènes et aussi d'être faciles et rapides à synthétiser. Cependant, les atomes de cérium sont sous forme de complexes hydratés dans l'eau ce qui requiert une très grande énergie dans le plasma pour fabriquer des poudre et ensuite, pendant la même expérience de projection, produire un

revêtement dense. En fait, une pâte est déposée sur le substrat et est recuite par le plasma lors des passages subséquents sous ce dernier. Pour vraiment synthétiser l'électrolyte par plasma et non par ce frittage déguisé, il faudrait une optimisation serrée des paramètres de projection. Les paramètres visés seraient le débit de solution, la distance de projection et la puissance du plasma.

Les suspensions/solutions à base de chlorure ou d'hydroxyde requièrent beaucoup moins d'énergie dans le plasma pour la synthèse des électrolytes. Elles sont malheureusement très corrosives pour les appareillages métalliques. Des analyses en fonction du débit de solution, de la distance de projection, de la puissance et de la taille des gouttelettes atomisées ont été réalisées avec les deux types de solution de chlorures. Avec de fines gouttelettes, des dépôts très poreux sont obtenus et les applications seront plus de l'ordre de la synthèse des anodes pour les SOFC. Avec la sonde Tekna des dépôts plus dense ont été obtenus. À grand débit, la buse supersonique se bloque et des dépôts extrêmement poreux en résulte. À faible débit de solution, les dépôts obtenus sont beaucoup plus denses. Une grande puissance permet d'obtenir une très grande densité à courte ou grande distance. Par contre, plus la distance est faible, plus les fissures lors du refroidissement des échantillons sont nombreuses et de grandes tailles. À plus faible puissance, les fissures n'apparaissent pas, mais les dépôts sont trop poreux pour les appliquer à la synthèse d'électrolyte. Une étude statistique incluant les facteurs de puissance, de distance, de type de substrat et de taux de refroidissement de l'échantillon permettrait d'optimiser d'avantage cette technique. Il serait bien aussi d'optimiser cette dernière pour en réduire le nombre de passages nécessaires pour l'obtention de l'épaisseur désirée. Ceci faciliterait l'approche combinatoire en imaginant un échantillon dont la composition varierait au cours de la projection qui serait effectuée en un seul passage. L'utilisation de la PSP de chlorures est donc fortement envisageable pour la synthèse d'électrolyte pour les SOFC.

Des mesures d'impédance ont été effectuées pour valider le procédé de mesure d'un seul côté de l'électrolyte. Cette technique est essentielle dans l'optique des analyses de conductivité dans le cadre de l'étude combinatoire. Les analyses effectuées avec des électrodes situées des deux côtés de l'électrolyte donnent des résultats similaires à la littérature et aux échantillons

mesurés avec des électrodes situées d'un seul côté de l'électrolyte. Il semble préférable de peindre les électrodes sur toute la largeur de l'électrolyte pour faire les mesures d'un seul côté. Pour des échantillons minces d'électrolyte déposés sur des substrats électriquement isolants, les mesures de conductivité ionique d'un seul côté permettront de déterminer la conductivité ionique des divers électrolytes et de comparer ces derniers entre eux. Certaines recommandations peuvent cependant être faites, soit de réduire le bruit généré par le four et de changer sinon toutes les parties en or ou au minimum les électrodes par du platine à moins de vouloir limiter les mesures à 800 °C.

En somme, ce travail a permis de mettre au point une technique de projection de suspension/solution par plasma pour la synthèse d'électrolyte dense pour les SOFC. Cette technique est avant-gardiste, car elle permet, en quelques minutes, à la fois de synthétiser l'électrolyte et de le mettre en forme (dépôt mince et dense) pour les mesures de conductivité subséquentes. Il a fallu être aussi innovateur pour les mesures de conductivité ionique. En effet, la littérature ne révèle aucune expérience faite d'un seul côté de l'électrolyte. Il faut donc soit faire des mesures d'impédances sur un électrolyte assez épais pour qu'il soit décollable de son substrat et qu'il ne brise pas lorsque les électrodes y sont peintes. ou bien il faut synthétiser une pile complète (anode et cathode incluses) afin de supporter l'électrolyte. Ces deux techniques coûtent cher en temps et en produit ce qui n'est pas recommandé pour une approche combinatoire. Encore une fois, les résultats sont concluants. Il est donc possible d'appliquer la chimie combinatoire pour la recherche de nouveaux électrolytes pour les SOFC à l'aide de la projection de solution de chlorure pas plasma et des mesures d'impédance d'un seul côté de l'électrolyte.

Les prochaines études viseront à synthétiser des électrolytes par projection de chlorures par plasma. Les compositions des mélanges de dopants respecteront un rayon moyen égale au rayon critique. Les concentrations de mélange de dopant dans le céria varieront autour de 20%. L'objectif est d'obtenir la conductivité ionique maximale. Cette conductivité sera déterminée à l'aide de mesure d'impédance d'un seul côté. Ces méthodes de synthèse et d'analyse rapides permettront d'étudier une multitude d'échantillons et de discriminer efficacement les candidats prometteurs des autres. Aussi, puisque la synthèse de dépôt poreux

est possible par la même méthode en changeant seulement la sonde de projection (partie la plus rapide et la plus simple à changer de l'installation plasma) une pile complète pourrait être synthétisée en quelques minutes. Des recherches sont d'ailleurs en cours depuis peu afin d'appliquer la technique découverte dans ce travail à la projection d'anode pour les SOFC.

## ANNEXE 1

### MÉTHODE DE POLISSAGE



Centre de Recherche en  
Technologie des Plasmas  

---

Plasma Technology  
Research Centre

Département de génie chimique  
Université de Sherbrooke  
Sherbrooke (Québec) CANADA J1K 2R1  
Tél. (819) 821-7171  
Fax (819) 821-7955

## LABORATOIRE PROCÉDURE DE POLISSAGE

Échantillon : Zirconia ZrO<sub>2</sub> Ceramic

### Sablage :

Rotation du plateau supérieur : Contraire

Surface	Lubrifiant	Abrasif	Vitesse	Poids/échantillon	Temps
Carbimet	Eau	180, 240, 320, 400 grit	250 rpm	5 lbs	30 sec.
Carbimet	Eau	600 grit	250 rpm	5 lbs	30 sec.

### Polissage grossier :

Rotation du plateau supérieur : Complémentaire

Surface	Lubrifiant	Abrasif	Vitesse	Poids/échantillon	Temps
Texmet 1000	Aucun	Metadi Suprême 9µm	120 rpm	6 lbs	2min.30sec.
Texmet 1000	Aucun	Metadi Suprême 3µm	120 rpm	6 lbs	2min.30sec.

### Polissage final :

Rotation du plateau supérieur : Contraire

Surface	Lubrifiant	Abrasif	Vitesse	Poids/échantillon	Temps
Microcloth	Aucun	Masterpolish	120 rpm	10 lbs	2 minutes

Les 20 dernières secondes, lubrifier le tissu avec de l'eau



Centre de Recherche en  
Technologie des Plasmas

Plasma Technology  
Research Centre

Département de génie chimique  
Université de Sherbrooke  
Sherbrooke (Québec) CANADA J1K 2R1  
Tél. (819) 821-7171  
Fax (819) 821-7955

## LABORATOIRE PROCÉDURE DE POLISSAGE

Échantillon : Poudre de Al-Ni

### Sablage :

Rotation du plateau supérieur : Complémentaire

Surface	Lubrifiant	Abrasil	Vitesse	Poids/échantillon	Temps
Carbimet	Eau	240, 320, 400, 600 grit	120 rpm	7 lbs	1:30 chaque

### Polissage grossier :

Rotation du plateau supérieur : Complémentaire

Surface	Lubrifiant	Abrasil	Vitesse	Poids/échantillon	Temps
Texmet 1000	Aucun	Metadi Suprême 9µm	120 rpm	7 lbs	5:00
Texmet 1000	Aucun	Metadi Suprême 3µm	120 rpm	7 lbs	5:00

### Polissage final :

Rotation du plateau supérieur : Complémentaire

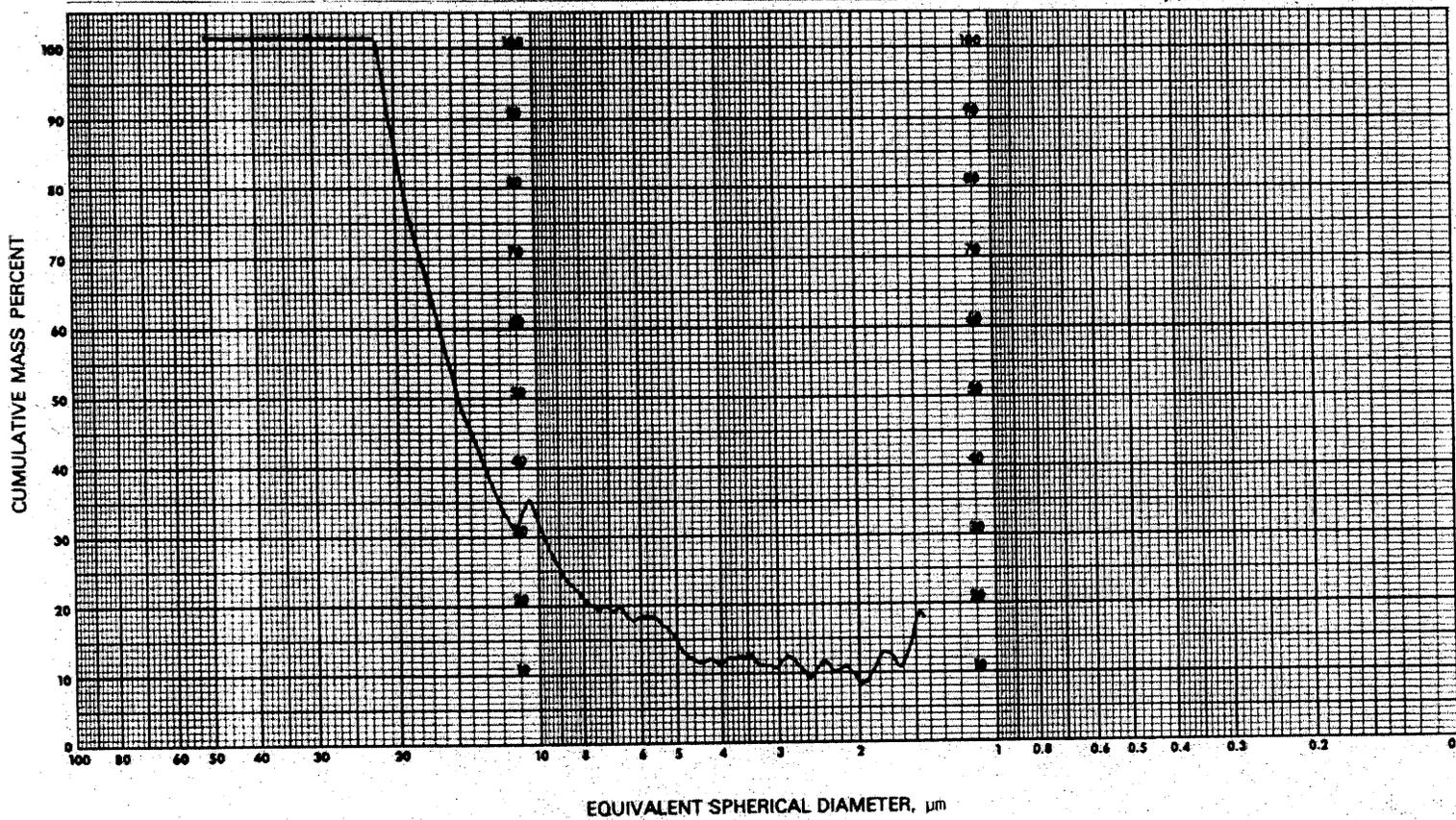
Surface	Lubrifiant	Abrasil	Vitesse	Poids/échantillon	Temps
Microcloth	Aucun	Mastermet II	120 rpm	7 lbs	3:00

Les 20 dernières secondes, lubrifier le tissu avec de l'eau

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

SAMPLE IDENTIFICATION CaO<sub>2</sub>  
 Density 7.132 g/cc LIQUID Sucrose 20% Density 1.077g/cc Viscosity 1.40 cp  
 Preparation Sucrose 20% + P11 1 goutte

DATE 2 nov '99  
 BY IKJ  
 TEMPERATURE 33 °C  
 RATE 916 START DIA. 50 μm



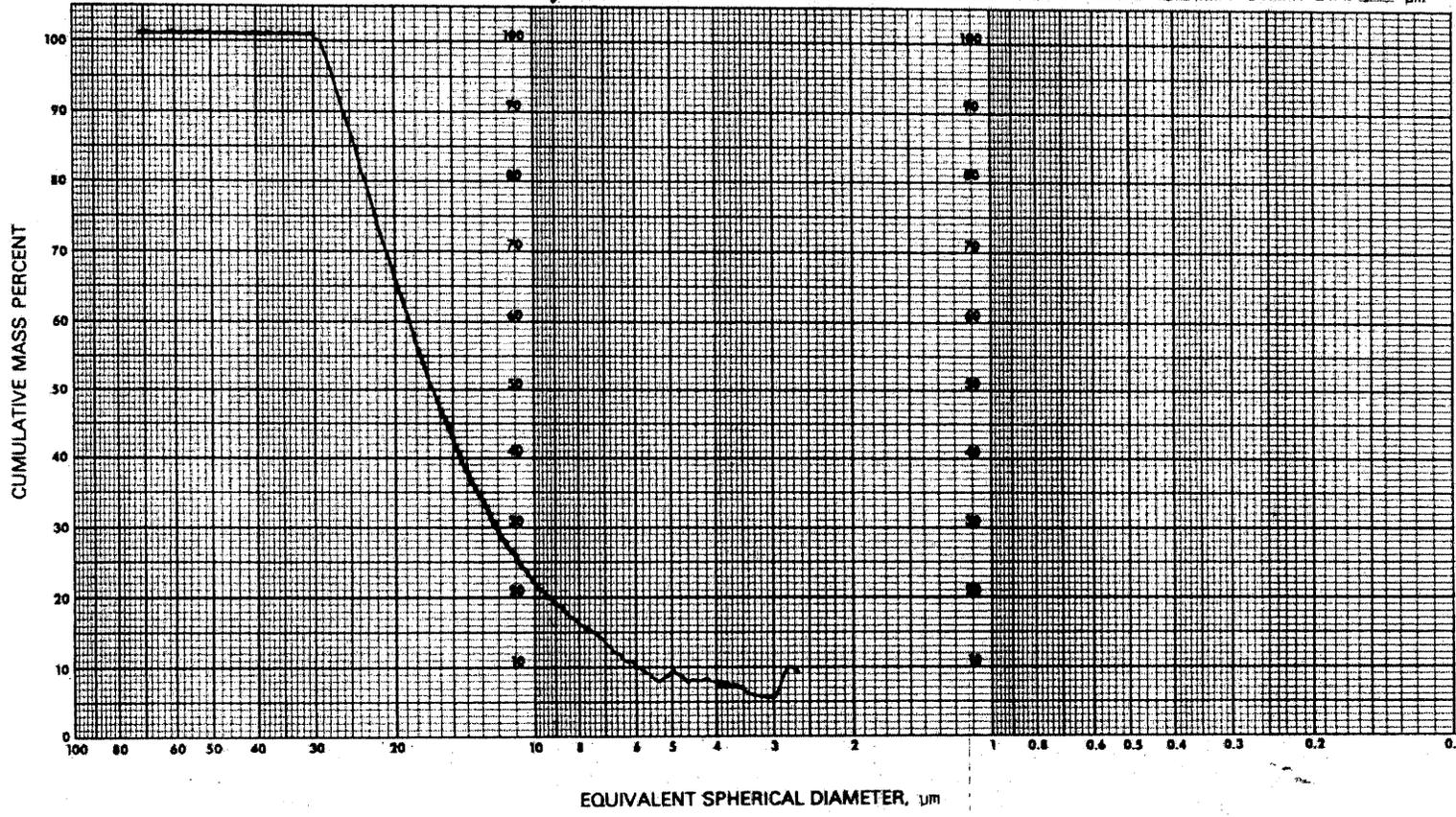
GRAPHIC CONTROLS CORPORATION  
 BUFFALO, NEW YORK  
 PRINTED IN U.S.A.

AMC Form 500/42701

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

SAMPLE IDENTIFICATION Ca<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Density 6.51 g/cc LIQUID Sucrose 30% Density 1.133 g/cc Viscosity 2.28 cp  
Preparation ultrasonic 3 min  
1 goutte P-11 dispersant

DATE 2 mar '99  
BY JKL  
TEMPERATURE 32 °C  
RATE 981 START DIA. 70 μm



GRAPHIC CONTROLS CORPORATION  
BUFFALO, NEW YORK

### PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

SAMPLE IDENTIFICATION YSZ

DATE 2 Nov 99

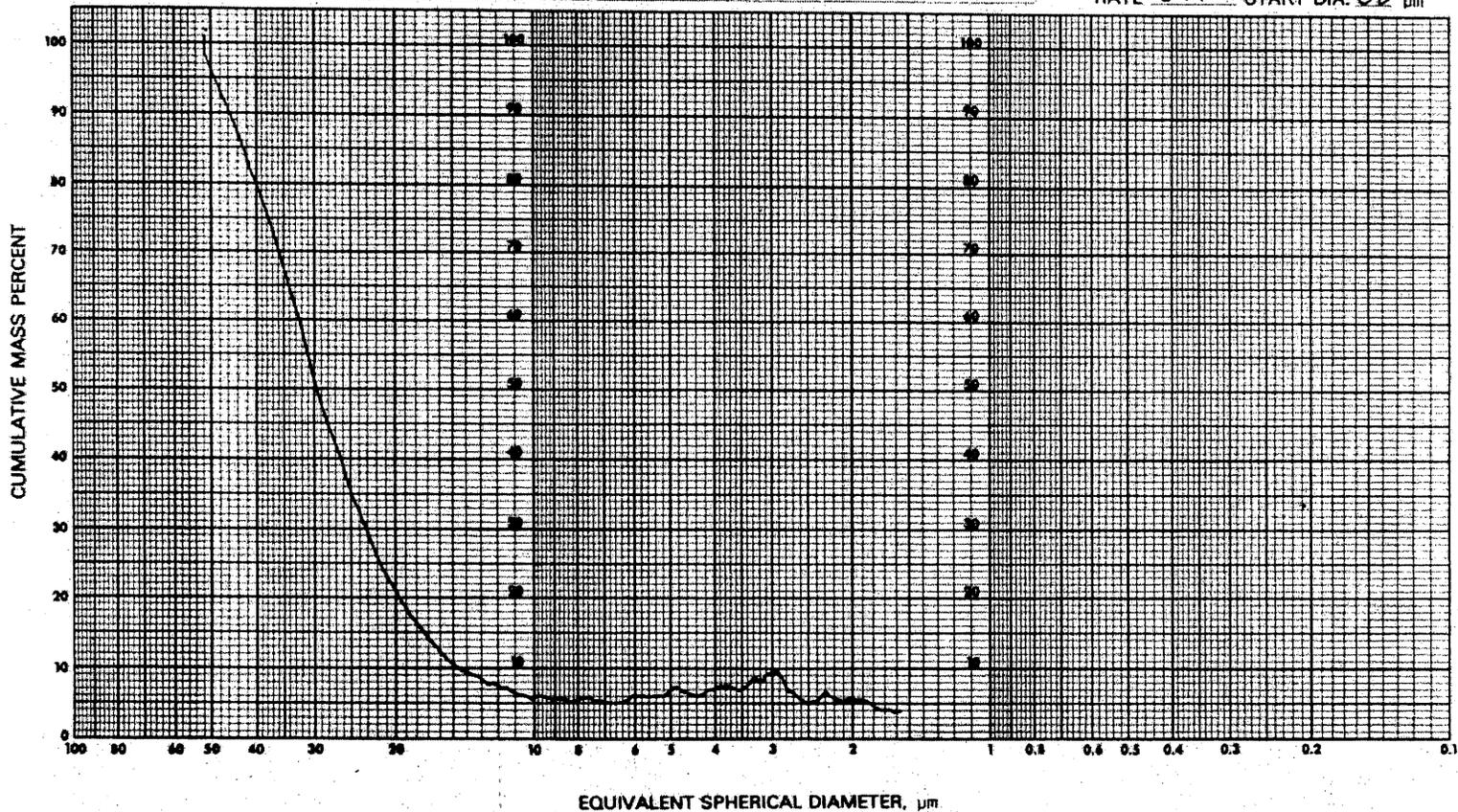
Density 5.99 g/cc LIQUID Sucrose 20% Density 1.078 g/cc Viscosity 1493 cp

BY RLK

Preparation Sucrose 20%

TEMPERATURE 30 °C

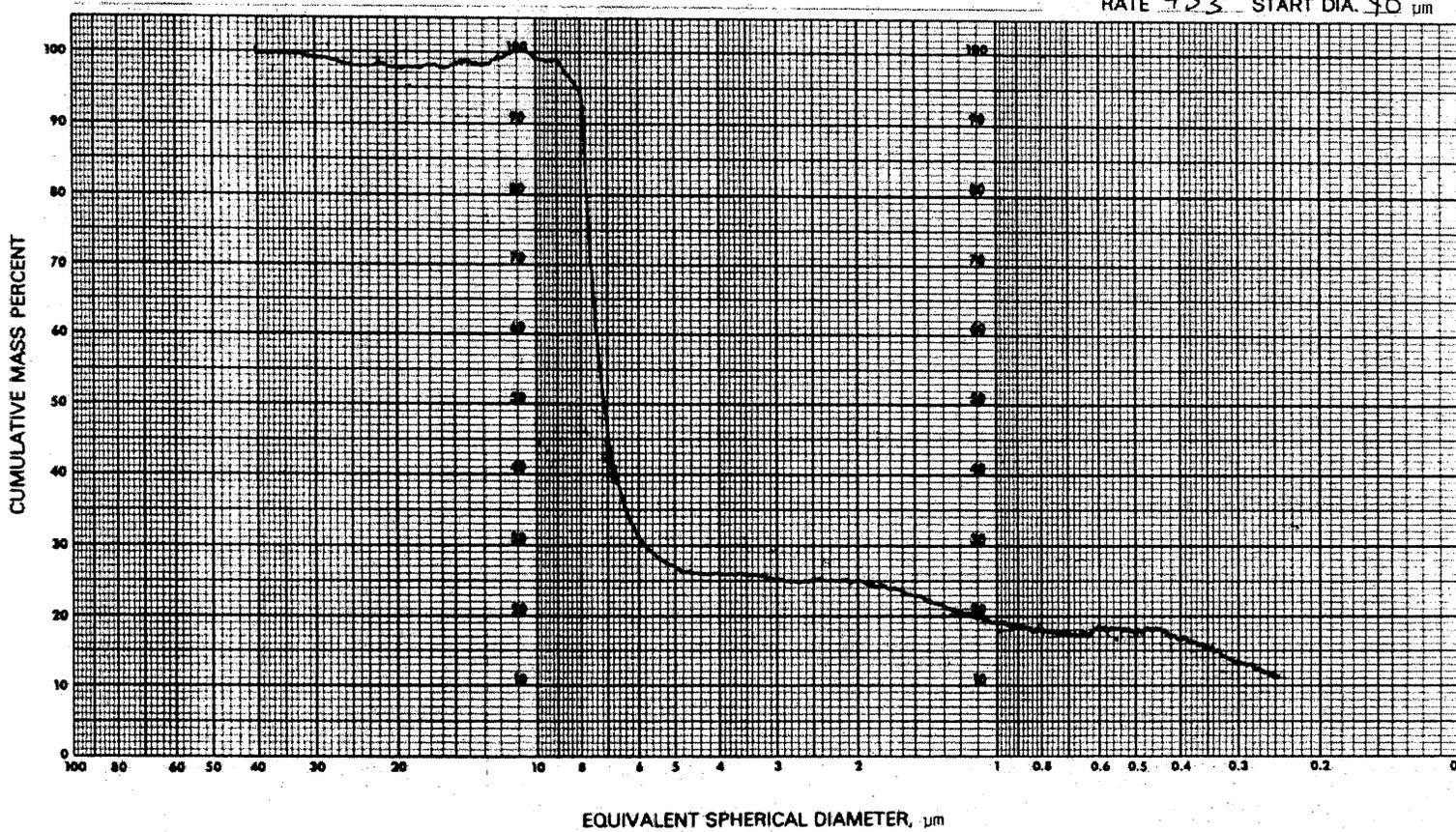
RATE 697 START DIA. 50 μm



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

SAMPLE IDENTIFICATION Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Density 5.01 g/cc LIQUID H<sub>2</sub>O Density 0.995 g/cc Viscosity 0.768 cp  
Preparation ultrasonic 3 min disp; 1 gentle P-11

DATE 2 nov 199  
BY LKL  
TEMPERATURE 35 °C  
RATE 753 START DIA. 40 μm



100

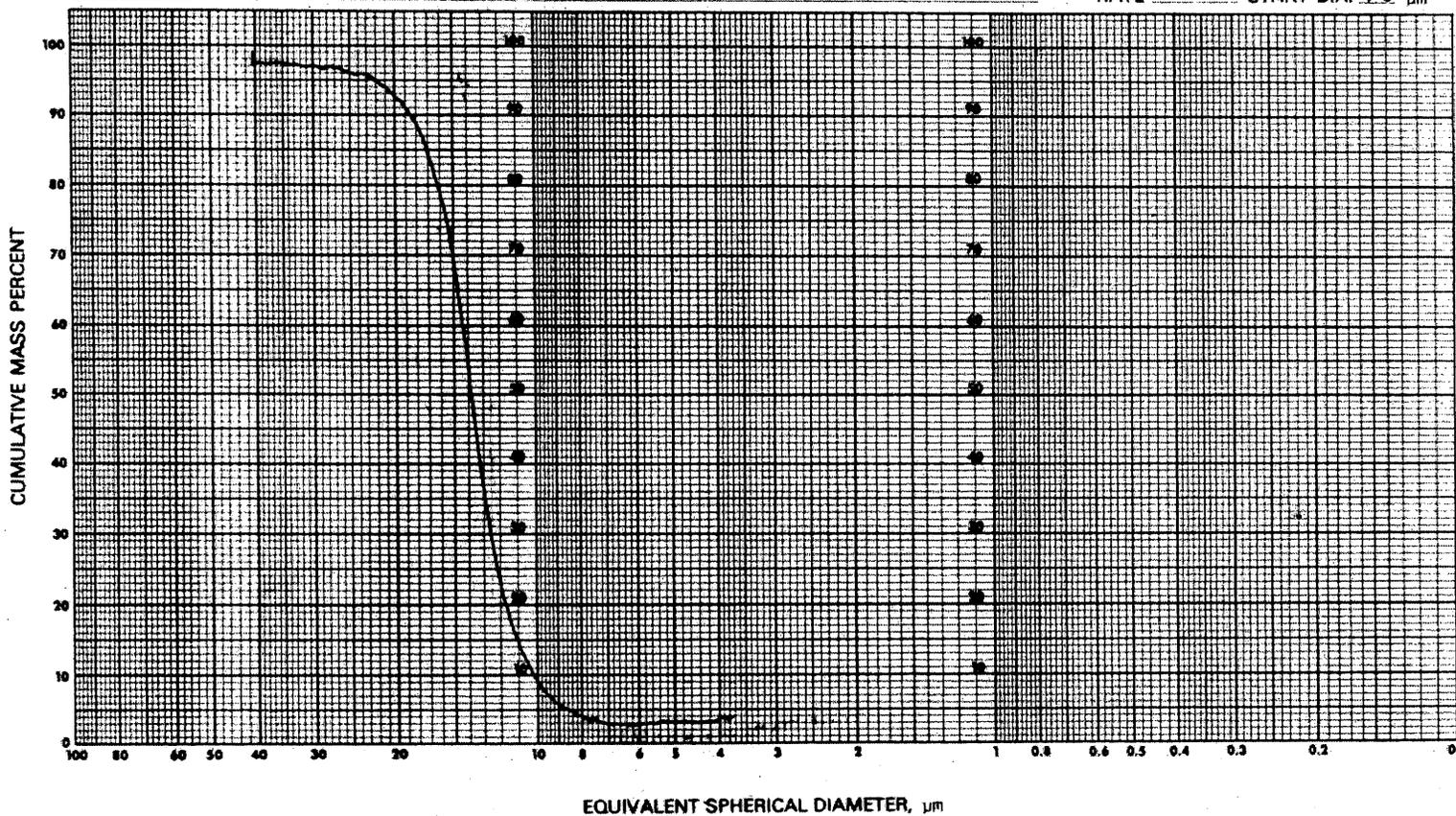
GRAPHIC CONTROLS CORPORATION  
BUFFALO, NEW YORK  
PRINTED IN U.S.A.

MAIC Form 500/4571

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

SAMPLE IDENTIFICATION ZrO<sub>2</sub> (3)  
Density 5.89 g/cc LIQUID 0.996 Density 0.996 g/cc Viscosity 0.800 cp  
Preparation 2g. ZrO<sub>2</sub> cons 50 ml H<sub>2</sub>O + 1 gottle P11  
ultrasons 3 min

DATE 2 nov. '99  
BY lk2  
TEMPERATURE 30 °C  
RATE 829 START DIA. 90 μm



101

## BIBLIOGRAPHIE

- ALI, N., AHMAD, W., HASSAN, I.U., REGO, C.A. (1998) *Deposition of synthetic diamond films: PVD, CVD, and multiplexed lasers*, Surface Engineering, vol. 14, p. 292-294.
- AMULYA, K.N., REDDY, R.H., WILLIAMS, T.B. (1997) *Energy after Rio, Propects and Challenges*, New York, Publications des Nations Unies, 180 p.  
[http://www.undp.org/seed/energy/exec\\_fr.html](http://www.undp.org/seed/energy/exec_fr.html).
- BERNHARDT, C. (1988), *Preparation of suspension for particule size analysis. Methodical and recommendations, liquids and dispersing agents*, Advance in colloid and interface science, n° 29, p. 79-139.
- BAILAR, J.C., EMELÉUS, H.J., NYHOLM, Sir R., TROTMAN-DICKENSON, A.F.(1973) *Comprehensive Inorganic chemistry*, USA, Pergamon Press Ltd, 1009 p.
- BAILLARGEON, H. (2001) *Analyse quantitative de l'atomisation des sondes tekna, de tekna inc. et xi de l'université de Sherbrooke*, pour CEA, Le Ripeault, Orléan, France
- BONNEAU, M.-E., GITZHOFER, F., BOULOS, M.I. (2001) *SOFC electrolytes synthesis by induction plasma spraying*, Orléan, France, ISPC, vol. 7, p 2828-2830.
- BOUYER, E., GITZHOFER, F., BOULOS, M.I. (1997a) *Powder processing by suspension plasma spraying*, Indianapolis (IN), USA, UTSC, p. 353-359.
- BOUYER, E., GITZHOFER, F., BOULOS, M.I. (1997b) *Suspension plasma spraying of hydroxyapatite by RF plasma*, IEEE Transaction On Plasma Science, vol. 35, p. 1066-1072.
- BOUYER, E., GITZHOFER, F., BOULOS, M.I. (february 1997c) *The suspension plasma spraying of bioceramics by induction plasma*, JOM, p. 58-62.
- BOUYER, E., GITZHOFER, F., BOULOS, M.I. (1995) *Induction plasma spraying of hydroxyapatite*, ISPC-12, Minneapolis (MN), USA, vol. 2, p. 865-870.

Breakthrough Technologies Institute/Fuel Cells 2000, <http://www.fuelcells.org/index.html>

BRINTON, P.H.M.P. et coll. (1919) *Determination of cerium in the presence of other rare earths by precipitation as ceric iodate*, J. Am. Chem. Soc., vol. 41, p. 1080-1086.

BUTLER, V. et coll. (1983) *Dopant ion radius and ionic conductivity in cerium dioxide*, Solid State Ionics, vol. 8, p. 109-112.

CHANDRA, S. (1981) *Superionic solids, Principles and application*, NYC, North-Holland Publishing company, 404 p.

CHANGRONG, X. et coll. (1999) *Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide*, Journal of Membrane Science, vol. 162, p. 181-188.

CIACCHI, F.T. et coll (1994) *Evaluation of commercial zirconia powder for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, vol. 73, no. 1-2, p.49

DESPORTES, C., DUCLOT, M., FABRY, P., FOULETIER, J., HAMMOU, A., KLEITZ, M., SIEBERT, E., et SOUQUET, J.-L. (1994) *Électrochimie des solides*, Grenoble, Presses de L'Université de Grenoble, 437p.

DIKMEN, S., SHUK, P., GREENBLATT, M. (1998) *Hydrothermal synthesis and properties of  $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-δ}$  solid solutions*, Solid State ionics, vol. 112, p. 299-307

DIRÈ, S. et coll. (1999) *Thermal evolution and crystallisation of polydimethylsiloxane-zirconia nanocomposites prepared by sol-gel method*, Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, p. 2849-2858.

EGUCHI, K. (1997) *Ceramic materials containing rare earth oxides for solid oxide fuel cell*, J. of Alloys and Compounds, vol 250, p. 486-491.

EVERETT, D.H. (1988), *Basic principles of colloid science*, Royal society of chemistry paperbacks, 243 p.

- FASSEL, A.V. et coll. (1950) *Quantitative spectrographic analysis of zirconium-hafnium mixture*, J. of the Optical Society of America, vol. 40, no. 11, p.742-747.
- FELDMAN, C. (1949) *Spectrochemical determination of hafnium-zirconium ratios*, Analytical Chemistry, vol. 21, no. 10, p.1211-1215.
- FTIKOS, C., NAUER, M., STEELE, B.C.H. (1993) *Electrical conductivity and thermalexpansion of ceria doped with Pr, Nb and Sn*, J. of the European Ceramic Society, vol. 12, p. 267-270.
- GERHARDT-ANDERSON, R. et coll. (1981) *Ionic conductivity of CeO<sub>2</sub> with trivalent dopants of different ionic radii*, Solid State Ionics, vol. 5, p. 547-550.
- KARTHIKEYAN, J., BERNDT, C.C., TIKKANEN, J., REDDY, S., HERMAN, H. (1997) *Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits*, Materials Science and Engineering, vol. A 238, p. 275-286.
- IMANAKA, N., ADACHI, G.-Y. (1997), *Rare earth contribution in solid state electrolytes, especially in the chemical sensor field*, J. of alloys and compounds, vol. 250, p. 492-500.
- INABA, H.T. (1996) *Review, Ceria-based solid electrolyte*, Solid State Ionics, vol. 83, p. 1-16.
- INOUE, T., EGUCHI, K., SETOGUCHI, T., ARAI, H. (1990) *Cathode and anode materials and the reaction kinetics for the solid oxide fuel cell*, Solid State Ionics vol. 40/41, p. 407-410.
- JACOBSON, C.C., (1959) *Encyclopedia of chemical reaction*, New-York, Clifford A. Hampel, vol. 8, 533p.
- JOLICOEUR, C. (1999) *Chimie des solutions et colloïdes*, Sherbrooke, Université de Sherbrooke, 246 p.
- KILNER, J.A., STEELE, B.C.H. (1981) *Nonstoichiometric oxides, chapter 5 : Mass transport anion-deficient fluorite oxides*, Academic press inc. (London) Ltd., London, p.233-269

- KUO, L.J.H., VORA, S.D., SINGHAL, S.C. (1997) *Plasma spraying of lanthanum chromite Films for solid oxide fuel cell interconnection application*, J.Am.ceram.Soc. vol. 80, p. 589-593
- LIDE, D.R. et coll. (1995), *CRC Handbook of chemistry and physics*, USA, 75<sup>th</sup> edition, CRC Press, inc.
- LUNDELL, G.E.F. et coll. (1919) *Determination of zirconia by phosphate method*, J.Am. Chem. Soc. vol 41, p. 1801-1808.
- MACDONALD, J. R. (1987) *Impedance spectroscopy, Emphasizing solid materials and systems*, USA, John Wiley & Sons, Inc., 346 p.
- MAILHOT, K. (1998) *Déposition par plasma inductif de zircone stabilisée à l'yttrine*, Sherbrooke, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, 101 p.
- MAILHOT, K., GITZHOFER, F., BOULOS, M.I. (1997) *Supersonic induction plasma spraying of dense YSZ electrolyte membranes*, Indianapolis (IN), USA, UTSC, p. 21-25
- MEITES, L (1963) *Handbook of analytical chemistry*, First edition, McGraw-Hill Book company, NY.
- MOELLER, T et coll. (1950) *The rare earths. Spectrophotometric estimation of certain rare earth elements*, Analytical Chemistry, vol. 22, no. 3, p.433-441.
- MÜLLER, M., SCHILLER, G., GITZHOFER, F., BOULOS, M.I., HELMANN, R.B. (1998a) *Suspension plasma spraying (SPS) of cobalt spinel*, ITSC, vol 2, p.1523-1527.
- MÜLLER, M., SCHILLER, G., GITZHOFER, F., BOULOS, M.I., HELMANN, R.B., HENNE, M. (1998b) *Radio-frequency suspension plasma spraying of cobalt spinel anode for alkaline water electrolysis*, ITSC, vol. 2, p.1419-1424.
- NGUYEN, Q.M. (1993) *Ceramic fuel cells*, J. Am. Ceram. Soc., vol. 76, n° 3, p. 563-588.