

N° d'ordre : 091

École Doctorale "Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques"
Université de Franche-Comté
Université de Technologie de Belfort-Montbéliard
Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen

THESE
EN CO-TUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBÉLIARD
ET DE L'UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAÏD DE TLEMCEN

Par

Amel TABET AOUL-BENYOUCEF

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX CERMETS
D'ANODES POUR PILES À COMBUSTIBLE DE TYPE SOFC

Soutenue le 28 Août 2008 devant la commission d'examen composée de :

Président

Monsieur **C. Coddet**, professeur, Université de Technologie de Belfort Montbéliard.

Rapporteurs

Monsieur **B. Khelifa**, Professeur, Faculté Jean Perrin, Université d'Artois.

Monsieur **J. P. Charles**, Professeur, Universités de Metz.

Examineurs

Monsieur **D. Klein**, Professeur, Université de Technologie de Belfort Montbéliard.

Monsieur **N-E. Chabane-Sari**, Professeur, Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Monsieur **B. Benyoucef**, Professeur, Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Monsieur **S. Ghalem**, Professeur, Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Monsieur **F. Lapostolle**, Maître de Conférences, Université de Technologie de Belfort Montbéliard.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. Mes remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur C. Coddet, Directeur du LERMPS, d'avoir accepté de présider Le jury de thèse ainsi que de m'avoir accueillie au sein de son équipe et de m'avoir accordé sa confiance pour mener à bien mes travaux de recherches.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur D. Klein d'avoir assuré l'encadrement des travaux et je lui suis très reconnaissante pour le soutien qu'il m'a apporté et les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de cette thèse. Aussi, j'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur B. Benyoucef, Directeur de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université Abou-bakr Belkaid de Tlemcen, de m'avoir intégrée au sein de son équipe et d'avoir assuré la codirection de ces travaux de thèse.

Mes remerciements vont aussi à la Communauté d'Agglomération du Pays de Montbéliard (CAPM) pour avoir financé mes travaux,

Je remercie Messieurs les professeurs J- P. Charles, de l' Université Paul Verlaine de Metz et B. Khelifa, de la Faculté Jean Perrin de l'Université d'Artois, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail.

Je suis reconnaissante à Messieurs les professeurs N-E. Chabane-Sari et S. Ghalem de l'Université Abou-bakr Belkaid de Tlemcen ainsi qu'à Monsieur F. Lapostolle, Maître de conférences à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie aussi Madame S. Lamy ainsi que Monsieur O. Rapaud pour leurs dévouement et aide précieuse pour la caractérisation des dépôts.

Que messieurs P. Vernoux, de l'Université de Lyon 1 et N. Martin de L'ENSM de Besançon, trouvent ici mes sincères remerciements pour les mesures de surfaces spécifiques et de résistivité à haute température, respectivement.

Remerciements

Je remercie également Monsieur le professeur H. Liao pour ses nombreux conseils et son soutien.

Mes remerciements vont également à mes camarades pour leur soutien morale : Rafik Nouar, Mira Barakçet, Salim Lamri, Laura Toma, Alexandre Morilhat, Bogdan Borcea, Abdoul-fatah Kanta, Chao Zhang, Mohammed Arab-pour-Yazdi, Pierre Coddet et Zhiguo Zhang...

Aussi je tiens à remercier toutes personnes membres du LERMPS ayant contribués de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail de thèse.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier toute ma famille et belle-famille dont le soutien aussi bien moral que matériel ne m'a jamais fait défaut. En fin, mes plus vifs remerciements vont à mon mari et camarade de route Abdellah pour son soutien moral et son dévouement.

Table des Matières

Remerciements

Résumé

Introduction générale.....1

Chapitre I : Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

I.1 Introduction.....5

I.2 Histoire et types de piles à combustibles.....5

I.2.1 Définition et aperçu historique.....5

I.2.2 Les différents types de piles à combustible.....7

I.3 Pile à combustible à électrolyte solide (SOFC).....11

I.3.1 Généralités sur les SOFCs.....11

I.3.1.1 Historique.....11

I.3.1.2 Définition et principe de fonctionnement.....11

I.3.1.3 Principe thermodynamique et rendement.....13

I.3.1.3.1 Principe thermodynamique13

I.3.1.3.2 Rendement.....16

a) Rendement Thermique.....16

b) Rendement Thermodynamique16

c) Rendement en tension de cellule.....17

d) Rendement électrique.....21

I.3.2 Matériaux pour les différents compartiments d'une pile SOFC.....22

I.3.2.1 Matériaux d'électrolyte.....22

I.3.2.2 Matériaux de cathode24

I.3.2.3 Matériaux d'anode.....24

I.3.3 Aspects technologiques des piles SOFC et domaines d'applications.....25

I.3.3.1 Aspects technologiques.....25

a) Géométrie en cellules segmentées en série.....26

b) Géométrie tubulaire.....28

c) Géométrie planaire.....29

c) Géométrie monolithique.....30

Table des Matières

<i>I.3.3.2 Domaines d'application</i>	31
I.4 Les piles SOFC fonctionnant directement sous méthane	33
I.4.1 Choix du méthane comme combustible pour une SOFC.....	33
I.4.2 Conversion d'un hydrocarbure en hydrogène.....	35
I.4.3 Reformage catalytique du méthane au sein d'une anode pour une SOFC.....	38
I.5 Problématique de la thèse	46
I.6 Références bibliographiques	48
Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes	
II.1 Introduction	59
II.2 La projection thermique comme moyen d'élaboration des dépôts de cermets d'anodes	60
II.2.1 Description générale de la projection thermique.....	60
II.2.2 La projection par plasma atmosphérique d'arc soufflé (APS).....	61
<i>II.2.2.1 Principe</i>	61
<i>II.2.2.2 Paramètres de projection et microstructure des dépôts céramiques</i>	67
II.3 Elaboration de matériaux d'anodes pour pile SOFC par projection APS	70
II.3.1 Etat de l'art.....	70
II.3.2 Choix et préparation du matériau d'anode.....	73
<i>II.3.2.1 Choix des poudres</i>	73
II.3.2.1.1 La zircone yttrée comme céramique.....	74
II.3.2.1.2 Nickel, Cuivre et Cobalt comme métaux.....	76
<i>II.3.2.2 Préparation des poudres pour la projection thermique</i>	79
II.3.3 Conditions opératoires de projection utilisées.....	80
<i>II.3.3.1 Elaboration de la sous-couche d'alumine</i>	80
<i>II.3.3.2 Elaboration des dépôts de cermets d'anodes</i>	82
a) Conditions de projection.....	82
b) Système de projection.....	84
II.4 Techniques de Caractérisation morphologiques et microstructurales des poudres projetables et des dépôts correspondants	87
II.4.1 Analyse granulométrique.....	87

Table des Matières

II.4.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	88
II.4.3 Estimation du taux de porosité des dépôts.....	89
II.4.3.1 Estimation du taux de porosité par la méthode d'Archimède	89
II.4.3.2 Estimation du taux de porosité par analyse d'images MEB.....	91
II.4.4 Topographie et rugosité de surface des dépôts par profilométrie 3D.....	92
II.4.5 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.....	93
II.4.6 Analyse des phases cristallines par diffraction des Rayons X (DRX).....	94
II.5 Caractérisation thermoanalytique des dépôts d'anode par thermogravimétrie couplée au balayage calorimétrique différentielle (TG -DSC).....	95
II.6 Mesure de résistivité par la méthode de Van-der Pauw.....	97
II.7 Références bibliographiques.....	99

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

III.1 Introduction	107
III.2 Caractérisation des poudres projetables pour les cermets d'anode.....	107
III.2.1 Résultats d'analyses granulométriques.....	107
III.2.2 Résultats d'analyse par MEB et DRX.....	110
III.3 Etude des cermets d'anodes réalisés par projection APS à partir des poudres préalablement préparées.....	118
III.3.1 Optimisation des paramètres de projection APS	118
III.3.2 Etude des différents cermets d'anodes élaborés par projection APS dans les conditions optimisées.....	120
III.3.2.1 Caractérisation morphologique et microstructurale.....	121
III.3.2.1.1 Profils de surfaces, de fractures et de coupes polies des différents échantillons de cermets.....	122
III.3.2.1.2 Porosité des différents dépôts réalisés.....	134
III.3.2.1.3 Microtopographie des surfaces et rugosités.....	137
III.3.2.1.4 Analyse cristalline par DRX.....	141
III.3.2.1.5 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.....	151
III.3.2.2 Mesure de la résistivité des cermets réalisés, par la méthode de Van der Pauw, en fonction de la température.....	153

Table des Matières

III.4 Etude des cermets après traitement thermiques à différentes températures.....	157
III.4.1 Traitement thermique et corrélation avec les mesures de conductivités.....	157
III.4.2 Traitement thermique et stabilité des cermets à haute température.....	166
<i>III.4.2.1 stabilité thermique des cermets Ni-YSZ.....</i>	<i>167</i>
<i>III.4.2.2 stabilité thermique des cermets Cu-YSZ.....</i>	<i>171</i>
<i>III.4.2.3 stabilité thermique des cermets Co-YSZ.....</i>	<i>175</i>
<i>III.4.2.4 stabilité thermique du cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5).....</i>	<i>178</i>
<i>III.4.2.5 stabilité thermique du cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2).....</i>	<i>180</i>
III.5 Conclusion.....	185
III.6 Références bibliographiques.....	188
Conclusions et perspectives.....	191
Liste des figures et tableaux.....	195

Introduction générale

Introduction générale

Depuis un siècle et demi, la production d'énergie à l'échelle mondiale est devenue tributaire des ressources naturelles fossiles à savoir, le charbon, le gaz et le pétrole. Par ailleurs, l'industrialisation croissante, devenant de plus en plus gourmande en consommation d'énergie, commence à engendrer des répercussions néfastes, sur le plan environnemental, d'une part, par le tarissement progressif de ces ressources fossiles et d'autre part, par le rejet massif de gaz à effet de serre, responsables quant à eux, du réchauffement climatique et de la pollutions de l'air et de l'eau à la surface terrestre. De ce fait, l'hydrogène comme vecteur énergétique, et les piles à combustibles comme moyen de génération d'énergie électrique, semblent résoudre tous ces problèmes, où la combustion de ce gaz n'engendre que de l'eau et de la chaleur. Cependant, bien qu'il soit l'élément le plus abondant dans notre univers, nous ne pouvons nous approvisionner en hydrogène gazeux, sur terre, car il ne se trouve, que combiné à d'autres éléments chimiques tel que l'oxygène dans l'eau ou encore le carbone dans les hydrocarbures. Toutefois, plusieurs procédés chimiques ont été développés pour produire de l'hydrogène gazeux à partir de ces composés, entre autres, l'hydrolyse de l'eau et les réactions de reformage catalytique. Ainsi, son utilisation pour le fonctionnement des piles à combustible devient tout à fait judicieuse, obtenant ainsi, de hauts rendements et presque pas de pollutions, ni de nuisance sonore. Ceci, est parfaitement adapté pour des applications stationnaires, en terme de génération de courant électrique mais reste, très limité, pour les applications embarquées, tel que le transport routier où l'on rencontre de sévères problèmes de stockage de l'hydrogène, de part sa forte explosivité et sa très petite taille qui requière des matériaux d'une parfaite étanchéité, rendant ainsi de tels dispositifs très coûteux, donc pas du tout rentables et dangereux car le risque zéro n'existe pas. De ce fait, il a fallu réfléchir à une nouvelle approche pour résoudre ce problème ; la production in situ de l'hydrogène au sein même de la pile, et pas n'importe laquelle, sans avoir recours au stockage de ce combustible et ce, à partir d'hydrocarbure embarqué sur les véhicules. Par conséquent, seules les piles à électrolyte solide, dites de type SOFC, fonctionnant à haute température, conviennent à ce type d'applications, offrant de cette manière, la possibilité de profiter des avantages des piles à combustibles et d'éviter tous les inconvénients relatifs aux stockages et la distribution de l'hydrogène.

Ainsi, les travaux entrepris, dans ce travail de thèse, ont pour but le développement de nouveaux cermet d'anodes pour piles SOFC ; des matériaux composites de céramique et métaux, qui permettraient de faire, au sein même de l'anode, du reformage interne du

Introduction générale

méthane, qui reste une matière première très compétitive économiquement. Il est à mentionner au passage, que le compartiment anodique de la pile est le théâtre de toutes les réactions électrochimiques et électrocatalytiques d'oxydation des carburants.

Pour ce faire, nous nous sommes attaqués à deux aspects majeurs des anodes, d'une part, la composition du matériau d'anode, avec tout ce qui se rapporte aux propriétés électrochimiques et catalytiques vis-à-vis le reformage du méthane et d'autre part, à sa morphologie et microstructure, en optant pour la projection thermique APS, comme moyen d'élaboration de ces cermets d'anodes.

Afin d'exposer au mieux, la méthodologie adoptée pour l'accomplissement de ce travail, ce mémoire de thèse se présente en trois grands chapitres :

Un premier chapitre, consacré à une étude bibliographique, traitant de tous ce qui se rapporte aux piles à combustibles et plus particulièrement à celles de type SOFC ; leur histoire et leur présent, du choix fait sur le méthane comme combustible prometteur pour les SOFC et l'état de l'art des anodes pour piles de type SOFC fonctionnant directement sous méthane. En clôture du chapitre, est décrit l'objectif de ce travail de thèse en énonçant la problématique et les différentes voies proposées pour atteindre le but fixé.

Dans le deuxième chapitre, sont décrites toutes les méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des matériaux d'anode, passant de la poudre au cermet correspondant. Ainsi, sont relatés les procédures, de préparation des poudres projetables et leur caractérisation, d'optimisation des paramètres de projection APS pour l'obtention de cermets poreux et d'élaboration des cermets d'anodes dans les conditions optimisées de projection et leur caractérisation, avant et après traitements thermiques à différentes températures.

Le troisième chapitre est quant à lui, dédié aux résultats expérimentaux obtenus, tout le long de ce travail. Ils y sont rapportées, toutes les caractérisations morphologiques et structurales pour les poudres et leurs dépôts respectifs, les résultats des mesures de conductivité, en fonction de la température, pour un certain nombre de cermets et leur corrélation, avec ceux d'analyses microstructurales, menées sur des cermets ayant été soumis, à des traitements thermiques à des températures, judicieusement choisies. Aussi, le comportement et la stabilité thermique, à hautes températures, des cermets réalisés, sont élucidés à travers la corrélation faite entre les résultats d'analyses microstructurales, par

Introduction générale

diffraction des rayons X, et ceux de l'analyse thermique par thermogravimétrie et calorimétrie différentielle.

Une conclusion générale, clôt ce mémoire et donne, d'une part, les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagées pour la suite des recherches menées.

Chapitre I :
Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Chapitre I :
Les piles à combustibles à
électrolyte solide (SOFC)

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

I.1 Introduction

Devant une industrialisation mondiale très importante et gourmande, à l'occasion, en ressources énergétiques fossiles, notre planète se trouve confrontée à une réalité morose, une pollution environnementale considérable, par émission de gaz à effet de serre, qui n'épargne ni la terre, ni les océans et encore moins l'air que l'on respire, se répercutant ainsi sur le climat, la santé publique et la pérennités de la biodiversité de la flore et la faune terrestre. De ce fait, un réel progrès technologique dans la production d'énergie propre peut être envisagé par l'application de la technologie des piles à combustible dont les effluents sont, si le combustible est l'hydrogène, de l'eau et de la chaleur.

Du fait de leur conception modulaire, la production d'énergie par ces piles peut être ajustée aux demandes effectives actuelles ce qui est un atout majeur pour une source d'énergie dans la société technologique [1].

Dans le chapitre présent, nous donnons un aspect générale de tout ce qui concerne la technologie de la pile à combustible et en particulier celle à électrolyte solide, dite de type SOFC, son histoire, son principe de fonctionnement et ses spécificités. Ceci nous mène à parler du reformage catalytique du méthane comme un moyen pour produire de l'hydrogène qui reste le combustible idéal pour ces piles et de l'état de l'art sur les études menées sur les anodes pour les SOFC. La conclusion de ce chapitre, permettra de mieux dégager et mettre en exergue la problématique et le but de ce travail de thèse.

I.2 Histoire et types de piles à combustibles

I.2.1 Définition et aperçu historique

Par définition, une pile à combustible est un système électrochimique, constituée de deux électrodes et un électrolyte et qui convertie l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique accompagnée d'un dégagement de chaleur [2]. Bien qu'appartenant à la famille des batteries, la pile à combustible, diffère des autres piles par son avantage d'avoir une durée de vie non tributaire de la quantité de réactants chimiques emmagasinés à l'intérieur comme c'est le cas pour la pile Daniell et de fonctionner tant

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

qu'elle est alimentée par le comburant et le combustible sans aucune nécessité de stockage ni de consommation des électrodes. D'autre part, ces piles, se distinguent aussi, par leur rendement énergétique élevé par rapport aux systèmes thermiques classiques. Aussi, de part le fait qu'elles soient modulables, elles offrent un moyen très pratique en génération d'énergie, que se soit pour des applications stationnaires ou embarquées telles que les unités de puissance auxiliaires (APU) dans les automobiles, sans oublier de mentionner au passage que, sur le plan environnemental elles sont peu polluantes, si elles fonctionnent sous hydrogène et qu'elles ne présentent presque pas de nuisances sonores [13, 14, 15].

C'est en se basant sur les travaux, en 1800, de Sir Anthony Carlisle et William Nicholson, les pionniers de l'électrochimie naissante, que Sir Humphrey Davy énonça, en 1802, le principe de la pile à combustible et mit en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène [4]. En 1839, sir William Grove concrétisa cette approche et réalisa la première pile à combustible en plongeant deux électrodes poreuses de platine, alimentées respectivement en hydrogène et oxygène, dans une solution d'acide sulfurique [2, 5]. Depuis cette découverte, plusieurs types de piles à combustible fonctionnant à de différentes températures, allant de quelques dizaines de degrés à plus de 1000° Celsius, selon la nature de leur électrolyte, ont été inventés. En 1937, en Suisse, Emil Baur et H. Preis expérimentèrent la première pile à combustible à haute température équipée d'un électrolyte à oxyde solide [3,6]. Ils se trouvèrent face à des problèmes de conductivité électrique et de réactions chimiques secondaires incontrôlées. Parallèlement, O. K. Davtyan, en Russie, explorait la même voie sans plus de succès. Dans les années 50, les chercheurs hollandais G. H. J. Broers et J. A. A. Ketelaar comprirent que cette voie représentait des obstacles infranchissables et se tournèrent vers un électrolyte à carbonates fondus. Dans le même temps, Francis T. Bacon travaillait avec des électrodes à diffusion plutôt qu'avec des électrodes massives et construisit en 1953 une pile fonctionnant entre 80 et 200°C sous hydrogène-oxygène avec un électrolyte alcalin et des électrodes de nickel poreuses et d'oxydes de nickel. Dans les années 60 et en se basant sur le principe des « piles Bacon », la NASA fit la première grande application des piles à combustible en les utilisant comme générateurs pour ses engins spatiaux habités Gemini à partir de 1963 (piles de type PEMFC de General Electrics) [7] et Apollo à partir de 1968 (piles AFC de Pratt et Whitney). Après le choc pétrolier de 1973, il devint nécessaire de

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

penser à une nouvelle politique en terme d'approvisionnement en énergie. Ceci engendra un véritable engouement pour la technologie des piles à combustibles et hâta les recherches tant aux Etats-Unis qu'en Europe et au Japon. Les études menées étaient essentiellement fondamentales et visèrent à développer et améliorer les différents composants de la pile et ce pour palier à leur faiblesses en terme de puissance, de durée de vie, leur coût élevé et leurs volume et poids trop importants. Ces travaux menèrent à de nombreux progrès technologiques, avec notamment, la création de la firme canadienne Ballard, spécialisée dans les piles de type PEMFC, dont l'électrolyte, dit Nafion, est sous la forme d'une membrane polymère conductrices de protons, mise au point par la compagnie DuPont en 1970. Par ailleurs, avec le changement de politique environnementale vers le début des années 90 et la nécessité de sauvegarde des sources d'énergies fossiles du tarissement, les piles à combustible connurent un essor considérable, de par leur potentiel comme générateurs de puissance stationnaires et leurs applications pour les portables et le transport [3,8]. C'est le secteur de l'automobile qui s'intéressa le plus à cette nouvelle technologie pour l'appliquer dans des véhicules prototypes [13].

I.2.2 Les différents types de piles à combustible

Actuellement, il existe cinq grandes classes de piles à combustibles ayant été développées. Elles se définissent par la nature de leurs électrolytes et leurs températures de fonctionnement :

- ❖ Les piles à électrolyte alcalin (**AFC** Alkaline Fuel Cell)
- ❖ Les piles à électrolyte en carbonates fondus (**MCFC** Molten Carbonate Fuel Cell)
- ❖ Les piles à acide phosphorique (**PAFC** Phosphoric Acid Fuel Cell)
- ❖ Les piles à membranes polymère échangeuse de protons (**PEMFC** Proton Exchange Membranes Fuel Cell). Dans cette classe de piles nous pouvons discriminer une sous-classe les **DMFC** (direct methanol fuel cell) qui sont des piles à électrolyte polymère fonctionnant directement sous méthanol.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- ❖ Les piles à électrolyte céramique (SOFC Solid Oxide Fuel Cell). C'est sur ce type de pile que porte ce travail de thèse.

Les différents types de piles énumérées précédemment et leurs principales caractéristiques sont présentés dans le tableau I.1 [2, 9, 10,11, 12].

Par ailleurs, selon leurs températures de fonctionnement, ces piles peuvent être divisées en deux groupes :

- les piles basses températures qui regroupent les AFC, les PEMFC, les DMFC et les PAFC.
- les piles haute température qui sont les MCFC et les SOFC.

Les piles basses températures sont généralement caractérisées par :

- La nécessité d'utiliser des électrodes à base de métaux nobles pour avoir une bonne performance.
- Un temps de démarrage assez court et une réponse dynamique rapide.
- La nécessité de l'hydrogène pure comme carburant et ce pour éviter tout risque d'empoisonnement des électrodes par le soufre ou le monoxyde de carbone comme c'est le cas pour les PEMFC, ce qui fait appel en amont à une étape cruciale qui est le reformage du carburant primaire.

Pour ce qui est des piles hautes températures, les caractéristiques sont :

- Pas de nécessité de métaux nobles pour les électrodes.
- Une flexibilité vis-à-vis de la nature de carburant utilisé.
- Possibilité d'utilisation en co-génération d'énergie en valorisant l'énergie thermique importante qui accompagne les réactions électrochimiques.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- Un temps d'enclenchement assez long et une sensibilité au gradient de température.
- Un coût important.
- Aujourd'hui leur durée de vie est assez courte du fait de leur température de fonctionnement.

Nous allons maintenant regarder plus en détail les piles de type SOFC qui sont le sujet de ce travail.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Tableau I. 1 : Les différents types de piles référencées, ^a navettes spatiales sur orbites et ^b programme Apollo [2, 9, 10,11, 12]

Types de piles	AFC	AFC ^b	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Anode	80% Pt-20% Pd	Ni	Pt noir ou Pt/C	Pt-Ru	Pt/C	Ni-10%Cr	Cermet Ni-YSZ
Cathode	90% Au-10% Pt	NiO dopé au Li	Pt noir ou Pt/C	Pt-Ru	Pt/C	NiO dopé au Li	LaMnO ₃ dopé au Sr
Electrolyte (mol%)	35-45% KOH	85% KOH	Nafion	Nafion	100% H ₃ PO ₄	62%Li ₂ CO ₃ -38% K ₂ CO ₃	YSZ (ZrO ₂ stabilisé à Y ₂ O ₃)
Température de fonctionnement	80-90°C	260°C	30-100°C	20-90°C	150-200°C	~650°C	600-1000°C
Réaction anodique	H ₂ + 2OH ⁻ → 2H ₂ O + 2e ⁻	H ₂ + 2OH ⁻ → 2H ₂ O + 2e ⁻	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	CH ₃ OH + H ₂ O → 6H ⁺ + 6e ⁻ + CO ₂	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ + CO ₃ ²⁻ → H ₂ O + CO ₂ + 2e ⁻	H ₂ + O ²⁻ → H ₂ O + 2e ⁻
Réaction cathodique	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	3O ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ → 6H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	O ₂ + 2CO ₂ + 4e ⁻ → 2CO ₃ ²⁻	O ₂ + 4e ⁻ → 2O ²⁻
Transfère d'ions	OH ⁻	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Rendement électrique	~40%	~40%	~30-40%	~30-40%	~40%	~60%	~60%
Gamme de puissance	1-10 kW	1-10 kW	1W-100 kW	1-100 W	10kW-1MW	100kW-10MW	1kW-10MW
Domaines d'application	Spatial, transport et en cogénération stationnaire	Spatial, transport et en cogénération stationnaire	Equipements portables, spatiaux, transport, stationnaire et en cogénération	Equipements électroniques portables	Transport, stationnaire et en cogénération	Transport (bus), stationnaire et en cogénération	Transport (voitures, bus), stationnaire et en cogénération

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

I.3 Pile à combustible à électrolyte solide (SOFC)

I.3.1 Généralités sur les SOFCs

I.3.1.1 Historique

C'est vers la fin de 19^{ème} siècle et grâce aux travaux de W. H. Nernst que les électrolytes solides ont connu leurs premiers développements. Il découvrit, que la résistance électrique de certains oxydes solides purs, pouvait être réduite par l'ajout d'autres oxydes. Il utilisa un mélange de zircon (ZrO₂) et d'une petite quantité d'yttrine (Y₂O₃). Cet électrolyte reste à ce jour le plus communément utilisé [14, 15, 3]. Ce n'est qu'en 1937 que la première pile de type SOFC fut expérimentée par Emil Baur et H. Preis, ils obtinrent une tension de cellule de 0.65V pour une densité de courant de 0.3A/cm² ce qui était trop faible pour toute éventuelle application [3, 6]. La recherche sur les SOFCs n'a connue un réel essor, que depuis ces deux dernières décennies, en concentrant les efforts sur les matériaux d'électrode et l'aspect technologique. Des compagnies leaders, se sont lancées alors dans la recherche et la commercialisation des SOFCs tels que, la firme germano américaine Siemens-Westinghouse, Sulzer en Suisse, Global Thermoelectric au Canada, l'australienne Ceramic Fuel Cells Ltd. et Mitsubishi Heavy Industries au Japon. C'est en 1997, aux Pays-Bas, que la première unité SOFC de 100 kWe (SOFC Westinghouse Technologie) ait été installée comme démonstration de la réussite d'un projet de coopération entre divers entreprises de production et de distribution d'électricité ELSAM (entreprises danoises de production), EnergieNed et NOVEM (entreprises néerlandaises de distribution) [16].

I.3.1.2 Définition et principe de fonctionnement

La pile à combustible à électrolyte solide (Solid Oxide FuelCell, SOFC), peut être définie comme, un système électrochimique multicouches de céramiques fonctionnelles utilisant un combustible et un comburant gazeux et fonctionnant au voisinage de 1000°C. La cellule élémentaire est constituée de deux électrodes poreuses, l'une à oxygène (cathode) et l'autre à combustible (anode), séparées par un électrolyte solide dense [16,17].

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

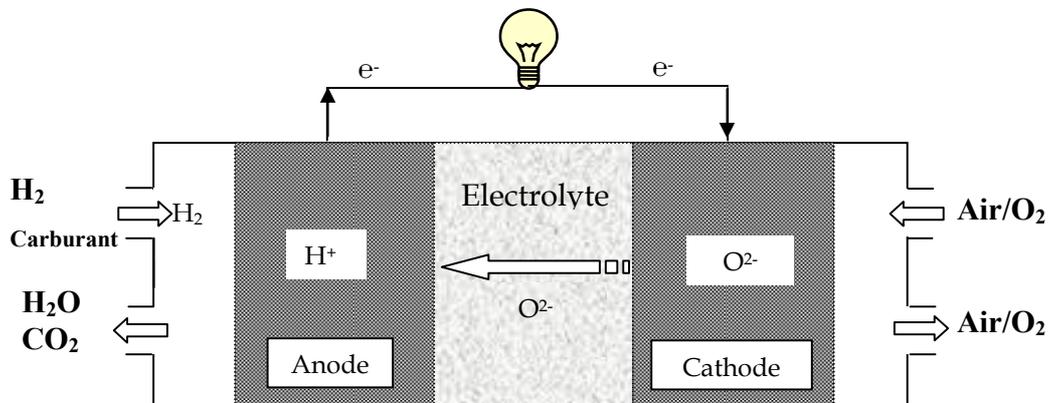


Figure I.1 : Schéma d'une cellule élémentaire de pile SOFC et son principe de fonctionnement.

Le principe de fonctionnement d'une pile SOFC (figure I.1) peut être décrit par les réactions ayant lieu dans chaque compartiment.

- A la cathode, l'oxygène moléculaire réagit avec les électrons, provenant du circuit extérieur, pour être réduit en ions, qui pourront migrer à travers l'électrolyte.

- A l'anode, le carburant hydrogéné est oxydé par les ions oxygène pour donner des molécules d'H₂O et du CO₂ selon la nature du carburant, accompagné de libération et du passage d'électrons dans le circuit électrique extérieur. Ces réactions électrochimiques, se produisent respectivement aux interfaces cathode/électrolyte et anode/électrolyte, référées comme les couches réactives, à une distance inférieure à 10-20 μm de la surface de l'électrolyte [18,19]. Au-delà, l'électrode sert essentiellement comme structure collectrice de courant, devant être suffisamment poreuse pour permettre l'accès des gaz vers la couche fonctionnelle. L'électrolyte quant à lui, doit être un très bon conducteur ionique et totalement imperméable aux gaz [21].

Les SOFCs offrent plusieurs avantages comparés aux systèmes traditionnels de conversion d'énergie et aux autres types de piles à combustible, à savoir un rendement avoisinant les 60% en cogénération avec des microturbines. De plus elles peuvent fonctionner avec du gaz naturel ou d'autres hydrocarbures, via un reformage interne s'effectuant au sein même de la pile ou en externe mais généralement plus coûteux [16,22]. Dans les SOFCs actuelles, les hydrocarbures (C_nH_m) sont transformés par un procédé catalytique en CO et/ou CO₂ et H₂. Ce mélange gazeux est par la suite oxydé d'une manière électrochimique dans l'anode en CO₂ et H₂O produisant

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

ainsi, une énergie électrique et un dégagement de chaleur [20]. Aussi, du fait qu'elles soient fabriquées à partir de matériaux céramiques courants et disponibles, ces piles SOFC n'ont pas de pièces mobiles ou d'électrolytes liquides corrosifs. Par conséquent, elles constituent des systèmes générateurs d'électricité fiables théoriquement [22].

Malgré tous ces atouts, ils persistent encore quelques inconvénients, qui freinent l'introduction massive des SOFCs dans le marché de l'énergie. Ces problèmes sont surtout :

- La durée de vie des matériaux utilisés à de hautes températures.
- Des procédés de fabrication onéreux et donc la recherche incessante d'un compromis entre le coût et la performance.

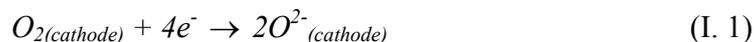
1.3.1.3 Principes thermodynamiques et rendement

Au sein des piles à combustibles, les réactions se produisant aux interfaces électrodes et électrolyte relèvent à la fois, de l'électrochimie et de la catalyse hétérogène (réactivité des gaz sur des catalyseurs solides) ce qui rend l'étude de tous les phénomènes se produisant à l'intérieur de la pile un peu complexe [23, 24]. Mais à ce jour, on se base encore sur les théories émises par les pionniers, tel que W. Nernst, pour établir les formules donnant la tension de cellule, son rendement etc. Beaucoup de travaux ont été réalisés en ce sens, entre autres ceux de **Mogensen et T. Lindegaard** [25], **S. Primdahl et M. Mogensen** [26], **B. de Boer** [27] ou encore plus récemment ceux de **Wolfgang G. Bessler et al.** [28].

De ce fait, considérons une pile SOFC fonctionnant sous hydrogène comme carburant et oxygène comme comburant, nous aurons :

1.3.1.3.1 Principes thermodynamiques

- **A la cathode** (électrode à oxygène)



- **A l'anode** (électrode à combustible)

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Nous pouvons considérer que c'est l'oxydation inverse de l'oxygène qui a lieu, elle est due à la migration des ions O^{2-} à travers l'électrolyte pour aller de la cathode vers l'anode :



➤ **La réaction globale** qui représente aussi la tension de cellule peut être représentée par la réaction suivante :

En considérant les réactions I. 1 et I. 2 :



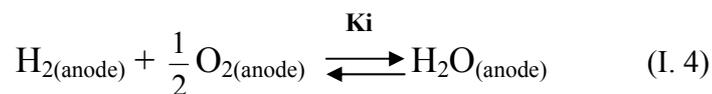
La force électromotrice ou tension « thermodynamique » réversible E_r , est donnée par l'équation de Nernst :

$$E_r = \frac{RT}{4F} \ln \frac{PO_{2(cathode)}}{PO_{2(anode)}} \quad \text{Eq. I. 1}$$

où :

- R est la constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- T est la température absolue ($^{\circ}\text{K}$),
- F est la constante de Faraday = $9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$,
- P_{O_2} est la pression partielle d'oxygène aux électrodes (atm).

Nous remarquerons qu'une pression partielle d'oxygène à la cathode $P_{O_{2(cathode)}}$ engendrera une pression partielle d'oxygène $P_{O_{2(anode)}}$ à l'anode qui dépendra elle-même de la nature du combustible fourni au compartiment anodique. Ceci influe directement sur l'amplitude de E_r . Dans le cas le plus général où l'hydrogène est le combustible, la réaction (I. 4) s'établit à l'anode, où la pression partielle de l'oxygène à l'anode peut être donnée en fonction de K_i , constante d'équilibre pour la réaction (I. 4) :



Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

$$P_{O_2(\text{anode})} = \left(\frac{P_{(H_2O)(\text{anode})}}{P_{H_2(\text{anode})} K_i} \right)^2 \quad \text{Eq. I. 2}$$

En remplaçant l'équation I.2 dans I.1, nous obtenons :

$$E_r = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(\text{cathode})} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2(\text{anode})}}{P_{(H_2O)(\text{anode})}} \quad \text{Eq. I. 3}$$

Où E° est le potentiel réversible, dans les conditions standards et il est donné par l'équation I.4 :

$$E^\circ = \frac{RT}{4F} \ln K_i \quad \text{Eq. I. 4}$$

Donc à l'équilibre et dans les conditions standards, E_r est égale à E° . Ainsi, l'équation qui suit peut être généralisée pour tout type de carburant :

$$E^\circ = - \frac{\Delta G^\circ}{zF} = - \frac{\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ}{zF} \quad \text{Eq. I. 5}$$

Avec :

- ΔG° Enthalpie libre standard de Gibbs de la réaction de combustion.
- ΔH° est l'enthalpie standard de cette réaction.
- ΔS° Entropie standard de la réaction.
- z le nombre d'électrons impliqués dans la réaction de conversion d'une seule molécule de combustible.

Par ailleurs, l'énergie maximum que l'on puisse obtenir dans ce cas ci est égale à $-\Delta G^\circ$ et le rendement thermodynamique R_T idéal est donné par le rapport $\Delta G^\circ/\Delta H^\circ$. Un exemple de ces caractéristiques thermodynamique pour la combustion de l'hydrogène dans une SOFC est donné dans le tableau I.2

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Tableau I. 2: caractéristiques et rendement (R_T) thermodynamiques pour l'oxydation de l'hydrogène [25].

T(K)	ΔG° (kJ)	ΔH° (kJ)	E° (V)	R_T
1000	-192,5	-247,3	0,997	0,78
1250	-178,2	-249,8	0,924	0,71

I.3.1.3.2 Rendement de la pile

Le rendement total d'une pile SOFC est donné par la formule I. 6 où R_{pile} est le produit des rendements électrochimique et thermique respectivement R_E et R_H .

$$R_{\text{pile}} = R_E \times R_H = R_T \times R_V \times R_I \times R_H \quad \text{Eq. I. 6}$$

Avec :

R_E rendement électrochimique qui n'est autre que le produit des rendements thermodynamiques R_T , électrique ou Faradique R_I et le rendement de tension de cellule R_V .

a) Rendement Thermique

Dans le bilan thermique d'une pile, toutes les espèces présentes, que ce soit les entités impliquées directement dans la production d'électricité ou encore tous les gaz inertes, les impuretés et le reste du combustible, sont prises en compte. Ainsi le rendement thermique est donné par le rapport de l'enthalpie de combustion ΔH_{com} englobant toutes les espèces combustibles et ΔH° l'enthalpie due aux espèces électrochimiquement réactives.

$$R_H = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta H_{\text{com}}} \quad \text{Eq. I. 7}$$

b) Rendement Thermodynamique

Le rendement thermodynamique maximum d'une pile R_T s'exprime par le rapport entre l'enthalpie libre et l'enthalpie de la réaction de combustion.

Chapitre I : Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

$$R_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad \text{Eq. I. 8}$$

Contrairement à une combustion classique qui est limitée par le cycle de Carnot, le rendement R_T pour une pile à combustible est d'autant plus important, quand la température de fonctionnement est faible [29], comme illustré dans la figure I.2.

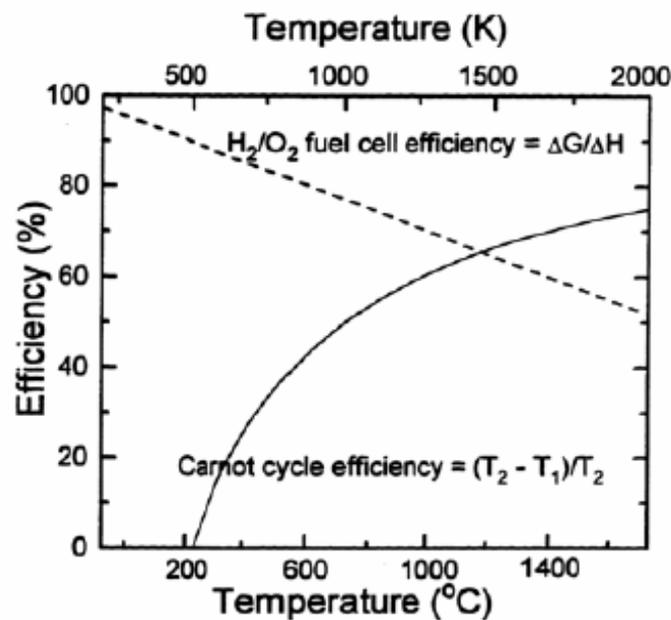


Figure I-2 : Comparaison des rendements entre pile à combustible et cycle de Carnot [29].

c) Rendement en tension de cellule

La tension E_r (V) calculée par la formule de Nernst est une tension idéale toujours supérieure à la tension E (V) de la pile en fonctionnement. Cette différence est engendrée par différents facteurs comme la température, les pressions partielles aux électrodes, la combustion des gaz et tous les autres phénomènes de polarisation dus aux matériaux de la pile. Le rendement en tension R_v est donc donné par l'équation I.8.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

$$R_v = \frac{E}{E_r} \quad \text{Eq. I.8}$$

L'écart entre ces deux potentiels E_r et E , est appelé effet de polarisation total η (V) de la cellule, il est égale à la somme de quatre types de polarisations (l'équation I.9).

$$\eta = E_r - E = \eta_A + \eta_D + \eta_R + \eta_\Omega \quad \text{Eq. I.9}$$

Avec :

- η_A (V) le transfert de charge ou polarisation d'activation.
- η_D (V) la polarisation de diffusion.
- η_R (V) la polarisation de réaction.
- η_Ω (V) la résistance de polarisation ou polarisation ohmique.

Cette polarisation ne peut être supprimée totalement mais minimisée seulement par un choix judicieux de la géométrie et des matériaux constitutifs des différents compartiments de la pile.

❖ La polarisation d'activation.

Que ce soit dans une réaction chimique simple ou électrochimique, les espèces réagissantes doivent franchir une certaine barrière énergétique communément appelée énergie d'activation. De ce fait, la polarisation d'activation peut être considérée comme le potentiel supplémentaire qui abaisserait cette barrière d'énergie tout en contrôlant la vitesse de l'étape déterminante pour la réaction électrochimique. Cette polarisation est reliée à la densité de courant i ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \exp\left[\frac{\beta_a \eta_A F}{RT}\right] - i_0 \exp\left[-\frac{\beta_c \eta_A F}{RT}\right] \quad \text{Eq. I.10}$$

Avec :

- i_0 (A/m^2) est la densité de courant échangé

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- β_a le coefficient de symétrie à l'anode.
- B_b le coefficient de symétrie à la cathode.
- F la constante de Faraday = $9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$.
- R la constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- T la température en Kelvin

Le coefficient β est dit de symétrie ou encore de transfert et est considéré comme la fraction de polarisation induisant un changement de la constante de vitesse de réaction. Pour ce qui est de la densité de courant échangée, elle est tributaire de la réaction bilan des deux électrodes à l'équilibre ce qui implique qu'une réaction électrochimique importante induit une densité de courant importante et donc de bonnes performances. Expérimentalement, la détermination de la densité de courant échangée est réalisée en extrapolant la courbe $\log i$ en fonction de η à $\eta=0$. Pour de grandes valeurs de η (positives ou négatives), l'un des termes entre crochet de l'équation I.10 devient négligeable ce qui conduit à l'équation suivante dite aussi équation de Tafel:

$$\eta_A = a \pm b \log i \quad (\text{V}) \quad \text{Eq. I-11}$$

Où les constantes a et b , dépendent du matériau d'électrode, du type de réaction à l'électrode et de la température.

❖ La polarisation de diffusion

Lorsque la circulation des électrons à travers le courant i (A.m^{-2}) devient plus importante que la diffusion des espèces que soit des réactifs vers les électrodes ou des produits qui se détachent des électrodes, il se crée une polarisation de diffusion qui engendre une gêne au niveau de la réaction électrochimique et un courant limite i_L (A.m^{-2}) est atteint quand le phénomène devient prédominant. Ce courant peut être calculé par l'application de la loi de Fick où C et D sont respectivement la concentration et le coefficient de diffusion des espèces réactives et δ l'épaisseur de la couche de diffusion.

$$i_L = \frac{zFDAC}{\delta} \quad \text{Eq. I.12}$$

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Pour un processus électrochimique en l'absence de polarisation d'activation, la polarisation de diffusion peut s'écrire :

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad \text{Eq. I.13}$$

Avec :

- i_L courant limite ($A.m^{-2}$)
- Z le nombre d'électrons mis en jeu.
- F la constante de Faraday = $9,65.10^4 C.mol^{-1}$
- R la constante des gaz parfaits = $8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$
- T la température en Kelvin
- ΔC le gradient de concentration ($mol.m^{-3}$)
- D le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
- δ l'épaisseur de la couche de diffusion (m)

De façon générale, la diffusion des espèces est fonction de la température, de la pression dans les systèmes et de la concentration des espèces. Ainsi, pour les piles à combustibles en générale et pour les SOFCs, les réactifs doivent diffuser au travers de la porosité des électrodes d'où l'importance de la microstructure et de la géométrie de celles-ci.

❖ La polarisation ohmique

Le transport des ions à travers l'électrolyte et des électrons à travers les électrodes et les collecteurs de courant rencontre une certaine résistance due à la nature des matériaux de la pile et aux résistances de contact entre les différents matériaux la constituant. Ceci se traduit par l'apparition d'une polarisation ohmique et dont l'expression est la suivante :

$$\eta_\Omega = iR_i \quad (V) \quad \text{Eq. I.14}$$

Où R_i représente la résistance ohmique totale de la cellule incluant les résistances ionique et électronique.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

❖ La polarisation de réaction

Elle apparaît quand la réaction d'électrode est influencée par une réaction chimique, ce qui est le cas quand la cinétique d'apport des réactifs ou de départ des produits au voisinage de l'électrode avant ou après la réaction de cellule, est faible. Ce type de polarisation est similaire au phénomène de polarisation de diffusion précédemment expliqué, et à haute température cette polarisation de réaction est normalement faible.

d) Rendement électrique

Le rendement électrique d'une SOFC est intimement lié au taux de conversion des réactants ainsi, pour une conversion totale, la densité de courant produite i_F est fonction du flux molaire de combustible df/dt et est donnée par la loi de Faraday selon :

$$i_F = zF \frac{df}{dt} \quad \text{Eq. I.15}$$

Pour la quantité de combustible réellement consommée l'expression s'écrit alors :

$$i = zF \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{consommé}} \quad \text{Eq. I.16}$$

D'où le rendement R_I :

$$R_I = \frac{i}{i_F} \quad \text{Eq. I.17}$$

Avec :

- i_F la densité de courant produite pour une conversion totale ($A.m^{-2}$)
- i la densité de courant produite pour une conversion partielle ($A.m^{-2}$)
- Z le nombre d'électrons mis en jeu.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- F la constante de Faraday = $9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
- df/dt le flux molaire du combustible ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Après avoir présenté en détail les caractéristiques des piles à combustibles SOFC, nous allons présenter l'élaboration et l'optimisation du matériau d'anode pour ce type de pile visant ainsi le reformage catalytique du méthane au sein même de l'anode, qui est le sujet de ce travail.

I.3.2 Matériaux pour les différents compartiments d'une pile SOFC

Les composantes d'une pile SOFC sont l'électrolyte et les deux électrodes anode et cathode. Chaque élément assure plusieurs fonctions et doit répondre, à certaines exigences, entre autres, une bonne stabilité (chimique, thermique, morphologique et dimensionnelle) dans les environnements chimiques oxydants et / ou réducteurs, une compatibilité chimique et mécanique avec les autres composants ainsi qu'une bonne conductivité ionique ou électronique. L'électrolyte doit être dense et parfaitement étanche aux gaz pour éviter ainsi tout mélange entre carburant et comburant. Les deux électrodes quant à elles, doivent présenter une porosité appréciable pour permettre le transport des gaz vers les sites actifs de la réaction électrochimique.

I.3.2.1 Matériaux d'électrolyte

L'électrolyte d'une SOFC est une céramique conductrice d'ions oxygènes, qui doit être étanche aux gaz, afin d'éviter tout dommage lié à la réaction chimique directe entre le combustible et le comburant. La conductivité électronique doit être négligeable pour éviter un court-circuit dans la cellule. Le matériau d'électrolyte requière une certaine stabilité chimique pour résister aux atmosphères agressives du côté des électrodes et une stabilité mécanique, assuré par le rapprochement des coefficients de dilatation thermique des différents matériaux constitutifs de la pile évitant ainsi, tout risque de délaminations et fissures. À ce jour, la zircone (ZrO_2) totalement stabilisée à l'yttrine (YSZ), dans sa phase cubique avec 8-10 % molaire d' Y_2O_3 , est le matériau d'électrolyte le plus utilisé [30, 31, 32, 33, 57, 58]. La forme tétragonale de la zircone partiellement stabilisé (3% molaire en Y_2O_3), présente quant à elle, une meilleure stabilité mécanique mais une moins bonne conductivité ionique, ce qui l'exclue de cette application.

Chapitre I : Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

L'yttrine (Y_2O_3) a pour rôle la stabilisation de la zircone dans sa phase cubique, à haute température, et la génération de sites vacants d'oxygène (Vo^{2+}) par substitution directe d'ions Zr^{4+} par des cations trivalents Y^{3+} dans la maille cristalline de type fluorite, ce qui augmente la conductivité ionique. L'équation d'incorporation de l'yttrine dans le réseau cristallin de la zircone, en respectant l'électroneutralité, peut s'écrire avec le symbolisme de Kröger-Vink comme suit [34]:

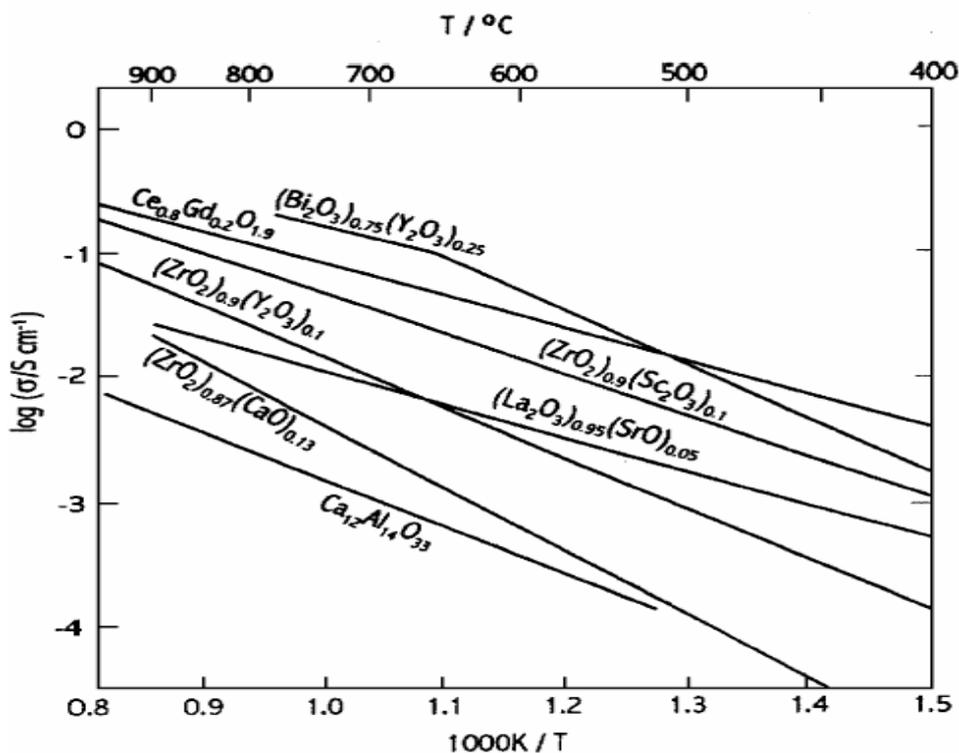
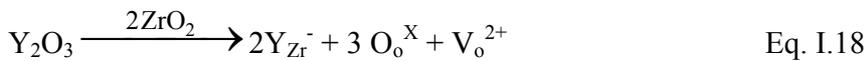


Figure I. 3 : Exemple d'électrolytes pour SOFC et la variation de leurs conductivités ioniques respectives [20].

D'autres matériaux très prometteurs, ayant une conductivité ionique plus importante (figure I. 3), ont fait l'objet d'études en laboratoire, notamment ceux à base de cériine (CeO_2) dopée au samarium ou au gadolinium [35, 36, 37,59], des zircons stabilisées à l'oxyde de scandium [60],

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

des oxyde à base de bismuth [38, 39,40] et d'autres plus onéreux à base de gallates de lanthane [41,42].

1.3.2.2 Matériaux de cathode

L'électrode à air ou cathode, fonctionne sous atmosphère oxydante, qui est d'autant plus importante à haute température (~1000°C) et donc doit satisfaire à un certain nombre de critères :

- une bonne conductivité électrique
- une activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène moléculaire
- une bonne stabilité chimique et mécanique
- une compatibilité avec les autres matériaux de la pile
- et une porosité suffisante pour assurer le transport de l'oxygène moléculaire vers interface réactive électrolyte/électrode.

À ce jour, tous les matériaux de cathode proposés sont des oxydes de type perovskite à base de manganates de lanthane dopés avec des éléments de la famille des alcalino-terreux tels que $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) [43,44] ou encore avec le cobalt comme dopant $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF) et bien d'autres matériaux composites de zircone yttrée et de manganates de lanthane tels que LSM-YSZ [45,46, 47, 3].

1.3.2.3 Matériaux d'anode

Le matériau d'anode est tenu d'être, compatible avec le reste des matériaux de la pile, stable chimiquement et mécaniquement dans les conditions réductrices du combustible et doit présenter, une bonne conductivité électrique, une bonne réactivité électrocatalytique et une porosité suffisantes pour assurer à la fois, la diffusion du combustible gazeux, son adsorption et son oxydation. Le cermet (mélange de céramique et métal) nickel- zircone stabilisée à l'yttrine (Ni-YSZ) est actuellement le matériau d'anode le plus utilisé, à noter dans les systèmes de Sulzer HEXIS (Heat EXchanger Integrated Stack) [48, 49, 50], de Siemens-Westinghouse [51], de Ceramic Fuel Cells Limited [52], de Electric Power Development Company [53] et est aussi un matériau de choix pour Acumentrics Corporation [54] et Global Thermoelectric Inc. [55]. L'utilisation du nickel comme électrocatalyseur est justifiée, par le fait qu'il résiste bien aux

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

atmosphères réductrices à hautes températures, par ses propriétés catalytiques et par son coût relativement faible par rapport à d'autres métaux [56]. Plus d'une centaine de travaux ont été publiés dans le domaine, et pour ne citer que les principaux, nous énumérerons l'équipe danoise de **Mogensen et Primdahl** (M. Mogensen, S. Primdahl et al.) [19, 26, 61- 67], l'équipe allemande de **P. Holtappels** (P. Holtappels et al.) [68-73], l'équipe américaine de R.J. Gorte et al. [75-79] et d'autres équipes japonaises telles que **T. Kawada et al.** [80-83], **N. Nakagawa et al.** [84-86], **K. Eguchi et al.** [56, 87-90] et **S. Ohara et al.** [91-94]. D'autres matériaux d'anode ont fait l'objet d'étude : des cermets, à base de cobalt [3, 95, 96], de zircone stabilisée au scandium [104-106] ou d'oxyde à conduction mixte à haute température tels que le TiO_2 [74, 97-99] et le CeO_2 dopée au samarium [100-103] ou au gadolinium [97, 107] ou encore des cermets à base de cérium et zircone yttrée imprégnée de cuivre [108, 109, 78, 79] et d'autres plus exotiques (LSCV) à base de chromites de lanthane dopés au strontium et oxyde de vanadium [97, 110].

I.3.3 Aspects technologiques des piles SOFC et domaines d'application

Les principales caractéristiques technologiques des piles SOFC sont leurs hautes températures de fonctionnement et le fait qu'elles soient entièrement solides, ce qui leur confère un certain avantage en terme de souplesse dans le procédé de fabrication, de géométrie et taille des piles [111].

I.3.3.1 Aspects technologiques

Une pile SOFC qu'on appelle généralement un « stack » peut être constituée d'un empilement de différentes cellules SOFC individuelles qui peuvent prendre une configuration bien précise, tubulaire, planaire, ondulée, en configuration Bell et Spigot ou encore en agencement linéaire dit « banded » configuration [3, 17] et ce en dépendance avec la géométrie de la pile finale. Les configurations des cellules SOFC individuelles peuvent être classées en deux grandes catégories: les autosupportées et celles à support externe. Pour la première catégorie, c'est l'un des composant de la cellule, souvent la couche la plus épaisse, qui agit à titre de soutien structurel de la cellule. Ainsi, on distingue les piles à support anodique, à support électrolyte et enfin à support cathodique. Dans la deuxième catégorie, la cellule en couche fine

Chapitre I :

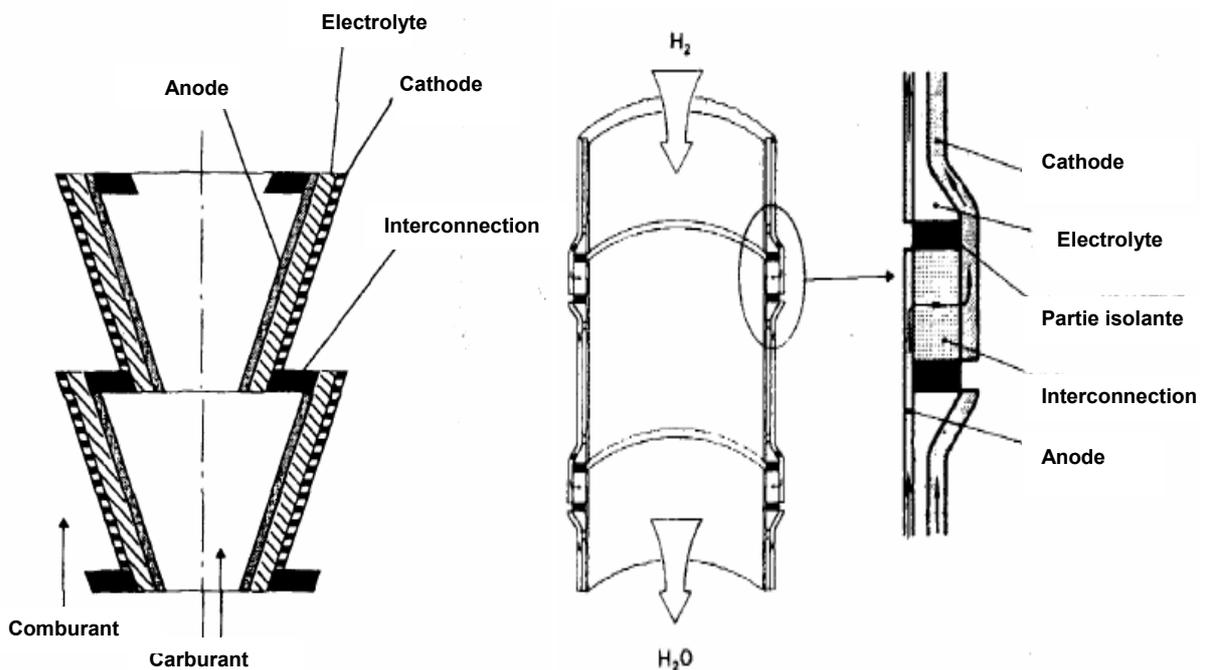
Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

se trouve supportée par un substrat poreux ou encore par les plaques d'interconnection [112].

Pour ce qui est de la géométrie du stack de piles SOFC, à l'heure actuelle, quatre modèles ont été développés et proposés : tubulaire, monolithique, planaire et cellule segmentée en série [3]. L'objectif étant à chaque fois de réaliser des systèmes complets capables de délivrer une densité de courant de 0,4 A/cm² sous 0,7 V. Commercialement, les systèmes tubulaires ont été développés par Westinghouse et les planaire, par Siemens et Sulzer. La fusion des entreprises dans le domaine des SOFC a conduit aujourd'hui à un plus fort développement des systèmes tubulaires .

a) Géométrie en cellules segmentées en série

Nous distinguons deux types de configuration de cellule pour ce genre de pile, l'une en Bell et Spigot (figure I.4) et l'autre en « banded configuration » (figure I.5). Que ce soit l'une ou l'autre, l'empilement des cellules se fait toujours en série, électriquement comme en flux gazeux.



a)

b)

Figure I. 4 : Schéma de principe a) d'une cellule segmentée en série b) d'une pile en configuration Bell et Spigot [3].

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

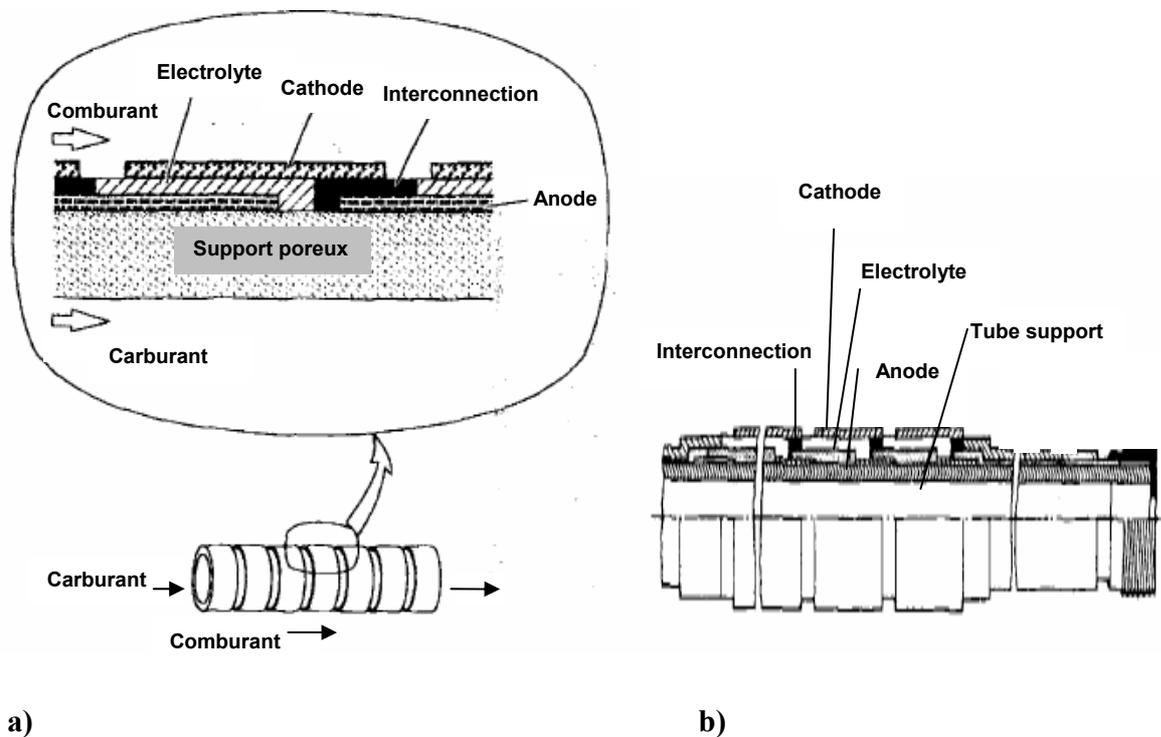


Figure I. 5 : Schéma de principe a) d'une cellule segmentée en série b) d'une pile en bandes configuration [3].

Cependant, ce genre de conception, requière des caractéristiques bien définies [3], résumées dans la tableau I.3, en terme de matériaux utilisés pour les différentes couches et leurs épaisseurs respectives.

Tableau I.3 : Matériaux et épaisseurs des couches constitutives d'une pile à géométrie en cellules segmentées [3].

Couches	« Bell et Spigot configuration »		« Banded configuration »	
	Matériaux	Epaisseur	Matériaux	Epaisseur
Support	Pas de support	-	Al ₂ O ₃	2-3 mm
Anode	Cermet Ni-YSZ	100 µm	Cermet Ni-YSZ	80-110 µm
Electrolyte	YSZ	0,3 mm	YSZ	110-150 µm
Cathode	LaMnO ₃ dopée	300 µm	LaCoO ₃ dopée	150-200 µm
Interconnecteur	LaCrO ₃ dopée	< 1 mm	NiAl	20-250 µm

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

b) Géométrie tubulaire

Dans cette conception, la cellule est configurée comme un tube soit fermé (2,2 cm de diamètre) à l'une des extrémités [51] ou bien sous forme de microcanal (2 mm de diamètre) avec les deux extrémités ouvertes [113]. Ainsi la pile c'est un empilement de mêmes cellules, schématisé en figure I.6.

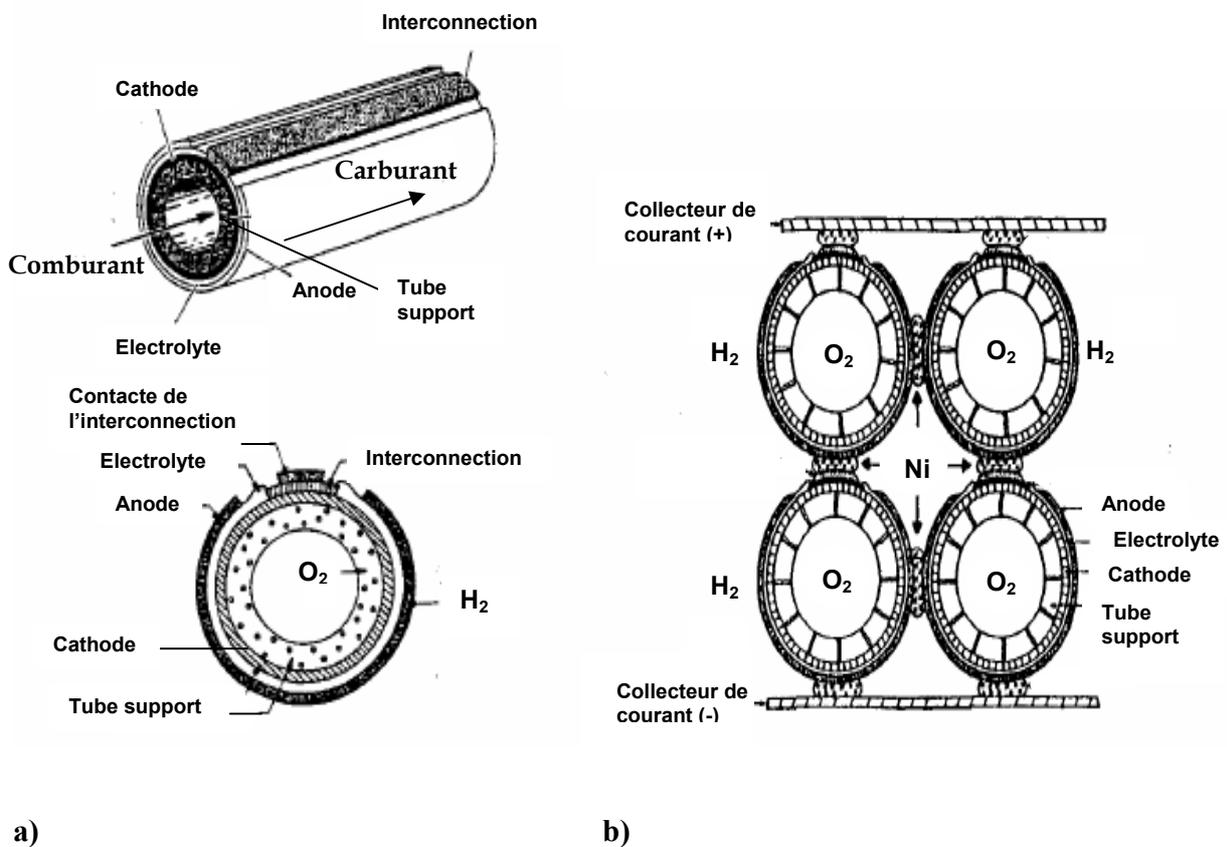


Figure I. 6 : Schéma de principe a) d'une cellule b) d'une pile en géométrie tubulaire [3].

Le tableau I.4 résume les spécificités de ce genre de géométrie de pile en terme de matériaux utilisés pour les différents compartiments et leurs aspects physiques.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Tableau I.4 : Matériaux et épaisseurs des couches constitutives d'une pile à géométrie tubulaire [3].

Compartiment	Matériaux	Epaisseur	Porosité
Support	$Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,79}$	1,2 mm	35 %
Cathode	LaMnO ₃ dopé à 10% molaire SrO	1,4 mm	35 %
Electrolyte	$Zr_{0,90}Y_{0,20}O_{2,10}$	40 μm	0 %
Anode	Cermet Ni-YSZ	100 μm	40 %
Interconnecteur	LaCrO ₃ dopé à 10% molaire MgO	40 μm	0 %

c) Géométrie planaire

Dans cette conception, la cellule est configurée sous forme de plaques plates de forme, le plus souvent, rectangulaire ou encore circulaire.

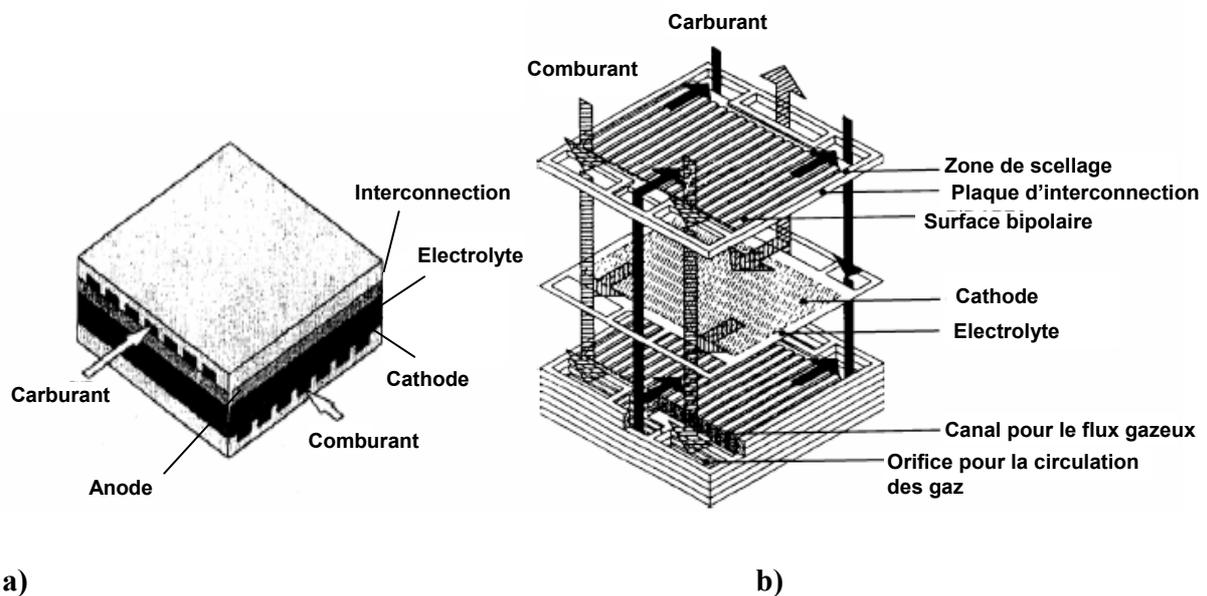


Figure I. 7 : Schéma de principe a) d'une cellule b) d'un empilement de cellule planes [3].

Chapitre I :

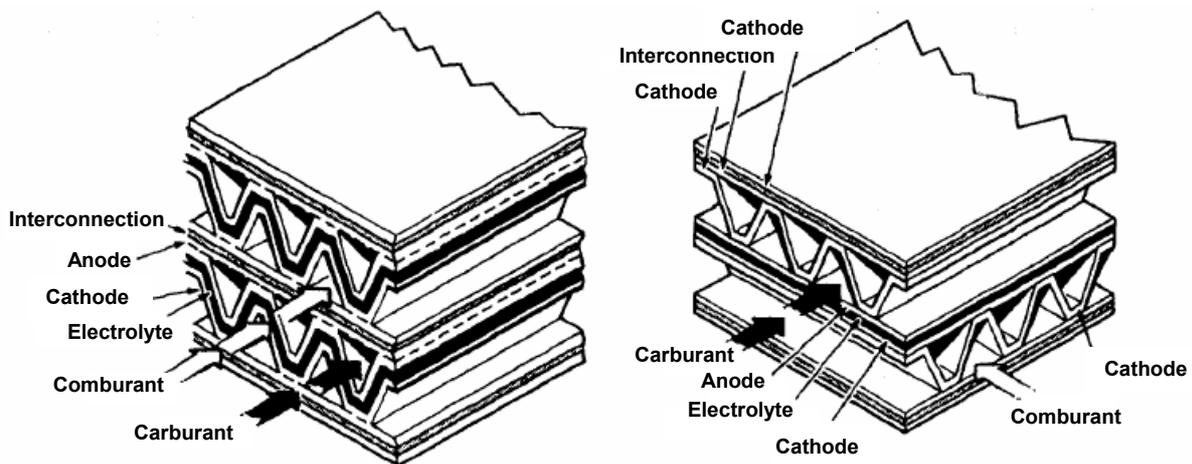
Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Tableau I.5 : Matériaux et épaisseurs des couches constitutives d'une cellule de pile à géométrie plane [3].

Compartiment	Matériaux	Epaisseur
Anode	Cermet Ni-YSZ	25-100 μm
Electrolyte	YSZ	50-250 μm
Cathode	LaMnO ₃ dopée au strontium	25-100 μm
Interconnecteur	La (M)CrO ₃ avec M= Sr, Ca ou Mg	200 μm -1 mm

c) Géométrie monolithique

Cette technologie, a été initiée et développée à Argonne National Laboratory (État-Unis). Elle se présente comme un arrangement du type nid d'abeilles avec des ondulations de 1 à 2 mm de hauteur. C'est aussi une variante de la technologie plane ; elle en diffère par le fait que les composants se supportent mutuellement. Deux configurations possibles sont à distinguer, celle à flux à co-courant et l'autre à flux contre courant comme c'est illustré dans la figure I.8.



a)

b)

Figure I. 8 : Schéma de principe d'une pile à géométrie monolithique de configuration a) à flux co-courant b) à flux contre courant [3].

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Tableau I.6 : Matériaux et épaisseurs des couches constitutives d'une cellule de pile à géométrie monolithique [3].

Compartiment	Matériaux	Epaisseur
Anode	Cermet Ni-YSZ	50-150 μm (co-courant)
		200-300 μm (contre courant)
Electrolyte	YSZ	50-150 μm
Cathode	LaMnO ₃ dopée au strontium	50-150 μm (co-courant)
		200-300 μm (contre courant)
Interconnecteur	La (M)CrO ₃ avec M= Sr, Ca ou Mg	50-150 μm

1.3.3.2 Domaines d'application

La technologie des SOFC est développée pour des domaines d'application très larges qui s'étendent des dispositifs portables (par exemple chargeurs de batterie de $\sim 500\text{W}$), de petits systèmes énergétiques (par exemple les unités de puissance pour les installations résidentielles 5 kW ou pour l'automobile) aux distributions par des centrales électriques (par exemple des systèmes 100-500 kW). Les piles SOFC peuvent être intégrées à des turbines à gaz pour former des systèmes hybrides pressurisés dont la puissance varie de plusieurs centaines de kW à plusieurs MW. C'est le seul type de pile à combustible qui a le potentiel d'un tel éventail d'applications [111]. Quelques exemples d'applications de systèmes SOFC sont abordés ci-dessous.

➤ Système portable à 20 W : illustré par le figure I.9, ce système est une unité thermiquement intégrée qui comprend une SOFC fonctionnant sous un carburacteur (JP-8). De

Chapitre I : Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

poinds à peu près égale à 0,6 kg (sans carburant), il occupe un volume de $8,5 \times 11,5 \times 20$ cm et est conçu pour délivrer 20 W à 12 VDC.

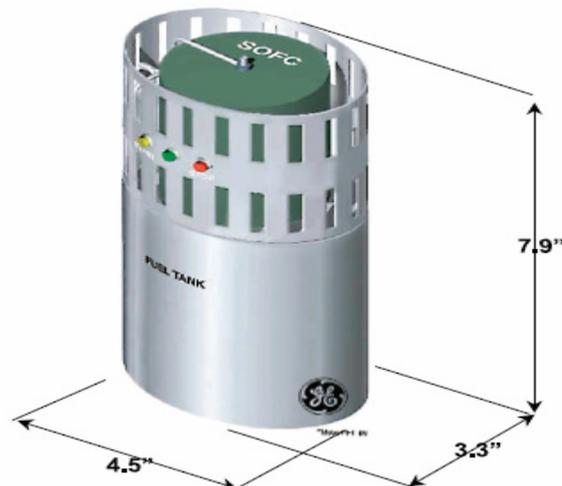
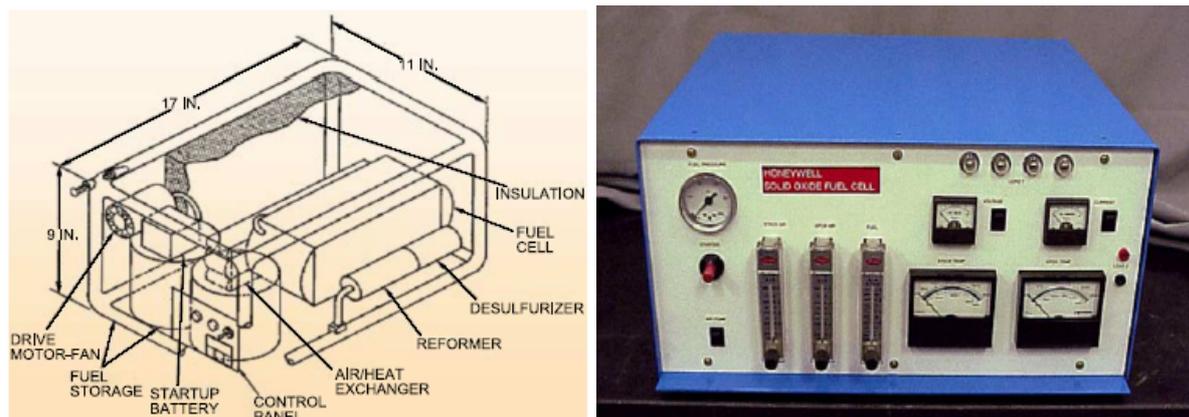


Figure I. 9 : Concept du système SOFC à 20W [111].

➤ Système portable à 500 W : la figure I.10 montre à titre d'exemple la conception d'un chargeur batterie portable de 500 W fonctionnant sous (JP-8) pour une application militaire. Son poids est estimé à 7 kg pour un volume de $43 \times 28 \times 23$ cm et il peut délivrer une tension de 28 Volts [114].



a) b) **Figure I. 10 :** a)Concept b) photographie du système chargeur de batterie de 500 W [114].

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

➤ Système de 5kW de puissance : un système de génération de courant pour une application stationnaire dont le schéma du concept est illustré par la figure I.11 [115]. Ce système est une unité autonome qui intègre la pile, les systèmes d'acheminement et distribution des carburant et comburant et les différents dispositifs de gestion et contrôle thermiques.

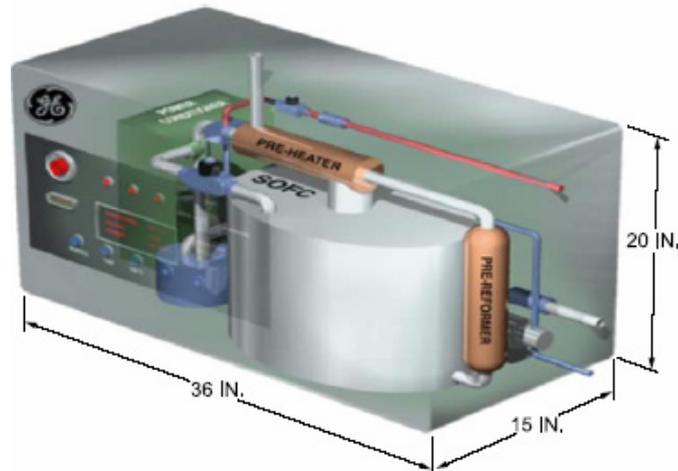


Figure I. 11 : Concept du système SOFC de 5 kW [115].

Pour cette même gamme de puissance, des unités de puissance auxiliaires (APU), ont été mises au point, pour une application embarquée dans les automobiles [116].

➤ Des systèmes de quelques centaines de kW à des multi MW : dans la première catégorie, nous pouvons citer l'exemple d'une unité de 100 kW ayant été exploitée pendant plus de 20.000 heures avec un rendement électrique de 46 %. Pour ce qui est des systèmes dont la puissance peut atteindre des multi MW, ils se présentent sous forme de système hybride englobant des piles SOFC et des turbines à gaz qui récupère aussi le carburant résiduel et le brûlent pour produire ainsi plus d'électricité [117].

Il faut toutefois signaler que ses applications sont toujours en développement car leur durée de vie est encore très faible.

I.4 Les piles SOFC fonctionnant directement sous méthane.

I.4.1 Choix du méthane comme combustible pour une SOFC

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

L'hydrogène est le combustible de choix pour tout type de piles à combustible avec une densité d'énergie par masse de $33,3 \text{ kWh kg}^{-1}$, la plus élevée de toutes, il est non polluant car sa combustion avec de l'oxygène ne produit que de la vapeur d'eau qui peut être potentiellement récupérable et réutilisable. Cependant, bien qu'il soit l'élément le plus abondant dans l'univers, il ne peut se trouver, naturellement sur terre, sous sa forme gazeuse mais, combiné à d'autres éléments, sous forme d'eau, d'hydrocarbures ou encore d'hydrures, se qui implique le recourt à des procédés chimiques pour l'extraire de ses composés. De plus, le fait qu'il soit le plus léger des gaz connus, il est d'autant le plus difficilement stockable ; sa liquéfaction requière des températures inférieure à -240°C et son stockage des densités d'énergie par volume de $0,5-20,4 \text{ kWhl}^{-1}$ ce qui engendre des coûts très importants. Sans parler des problèmes d'étanchéité et de sécurité des véhicules à moteur à hydrogène, vu le faible volume d'ignition de l'hydrogène dans l'air ($\sim 4,1- 72,5 \%$ en volume) en sachant que 1cm^3 de ce gaz peut produire une déflagration équivalente à celle provoquée par 2 kg de T.N.T. Pour palier ces différents inconvénients, que peut présenter le fonctionnement direct sous hydrogène, il existe une éventualité de produire de l'hydrogène in situ, à partir d'hydrocarbures, via des réactions chimiques dites de reformage catalytique. Il est alors directement utiliser, ce qui permet de palier aux problèmes de stockage. Comme hydrocarbure de départ, le gaz naturel semble être un candidat intéressant. En effet, les réserves mondiales de gaz sont très importantes et son transport pas trop cher faisant de lui une matière première compétitive économiquement. De ce fait, sa conversion en hydrogène, un produit de haute valeur ajoutée, serait bénéfique non seulement économiquement mais aussi d'un point de vue environnemental [118-121].

Pour ce qui est des piles de type SOFC, leur haute température de fonctionnement ($800-1000^\circ\text{C}$) leur confère une flexibilité au carburant, ce qui se traduit par la possibilité de convertir l'hydrocarbure en un gaz riche en hydrogène, au sein même de l'anode, grâce aux propriétés électrocatalytiques des métaux contenus dans le cermet d'anode tel que le nickel [17]. L'utilisation du gaz naturel, revient presque à celle du méthane du fait qu'il en soit le composant majoritaire. Il est à noter que le méthane comme combustible, présente moins d'inconvénients en terme de stockage et approvisionnement. Le tableau I.7 apporte une comparaison des

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

caractéristiques physiques de quatre combustibles possibles pour les piles SOFC : l'hydrogène, le méthane, le propane et le méthanol.

Tableau I.7 : Comparaison des propriétés physiques de quatre combustibles possibles pour les piles SOFC [118-120].

Propriétés	Hydrogène (gazeux)	Méthane (gazeux)	Propane (gazeux)	Méthanol (liquide)
Formule chimique	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	H ₃ COH
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	2,01	16,04	44,1	32,08
Point de fusion (°C)	-259,2	-184,1	-189,9	-97,8
Point d'ébullition (°C)	-252,8	-164,1	-44,5	64,7
Point critique (°C)	-239,8	-82,1	96,8	239,9
Densité (g l ⁻¹) à 0°C	0,09	0,718	2,02	791,5 (à 25°C)
Densité d'énergie (kWh kg ⁻¹)	33,3	13,9	12,9	5,6
Densité d'énergie (kWh l ⁻¹)	0,53-2,36	2,6-3,4	7,5	4,42
Température d'ignition dans l'air (°C)	571	632	493-548	470
Domaine d'ignition dans l'air (Vol %)	4,1-72,5	5,1-13,5	2,5-9,3	6-36,5

I.4.2 Conversion d'un hydrocarbure en hydrogène

La conversion d'un hydrocarbure en gaz riche en hydrogène, se fait par le biais de réactions catalytiques que l'on peut classer en trois catégories : le vaporeformage, l'oxydation partielle et le craquage catalytique.

❖ Le vaporeformage

C'est un procédé chimique (réaction I. 5) très utilisé pour la production d'hydrogène, à raison de 50% de la production mondiale d'hydrogène [118, 122, 123], il en résulte un mélange gazeux de H₂ et CO appelé « syngas ». Par le biais d'une réaction appelée réaction de gaz à l'eau (réaction I. 6), le CO produit est transformé en CO₂ tout en libérant des molécules supplémentaires d'hydrogène.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

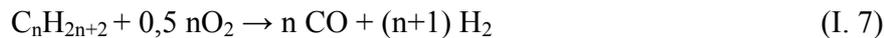


(Réaction de gaz à l'eau (Water –Gas Shift))

Dans un réacteur standard de vaporeformage, la réaction se fait à 900°C et une pression de $15.10^5 - 30.10^5$ Pa, en présence d'un catalyseur de type Ni/ α Al₂O₃. Pour éviter tout dépôt de carbone, le système doit fonctionner sous excès de vapeur d'eau avec un rapport eau/combustible de 2 à 6.

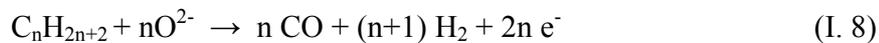
❖ L'oxydation partielle

C'est un autre procédé industriel qui permet la production du mélange gazeux H₂/CO à partir de l'oxydation partielle d'un hydrocarbure (réaction I. 7) par de l'oxygène [117, 124].



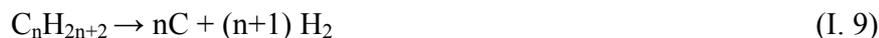
D'un point de vue industriel, cette oxydation partielle est menée dans des réacteurs spéciaux à des températures allant de 1200 à 1500 °C. En présence de catalyseurs, comme le nickel ou le platine, la température de réaction se trouve abaissée à 700°C seulement.

Pour une pile SOFC en fonctionnement, cette réaction a lieu directement à l'anode où l'hydrocarbure est électrochimiquement oxydé (réaction I. 8) par l'oxygène anionique. Cette réaction est relativement exothermique ce qui est bénéfique pour le système SOFC [125,126].



❖ Le craquage des hydrocarbures

C'est un procédé par le quel, l'hydrocarbure est décomposé en atomes de carbone et des molécules d'hydrogène (réaction I. 9) à haute température avoisinant les 600°C.



Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Bien qu'elle produise de l'hydrogène, cette réaction reste indésirable pour les piles à combustible car elle se trouve aussi bien catalysée par les métaux de l'anode que les autres réactions escomptées (vaporeformage et oxydation partielle) menant ainsi à l'empoisonnement et la désactivation des sites catalytiques suite à des dépôts de carbone [122]. Ces réactions ne sont pas les seules indésirables qui engendrent la désactivation du catalyseur par dépôt de carbone. Ainsi, la réaction de Boudouard, ne nécessitant aucune action catalytique, peut survenir à des températures inférieures à 600°C menant ainsi à la transformation du monoxyde de carbone CO en CO₂ et en carbone via la réaction I. 10.



Parmi les hydrocarbures, le méthane présente des caractéristiques originales. Sa molécule est hautement symétrique, ne contient que des liaisons C-H et est dotée d'un rapport H:C égale à 4 (le plus grand de tous). Selon le tableau I.8, nous pouvons dire que cette molécule de méthane présente l'énergie de dissociation la plus élevée [127].

Tableau I.8 : Energie de dissociation des liaisons C-H et C-C pour différents hydrocarbures [127].

Liaison	Energie de dissociation (kJ mol ⁻¹)
H ₃ C-H	435
H ₅ C ₂ -H	410
H ₇ C ₃ -H	397
H ₉ C ₄ -H	389
H ₃ C-CH ₃	368
H ₅ C ₂ -CH ₃	356

Ainsi, nous constatons que les liaisons C-C sont plus facilement dissociables que les liaisons C-H et de ce fait la défragmentation des hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur ou égale à 2, commence d'abord par la scission des liaisons C-C suivie d'une cascade de réactions radicalaires menant ainsi à la formation à une variété de produits tels que le dépôt de carbone sous forme de coke et des oléfines.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Tableau I.9 : Températures de décomposition spontanée selon les données thermodynamiques de la réaction I. 9 [$C_nH_{2n+2} \rightarrow nC + (n+1) H_2$] pour différents alcanes [122].

Hydrocarbure	Formule chimique	Température de décomposition (°C)
Méthane	CH ₄	534
Ethane	C ₂ H ₆	197
Propane	C ₃ H ₈	110
Butane	C ₄ H ₁₀	71
Pentane	C ₅ H ₁₂	52

En se référant au tableau I.9, nous remarquons que du point de vue thermodynamique, le méthane est le seule à être encore stable à 534 °C alors que tous les autres ne peuvent exister à une température supérieur à 197 °C. Toutefois, en raison de leur barrière d'énergie d'activation, leur décomposition spontanée est entravée, nécessitant ainsi des températures autour de 1000 °C pour la pyrolyse du méthane et au-dessus de 650 °C pour les hydrocarbures plus lourds, en l'absence de matériaux catalytiquement actifs [122]. De ce fait, des carburants à haute stabilité thermique sont souhaités pour le fonctionnement des piles SOFC. Ainsi, le dépôt de carbone via la réaction I. 9, est réduit. Ayant passé en revue ces principales réactions produisant de l'hydrogène, nous pouvons donc appuyer notre choix du méthane comme combustible adéquat pour les piles SOFC, vue qu'il présente la meilleur stabilité thermique et qu'il détient la meilleur teneur relative en hydrogène avec un rapport C:H de 1:4.

Ainsi, le fonctionnement directe des piles SOFC sous méthane permet de palier tous les inconvénients liés à l'approvisionnement et le stockage de l'hydrogène et offre un coût de revient nettement plus bas [128].

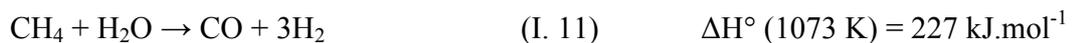
I.4.3 Reformage catalytique du méthane au sein d'une anode pour une SOFC

Comme nous avons pu le voir précédemment, le cermet Ni-YSZ est le matériau d'anode le plus communément utilisé. La zircone yttrée YSZ joue le rôle de matrice support pour les particules métallique de Ni, offrant ainsi un coefficient de dilatation thermique semblable à celui de l'électrolyte (YSZ) [129] et préserve par la même occasion, le métal du phénomène de frittage

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

qui peut survenir lors du fonctionnement à haute température [130]. De part sa conduction ionique en vers les O^{2-} , cette matrice céramique contribue aussi, à l'élargissement de la surface électrocatalytique, donc à la multiplicité des points triples appelés par les anglo-saxons Triple-phase boundaries (TPB) qui sont les lieux de toutes les réactions catalytiques et électrochimiques. Ces TPB se situent à l'interface triple électrolyte- électrode-gaz [81]. Le Ni quant à lui, assure la conduction électrique pour le matériau d'anode, agit comme électrocatalyseur pour les réactions d'oxydation, totale de H_2 , ou partielle de CH_4 , et agit aussi comme catalyseur de vaporeformage pour le méthane [24]. Malgré le fait qu'il soit le plus compétitif des métaux d'anode sur le marché en terme de prix, les anodes à base de Ni présentent plusieurs inconvénients, lors du fonctionnement directe sous méthane, notamment, l'empoisonnement au soufre que contient généralement le gaz naturel et la désactivation des sites actifs par le dépôt de carbone qui est induit par les réactions de craquage du méthane et de Boudouard [131]. Plusieurs études ont été menées sur le vaporeformage du méthane au sein d'une anode Ni-YSZ pour une SOFC, nous pouvons citer les travaux de **A.L. Dicks** [124], de **S.H. Chan et al** [132], de **T. Takeguchi et al** [133], de **R. Peters et al** [134], il y a aussi les travaux de **P. Aguiar et al** [135], de **M. B. Jörger** [136], de **E.S. Hecht et al** [24] et ceux, plus récemment, de **Hongpeng He et al** [137]. Tous ces auteurs s'accordent sur la description du mécanisme de reformage interne du méthane à l'anode : le méthane est converti en hydrogène via la réaction endothermique de vaporeformage (I. 11) favorisée aux températures supérieures à 923 K ($P= 1,01.10^5$ Pa).



Les gaz produits par cette réaction s'oxydent électrochimiquement au points triple (TPB) au contact des ions O^{2-} acheminés par l'électrolyte selon les réactions (I. 12) et (I. 13)



Il peut arriver que, dans certaines conditions de températures et de rapports CH_4/H_2O , le méthane subisse aussi une oxydation électrocatalytique partielle au TPB selon la réaction (I. 14)

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)



La réaction (I.14) est toujours accompagnée par une réaction, légèrement exothermique, la réaction de gaz à l'eau (I. 15) favorable aux températures considérées ~ 1073 K.



Par ailleurs, si la vapeur d'eau dans le mélange gazeux de départ est insuffisante pour mener à bien le déroulement de la réaction (I. 11), le carbone se dépose sur la surface active de l'anode suite aux réactions, très favorisées par la présence de catalyseur tel que le nickel, comme le craquage catalytique du méthane (I. 16) à des températures supérieures à 873 K et la réaction de Boudouard (I. 17) favorisée aux températures inférieures à 948 K.



D'après ce mécanisme établie pour le vaporeformage du méthane sur une anode poreuse Ni-YSZ, il apparaît que le dépôt de carbone est inévitable car les deux réactions (I. 11) et (I. 16) se trouve catalysées par le Ni, toute fois une sélectivité peut être obtenue en jouant sur la température et le rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$.

S.H.Chan et H.M. Wang [132] ont étudié la thermodynamique de deux réactions simultanées le vaporeformage et l'oxydation partielle du méthane dans une anode de SOFC, dans un domaine de température de 820-871 K. Les résultats obtenus, illustrés en figures I.12 et I.13, ont montré que des rapports molaires air/ CH_4 et $\text{H}_2\text{O}/ \text{CH}_4$ de 3,5 et 2,5-4 respectivement, donnaient le meilleur taux de conversion pour le méthane où une mole de gaz naturel produit 2,24-2,22 moles d'hydrogène sans aucun dépôt de carbone.

Chapitre I : Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

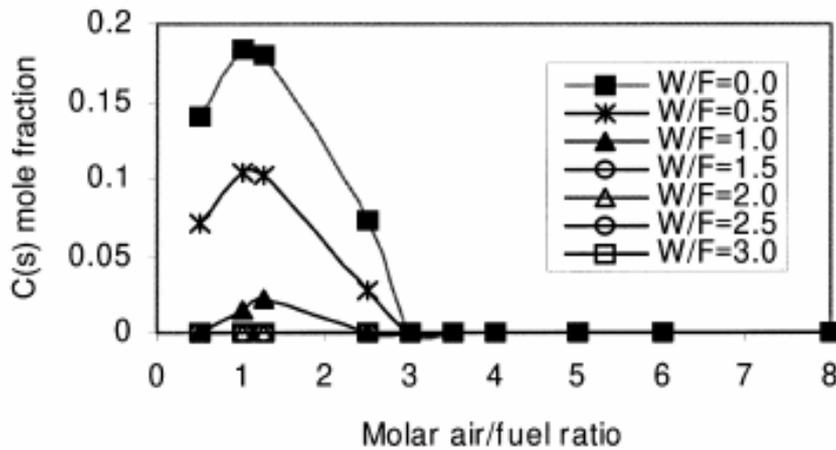


Figure I.12 : Influence des rapports molaires air /CH₄ (A/F) et H₂O/CH₄ (W/F) sur la fraction molaire du carbone solide (C(s)) produit [132].

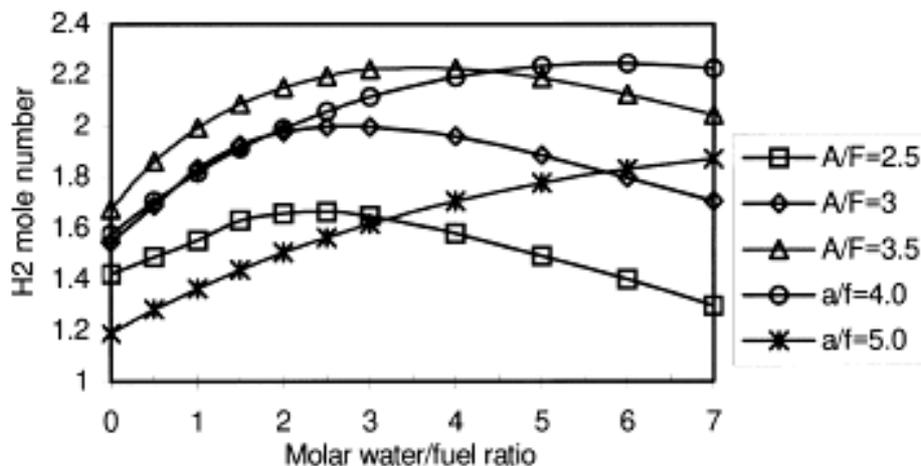


Figure I.13 : Influence des rapports molaires air /CH₄ (A/F) et H₂O/CH₄ (W/F) sur le nombre de mole d'hydrogène produit par une mole de gaz consommée [132].

H. He et J. M. Hill [137] se sont intéressés quant à eux, à l'étude de l'influence de la température de fonctionnement des SOFC sur la formation de dépôts de carbone lors du vaporeformage du méthane au sein d'une anode NiO-YSZ (70/30 % en masse) sous un rapport CH₄:H₂O de 33 :1. Les résultats qu'ils obtinrent ont montré que pour des températures comprises entre 773 K et 1073 K il y a formation de dépôt de carbone, essentiellement sous forme de fibres, à la surface du cermet d'anode, à des températures avoisinant les 873 K. À des températures plus

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

élevées, la majorité du carbone se dissout dans le métal pour former des carbures de nickel, ce qui dans les deux cas mène à la détérioration du cermet d'anode. Selon **Bartholomew** [142], plusieurs formes de carbone, polymère, filaments vermiculaire, carbure et graphite, peuvent se former sur les catalyseurs de Ni supporté. Ainsi, le type de carbone déposé dépend de la température et de la nature des réactants.

Les calculs thermodynamiques permettent de prédire les conditions de température et de pression dans lesquelles la formation de carbone peut être évitée. Dans le cas du méthane comme carburant, il faut se mettre à des températures ~ 1073 K et une pression de $1,01 \cdot 10^5$ Pa, sous un flux gazeux de méthane et de vapeur d'eau avec un rapport molaire $H_2O:CH_4$ supérieur à 1 [138]. Cependant, expérimentalement, cette prévision théorique n'a pu être vérifiée [139, 140] et un rapport $H_2O:CH_4$ supérieure à 4 fut nécessaire pour éviter ce dépôt de carbone. Toutefois, un tel rapport $H_2O:CH_4$ induit une concentration plus grande des atomes d'oxygène dans le compartiment anodique ce qui réduit sensiblement le potentiel électrique de Nernst et nuit au bon fonctionnement de la pile [141]. Les travaux de **R.J. Gorte et al** [143] et **M. Mogensen et al** [144] ont indiqué que pour les anodes en Ni-YSZ pour piles SOFC fonctionnant directement avec des hydrocarbures, la formation de carbone reste un problème majeur et que le mécanisme de sa formation n'est toujours pas complètement élucidé. Les particules de Ni dans une anode de SOFC sont différentes de celles qui sont supportées dans la plupart des catalyseurs. Dans un cermet d'anode, les particules de Ni et YSZ ont des tailles comparables contrairement au catalyseurs supportés. Ainsi, le mécanisme de formation de carbone sur ce type de catalyseur ne peut pas être directement applicables aux anodes Ni / YSZ. Généralement tous les métaux du groupe VIII du tableau périodique des éléments sont connus pour être de très bons catalyseurs pour les réactions de vaporeformage, le fer et le nickel ne sont pas très stables sous les conditions de fonctionnement et les autres sont bien trop onéreux pour être rentables [145].

Dans une anode de SOFC, l'activité catalytique du cermet vis-à-vis le vaporeformage n'est pas la seule caractéristique requise. L'oxydation partielle du carburant, par voie électrochimique, via son contacte avec les ions oxygène provenant de l'électrolyte, n'est pas à négliger. C'est pourquoi, des matériaux alternatifs, pour des anodes plus performantes et plus stables, lors d'un fonctionnement direct sous hydrocarbures, sont étudiées. Certains travaux comme ceux de

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Takeguchi et al [133] rapportent l'effet que peut avoir l'addition de certains oxydes d'alcalino-terreux tels que le CaO, le MgO ou encore le SrO et des oxydes de terres rares comme CeO₂ à des cermet Ni-YSZ d'anodes pour SOFC, sur la suppression du dépôt de carbone lors du vaporeformage interne du méthane. L'ajout de CeO₂ ou CaO améliore la réactivité catalytique du cermet vis-à-vis du vaporeformage du méthane avec un effet positif sur le but escompté. Par ailleurs, le MgO a présenté un comportement totalement à l'inverse des deux autres. Dans d'autres travaux [146] il a été montré que l'ajout de métaux nobles tels que le Ru et le Pt avait pour effet de promouvoir l'activité catalytique du vaporeformage avec suppression du dépôt de carbone. **H. Sumi et al** [106] ont étudié la performance électrique à 1000 °C de deux types de cermet d'anode Ni-YSZ et Ni-ScSZ (nickel scandia stabilized zirconia) sous flux gazeux de méthane humidifié à 3% avec de l'eau. Cette étude a montré que le cermet Ni-ScSZ présentait les meilleures performances 0.85 Wcm⁻² contre 0.8 Wcm⁻² pour le cermet classique Ni-YSZ, avec un régime stable pendant 250 heures de fonctionnement. Bien que les propriétés électrochimiques du cermet se soient vues améliorées par le scandium, il persistait, là aussi, le phénomène du dépôt de carbone sous forme de filaments, affectant d'avantage le cermet classique Ni-YSZ.

J. B. Wang et al [100] se sont intéressés à l'oxydation électrochimique directe du méthane à l'anode de type Ni-SDC (samaria-doped ceria) d'une pile SOFC. Comparé à un cermet Ni-YSZ, le matériau étudié présenta une plus grande valeur de tension de cellule à circuit ouvert et un plus faible degré de polarisation qui est sans doute dû au fait que la conductivité ionique de SDC à 800 °C est 30 fois plus importante que celle de YSZ [147] et au fait que le SDC soit conducteur mixte, aussi bien électronique que ionique, et ce à haute température et sous atmosphère réductrice donc à très faible pression partielle d'oxygène [147, 148].

D'après des travaux effectués par l'équipe de **R.J. Gorte** [75-78,103, 108, 109, 143] des résultats très prometteurs ont été obtenus avec des cermets d'anodes à base de Cu-CeO₂-YSZ. Contrairement au Ni, le cuivre est inerte vis-à-vis des réactions d'oxydation que ce soit celles de l'hydrogène ou d'un autre hydrocarbure et ne présente aucune activité catalytique envers la formation de liaisons C-C, ce qui permet d'éviter tout dépôt de carbone [149]. De ce fait, avec un prix quatre fois plus faible que celui du Ni [150], le cuivre permet d'assurer, essentiellement, la conduction électronique dans le cermet et ce à un moindre coût. Avec un point de fusion à 1083

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

°C, inférieur à celui du nickel (1453 °C), les cermets à base de Cu sont destinés à fonctionner sous une température ne dépassant pas les 800 °C. Cependant, les résultats obtenus ont montré que pour des cermets, purement constitués de Cu-YSZ, les activités électrochimiques étaient extrêmement faibles, ce qui conduisit à l'introduction de l'oxyde de cérium CeO₂ dans le cermet d'anode. Aux températures de fonctionnement de la pile et sous atmosphère réductrice, le CeO₂ agit comme conducteur ionique et électronique, ce qui améliore à la fois, les propriétés électrique de l'anode et son activité électrocatalytique car il a pu être remarqué, que sous les conditions précédemment citées, les Ce⁴⁺ se réduisent en Ce³⁺ tout en oxydant électrochimiquement les molécules de méthane et que de part la conduction ionique de CeO₂ et donc de la présence d'oxygène mobile, le dépôt de carbone se trouve nettement diminué [151-153]. Dans des travaux plus récents de **M. D. Gross et al** [155] l'incorporation de cobalt par électrodéposition sur un cermet Cu-CeO₂-YSZ a eu pour effet, essentiellement, l'amélioration de sa stabilité thermique et plus modestement ses propriétés électrocatalytique, en bénéficiant de l'action inhibitrice du Cu vis à vis de l'apparition de tout dépôt de carbone.

En se basant sur les propriétés aussi bien catalytiques que ioniques et électroniques de la cérine (CeO₂), **M.B. Jörger** [136] a comparé les performances de deux matériaux d'anode pour SOFC sous forme de poudre, vis-à-vis du vaporeformage interne du méthane. L'une des poudres étant du Ni-YSZ et l'autre un composé de cuivre et cérine dopée au gadolinium (Cu-CGO). Les résultats obtenus ont été comparés aux calculs thermodynamiques théoriques comme illustré par les figures I.14 et I.15. Ainsi, il a pu être constaté, que pour les deux cas de températures et quel que fut le rapport H₂O/CH₄, les mesures effectuées, pour les poudres à base de Ni, furent en bon accord avec les calculs thermodynamiques, contrairement à celles à base de Cu. De plus, les poudres de type Cu-CGO ne montrèrent aucune activité catalytique vis-à-vis du vaporeformage du méthane.

Les travaux de **W. Wang et al** [107], sur des cermets d'anodes, à base de nickel imprégné sur une base poreuse de cérine dopée au gadolinium (Ni-GDC), ont quant à eux, démontré la stabilité de tels matériaux sous un flux de méthane humidifié à 3% et une température de 800 °C.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

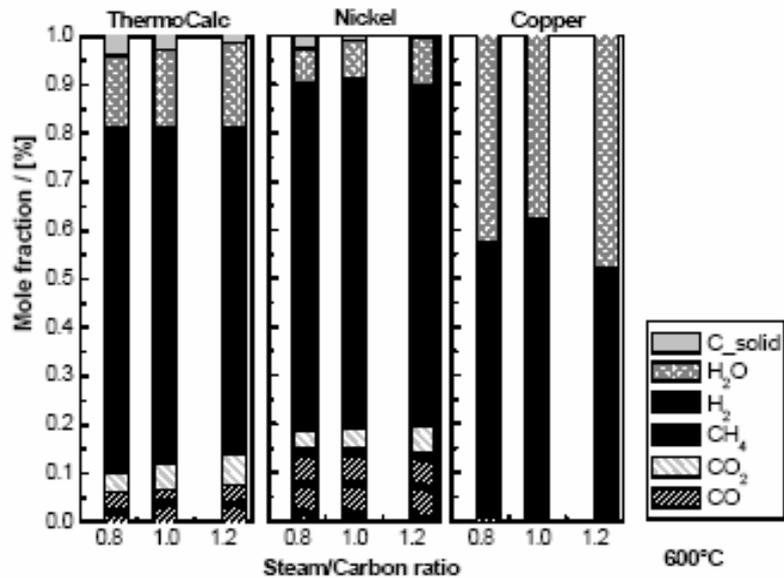


Figure I.14: Analyse de la composition de gaz à 600 °C en fonction de différents rapports H₂O/CH₄ (S/C) pour des poudres de type Ni-YSZ et Cu-CGO et sa comparaison avec les calculs thermodynamiques à l'équilibre (ThermoCalc) [136].

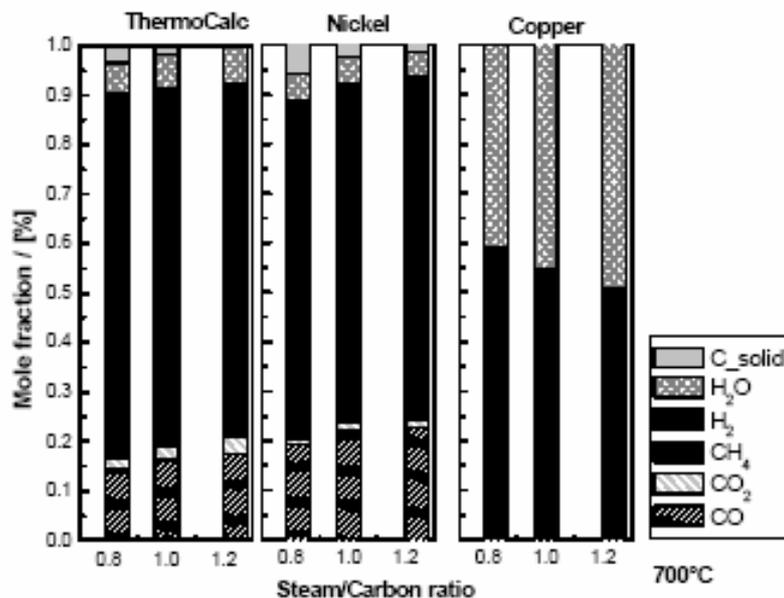


Figure I.15: Analyse de la composition de gaz à 700 °C en fonction de différents rapports H₂O/CH₄ (S/C) pour des poudres de type Ni-YSZ et Cu-CGO et sa comparaison avec les calculs thermodynamiques à l'équilibre (ThermoCalc) [136].

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

Les matériaux de type perovskite tels les chromites de lanthane substitués sont connus pour être d'excellents interconnecteurs pour les piles SOFC, mais **P. Vernoux et al** [110] les ont utilisés comme matériaux d'anodes sous forme de composite (75% masse) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_3$ -YSZ (LSCV-YSZ) fonctionnant directement sous méthane. À 800 °C, l'activité catalytique de ce cermet vis-à-vis le reformage interne du méthane fut médiocre par rapport à celle obtenue pour un cermet classique Ni-YSZ. L'incorporation, d'un métal noble tel que le Ru, dans ce cermet a eu pour effet d'améliorer sensiblement son activité catalytique et de réduire le dépôt de carbone. Les mêmes conclusions ont été faites par **H. Sasaki et al** [154] sur des cermets de Ru-YSZ, où le ruthénium, avec son point de fusion de 2310 °C, présente une meilleure résistance au frittage sous les conditions de fonctionnement de la pile, donc de meilleures propriétés électroniques et catalytiques vis-à-vis le vaporeformage du méthane mais son utilisation reste très limitée de part son coût et le fait qu'il s'évapore sous forme de RuO_4 aux températures avoisinants les 1200 °C.

I.5 Problématique de la thèse

Après avoir passé en revue, le pourquoi du choix du méthane comme combustible idéal pour les SOFC ainsi que l'état de l'art des anodes fonctionnant directement sous méthane. Il nous a semblé que les cermets à base de Ni-YSZ présentaient, le meilleur rapport qualité prix, offrant de bonnes réactivités catalytiques et électrochimiques même si des phénomènes, comme le frittage des particules de Ni sous l'effet de la température et le dépôt de carbone, surviennent lors du vaporeformage du méthane à l'anode. Des cermets d'anode à base d'une variante d'additifs et/ou des substituants au Ni seront donc proposés pour cette étude.

Pour réaliser nos différents cermets, la technique de la projection thermique a été choisie parmi les différentes méthodes d'élaboration disponibles. Il est vrai que le but de notre travail de thèse consistera à élaborer un cermet d'anode pour pile SOFC, avec un matériau qui soit en conformité avec les recommandations suivantes :

- ❖ Etre suffisamment poreux pour permettre la diffusion des gaz.
- ❖ Etre compatible chimiquement et mécaniquement avec l'électrolyte.
- ❖ Etre un bon conducteur électronique et ionique.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- ❖ Etre stable aux températures de fonctionnement qui avoisinent les 800°C.
- ❖ Posséder une structure adéquate, assurant une grande dispersion des espèces, catalytiquement et électrochimiquement actives, et donc une grande surface spécifique avec une multitude de points triples (TPB).
- ❖ Posséder une activité électrocatalytique et catalytique, vis-à-vis le vaporeformage du méthane tout en inhibant la formation de dépôts de carbone.

Pour ce faire, nous avons choisis d'agir à la fois sur la composition du matériau pour le cermet d'anode ainsi que sur sa microstructure. Ayant choisis le type de matériaux d'anode utilisés, nous réalisons nos cermets d'anode par projection thermique en plasma atmosphérique, dans des conditions optimisées, à partir de différentes variantes de poudres projetables que nous avons préalablement préparées à partir de poudres commercialisées. Tous les détails de cette partie expérimentale sont donnés dans le chapitre II.

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

I.6 Références bibliographiques

- [1] S.C. Singhal, 'Status of solid oxide fuel cell technology', Proc. of the 17th Risø Int. Symp. On Materials Science, High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals, 123-138, (1996).
- [2] J. Larminie & A. Dicks, Fuel cell systems explained. - 2nd ed. - Chichester: Wiley, (2003).
- [3] N.Q. Minh, T.Takahashi, Science and technology of ceramic fuel cells. Elsevier. 351-353, (1995).
- [4] H. Davy, Nicholson's J. Nat. Phil., 144, (1802).
- [5] W.R. Grove, Phil. Mag., 14, 127, (1839).
- [6] E. Baur and H.Z. Preis, Über Brennstoff-ketten mit Festleitern, Z. Electrochem., 43, 727-32, (1937).
- [7] E. M. Cohn, NASA's Fuel Cell Program, Fuel Cell Systems, Advances in Chemistry series 47, Ed. by G.J. Young, H.R. Linden, pp 1-8, Am. Chem. Soc. (1965).
- [8] R. Kingston, Chem. Br., 24, (2000).
- [9] K. Kinoshita, Electrochemical oxygen technology, John Wiley & Sons, Inc. New York, 163-259, (1992).
- [10] Kartha, S.; Grimes, P., Physics Today, 54-61, (1994).
- [11] S.Primdahl and M. J. Jorgensen, Introduktion til Keramiske Braendselsceller, J. Danish Ceram. Soc., 2, 13-20, (1999).
- [12] Y. Jiang, A.V. Virkar, A high performance, anode-supported solid oxide fuel cell operating on direct alcohol, J. Electrochem. Soc., 148 [7], A706-A709, (2001).
- [13] Rittmar von Helmolt, Ulrich Eberle Journal of Power Sources, 165, 833-843, (2007).
- [14] W. Nernst, Material for Electric-Lamp Glowers, US Patent, 685 730, field 1899, (1901).
- [15] H. Mobius, J. Solid State Electrochem., 1, 2, (1997).
- [16] A. Hammou and J.Guindet, The CRC handbook of solid state electrochemistry, P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester (Eds.), Ed. CRC Press. Inc., New York, 408, (1997).
- [17] N. Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, J. Amer.Cer. Soc., 76, 3, 563-588, (1993).
- [18] M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon and M. Mogensen, J. Power Sources, 61, 173, (1996).
- [19] M. Brown, S. Primdahl and M. Mogensen, Structure/performance relations for Ni/YSZ anodes for SOFC, J. Electrochem. Soc., 147, 2, 475-485, (2000).

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- [20] R. Mark Ormerod, Solid oxide fuel cells, *Chem. Soc. Rev.*, 32, 17–28, (2003).
- [21] S.C. Singhal, Science and technology of solid oxide fuel cells, *MRS Bulletin*, 16-21, (2000).
- [22] S.C. Singhal, Advances in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 135, 305-313, (2000).
- [23] H. Zhu, R.J. Kee, V.M. Janardhanan, O. Deutschmann, D.G. Goodwin, *J. Electrochem. Soc.* 152, 2427, (2005).
- [24] E.S. Hecht, G.K. Gupta, H. Zhu, A.M. Dean, R.J. Kee, J. Maier, O. Deutschmann, *Appl. Catal.*, 40, 295, (2005).
- [25] M. Mogensen and T. Lindegaard, 'The kinetics of hydrogen oxidation on a Ni/YSZ SOFC electrode at 1000°C'; pp. 484-93 in: *Proc. Of the 3rd Int. Symp. On Solid Oxide Fuel Cells*, Honolulu, Hawaii, (1993).
- [26] S. Primdahl, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* 144, 3409, (1997).
- [27] B. de Boer, Ph.D. Thesis, University of Twente, Twente, The Netherlands, (1998).
- [28] Wolfgang G. Bessler, Jürgen Warnatz and David G. Goodwin, *Solid State Ionics* 177, 3371–3383, (2007).
- [29] B.C.H. Steele, Mass transport in materials incorporated in electrochemical energy conversion systems, *Solid State Ionics*, 12, pp. 391-406, (1984).
- [30] J. Drennan, G. Auchterlonie, *Solid State Ionics* 134, 75–87, (2000).
- [31] Ch. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Mater. Res. Bull.* 36, 2083–2101, (2001).
- [32] C. Brugnoni, U. Ducati, M. Scagliotti, *Solid State Ionics* 76, 177–182, (1995).
- [33] Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Lio, Y. Esaki, *Solid State Ionics* 118, 187–194, (1999).
- [34] P. Li, I.W. Chen, J.E. Penner-Hahn, X-Ray Absorption studies of zirconia polymorphs. effect of Y₂O₃ dopant on ZrO₂ structure, *Phys. Rev. B* 48, 10074, (1993).
- [35] H. L. Tuller, & A. S. Nowick, Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 122, 255-259, (1975).
- [36] M. Goedicke, Mixed Ionic Electronic Conductors for Solid Oxide Fuel Cells. Diss. ETH No 11348, Ph.D. Thesis ETH Zurich, (1996).
- [37] F.M.B. Marques, L.M. Navarro, Performance of double layer electrolyte cells. Part II: CGO/YSZ a case study, *Solid State Ionics*, 100, pp. 29-38, (1997).

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- [38] N. M., Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe, & F. Aldinger, Bismuth based oxide electrolytes - Structure and ionic conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1801-1826, (1999).
- [39] T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara, Conduction in Bi_2O_3 -based oxide conductor under low pressure. II. Determination of the partial electronic conductivity, *J. Appl. Electrochem.*, 7, pp. 303 (1977).
- [40] M. Cassir, E. Gourba, Reduction in the operating temperature of solid oxide fuel cells. Potential use in transport applications, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 26 [4], pp. 49-58, (2001).
- [41] M. Feng, J. B. Goodenough, K. Q. Huang, & C. Milliken, Fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte. *Journal of Power Sources* 63, 47-51, (1996).
- [42] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, Effects of rare-earth cations doped for La site on the oxide-conductivity of LaGaO_3 -based perovskite-type oxide, *Solid State Ionics*, 79, pp. 147-151, (1995).
- [43] H.U. Anderson, J.H. Kuo and D.M. Sparlin, Proceedings of the First International Symposium on SOFC, S.C. Singhal Ed., PV 89-11, The Electrochem. Soc., Pennington, 111, (1989).
- [44] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and T. Kojima, *Solid State Ionics*, 22, 241, (1987).
- [45] J.-M. Bae, & B. C. H. Steele, Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ -[delta] (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes: I. Role of SiO_2 . *Solid State Ionics*, 106, 247-253, (1998).
- [46] Detlev Stöver, Dag Hathiramani, Robert Vaßen, Rajiv J. Damani, Plasma_sprayed components for SOFC applications, *Surface & Coatings Technology*, 201, 2002–2005, (2006).
- [47] B. C. H. Steele, Survey of materials selection for ceramic fuel cells.2. Cathodes and anodes. *Solid State Ionics*, 86-8, 1223-1234, (1996).
- [48] K. Honegger, J. Krumeich, R. Diethelm, Proc. of the 4th Europ. Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, Ed.: A.J. McEvoy, 29, (2000).
- [49] G.M. Christie, P.Nammensma, J.P.P.Huijsmans, Proc. of the 4th Europ. Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, Ed.: A.J. McEvoy, 3, (2000).

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- [50] R. Diethelm, M. Schmidt, K. Honegger, E. Batawi, Proc. of the 6th Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI), Honolulu, Hawaii, USA, Eds.: S.C. Singhal, M. Dokiya, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, 60, (1999).
- [51] S.C. Singhal, Proc. of the 6th Intern. Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI), Honolulu, Hawaii, USA, Eds.: S.C. Singhal, M. Dokiya, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, 39, (1999).
- [52] R. Bolden, K. Föger, T. Pham, Proc. of the 6th Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI), Honolulu, Hawaii, USA, Eds.: S.C. Singhal, M. Dokiya, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, 80, (1999).
- [53] H. Mori, H. Omura, N. Hisatome, K. Ikeda, K. Tomidal, Proc. of the 6th Intern. Symp. On Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI), Honolulu, Hawaii, USA, Eds.: S.C. Singhal, M. Dokiya, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, 52, (1999).
- [54] G.A. Tompsett, M.S. Brown, C. Finnerty, N.M. Sammes, K. Kendall, Proc. of the 4th Europ. Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, Ed.: A.J. McEvoy, 13, (2000).
- [55] D. Ghosh, G. Wang, R. Brule, E. Tang, P. Huang, Proc. of the 6th Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI), Honolulu, Hawaii, USA, Eds.: S.C. Singhal, M. Dokiya, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, 822, (1999).
- [56] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, J. Electrochem. Soc. 139, 2875, (1992).
- [57] P. Briois and A. Billard, A comparison of electrical properties of sputter-deposited electrolyte coatings dedicated to intermediate temperature solid oxide fuel cells, Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issues 3-4, 1328-1334, (2006).
- [58] Chao Zhang, Chang-Jiu Li, Ga Zhang, Xian-Jin Ning, Cheng-Xin Li, Hanlin Liao and Christain Coddet, Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte, Materials Science and Engineering: B, Volume 137, Issues 1-3, 24-30, (2007).
- [59] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard and P. Briois, Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering, Journal of Power Sources, Volume 156, Issue 1, 45-49, (2006).

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- [60] Cheng-Xin Li, Chang-Jiu Li, Hui-Guo Long, Ya-Zhe Xing, Xian-Jin Ning, Chao Zhang, Han-Lin Liao and C. Coddet, Characterization of atmospheric plasma-sprayed $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ electrolyte coating, *Solid State Ionics*, Volume 177, Issues 19-25, 2149-2153, (2006).
- [61] M. Mogensen, S. Skaarup, *Solid State Ionics*, 1151, 86-88, (1996).
- [62] M. Mogensen, S. Sunde, S. Primdahl, Proc. of the 17th Risø Intern. Symp. On Mat. Sci.: High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals, Eds.: F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderoth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 77, (1996).
- [63] S. Primdahl, PhD Thesis, University of Twente, Twente, The Netherlands, (1999).
- [64] S. Primdahl, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2431, (1998).
- [65] S. Primdahl, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2827, (1999).
- [66] M. Mogensen, T. Lindegaard, U.R. Hansen, G. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2122 (1994).
- [67] O.A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen, *Solid State Ionics* 123, 199, (1999).
- [68] P. Holtappels, L.G.J. de Haart, U. Stimming, *J. Electrochem., Soc.*, 146, 1620, (1999).
- [69] P. Holtappels, L.G.J. de Haart, U. Stimming, *J. Electrochem., Soc.* 146, 2976, (1999).
- [70] J. Divisek, L.G.J. de Haart, P. Holtappels, T. Lennartz, W. Mallener, U. Stimming, K. Wippermann, *J. Power Sources*, 49, 257, (1994).
- [71] J. Divisek, L.G.J. de Haart, P. Holtappels, U. Stimming, I.C. Vinke, Proc. of the 17th Risø Intern. Symp. on Mat. Sci.: High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals, Eds.: F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderoth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 235, (1996).
- [72] L.G.J. de Haart, K. Mayer, U. Stimming, I.C. Vinke, *J. Power Sources* 71, 302, (1998).
- [73] P. Holtappels, L.G.J. de Haart, U. Stimming, I.C. Vinke, M. Mogensen, *J. Appl. Electrochem.* 29, 561, (1999).
- [74] P. Holtappels, M. Verbraeken, U. Vogt, D.H.A. Blank, B.A. Boukamp, Preparation and electrochemical characterisation of supporting SOFC-Ni-YZT anodes, *Solid State Ionics*, Volume 177, Issues 19-25, Pages 2029-2032, (2006).
- [75] R. Craciun, S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang, W.L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.* 146, 4019, (1999).

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- [76] S. Park, R. Craciun, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3603, (1999).
- [77] E.S. Putna, J. Stubenrauch, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Langmuir*, 11, 4832, (1995).
- [78] R.J. Gorte, H. Kim, J.M. Vohs, Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon, *Journal of Power Sources*, 106, 10–15, (2002).
- [79] Olga Costa-Nunes, Raymond J. Gorte, John M. Vohs, Comparison of the performance of Cu–CeO₂–YSZ and Ni–YSZ composite SOFC anodes with H₂, CO, and syngas, *Journal of Power Sources*, 141, 241–249, (2005).
- [80] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata, *Solid State Ionics*, 40/41, 402, (1990).
- [81] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3042, (1990).
- [82] T. Kawada, B.A. van Hassel, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Solid State Ionics*, 70/71, 65, (1994).
- [83] T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, *Solid State Ionics*, 86-88, 1259, (1996).
- [84] N. Nakagawa, H. Sakurai, K. Kondo, T. Morimoto, K. Hatanaka, K. Kato, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3474, (1995).
- [85] N. Nakagawa, K. Kato, *Solid State Ionics*, 98, 209, (1997).
- [86] N. Nakagawa, K. Nakajima, M. Sato, K. Kato, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1290, (1999).
- [87] K. Eguchi, Y. Kunisa, K. Adachi, H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3699, (1996).
- [88] K. Eguchi, Y. Kunisa, K. Adachi, M. Kayano, K. Sekizawa, H. Arai, *Chem. Lett.*, 9, 963, (1995).
- [89] K. Eguchi, *J. Alloys and Comp.*, 250, 486, (1997).
- [90] H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, K. Eguchi, H. Arai, *J. Solid State Chem.*, 129, 74, (1997).
- [91] T. Fukui, S. Ohara, K. Mukai, *Electrochem. Solid State Lett.*, 1, 120, (1998).
- [92] R. Maric, S. Ohara, T. Fukui, T. Inagaki, J. Fujita, *Electrochem. Solid State Lett.*, 1, 201, (1998).
- [93] S. Ohara, R. Maric, X. Zhang, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki, K. Miura, *J. Power Sources*, 86, 455, (2000).

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- [94] X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, K. Miura, *J. Power Sources*, 83, 170, (1999).
- [95] M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, J.I. Pena, R.I. Merino, V.M. Orera, Structured porous Ni- and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1455–1462, (2005).
- [96] A. Ringuède, D. Bronine, J.R. Frade, Ni_{1-x}Co_x/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta*, 48, 437-442, (2002).
- [97] S. Primdahl, M. Mogensen, Mixed conductor anodes: Ni as electrocatalyst for hydrogen conversion, *Solid State Ionics*, 152–153, 597–608, (2002).
- [98] Hongpeng He, Yingyi Huang, John M. Vohs, Raymond J. Gorte, Characterization of YSZ–YST composites for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, 175, 171–176, (2004).
- [99] Masashi Mori, Yoshiko Hiei, Hibiki Itoh, Geoff A. Tompsett, Nigel M. Sammes, Evaluation of Ni and Ti-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 160, 1 – 14, (2003).
- [100] Jenshi B. Wang, Jiun-Ching Jang, Ta-Jen Huang, Study of Ni-samarium-doped ceria anode for direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 122, 122–131, (2003).
- [101] Mitsunobu Kawano, Hiroyuki Yoshida, Koji Hashino, Hiroshi Ijichi, Seiichi Suda, Koichi Kawahara, Toru Inagaki, Studies on synthetic conditions of spray pyrolysis by acids addition for development of highly active Ni-SDC cermet anode, *Solid State Ionics*, 177, 3315–3321, (2006).
- [102] Sihong Xu, Xiaomeng Niu, Mingming Chen, Chengyang Wang, Bin Zhu, Carbon doped MO–SDC material as an SOFC anode, *Journal of Power Sources*, 165, 82–86, (2007).
- [103] C. Lu, W. L. Worrell, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, A Comparison of Cu-Ceria-SDC and Au-Ceria-SDC Composites for SOFC Anodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (10)A1357-A1359, (2003)
- [104] T.L. Nguyen, K. Kobayashi, T. Honda, T. Kato, *Solid State Ionics*, 174, 163–174, (2004).
- [105] K. Kobayashi, I. Takahashi, M. Shiono, M. Dokiya, *Solid State Ionics*, 152–153, 591–596, (2002).

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- [106] Hirofumi Sumi, Kenji Ukai, Yasunobu Mizutani, Hiroshi Mori, Ching-Ju Wen, Hiroshi Takahashi, Osamu Yamamoto, *Solid State Ionics*, Volume 174, Issues 1-4, 151-156, (2004).
- [107] Wei Wang, San Ping Jiang, Alfred Iing Yoong Tok, Linghong Luo, GDC-impregnated Ni anodes for direct utilization of methane in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 159, 68–72, (2006).
- [108] Sukwon Jung, Chun Lu, Hongpeng He, Kipyung Ahn, R.J. Gorte, J.M. Vohs, Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC anodes, *Journal of Power Sources*, 154, 42–50, (2006).
- [109] S. An, C. Lu, W.L. Worrell, R.J. Gorte, J.M. Vohs, Characterization of Cu–CeO₂ direct hydrocarbon anodes in a solid oxide fuel cell with lanthanum gallate electrolyte, *Solid State Ionics*, 175, 135–138, (2004).
- [110] P. Vernoux, M. Guillodo, J. Fouletier, A. Hammou, Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 135, 425–431, (2000).
- [111] Nguyen Q. Minh, Solid oxide fuel cell technology-features and applications, *Solid State Ionics*, 174, 271–277, (2004).
- [112] K. Kendall, N.Q. Minh, S.C. Singhal, in: S.C. Singhal, K. Kendall (Eds.), *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier, Oxford, UK, 197, (2003).
- [113] M. Prisca, T. Alston, K. Kendall, in: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), *SOFC V*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 619, (1997).
- [114] N. Minh, A. Anumakonda, B. Chung, R. Doshi, J. Ferrall, J. Guan, G. Lear, K. Montgomery, E. Ong, J. Yamanis, in: S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), *SOFC VI*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 68, (1999).
- [115] N. Minh, in: S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), *SOFC VIII*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 43, (2003).
- [116] J. Zizelman, S. Shaffer, S. Mukerjee, 2003 Fuel Cell Seminar Abstracts, Courtesy Associates, Washington, DC, 888, (2003).

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- [117] R. George, A. Casanova, 2003 Fuel Cell Seminar Abstracts, Courtesy Associates, Washington, DC, 895, (2003).
- [118] Armor, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. Applied Catalysis A-General 176, 159-176, (1999).
- [119] Schlappbach, L. & Zuttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature 414, 353-358, (2001).
- [120] Zittel, W. & Wurster, R. Hydrogen in the Energy Sector, Ludwig-Bölkow- Systemtechnik GmbH, <http://www.hydrogen.org/index-e.html>
- [121] BUCHI (FN), Handbook of Fuel cells – Fundamentals, Technology and Applications, Ch. 83, Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gasteiger, (2003).
- [122] J. R. Rostrup-Nielsen, Catalytic steam reforming, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis, Science and Technology, Vol. 5, Springer, Berlin, 1, (1983).
- [123] S. H., Clarke, A. L. Dicks, , K. Pointon, , T. A. Smith, & A. Swan, Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. Catalysis Today 38, 411-423, (1997).
- [124] A. L. Dicks, Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells. Journal of Power Sources 71, 111-122, (1998).
- [125] J. Zhu, D. Zhang, & K. D. King, Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. Fuel, 80, 899-905, (2001).
- [126] Y. Hiei, , T. Ishihara, & Y. Takita, Partial oxidation of methane for internally reformed solid fuel cell. Solid State ionics 86-88, 1267-1272, (1996).
- [127] J. March, Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure. - Fourth ed. - New York [etc.]: Wiley, cop. (1992).
- [128] B. C. H. Steele, Nature ,400, 619, (2000).
- [129] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba and H. Tagawa, J. Electrochem. Soc., 145, 1374, (1998).
- [130] H.Itoh, T.Yamamoto, M.Mori, T.Horita, N. Sakai, H.Yokokawa, M. Dokia, J. Electrochem. Soc., 144(2), 641, (1997).
- [131] San Ping Jiang, Siew Hwa Chan, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, Journal of Materials Science, 39, 4405 - 4439, (2004).

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- [132] S.H. Chan, H.M. Wang, Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 441-449, (2000).
- [133] Tatsuya Takeguchi, Yukimune Kani, Tatsuya Yano, Ryuji Kikuchi, Koichi Eguchi, Keigo Tsujimoto, Yoshitaka Uchida, Akira Ueno, Koiji Omoshiki, Masanobu Aizawa, Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets, *Journal of Power Sources*, 112, 588–595, (2002).
- [134] R. Peters, R. Dahl, U. Klüttgen, C. Palm, D. Stolten, Internal reforming of methane in solid oxide fuel cell systems, *Journal of Power Sources*, 106, 238–244, (2002).
- [135] P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum, Effect of methane slippage on an indirect internal reforming solid oxide fuel cell, *Chemical Engineering Science*, 59, 87 – 97, (2004).
- [136] M. B. Jörger, PhD Thesis, Swiss Federal Institute Of Technology, Zurich, Switzerland, (2004).
- [137] Hongpeng He, Josephine M. Hill, Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane, *Applied Catalysis A: General*, 317, 284–292, (2007).
- [138] Fuel Cell Handbook, 5th ed., US Department of Energy, Morgantown, WV, (2000) <http://www.netl.doe.gov>.
- [139] K. Sasaki, Y. Teraoka, *J. Electrochem. Soc.*, 150, 878, (2003).
- [140] I. Alstrup, B.S. Clausen, C. Olsen, R.H.H. Smits, J.R. Rostrup-Nielsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 119, 5, (1998).
- [141] A.J. Appleby, F.R. Foulks, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, 1981.
- [142] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: Gen.*, 212, 17, (2001).
- [143] R.J. Gorte, S. Park, J.M. Vohs, C.H. Wang, *Adv. Mater.*, 12, 1465, (2000).
- [144] M. Mogensen, K. Kammer, *Ann. Rev. Mater. Res.*, 33, 321, (2003).
- [145] J.R. Rostrup-Nielsen, *Steam Reforming Catalysts*, Copenhagen, (1975).
- [146] Tatsuya Takeguchi, Ryuji Kikuchi, Tatsuya Yano, Koichi Eguchi, Kazutoshi Murata, Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH₄ and electrochemical activity as SOFC anode, *Catalysis Today*, 84, 217–222, (2003).
- [147] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, M. Arai, *Solid State Ionics*, 52, 165, (1992).
- [148] H. Uchida, H. Suzuki, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 615, (1998).

Chapitre I :

Les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC)

- [149] I. Alstrup, M. T. Tavares, C. A. Bernardo, O. Sorensen and J. R. Rostrup-Nielsen, *Mat. And Corr.*, 49, 367, (1998).
- [150] London Stock Exchange for Metals, <http://www.lme.co.uk/>
- [151] A. Trovarelli, Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 38, 439-520, (1996).
- [152] K. Otsuka, , Y. Wang, , E. Sunada, & I. Yamanaka, Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide. *Journal of Catalysis*, 175, 152-160, (1998).
- [153] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 6601, (2002).
- [154] H. Sasaki, H. Suzuki, S. Otsoshi, A. Kajimu and M. Ippommatsu, *J. Electrochem. Soc.*, 139, L12, (1992).
- [155] Michael D. Gross, John M. Vohs, Raymond J. Gorte, A study of thermal stability and methane tolerance of Cu-based SOFC anodes with electrodeposited Co, *Electrochimica Acta*, 52, 1951–1957, (2007).

Chapitre II :
Méthodes expérimentales
d'élaboration et de caractérisation
des cermets d'anodes

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

II.1 Introduction

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'optimisation d'un nouveau matériau d'anode pour pile de type SOFC fonctionnant directement sous méthane. Pour ce faire, il a fallu axer l'étude sur deux paramètres importants : la composition du matériau d'anode et sa microstructure. Le but étant, d'élaborer des anodes suffisamment poreuses, conductrices d'électricité, stables thermiquement et actives catalytiquement, vis-à-vis du reformage interne du méthane. Ainsi, dans le présent chapitre, nous nous intéressons, aux choix faits sur l'utilisation de certaines poudres et leur préparation d'une part et d'autre part, sur les moyens adoptés pour réaliser les cermets d'anode, à partir de ces mêmes poudres. Nous avons opté, pour la projection thermique comme technique d'élaboration. En premier lieu, une sous couche d'alumine, a été réalisée par flamme, le cermet d'anode quant à lui, a été élaboré par projection plasma atmosphérique, dans des conditions optimisées et a été déposé sur la sous-couche d'alumine préalablement obtenue. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisées, respectivement, pour l'analyse morphologique et structurale des phases cristallines constituant les poudres projetables ainsi que celle de leurs dépôts correspondants. L'analyse de la topographie des surfaces déposées, a été obtenue par profilométrie 3D et nous a permis, d'avoir une information sur la rugosité de surface et une idée sur le rapport des surfaces réelles développées et celles apparentes pour la même échelle de balayage. Par ailleurs, par une méthode chimique, méthode de Brunauer, Emmett and Teller (BET), basée sur les isothermes d'adsorption des gaz, une estimation de la surface spécifique, surface catalytiquement active, a été menée sur quelques échantillons choisis selon leurs caractéristiques morphologiques et structurales. Ces mêmes échantillons de cermets, ont été parallèlement soumis à des mesures de résistivité, en fonction de la température, par la méthode de Van-der Pauw ainsi qu'à une analyse par DRX, après traitements thermiques, à différentes températures. Les résultats ainsi obtenus, ont été corrélés à ceux de l'analyse par thermogravimétrie et balayage calorimétrique différentiel (TG-DSC), ayant été entreprise sur ces mêmes échantillons, permettant ainsi, d'observer leurs comportements thermiques et la détection de tout phénomène lié à un changement de phase ou autre.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

II.2 La projection thermique comme moyen d'élaboration des dépôts de cermets d'anodes

II.2.1 Description générale de la projection thermique

La projection thermique est un procédé dans lequel, un matériau solide sous forme pulvérulent est chauffé et propulsé vers un substrat, soit sous forme atomisée ou en particules. Le matériau d'apport initial, peut être une poudre ou encore un fil ou une baguette métallique. Dans les trois cas, une source de chaleur est nécessaire pour fondre ou ramollir ce matériau. Cette énergie thermique peut être générée par deux voies, l'une étant la combustion de gaz et l'autre l'ionisation d'un gaz ou d'un mélange gazeux à l'aide d'un arc électrique établi entre deux électrodes. Une fois le matériau fondu ou ramolli, il acquiert une grande énergie cinétique et est projeté à une très grande vitesse. Les matériaux fondus finissent par s'écraser et aussitôt se solidifier à une très grande vitesse de l'ordre de 10^6 K s^{-1} [1], à la surface du substrat, formant ainsi, des lamelles adhérentes mécaniquement aux callosités du substrat. Les dépôts réalisés sont un produit d'une succession de lamelles se formant lors de l'impacte des gouttelettes sur le substrat. Il est important de remarquer, que la projection thermique est un procédé qui permet, de relier deux matériaux ayant deux aspects différents, l'un massif à une échelle macroscopique et l'autre sous forme atomisée dans une échelle microscopique. De ce fait, ce procédé peut être utilisé à des fins d'apport de matière pour réparer des revêtements endommagés ou encore comme moyen d'élaboration de dépôts fonctionnels. Pour la réalisation de couches céramiques par exemple, quatre techniques de projection thermique sont couramment utilisées :

❖ La projection à la flamme

Les réactions de combustions des gaz étant la source de chaleur, les températures n'excèdent pas les 3000 K, limitant ainsi l'utilisation de cette technique à un nombre restreint de céramique. Nous pouvons énumérer deux types de projection à flamme l'une classique, illustrée par la figure II.1, où le matériau d'apport est fondu par la flamme de combustion des gaz et l'autre dite à détonation où là, le mélange explosif d'acétylène et de l'oxygène subit des détonations rapides et successives qui font en sorte de fondre et d'accélérer les particules de céramique ramollies [2]. Pour réaliser notre sous-couche d'alumine, nous avons eu recours

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

à la projection à flamme classique, dans les conditions qui seront données ultérieurement dans ce chapitre.

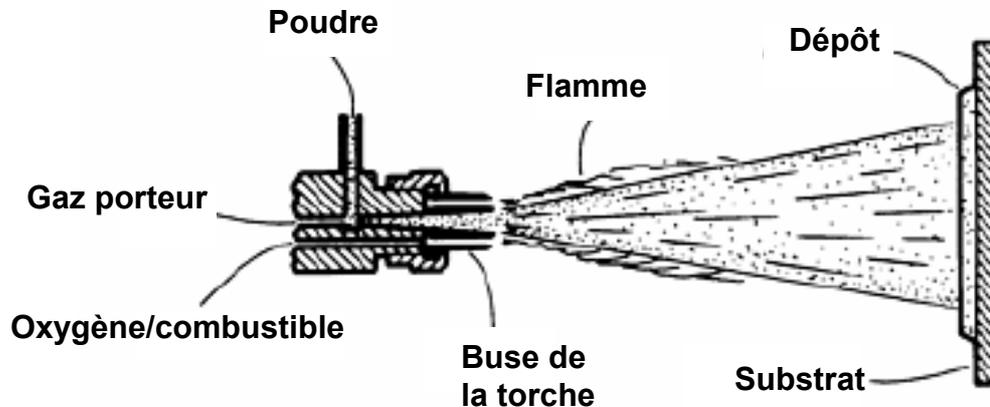


Figure II.1 : Schéma de principe d'une torche à projection par flamme classique [3]

- ❖ La projection à la flamme supersonique de type HVOF (High Velocity Oxy-Fuel). Avec des vitesses de particules très élevées atteignant les 800 m s^{-1} , cette technique permet d'obtenir des dépôts denses mais les températures ne peuvent dépasser là aussi les 3000 K .

- ❖ La projection de type APS (Atmospheric Plasma Spraying). C'est la technique la plus couramment utilisée communément appelée projection atmosphérique par arc soufflé. Les températures de plasma atteintes sont élevées, elles peuvent aller de 8000 à 14000 K offrant ainsi la possibilité d'utilisation pour un éventail de matériaux.

- ❖ Les projections VPS (Vacuum Plasma Spray). Ayant le même principe qu'une projection APS et s'effectuant sous vide, cette technique permet la réalisation de dépôts avec moins d'impuretés mais à des coûts élevés.

II.2.2 La projection plasma atmosphérique (APS) d'arc soufflé

II.2.2.1 Principe

Le plasma est un ensemble gazeux d'électrons, d'ions et de molécules neutres. Si la densité du plasma est suffisamment grande (de l'ordre de 10^6 électrons/ m^3), il se crée un

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

échange d'énergie entre ces électrons et les autres entités en présence et leur confèrent ainsi une grande énergie cinétique capable de fondre tout matériau [4].

Dans une torche à plasma d'arc soufflé dont le schéma est illustré par la figure II.2, l'anode est généralement en cuivre et de forme cylindrique, elle joue ainsi le rôle de collecteur d'électron et facilite le refroidissement du système de part sa bonne conductivité thermique. La cathode quant à elle, est de forme conique le plus souvent en tungstène. Ces deux électrodes sont considérées comme étant les deux composantes maîtresses de ce type de torche.

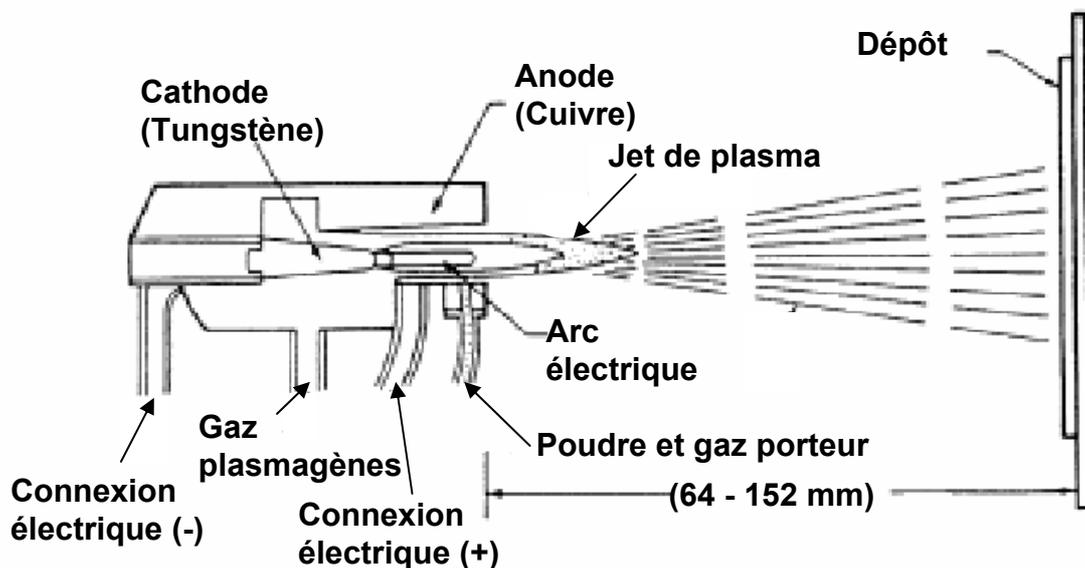


Figure II.2 : Schéma d'une torche à plasma d'arc soufflé (APS) [5].

Le plasma est initié et entretenu par un gaz ou un mélange de gaz plasmagènes qui est soufflé à travers un arc électrique, généré entre les deux électrodes. Les électrons se trouvent alors, fortement accélérés dans la zone de la chute de tension cathodique sous l'effet du champ électrique très intense et acquièrent une énergie cinétique importante qui leur permet d'ioniser les atomes neutres par collision et de dissocier les molécules dans le cas d'un gaz plasmagène polyatomique (H_2). Le gaz circule, d'une manière continue, à travers la tuyère de l'anode (tuyère de faible diamètre) subissant, d'avantage de constriction, suite à son contact avec les parois de l'anode, refroidies par une circulation d'eau, et de la force de Lorentz due au champ magnétique propre du courant du plasma. Ceci engendre, un accroissement de la

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

densité d'énergie ce qui entraîne une augmentation de la température et du degré d'ionisation. La température de la veine centrale peut atteindre alors 15000 à 20000 K, selon la nature des gaz plasmagènes, comme illustré par la figure II.3 selon **H. Herman** [6] où les gaz ionisés quittent la tuyère à une très grande vitesse (plusieurs centaines de mètres par seconde). Les principaux gaz utilisés en projection thermique sont l'argon (Ar), l'hydrogène (H₂), l'azote (N₂) et l'hélium (He). L'argon et l'azote agissent sur la vitesse des particules en conférant au plasma sortant de la tuyère, une grande quantité de mouvement. Pour ce qui est de la température des particules, l'hydrogène et l'hélium se chargent d'améliorer le transfert thermique du plasma vers les particules, donnant ainsi, des plasma plus chauds permettant de fondre plusieurs matériaux réfractaires [4]. Ayant besoin de ces deux paramètres pour mener à bien une projection plasma, il est nécessaire d'utiliser un mélange de gaz le plus souvent sous forme d'Argon /Hydrogène.

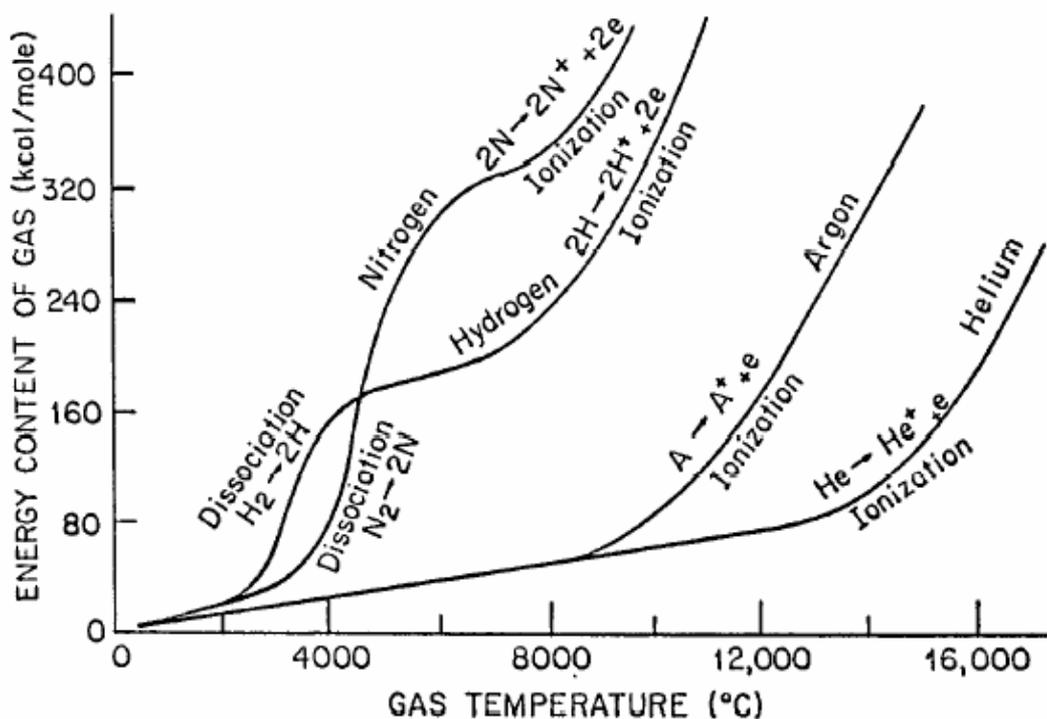


Figure II.3: Energie thermique et température dégagées en fonction de la nature du gaz plasmagène [6].

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

L'injection des poudres se faisant à quelques millimètres de la sortie de la tuyère, l'interaction entre le plasma et les particules a lieu instantanément et se fait selon deux aspects :

- un transfert d'énergie thermique plasma/particules, portant ces dernières à l'état liquide et éventuellement de gaz.
- un transfert d'énergie cinétique plasma/particules, accélérant ces dernières vers le substrat.

Dans un jet de plasma, les aspects cinétiques et thermiques des particules sont caractérisés par des coefficients d'échange. Ainsi, pour une distribution de vitesse et de température d'écoulement, la trajectoire d'une particule est déduite du bilan des forces s'exerçant sur elle [7] :

$$F = F_d + F_p + F_{am} + F_B + F_{TH} + F_R + F_{ext} \quad \text{Eq.II.1}$$

Avec :

- F (N) la force d'inertie de la particule
- F_d (N) la force de traînée
- F_p (N) la force due au gradient de pression dans le fluide entourant la particule
- F_{am} (N) la force dite de masse ajoutée, proportionnelle à l'accélération relative gaz/particule
- F_B (N) la force de Basset (qui décrit l'état transitoire du gaz entourant la particule et qui est lié à l'accélération relative gaz/particule)
- F_{TH} (N) la force de thermophorèse rejetant les particules vers les zones de basses températures
- F_R (N) la force liée à la rotation de la particule
- F_{ext} (N) les forces extérieures appliquées à la particule (champ électrique, magnétique, de pesanteur...).

Selon les travaux de **R. Bolot** [8], pour une poudre d'alumine injectée dans un plasma argon-hydrogène et dont la distribution granulométrique va de 10 à 100 μm , les trajectoires empruntées par des particules, leurs vitesses et leurs températures de surface dépendent, pour un diamètre de buse, du diamètre des particules comme illustré par les figures II.4, II.5 et II.6 respectivement. Ainsi, les particules d'alumine ayant des diamètres compris entre 30 et 60 μm traversent les isothermes les plus chauds du jet plasma figure II.4. Aussi, il a pu être constaté

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

que plus les particules sont de petites tailles et plus elles acquièrent une grande vitesse (figure II.5). Les échanges thermiques, se produisant entre le jet de plasma et les particules qui y sont injectées, représentent l'enjeu majeur dans ce type de projection thermique car ils oeuvrent de sorte à assurer aux particules un degré de fusion suffisant pour permettre la formation d'un dépôt. Il a pu être observé que la taille des particules avait aussi une influence sur les écarts de température entre la surface et le coeur de la particule (figure II.6).

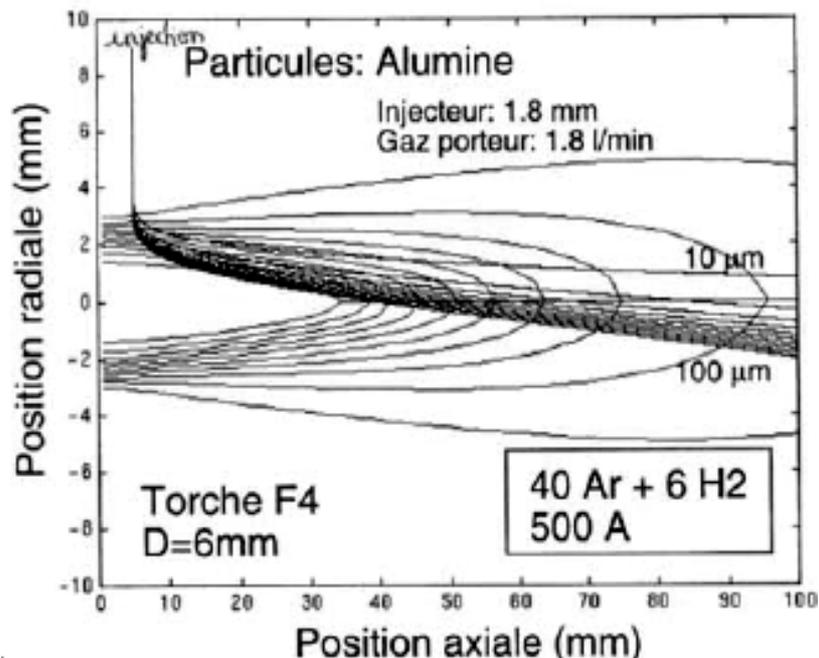


Figure II.4 : Evolutions de la trajectoire particules d'alumine injectées dans un plasma généré par un mélange argon -hydrogène [8].

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

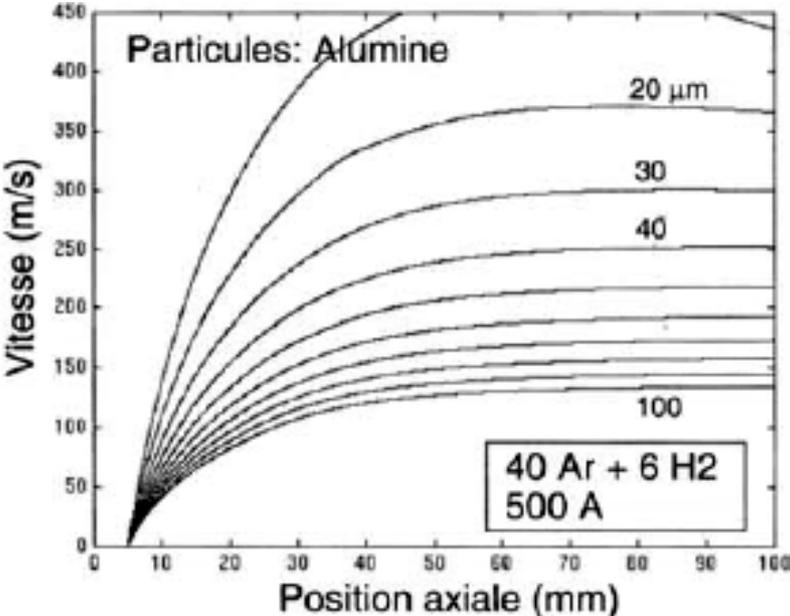


Figure II.5 : Evolutions de la vitesse des particules d'alumine injectées dans un plasma généré par un mélange argon -hydrogène [8].

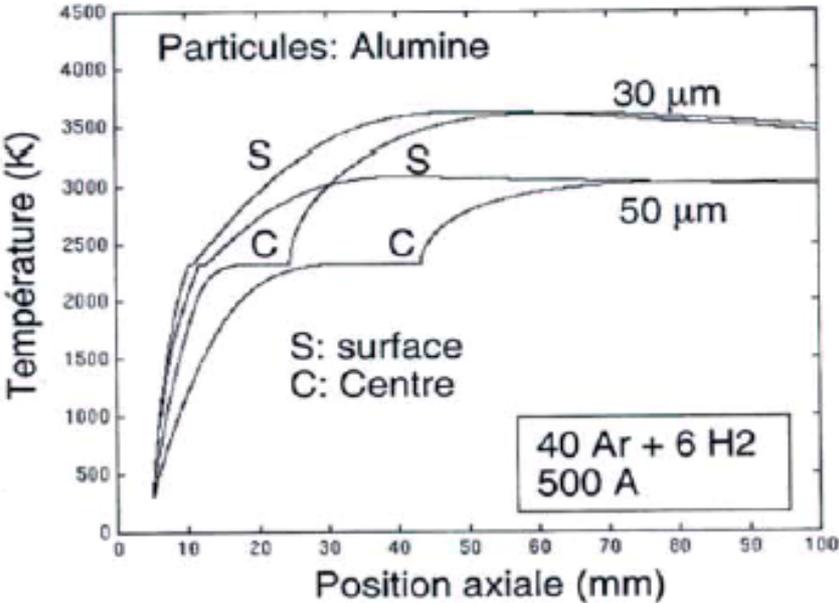


Figure II.6 : Evolutions des températures de surface de particules d'alumine injectées dans un plasma généré par un mélange argon -hydrogène [8].

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

En complément, selon **S.J. Na** et **K.Y. Bae** [9] les principaux paramètres, participant au chauffage des particules injectées dans un jet de plasma, sont les suivants:

- les transferts par conductions et ceux par convections,
- les transferts radiatifs,
- le bombardement électronique,
- les caractéristiques de la couche limite entourant la particule

Dans certains cas les particules ne sont que partiellement fondues donc pour mieux comprendre ce phénomène, il faut faire une étude sur l'effet de la conduction interne dans le mécanisme de transfert de chaleur qui peut être estimé par le nombre de Biot « Bi ». Ce nombre adimensionné, définit l'importance relative de la conduction interne de la chaleur à l'intérieur de la particule. Dans le cas particulier de la projection thermique, le nombre de Biot peut être calculé selon **Y.C. Lee et al** [10] à partir de l'équation suivante:

$$Bi = \frac{\bar{K}}{K_p} \quad \text{Eq. II.2}$$

Avec :

- \bar{K} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) la conductivité thermique moyenne intégrée du gaz.
- K_p ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) la conductivité thermique du matériau.

Il en découle que la température d'une particule est d'autant plus uniforme si la conductivité thermique K_p est très supérieure à celle du gaz avec un $Bi < 0,01$. Par ailleurs, pour un $Bi > 0,01$, la différence de température entre la surface et le coeur de la particule devient de plus en plus importante comme c'est le cas pour les matériaux réfractaires [11].

Toutes ces interactions entre plasma et particules conditionnent, leur température, leur état de fusion et leurs vitesses, agissant ainsi sur la microstructure du dépôt.

II.2.2.2 Paramètres de projection et microstructure des dépôts céramiques

Les revêtements céramiques, élaborés par projection APS, présentent généralement la même structure lamellaire hétérogène avec plus ou moins des porosités, des particules

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

infondues et des oxydes. Les particules fondues par le plasma, viennent s'écraser sur le substrat formant ainsi, une lamelle ou « splat » dont le schéma est donné par la figure II.7.

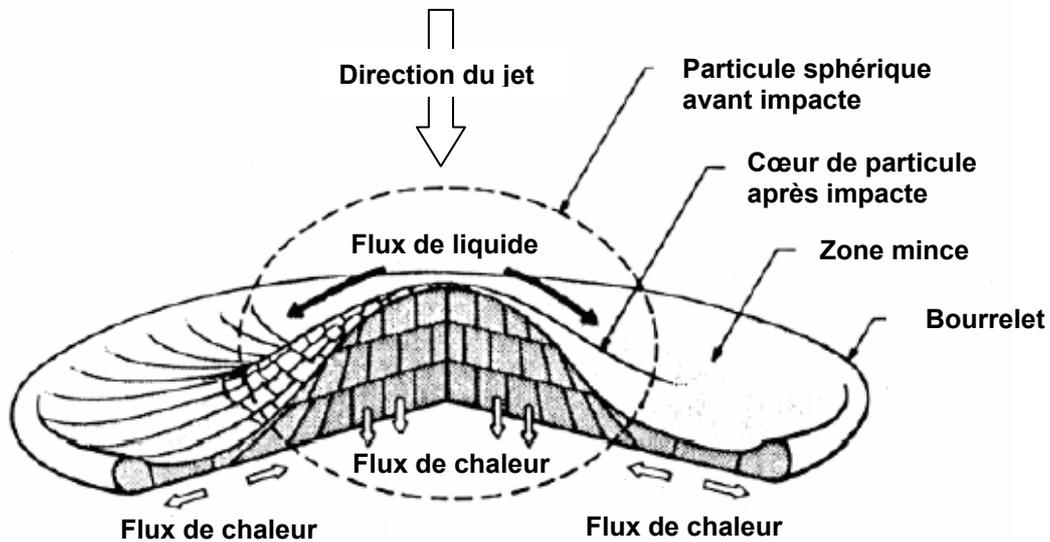


Figure II.7 : Modèle de la dynamique de solidification de la lamelle [4].

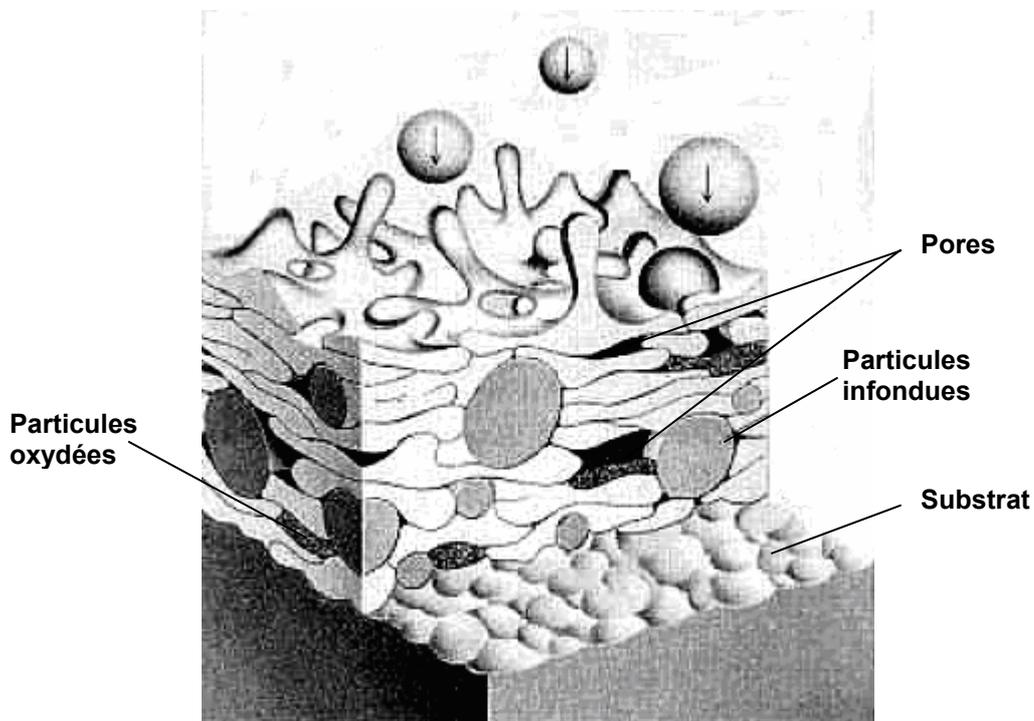


Figure II.8 : Modèle de la construction du revêtement par dépôt successif de lamelles, sont schématisés les pores, les particules infondues et les oxydes) [4].

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

L'empilement de ces lamelles forme un dépôt selon le schéma en figure II.8. L'origine des particules non fondues dans le dépôt, résulte du fait que pour certaines particules, le temps de séjour dans le plasma était trop court, ou l'interaction matière plasma n'était pas suffisamment énergétique pour permettre leur fusion totale. La formation d'oxyde, dépend elle aussi des mêmes paramètres et est observée dans le cas de projection de métaux, qui dans les conditions de projection, réagissent avec l'air ambiant formant ainsi, des oxydes métalliques peu recommandés du fait qu'ils rendent le dépôt vulnérable devant la corrosion et la fatigue mécanique.

La porosité quant à elle, est induite par l'équilibre des énergies thermique et cinétique aux quelles sont soumises les particules dans le jet de plasma. Ceci influe, sur l'étalement et de la solidification des splats, au moment de l'impact sur le substrat et sur la manière avec laquelle l'empilement des couches a lieu. Ainsi, la porosité obtenue, dans la majorité des cas, est considérée, comme un défaut vis-à-vis la résistance à l'usure d'un matériau mais peut aussi dans certains cas d'applications, être vue comme un critère de qualité, pour des barrières thermiques, des capteurs de gaz ou encore, dans le cas d'électrodes poreuses pour des piles à combustibles. Elle se présente généralement sous deux types de formes, perméables au passage de gaz :

➤ Des pores globulaires, implantés au sein de la couche céramique, sous forme éparpillée et survenant lors de la projection. Ils correspondent à des interstices d'empilement entre les gouttelettes en fusion et les splats déjà solidifiés.

➤ Des pores planaires sous forme de fissures très fines, résultant généralement des phénomènes de contraintes, dues à l'étalement et la solidification, extrêmement rapide, des gouttelettes au contact du substrat. Ces microcontraintes sont dites, de trempe, et oeuvrent pour l'adhérence mécanique des particules en fusion sur les rugosités par contractions thermiques. Ces microcontraintes créent ainsi, un réseau bien développé de microfissures, s'étendant dans tout le volume du dépôt, reliant tous les pores dispersés et apparaissant lors du refroidissement des matériaux céramiques [12] En général, l'augmentation de la température de projection et de la vitesse d'impact des particules, conduit à une augmentation de la contrainte de trempe. Cependant, ces contraintes sont aussi régies par la différence existant entre les coefficients de dilatation thermique du matériau et du substrat. Pour les

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

matériaux céramiques, généralement de faibles coefficients de dilatation thermique, déposés sur substrat métallique, la contrainte est dite de compression et se voit fortement accentuée sous l'effet de gradient de température engendré par l'effet des passages successifs de la torche et du refroidissement utilisé [4, 10].

Selon **D. Schwingel et al** [13], la morphologie des pores dans un dépôt céramique, a une répercussion directe sur ses propriétés mécaniques et thermiques. Par ailleurs, il a été démontré que la morphologie des pores dépend elle-même des conditions de projection et des caractéristiques des matériaux projetés, entre autres, de la géométrie des poudres utilisées. Ainsi, des poudres sphériques engendreraient des dépôts avec plus de porosité que des poudres de structure anguleuse et ce à cause de la différence dans la manière dont s'effectuent les transfères thermiques entre particules et le plasma [14-16]. La taille des poudres joue aussi, un rôle important, sur le taux de porosité engendré. Ce dernier augmente avec l'accroissement de la taille des poudres projetées [17]. Par ailleurs, il a été constaté que, la distance de projection ainsi que le débit des gaz plasmagène, ont un effet déterminant sur le taux de porosité. En effet les grandes distances engendrent les plus grands taux de porosité [18, 19] et les hauts débit d'hydrogène, les plus faibles taux de porosité [19-21].

En terme de microstructure, les revêtements réalisés par projection thermique contiennent souvent des phases cristallines métastables dues, aux conditions des gaz plasmagènes et à la vitesse de refroidissement au contacte du substrat, aux quels ont été soumises les particules en fusion [22, 23, 24].

II.3 Elaboration de matériaux d'anodes pour pile SOFC par projection APS

II.3.1 Etat de l'art

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, un cermet d'anode doit avoir, non seulement, la bonne composition en terme de matériaux mais aussi une microstructure adéquate, vis-à-vis de l'application, et donc doit être suffisamment poreux, pour assurer une bonne perméabilité aux gaz et présenter une bonne dispersion du métal dans la matrice céramique. De ce fait, plusieurs techniques d'élaboration sont utilisables pour la réalisation

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

des cermets d'anodes pour les SOFCs, entre autres : les procédés chimique (CVD) [25, 26], physique (PVD) [27, 28] et électrochimiques (EVD) [28, 29] en phase vapeur, sans oublier, les procédés sol-gel [30, 31], la sérigraphie [32], le coulage de bandes [33, 34] ou encore le frittage de poudres compactées [35, 36]. Toutefois, la projection thermique APS, induisant la formation de revêtements poreux, semble être le moyen d'élaboration des cermets d'anode le plus efficace et le plus rentable économiquement [39, 40]. Ceci, vient du fait qu'elle ne nécessite pas des réactifs chimiques, comme c'est le cas pour les méthodes sol-gel, coulage de bandes et sérigraphie, ou encore un matériel très sophistiqué et des atmosphères contrôlées, comme c'est le cas pour toutes les techniques sous vide. D'autre part, la projection APS permettrait de contrôler la composition ainsi que la microstructure du dépôt, en agissant sur les paramètres de projection [38]. Ainsi, elle apparaît comme un moyen d'une réelle rapidité, très efficace qui diminuerait les temps de réalisation et par conséquent les coûts de fabrication [37, 41]. Plusieurs travaux ont été menés sur l'élaboration par projection APS de matériaux d'anodes pour les SOFC, des cermets classiques de type NiO-YSZ [37, 42-46] ou encore des cermets monométalliques et bimétalliques à base de cuivre, de cobalt et de YSZ [47].

Tableau II.1 : Récapitulatifs de conditions de projection APS pour des cermets d'anodes NiO-YSZ, [37], [42], [43], [44] et [45].

Conditions de projection	Zheng et al [37]	Chen et al [42]	Kim et al [43]	Hwang et al [44]	Kwon et al [45]
Intensité du courant de l'arc (A)	500	550	500	430-500	500
Débit du gaz primaire (l/min)	Ar, 35	Ar, 50	Ar, 47	Ar, 40-45	Ar, 47
Débit du gaz secondaire (l/min)	H ₂ , 10	He, 16	H ₂ , 2,4 / 4,7 / 7	H ₂ , 6-12	H ₂ , 2,4 / 4,7 / 7
Débit du gaz porteur (l/min)	-	Ar, 4,5	-	Ar, 2-4	-
Distance de projection (mm)	110	140	90 / 100 / 110	90-120	100

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

Le tableau II.1 résume les conditions opératoires de projection APS utilisés par certains auteurs pour la réalisation des cermets NiO-YSZ destinés à fonctionner sous hydrogène.

Pour réaliser leurs dépôts d'anodes, **H.C. Chen et al [42]** ont utilisé un mélange de poudres, de tailles comparables (diamètre moyen $\sim 90\mu\text{m}$), NiO et zircone stabilisée à 20 % en masse ($\sim 12\%$ mol YSZ) par de l'yttrine, dans la proportion volumique 30 :70. Ce mélange fut projeté, dans les conditions citées ci-dessus, pour obtenir des cermets de 2 mm d'épaisseur, avec un taux de porosité allant de 28 à 30 % pour un angle de projection de 30° . Il fut observé par ailleurs, que les pores résultant étaient essentiellement de formes planaires interconnectées. **R. Zheng et al [37]**, quant à eux, utilisèrent des poudres NiO-YSZ, réalisées par mécanosynthèse d'un mélange de poudres NiO et 8YSZ (8 % mol YSZ) de taille comparables (diamètre moyen $\sim 50\mu\text{m}$), dans un rapport volumique 40 :60. Ils observèrent que, les conditions de projection choisies, permettaient l'obtention de vitesses et températures modérées pour les particules fondues, ce qui mena à la formation de cermets avec un taux de porosité satisfaisant et une bonne dispersion des particules métalliques, au sein de la matrice céramique, assurant ainsi une grande surface active (TPB) pour les réactions électrochimiques d'oxydation de l'hydrogène.

Dans leur travaux, **O. Kwon et al [45]** étudièrent l'influence de la morphologie des poudres ainsi que les conditions du gaz secondaire, sur la porosité des dépôts d'anode. Deux catégories de poudres ont été préparées, la première sous forme de mélange de poudres commercialisées ; du graphite enrobé de nickel et de la 8YSZ. La deuxième obtenue par agglomération séchage d'une barbotine de poudres de NiO, graphite et 8YSZ, de tailles nanométriques. Les résultats obtenus ont montré d'une part, que, indépendamment de la morphologie des poudres, la microstructure ainsi que la distribution de pores s'uniformisent pour un débit d'hydrogène de 7 l min^{-1} et que dans ces mêmes conditions de projection, les poudres agglomérées séchées, présentent la meilleure dispersion des pores, générant ainsi, une plus grande surface active (TPB) pour l'oxydation électrochimique de l'hydrogène. Dans des travaux ultérieurs, **S. Kim, O. Kwon et al [43]**, rapportèrent l'effet de quelques paramètres, tels que le débit du gaz secondaire, la distance de projection et la quantité de graphite porogène ajouté au poudres, sur l'uniformité de la porosité et la stabilité structurelle des cermets d'anodes réalisés par projection APS. Les résultats obtenus après caractérisation des cermets, révélèrent que l'ajout du graphite au mélange de poudres (NiO et 8YSZ) avait

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

pour effet, d'augmenter le taux de porosité et que un compromis entre distance de projection et débit d'hydrogène est nécessaire, pour avoir une bonne stabilité structurelle et une dispersion uniforme de la porosité.

Toujours, dans un même souci de bonne stabilité structurelle et de dispersion de la porosité, **C. Hwang et al [44]**, se sont penchés sur la possibilité de réaliser, par APS, des cermets d'anodes nanostructurés, en agissant sur les paramètres de projection et sur la morphologie des poudres à projeter. Ainsi, partant de poudres nanométriques de NiO et 8YSZ agglomérées (50 : 50 en volume) par du PVA (polyvinyle alcool) comme liant organique, ils obtiennent des poudres de taille de $\sim 40\mu\text{m}$ qu'ils projetèrent, dans des conditions optimisées, pour obtenir un taux de porosité avoisinant les 12 %, après réduction des cermets à 800°C pendant 4 heures sous un flux gazeux (7% hydrogène et 93% argon).

Ayant passé tous ces travaux en revue, il paraît évident que le taux de porosité ainsi que la microstructure du cermet sont les caractéristiques clés pour une application anodique et que c'est en agissant sur les paramètres de projection APS, tels que le débit de gaz plasmagènes, la distance de projection ou encore la condition des poudres, que l'on arrivera à les contrôler.

II.3.2 Choix et préparation du matériau d'anode

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, les matériaux d'anode pour une SOFC sont des mélanges de céramique et métaux sous forme de « cermet ». La céramique joue le rôle d'une matrice conductrice d'ions, à haute température, sur laquelle, viennent se disperser des particules métalliques assurant, quant à elles, la conduction électronique et l'activité électrocatalytique et catalytique vis-à-vis du reformage interne du combustible. Pour notre étude, ces cermets d'anode sont réalisés par projection thermique, à partir d'un matériau de départ se trouvant sous la forme de poudres.

II.3.2.1 Choix des poudres

Ainsi, dans le but de préparer des cermets d'anodes qui vérifient aux exigences cités précédemment, en terme de stabilité thermique, de propriétés conductrices aussi bien ionique qu'électronique et d'activité catalytique, in situ, vis à vis le reformage du méthane, notre choix s'est porté sur des cermets à base, de zircone yttrée (YSZ) comme céramique et de

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

métaux des groupe I B et VIII B du tableau périodique des éléments chimiques tels que le Ni, Cu et Co.

Les matériaux de départ sont sous forme de mélange de poudres commercialisées: la zircone yttrée à 8% mol ($(Y_2O_3)_{0,08}-(ZrO_2)_{0,92}$) (TZ-8Y Tosoh-Zirconia, 20-116 μ m), du nickel (Ni type 123, Inco-europe LTD, 10-55 μ m), du cuivre (Cu, DIAMALLOY 1007, Sulzer-Metco, 31-88 μ m) et du cobalt (UMK Cobalt, 10-37 μ m). Le mélange de poudres se fait selon des proportions bien choisies de sorte à avoir des cermets monométalliques ou encore bimétalliques et trimétalliques.

II.3.2.1.1 La zircone yttrée comme céramique

De part sa grande stabilité chimique et sa bonne conductivité ionique à haute température, la zircone (ZrO_2) stabilisée à 8% mol en yttrine (Y_2O_3) dans sa forme cubique est considérée comme électrolyte de choix pour les pile de type SOFC. De ce fait, par souci de compatibilité mécanique et chimique avec l'électrolyte, nous avons choisis pour notre cermet une zircone yttrée dans sa forme cubique offrant ainsi une bonne conductivité ionique à haute température de fonctionnement ~ 1000 °C [48-51].

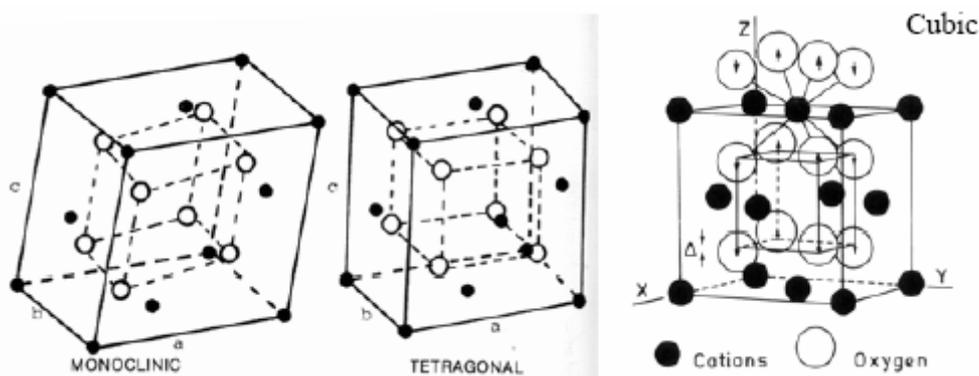


Figure II.9 : Les trois structures cristallographiques de la zircone : monoclinique, tétragonale, cubique [52].

Ce qu'il faut savoir c'est que la zircone pure est un oxyde réfractaire de grande stabilité chimique avec un point de fusion à 2680 °C, il peut prendre trois structures cristallines différentes selon la figure II.9. La forme monoclinique (m) où les cations Zr^{4+} présentent une coordinance 7 avec les anions O^{2-} , est une forme stable pour toutes les températures inférieures

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

à 1170 °C et se transforme par l'effet de la température en phase tétragonale (t) qui elle est stable entre 1170 et 2370 °C et dont les cations Zr^{4+} possèdent une coordinance 8 pour former une structure de type fluorite distordue. La phase cubique (c) quant à elle se forme à haute température, au-delà de 2370 °C, sous une structure de type fluorite où chaque Zr^{4+} est entouré de 8 ions O^{2-} et chaque ion O^{2-} est lui-même contenu dans un tétraèdre d'ions Zr^{4+} . Les propriétés mécaniques de cette forme cubique sont connues pour être modestes. Toutes ces transformations sont, de type martensitique et réversibles au refroidissement. Toutefois, la transformation monoclinique \leftrightarrow tétragonale s'accompagne d'un changement de volume (3-5%) qui peut conduire à la détérioration du matériau lors d'un cyclage thermique. De ce fait, le dopage avec des oxydes métalliques tels que CaO, MgO et l'yttrine (Y_2O_3) à différent pourcentage molaire, conduit à une substitution des cations Zr^{4+} par des cations trivalents comme le Y^{3+} . Ceci va engendrer, la création d'une demie lacune d'oxygène, ce qui influe directement sur la symétrie cristalline et par conséquent sur la stabilité de la maille cristalline dans tel ou tel structure or équilibre [52-55] comme illustré par le diagramme de phase en figure II.10.

Ainsi, pour un taux 8% molaire d'yttrine, la zircone se trouve stabilisée sous sa forme cubique à partir d'une température comprise entre 800 et 900 °C, donc aux températures de fonctionnement des piles SOFC. Ceci assure une bonne conductivité ionique. Sa masse volumique est de 5,7 g/cm³, son coefficient de dilatation thermique $10,5 \times 10^{-6} K^{-1}$ et sa température maximale d'utilisation de 2400 °C [56-58].

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

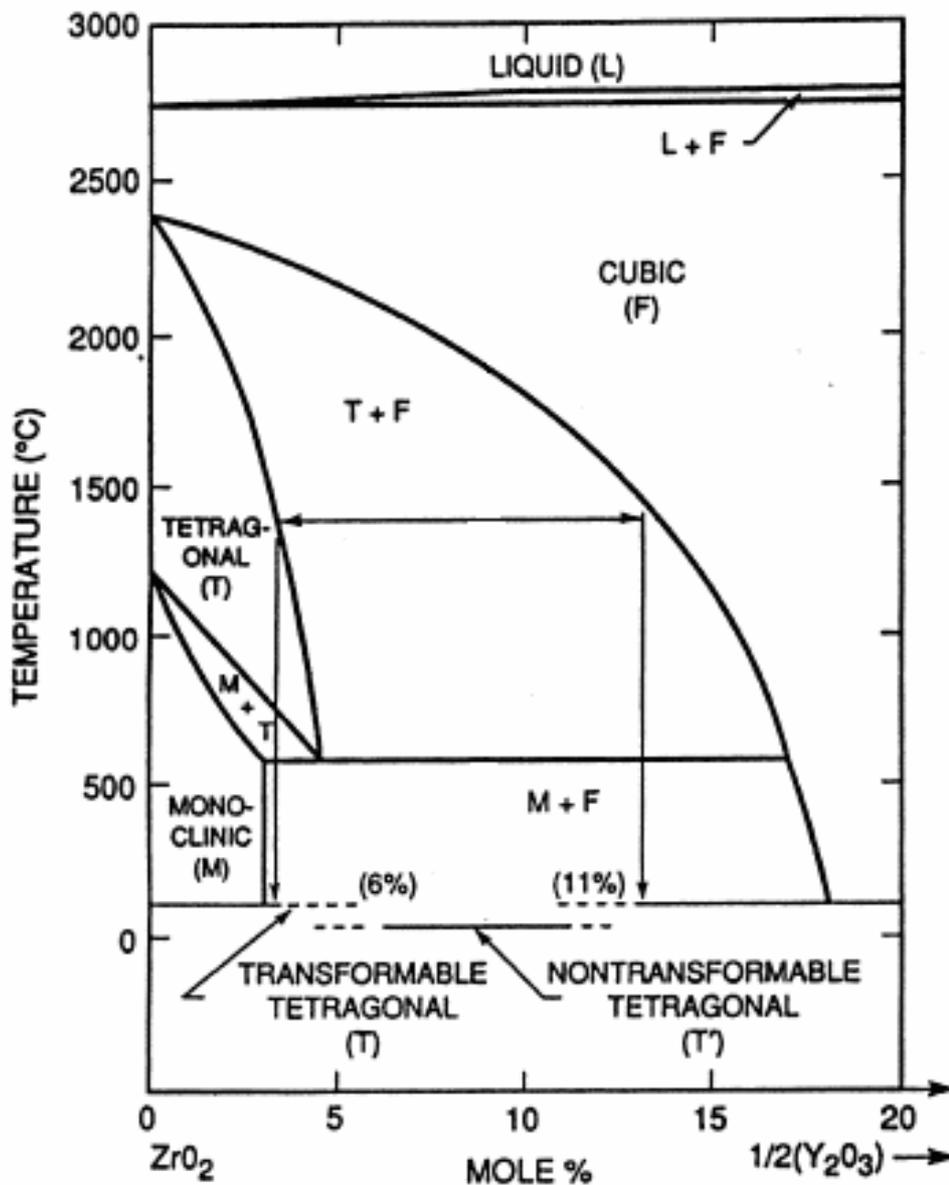


Figure II.10 : Diagramme binaire de la zircone yttrée selon Miller et al [54].

II.3.2.1.2 Nickel, Cuivre et Cobalt comme métaux

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, les cermets d'anodes, les plus utilisés pour les piles SOFC, sont à base de nickel car il présente l'avantage d'être un bon conducteur électronique, d'être un bon catalyseur pour les réactions d'oxydation électrochimique et du vaporeformage du méthane. Toutefois, ces cermets sont très sensibles au dépôt de carbone lors du fonctionnement direct sous méthane, ce qui conduit à la longue, à

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

une désactivation total des sites catalytiques, l'obstruction des pores et à la fissuration du cermet et donc à un endommagement irréversible de l'anode [59-61]. De ce fait, le remplacement, total ou partiel, du Ni dans le cermet d'anode par un autre métal, conducteur, du groupe I B ou VIII B du tableau périodique, permettrait de palier à ce problème et donc offrirait une meilleur activité catalytique, tout en sauvegardant la flexibilité au carburant [62, 63]. Ainsi, pour notre étude nous avons choisi le Cu et le Co comme métaux alternatifs au Ni pour le cermets d'anodes et ceci en se basant sur les travaux menés par l'équipe du professeur **Raymond J. Gorte** [64-75] sur les cermets d'anode pour piles SOFC fonctionnant directement sous méthane. Ni et Co ont les mêmes propriétés catalytiques donc le même comportement vis-à-vis le dépôt de carbone [76], le Cu quant à lui, est un très bon conducteur électrique et ne favorise aucun dépôt de carbone mais son activité catalytique et électrochimique reste très limitée [66-68, 71, 72]. La substitution partielle ou totale du Ni dans le cermet d'anode sous forme Ni-Cu-YSZ ou encore Cu-Co-YSZ semble avoir des répercussions positives sur l'activité catalytique du cermet et sa stabilité lors d'un fonctionnement direct sous hydrocarbures. Pour des cermets Ni-Cu-YSZ et Cu-Co-YSZ préparés par imprégnation d'une matrice poreuse de YSZ par ces métaux [64], il fut observé que l'apport, de 20% en masse, de Ni dans le cermet Cu-YSZ avait pour effet de former une seule solution solide (Ni-Cu) selon le diagramme de phase donné par la figure II.11, et d'améliorer les performances du cermet, tout en évitant un endommagement par le dépôt de carbone. Par contre pour le système bimétallique Cu-Co, deux phases distinguées se formèrent à cause de la non miscibilité totale du Co et Cu, comme prévu par le diagramme de phase (figure II.12). Les performances se trouvèrent là aussi, améliorées d'avantage par rapport aux cermets Cu-YSZ ou Ni-Cu-YSZ, avec presque pas de dépôt de carbone. Ce phénomène, fut expliqué, par le fait que le cuivre migra et recouvra le cobalt sous l'effet de la température. Les mêmes observations concernant les cermets bimétalliques Cu-Co-YSZ ont pu être faites sur des matériaux d'anodes élaborés par électrodéposition du Co sur un cermet Cu-YSZ lui-même réalisé par coulage de bandes [65]. Ceci passé en revue, notre choix de préparer des matériaux d'anodes à base de Ni, partiellement ou totalement substitué par du Cu et/ou du Co paraît parfaitement justifié. Un récapitulatif de quelques caractéristiques physiques des métaux étudiés est donné par le tableau II.2.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

Tableau II.2 : récapitulatif de quelques caractéristiques physiques des métaux utilisés.

Caractéristiques physiques	Nickel	Cuivre	Cobalt
Masse volumique (kg. m ⁻³)	8908	8920	8900
Température de fusion (K)	1728,15	1357,75	1768,15
Température de vaporisation (K)	3186,15	2840,15	3200,15
Chaleur latente de fusion (kJ.mol ⁻¹)	17,47	13,05	16,19
Chaleur latente de vaporisation (kJ.mol ⁻¹)	370,4	300,3	376,5
Conductivité électrique (S.m ⁻¹)	14,3 × 10 ⁶	59,6 × 10 ⁶	17,2 × 10 ⁶

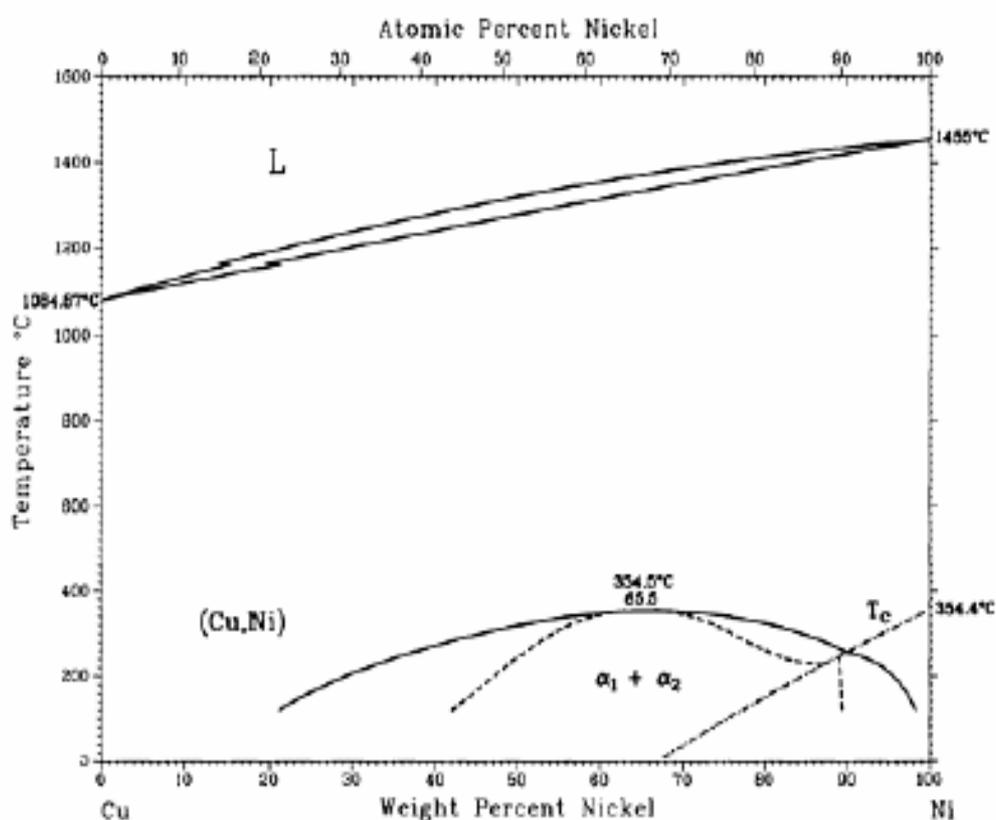


Figure II.11: Diagramme de phase binaire du système Cu-Ni [77].

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

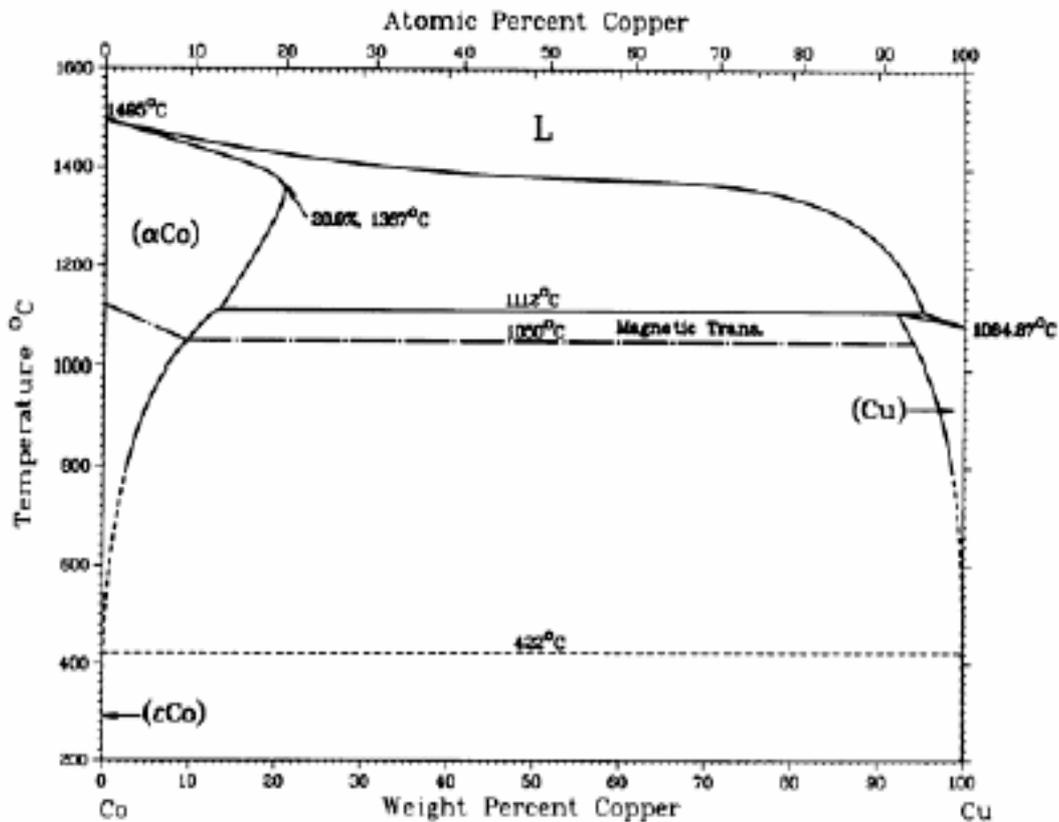


Figure II.12 : Diagramme de phase du système Co-Cu [78].

II.3.2.2 Préparation des poudres pour la projection thermique

Les matériaux pour les cermets d'anode ayant été choisis, les poudres commercialisées citées précédemment, 8YSZ tamisées entre 20-60 μ m, Ni, Cu tamisées entre 20-50 μ m et Co ont été, ont été mélangés dans les proportions massiques comme illustré par le tableau II.3. Par ailleurs, du fait que la céramique 8YSZ et les métaux n'ont pas les mêmes masses volumiques, la projection de leur mélange nécessite une étape supplémentaire, en amont, et qui consiste à lier entre elles les particules métalliques et céramiques. Ainsi, en se basant sur d'autres travaux sur la projection de mélange de poudre [44], chaque mélange de poudres fut par la suite aggloméré, par une solution aqueuse à 5% en masse de PVA (polyvinyle alcool) comme liant organique pour former une pâte très friable, que nous avons passer par la suite, sur différents tamis 2000 μ m, 500 μ m, 250 μ m et en fin 125 μ m. Les poudres agglomérées, ainsi obtenues < 125 μ m, furent par la suite étuvées à 80 °C pendant 72 heures puis soumises à des

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

analyses : de granulométrie, microscopiques et par diffraction des rayons X. Tous les détails relatifs à ces méthodes d'analyse et le protocole qui y a été suivi, sont donnés, un peu plus loin dans ce chapitre.

Tableau II.3 : Récapitulatif de la composition des poudres préparées.

Poudre (Pn)	Dépôt (Dn)	Composition	Proportion en masse
P ₁	D ₁	Ni-YSZ	2:3
P ₂	D ₂	Cu-YSZ	2:3
P ₃	D ₃	Co-YSZ	2:3
P ₆	D ₆	Ni-YSZ	1:1
P ₇	D ₇	Cu-YSZ	1:1
P ₈	D ₈	Co-YSZ	1:1
P ₂₁	D ₂₁	Ni-YSZ	3:2
P ₂₂	D ₂₂	Cu-YSZ	3:2
P ₂₃	D ₂₃	Co-YSZ	3:2
P ₄	D ₄	Cu-Co-YSZ	0.5:1:2.5
P ₁₃	D ₁₃	Cu-Co-YSZ	1:2:3
P ₃₀	D ₃₀	Cu-Co-YSZ	2:1:2
P ₂₄	D ₂₄	Ni-Cu-Co-YSZ	1:1:1:2

II.3.3 Conditions opératoires de projection thermique utilisées.

II.3.3.1 Elaboration de la sous-couche d'alumine

Comme nous l'avons cité précédemment, les dépôts de cermets d'anodes sont supportés par une sous couche d'alumine, qui a été elle-même réalisée par projection à flamme de poudres d'alumine (AMPERIT 740.3) et ce à l'aide d'une torche de type CastoDyn DS 8000 comme illustré dans la figure II.13 et dont les conditions sont données par le tableau II.4.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes



Figure II.13 : Projection thermique par flamme de la sous-couche d'alumine.

Cette sous-couche a pour rôle, de supporter le cermet d'anode [79, 80] en assurant par la même occasion, l'adaptation mécanique entre ce dernier et le substrat métallique et de nous permettre par la suite, de décoller notre dépôt du substrat sans affecter le cermet. Il est à noter que les substrats métalliques, en acier inoxydable, de taille $100 \times 30 \times 2$ (mm³), ont été préalablement sablés par du corindon. Cependant, n'intervenant pas dans les propriétés électrochimiques ni catalytiques du cermet, cette sous-couche ne sera soumise à aucune étude.

Tableau II.4 : paramètres opératoires de projection par flamme de la sous-couche d'alumine (Al₂O₃).

Paramètres		Valeur
Conditions de poudres	Granulométrie (μm)	+5 - 45
	Débit gaz porteur N ₂ (l/min)	16
	Distance de projection (mm)	~ 250
Condition de projection	Pression O ₂ (bars)	6
	Pression C ₂ H ₂ (bars)	0.8
	Numéro de buse	30
Refroidissement	Type venturi	3 bars

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

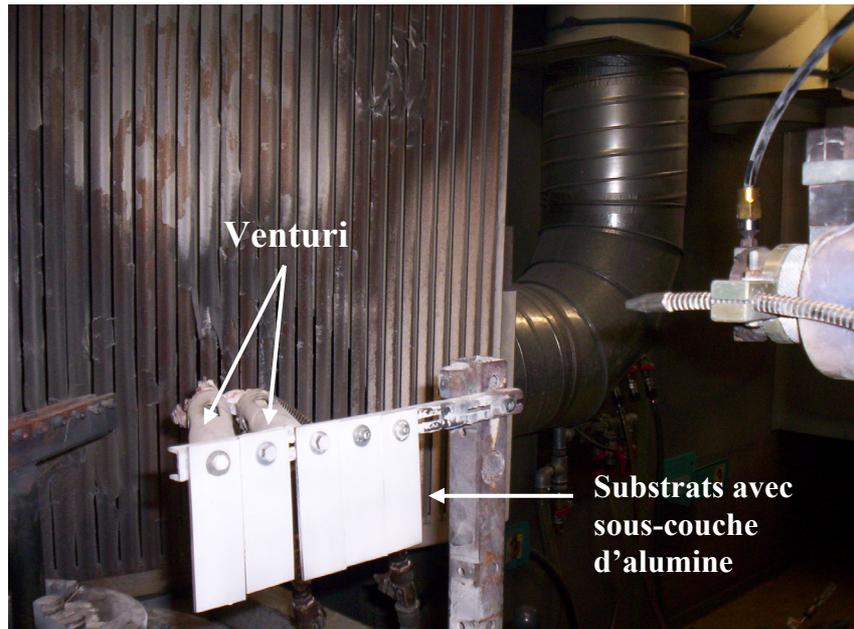


Figure II.14 : Substrats métalliques après le dépôt de la sous-couche d'alumine.

II.3.3.2 Elaboration des dépôts de cermets d'anodes

a) Conditions de projection

Dans le travail présent, nous nous proposons de réaliser des cermets d'anode pour SOFC, par projection APS. Ces cermets doivent satisfaire à deux conditions principales, l'une en terme de composition et nature du matériau et l'autre en relation avec la microstructure et le taux de porosité. Pour ce faire, nous avons choisis d'élaborer, à partir des poudres préparées, selon la méthode décrite en première partie de ce chapitre, des cermets monométalliques Ni-YSZ, Cu-YSZ et Co-YSZ et des cermets bimétalliques Cu-Co-YSZ et en fin, trimétalliques Ni-Cu-Co-YSZ. Il est à noter que les différents cermets ainsi obtenus seront soumis à une même démarche d'analyse et de caractérisation ce qui nous permettra de faire des comparaisons entre eux. Cependant, pour que cela puisse se faire, il a fallu les réaliser tous les dépôts, dans les mêmes conditions de projection APS avec des conditions optimisées pour la poudre Ni-YSZ (2 :3) par un plan d'expérience et appliquées ensuite aux autres poudres.

L'établissement de plans d'expériences, organisant les essais expérimentaux, a un intérêt majeur pour obtenir, avec une bonne précision, un maximum de renseignement avec

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

un minimum d'essais à réaliser. Ainsi, en projection thermique, ces plans d'expériences permettent une meilleure compréhension des effets des paramètres opératoires sur les caractéristiques escomptées [82-85]. D'après **Lugscheider et al** [81], la projection thermique APS sollicite plus de 50 paramètres qui peuvent influencer la qualité d'un dépôt. Toutefois, il est évident que, l'étude en détail de tous ces paramètres, devient une tâche très difficile et très coûteuse. Pour y remédier, on se restreint dans notre étude, à un nombre de paramètres plus raisonnable, établi en référence avec des travaux effectués dans le domaine, à savoir ceux précédemment cités [37, 42-45] dans la partie consacrée à l'état de l'art de la projection APS pour les cermets d'anodes pour les piles SOFC. Ainsi, recherchant un taux de porosité satisfaisant des cermets d'anode et une microstructure adéquate, nous avons choisi, quatre paramètres opératoires de projection thermique APS (F1, F2, F3 et F4), à étudier, qui nous sont parus les plus pertinents, quant à leur influence, tandis que tous les autres, ont été maintenus constants. Ces derniers sont donnés par le tableau II.5, ils sont à trois niveaux de variation notés : 1, 2 et 3 du plus bas vers le plus haut. Ceci, nous, permet de construire un plan d'expériences adéquat pour déterminer leurs impacts, principalement, sur le taux de porosité des dépôts réalisés, à partir de la poudre A₁.

Tableau II.5 : Les paramètres opératoires étudiés et leurs trois niveaux.

Facteur		Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
F 1	Distance de projection (mm)	110	130	150
F 2	Débit gaz porteur (L/min)	3	3,4	3,8
F 3	Débit d'argon (L/min)	38	40	42
F 4	Débit d'hydrogène (L/min)	4	6	8

L'utilisation d'un plan d'expérience complet, pour les quatre facteurs, avec trois niveaux, nécessiterait $3^4 = 81$ expériences, ce qui n'est pas réalisable. L'utilisation, d'un plan factoriel fractionnel donné par le tableau II.6, dit orthogonal, de Taguchi et de type L₉, a été choisi pour mener à bien cette étude.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

Tableau II. 6 : Plan d'expérience orthogonal de type $L_9(3^4)$.

Essais	Paramètres			
	F 1	F 2	F 3	F 4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Ainsi, cherchant à obtenir un dépôt homogène et le plus poreux possible pour l'anode, nous sélectionnons la combinaison adéquate des paramètres qui satisfont à ceci, et l'appliquons pour toutes les autres poudres, les soumettant alors, aux mêmes conditions de projection APS.

b) Système de projection

Toutes les manipulations, ont été réalisées dans les conditions d'une projection plasma sous air (APS) à l'aide d'une torche Sulzer-Metco Pt-2000 F4MB, pilotée par une console Plasma-Technik 2000. La torche est montée sur un bras de robot ABB permettant le contrôle de sa cinématique et offrant ainsi, une reproductibilité en terme de vitesse et trajectoire de projection. Les poudres sont injectées perpendiculairement à l'axe du jet de plasma. La torche à plasma se déplace selon une combinaison de deux translations, l'une horizontale et l'autre

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

verticale avec un pas de 5 mm et en adoptant toujours un mouvement parallèle à la surface du substrat comme il est décrit dans la figure II. 15.

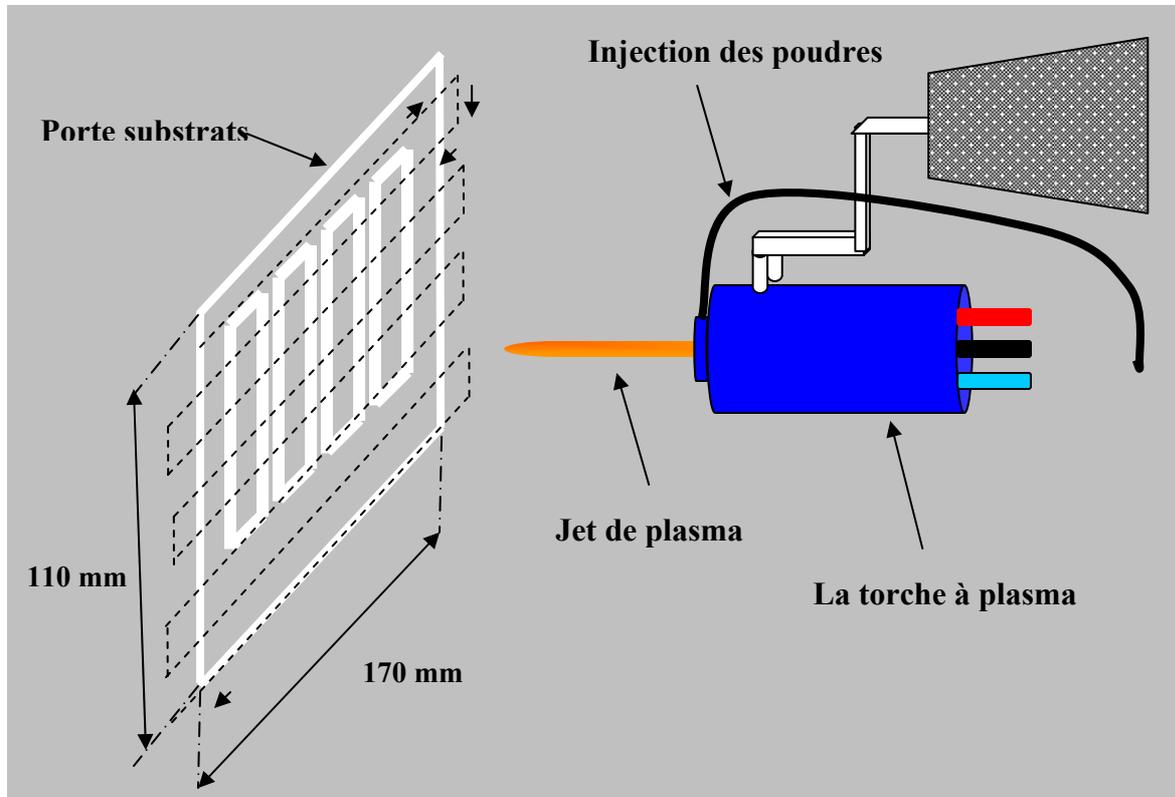


Figure II. 15 : Schéma décrivant la trajectoire adoptée par la torche à plasma.

Le dépôt est obtenu couche par couche après trois cycles de passage de la torche. Il est à rappeler que les substrats métalliques ont été préalablement recouverts par une sous-couche d'alumine. Deux moyens de refroidissement sont utilisés conjointement : les jets d'air comprimé (pression de 6 bars), placés de chaque côté de la torche, et derrière le substrat, deux buses Venturi (pression de 6 bars). Les figure II.16 et II.17 illustrent respectivement le montage en question et une photo du procédé de projection APS en court.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

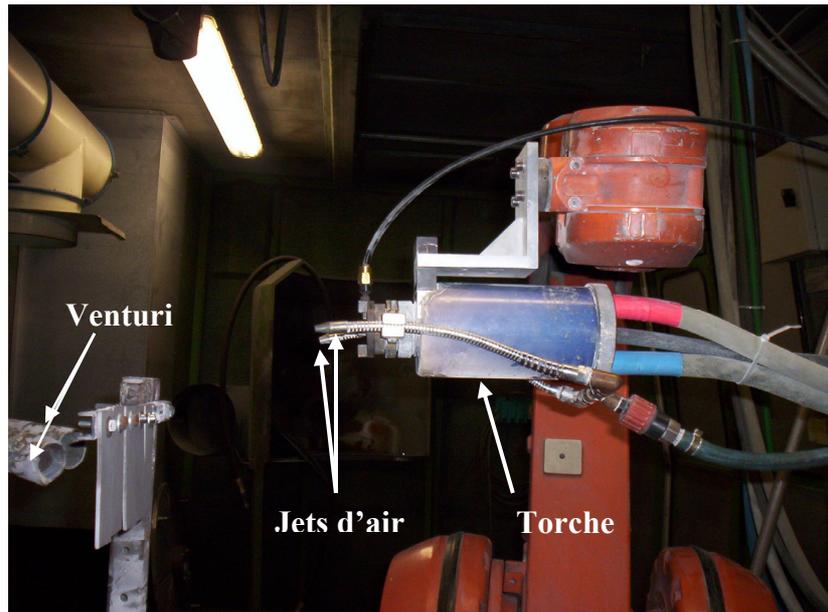


Figure II.16: Photo du montage utilisé pour la projection en APS.



Figure II.17 : Photo du procédé de projection APS en cours.

Ainsi, un récapitulatif de toutes les conditions de projection est donné dans le tableau II. 7.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

Tableau II.7 : Récapitulatifs des paramètres de projection utilisés.

Conditions	Paramètres	Valeurs
Plasma	Intensité de l'arc électrique (A)	500
	Débit d'argon (L/min)	38 ; 40 ; 42
	Débit d'hydrogène (L/min)	4 ; 6 ; 8
	Diamètre de la buse (mm)	6
Injection de la poudre	Débit du gaz porteur Ar (L/min)	3 ; 3,4 ; 3,8
	Diamètre de l'injecteur de poudre (mm)	1,8
	Rotation du plateau distributeur (%)	25
	Agitation (%)	50
	Distance de l'injecteur (mm)	6
	Angle d'injection (°)	90
Projection	Distance de projection (mm)	110 ; 130 ; 150
	Surface balayée par la torche (cm ²)	187
	Vitesse de déplacement de la torche (mm s ⁻¹)	400
Refroidissement	Venturi et jets d'air	6 bars

II.4 Techniques de Caractérisation morphologiques et structurales des poudres projetables et des dépôts correspondants

II.4.1 Analyse granulométrique

Les poudres, préalablement étuvées à 80°C pendant 72 heures, ont été soumises à une analyse granulométrique par diffraction d'un laser en mode sec, sur un granulomètre laser de type «Mastersizer 2000-Malvern Instruments », ce granulomètre fut équipé d'un accessoire de type Scirocco 2000 (A), adéquat pour la dispersion des poudres, sous une pression d'air de 1 bars. Cette méthode d'analyse est la plus appropriée pour des poudres de taille comprise entre 100 nm et 1mm [86]. Une fois l'acquisition faite, les données sont traitées par le logiciel Mastersizer 2000 5.12F. Le diffractogramme consiste en une superposition des images de

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

diffraction de chaque taille de particules représentée dans la poudre analysée. Le logiciel calcule ensuite la distribution en volume en tant que résultat fondamental et toute autre information est déduite de ce résultat en supposant que les particules ont une forme sphérique. Plusieurs études utilisant ce type d'instrument avec diverses particules montrent de très bons résultats pour des tailles de particules $> 10\mu\text{m}$. Pour des particules sphériques, les résultats sont précis et reproductibles, faisant de cet instrument un bon outil de mesure [87].

II.4.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des poudres préparées ainsi que celles des dépôts correspondant a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) réalisée par un microscope de type JEOL JSM-5800LV, 25 keV équipé d'une sonde de microanalyse et d'imagerie X (analyse EDS) de type γ - Princeton, Gamma-Tech. En ce qui concerne les dépôts, il est à noter qu'ils ont été préalablement décollés du substrat, obtenant ainsi, un revêtement de cermet sur une sous-couche d'alumine, qui comme cela a été souligné précédemment, n'a été soumise à aucune étude microscopique. Cette technique d'analyse, nous a permis d'avoir des profils : de surface, de fracture et des coupes polies de nos dépôts. Pour les fractographies et imageries de l'état de surface, l'analyse s'est faite au MEB par les électrons secondaires pour avoir un bon contraste de relief. Par ailleurs, pour ce qui est de la microstructure des dépôts, une analyse par électrons rétrodiffusés fut menée sur des coupes polies. Ainsi, ce mode d'acquisition d'image, créant un fort contraste, suite à la différence des numéros atomiques des éléments de l'échantillon ciblé, nous a permis de bien observer les lamelles formées, les particules infondues ainsi que les porosités. Aussi, pour observer l'état de dispersion des éléments métallique dans les cermets, des cartographies, par microanalyse X, ont été effectuées. Cependant, l'analyse sur des coupes polies requière une étape préliminaire, de très grande importance, dite préparation métallographique.

❖ Préparation métallographique

Tous les échantillons de dépôts ont été soumis à la même démarche de préparation. Des fractions d'échantillons sont, imprégnées à froid, sous vide, dans une résine époxy (Epofix-Struers) puis polis sur une machine de polissage automatique Vanguard de chez Buehler. Le polissage automatique offre une bonne répétitivité des paramètres de polissage, ce qui nous

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

permet de comparer les échantillons. La gamme de polissage a été préalablement optimisée, en comparant l'état de la préparation au microscope optique, étape par étape, et se développe de la façon décrite dans le tableau II.8, comme suit :

Tableau II.8 : Paramètres de polissage automatique.

Etapes	Type de polissage	Suspension de polissage	Temps de
	Papier SiC	Eau	
1	P600	Eau	3 min
2	P1200	Eau	3 min
	Drap tissé	Suspension diamant	
3	Ultra PAD, 9 μm	Metadi 9 μm	12 min
4	Texmet 1000, 3 μm	Metadi 3 μm	15 min
5	Texmet 1000, 1 μm	Metadi 1 μm	15 min
6	Chemomet I, 0,05 μm	Mastermet 2, 0,02 μm	10 min

Après polissage, un film de carbone conducteur (quelques nanomètres) évaporé sous vide est déposé sur l'échantillon. Il en est fait de même pour les autres échantillons en fractographie et en analyse de l'état de surface.

II.4.3 Estimation du taux de porosité des dépôts

Ainsi, deux méthodes ont été utilisées pour l'estimation du taux de porosité de nos dépôts :

II.4.3.1 Estimation du taux de porosité par la méthode d'Archimède

C'est une méthode basée sur le principe de la poussée d'Archimède. S'inspirant de la norme ASTM C693-84, elle se réalise, sur des dépôts décollés du substrat, par imprégnation par de l'eau, des cavités qui s'y trouvent et repose sur trois pesées :

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

❖ La première donnant la masse (m_1) du dépôt sec après étuvage à 120°C pendant 24 heures.

❖ La deuxième étape, consiste à placer ce même échantillon, pendant 2 heures dans de l'eau portée à ébullition puis le pesé immergé dans l'eau (m_2).

❖ En fin, l'échantillon est à nouveau pesé, hors de l'eau (m_3), la porosité ouverte étant toujours remplie d'eau.

Ainsi, connaissant la masse volumique de l'eau à la température de l'expérience (ρ_{eau}) et en se basant sur ces trois masses, il est possible de calculer les masses volumique du dépôt (ρ) et apparente (ρ') ainsi que le taux de porosité ouverte (ε_0) selon les relations données ci-dessous.

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_{\text{eau}} \quad \text{Eq.II.3}$$

$$\rho' = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_{\text{eau}} \quad \text{Eq.II.4}$$

$$\varepsilon_0 (\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 = \left(1 - \frac{\rho'}{\rho} \right) \times 100 \quad \text{Eq.II.5}$$

Il est à noter que, la taille minimale des pores accessibles à l'eau, par cette technique est de 25 nm. Aussi, d'après la norme, pour des matériaux comportant plus de 1% de porosité ouverte, la précision obtenue, sur les masses volumiques, est de 0,3 % pour des masses correspondantes supérieures à 3 g, déterminées au mg près.

Par ailleurs, il est à préciser que pour nos échantillons, les mesures ont été faites sur l'ensemble du revêtement ; cermet supporté par la sous-couche d'alumine. Parallèlement, les mêmes mesures, ont été menées sur les dépôts à blanc correspondant, c'est-à-dire, sur la sous couche d'alumine toute seule, déposée dans les même conditions de projection par flamme. Ainsi, nous avons pu retranché le taux de porosité de la sous-couche d'alumine.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

II.4.3.2 Estimation du taux de porosité par analyse d'images MEB

L'analyse d'images a été reportée comme étant une méthode très prometteuse pour une caractérisation fine de la porosité [88]. Pour ce faire, une série de 15 images MEB d'un même échantillon, obtenues en mode rétrodiffusé et à intervalle régulier de deux millimètres, est nécessaire pour déterminer un taux de porosité représentatif d'un dépôt. Les paramètres d'acquisition sont alors maintenus fixes : La tension d'accélération à 15 keV, le contraste et la brillance sont réglés à mi échelle, le grossissement est de 800 fois pour une distance de travail de 10 mm. Le champ couvert étant de $100 \times 76 \mu\text{m}^2$, avec une taille d'image de 1024×768 pixels, ce qui correspond à une résolution de $\sim 0,10 \mu\text{m}/\text{pixels}$. Les images, sont ensuite binarisées, par le logiciel Scion Image, comme l'exemple illustré par la figure II.18, en utilisant une valeur de seuillage des gris déterminée par une méthode développée par Poulain [89]. Celle-ci consiste à compter les pixels isolés présents dans la matrice en fonction du niveau de seuillage des gris donné par un histogramme (figure II.19) et ainsi de pouvoir déterminer un seuillage correspondant à un faible niveau de pixels isolés. La porosité totale est donc obtenue par le rapport entre l'aire des surfaces noir représentant les pores et l'aire totale de l'image.

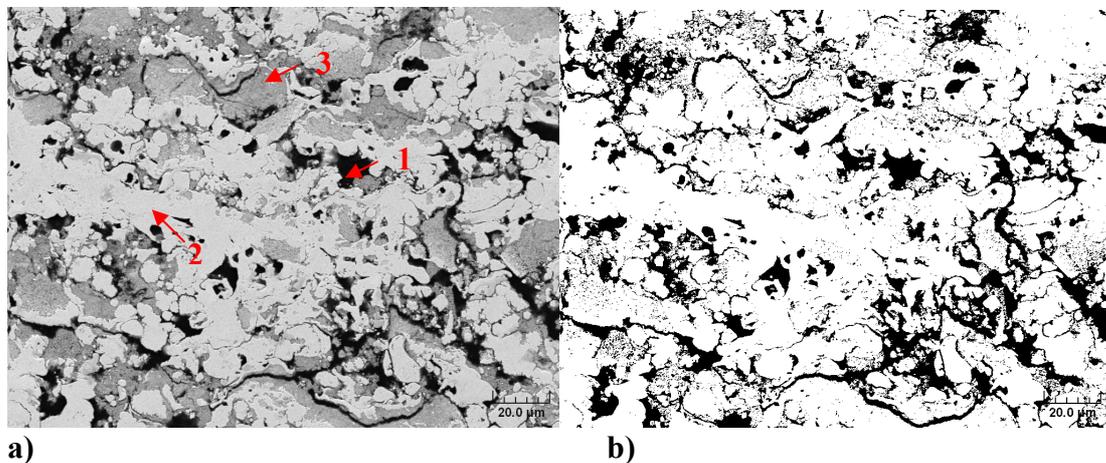


Figure II. 18 : Image MEB du dépôt Ni-YSZ (2 :3) au grossissement $\times 800$ (a) et image binarisée correspondante (b).

Ainsi, pour pouvoir comparer les résultats de mesures de porosité obtenus selon cette technique, il est impératif de suivre un protocole rigoureux, que ce soit dans la préparation des échantillons et plus particulièrement l'étape de polissage, car elle pourrait être capitale

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

pour l'apparition ou non d'artefacts, du type arrachements et rayures, qui fausseraient la mesure. Ou encore, dans l'acquisition des images et leur traitement [90].

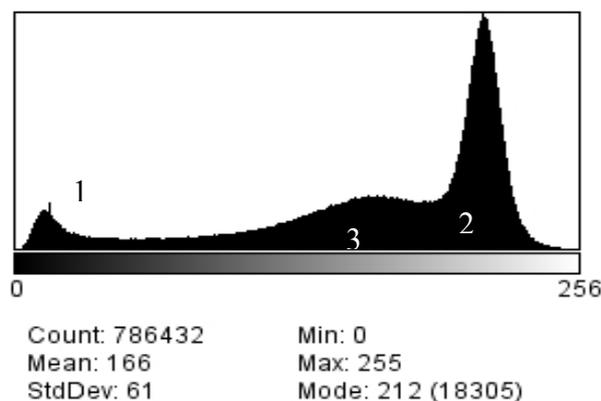


Figure II.19 : Histogramme des niveaux de gris (0= noir, 255= blanc) de l'image MEB du dépôt correspondant Ni-YSZ (2 :3).

II.4.4 Topographie et rugosité de surface des dépôts par profilométrie 3D

Destinés à une application d'anode, pour pile SOFC fonctionnant directement sous méthane, nos cermets doivent présenter, une bonne rugosité de surface ainsi qu'une large surface développée, pour offrir, une grande surface spécifique sur laquelle s'adsorbent les gaz et donc une bonne activité catalytique vis-à-vis du reformage du méthane. La microtopographie de surface pour les cermets ainsi obtenus, a été réalisée par analyse en profilométrie 3D menée sur un profilomètre de type Altisurf 500 – ALTIMET. L'acquisition des données se fait par balayage à l'aide du logiciel Altisurf 500 avec reconstruction 3D et calcul des paramètres standards de rugosité et de surface développée par le logiciel Altimap, selon les normes en cours. Pour nos mesures, nous avons opté pour le mode optique, sans contact, où on utilise un capteur Haute Résolution Lumière Blanche. Les mesures de RMS (rugosité moyenne quadratique) et S_{dr} (surface développée relative) ont été faites avec une résolution du capteur de 3,33 nm, pour une surface de balayage de $(2 \times 2) \text{ mm}^2$ avec un pas de balayage de 20 μm . Les paramètres mesurés sont donnés par les relations qui suivent :

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M z_{nm}^2}{NM}} \quad \text{Eq.II.6}$$

Avec

z : matrice des hauteurs de la surface

N : le nombre de ligne de la matrice z

M : le nombre de colonne de la matrice z

$$\text{Sdr}(\%) = \left(\frac{S_{\text{real}}}{S_{\text{app}}} - 1 \right) \times 100 \quad \text{Eq.II.7}$$

Avec

S_{real} : surface réelle développée et S_{app} : surface apparente (surface géométrique balayée)

II.4.5 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La mesure de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmett and Teller (BET) s'est faite au laboratoire IRCELYON-University Lyon 1 / CNRS, sur un appareil de type TRISTAR 3000. Cinq échantillons de cermets, ont été choisis et soumis aux mêmes conditions d'analyses. La méthode consiste à déterminer la quantité de gaz adsorbée, sur une monocouche, par l'étude des isothermes d'adsorption, obtenues sous une température cryogénique du bain de 77 K et N_2 pour adsorbat. Cette méthode semble appropriée, car elle fut précédemment utilisée pour estimer la surface spécifique de dépôts céramiques élaborés par projection thermique de types APS [91, 92] d'une part, et aussi dans le cas de matériaux d'anodes, obtenus par frittage de poudres, pour une application dans les piles de type SOFC [93, 94].

L'aire de la surface spécifique ; la surface active catalytiquement, est calculée à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la représentation graphique de l'isotherme d'adsorption donnée par la formule linéarisée de BET donnée par la formule qui suit :

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

$$\frac{P}{Q(P_0 - 1)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C - 1}{Q_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq.II.8}$$

Le graphique en question est obtenu en reportant la quantité adsorbée (Q) par gramme d'adsorbant (cm³/g) en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable (P), et de sa pression de vapeur saturante (P₀), à la température considérée. Le rapport de ces deux pressions, noté P/ P₀ et est appelé pression relative d'équilibre. La quantité de gaz adsorbée, à la monocouche, par gramme d'adsorbant, est donnée par (Q_m en cm³/g) et est déduite graphiquement par exploitation de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Ayant trouvé la quantité adsorbée à la monocouche, nous pouvons trouver la valeur de la surface spécifique S_{BET} (m²/g) comme suit :

$$S_{BET} = \frac{S_{N_2} \times N_A \times Q_m}{22400} \quad \text{Eq.II.9}$$

Avec :

- S_{N₂} surface d'une molécule d'azote = 0,162 × 10⁻²⁰ m²
- N_A nombre d'Avogadro = 6,0221415 × 10²³
- 22400 cm³ volume occupé par N_A de molécules d'azote

II .4.6 Analyse des phases cristallines par diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X des phases cristallines de toutes les poudres ainsi que leurs dépôts de cermets correspondant, a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type D8 Focus (Bruker AXS). L'acquisition des données s'est faite par le logiciel Diffracplus XRD commander, en géométrie Bragg-Brentano, avec la radiation K_α du cobalt (λ_{Co}=1,7889 Å) dans un domaine angulaire 2θ de 20-80°. Le pas de balayage a été fixé à 0,02° avec un temps de comptage de 0,2 seconde par pas. L'identification des pics s'est faite à l'aide du logiciel EVA 13.0.0.2 qui se base sur un algorithme informatique d'identification des phases selon la méthode de Fink.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

La taille des cristallites (τ) a été déterminée, à partir des diffractogrammes par la formule de Scherrer et plus précisément la formule approchée, en se basant toujours sur la largeur à mi hauteur (H) ,du pic relatif à l'orientation préférentielle, pour une phase donnée.

$$\tau = \frac{k \times \lambda}{\sqrt{H^2 - S^2} \times \cos \theta} \quad \text{Eq.II.10}$$

(Formule de Scherrer)

$$\tau = \frac{k \times \lambda}{(H - S) \times \cos \theta} \quad \text{Eq.II.11}$$

(Formule approchée de Scherrer)

Avec :

- τ la taille des cristallites en nm.
- λ la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda_{Co}=1,7889 \text{ \AA}$)
- H largeur du pic à mi-hauteur (radian)
- θ demi angle de la position du pic (radian)
- k un facteur de forme qui prend en général la valeur 0,89.
- S correction à apporter sur la largeur du pic. Elle est due aux défauts de l'optique instrumentale et prend une valeur de $0,048^\circ$ pour nos mesures.

II.5 Caractérisation thermoanalytique des dépôts d'anode par thermogravimétrie couplée au balayage calorimétrique différentielle (TG - DSC).

Les techniques de thermoanalyse des matériaux sont diverses et variées, elles reposent toutes, sur un même principe d'étude de la variation d'une propriété physique donnée, de ces matériaux, en fonction de la température [95]. Nous pouvons citer entre autres, la thermogravimétrie (TG) ainsi que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), qui sont

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

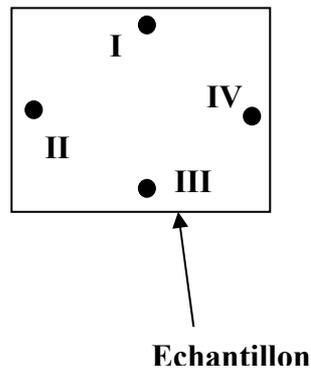
deux méthodes qui ont trouvé leurs utilités pour l'analyse de revêtement céramiques élaborés par projection thermique APS [96-98]. Ainsi, la thermogravimétrie permettrait la mesure de la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température ou encore en fonction du temps pour une température donnée [95]. La calorimétrie différentielle quant à elle, repose sur la mesure des variations d'énergie thermique (flux de chaleur) fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à un corps inerte appelé témoin, soumis tout deux aux mêmes conditions de température, et d'atmosphère environnante et tout ceci sous un programme de température contrôlé. De ce fait, il devient nécessaire de disposer de deux enceintes identiques régulées en température, contenant l'échantillon à analyser et le témoin [95, 99]. Aussi, cette méthode permet d'identifier les températures auxquelles se produisent les changements de phase, pour un matériau donné, ou encore des réactions en solution solide telles que les transitions allotropiques, les transitions vitreuses, les phénomènes de cristallisation et bien d'autres [95].

Pour notre étude, nous avons soumis quelques échantillons de cermets, que nous avons élaborés par projection APS et choisis selon leurs caractéristiques structurales, à une analyse simultanée de la thermogravimétrie et de la calorimétrie différentielle à balayage (TG-DSC), apportant plus d'informations que, l'analyse séparée dans 2 instruments différents. Ainsi, l'acquisition s'est faite sur un appareil de type STA 449C JUPITER (NETZSCH), équipé d'un four très haute température ($T_{\text{ambiante}} = 1650^{\circ}\text{C}$), d'une microbalance de précision (max :5g, résolution 0,1 μg) et de tout un système de débitmètres et de thermocouples. Les analyses se sont toutes faites dans les mêmes conditions, en mode dynamique, sous courant d'azote et avec un programme de température, en monté, entre T_{ambiante} et 1150°C avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les conditions d'analyse sont parfaitement identiques pour les signaux TG et DSC (même atmosphère, débit de gaz, pression de vapeur sur l'échantillon, vitesse de chauffe, contact thermique entre le creuset échantillon et le capteur, phénomène de radiation, etc.). La capacité d'analyse des signaux est ainsi optimale, car deux voir plusieurs ensembles d'informations concernant le comportement de l'échantillon sont toujours disponibles simultanément.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

II.6 Mesure de résistivité par la méthode de Van-der Pauw

Etant donné que les cermets que nous avons élaborés au cours de ce travail sont destinés à une application anodique pour une pile de type SOFC, il nous a paru important de faire quelques mesures de résistivité électrique, en fonction de la température, pour quelques échantillons, que nous avons choisis selon leurs composition et caractéristiques morphologiques. Ces mesures se sont faites, par la méthode de Van der Pauw [100]; méthode des quatre points, au laboratoire de microanalyse des surface de (LSM) de l' ENSMM de Besançon. Et ce, à l'aide d'un dispositif automatisé qu'ils ont mis au point où la résistivité électrique (ρ) est calculée selon la formule suivante :



$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_{I-II, III-IV} + R_{II-III, IV-I}}{2} \right) \times F \quad \text{Eq.II.12}$$

Avec :

- I, II, III et IV les points de contact sur le bord de l'échantillon.
- d épaisseur du dépôt (m)
- ρ résistivité électrique (Ω m)
- La résistance $R_{I-II, III-IV}$ étant la différence de potentiel $V_{IV}-V_{III}$ mesurée entre les contacts IV et III par unité de courant à travers les contacts I et II.
- De façon similaire, la résistance $R_{II-III, IV-I}$ est la différence de potentiel V_I-V_{IV} mesurée entre les contacts I et IV par unité de courant à travers les contacts II et III.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

- F facteur de correction de Van der Pauw, il est fonction du rapport des résistances $R_{I-II, III-IV}$ et $R_{II-III, IV-I}$ et satisfait la relation :

$$R = \frac{1 + \frac{F}{\ln 2} \times \operatorname{Ar} \cosh \left(\frac{e^{\frac{\ln 2}{F}}}{2} \right)}{1 - \frac{F}{\ln 2} \times \operatorname{Ar} \cosh \left(\frac{e^{\frac{\ln 2}{F}}}{2} \right)} \quad \text{Eq.II.13}$$

Avec :

- $R = R_{I-II, III-IV} / R_{II-III, IV-I}$ si $R_{I-II, III-IV} > R_{II-III, IV-I}$
- $R = R_{II-III, IV-I} / R_{I-II, III-IV}$ si $R_{I-II, III-IV} < R_{II-III, IV-I}$

L'acquisition des données s'est faite dans un domaine de température de 20-450°C avec une vitesse de 10°C/min sous air.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

II.7 Références bibliographiques

- [1] A. A. Kulkarni, S. Sampath, A. Goland, H. Herman, A.J. Allen, J. Ilavsky, W. Gong, S. Gopalan, *Top. Catal.*, 32, 241, (2005).
- [2] Robert W. Messler, Jr., *Joining of Materials and Structures*, ISBN: 0-7506-7757-0, Elsevier Inc., (2004).
- [3] R. H. Unger, TAFE Inc., *Thermal Spray Coatings, ASM Handbook*, Volume 13 of the 9th Edition *Metals Handbook*, ASM International, (1987).
- [4] John B. Wachtman and Richard A. Haber, *Ceramic Films And Coatings*, Noyes publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A, (1993).
- [5] *Welding Handbook*, 8th ed., Vol. 2, *Welding Processes*, page 874, American Welding Society, Miami, FL, (1991).
- [6] H. Herman, *Mat. Res. Soc. Bull*, 13-60, (1988).
- [7] A. Vardelle, *Etude numérique des transferts de chaleur, de quantité de mouvement et de masse entre un plasma d'arc à la pression atmosphérique et des particules solides*. PhD Thesis, Limoges University, France, (1987).
- [8] R. Bolot, *Modélisation des écoulements de plasma d'arc soufflé : application à la projection thermique* PhD Thesis, University of Franche-Comté, France, (1999).
- [9] S.J. Na, K.Y. Bae, *A study on the heat flow in the arc spraying process*, *Surface and coatings technology*, vol.31, 273-288, (1987).
- [10] Y.C. Lee, Y.D. Chyon, E. Pfender, *Plasma chemistry and plasma processing*, *Plasma chemistry and plasma processing*, Vol.5, 391-414, (1985).
- [11] E. Bourdin, P. Fauchais, A. Vardelle, *Les transferts de chaleur et de quantité de mouvement plasma particules sans réaction chimique*, *Rev. Gen. Therm. Fr.*, 253, 47-69, (1983).
- [12] J.R. Davis, *Microstructural Characterization of Thermal Spray Coatings*, *Metallography and Microstructures*, Vol 9, *ASM Handbook*, ASM International, 1038–1046, (2004).
- [13] D. Schwingel, R. Taylor, T. Haubolt, J. Wigren, C. Gualco, *Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coatings: correlation with microstructure and spraying parameters*, *Surf. Coat. Technol.*, 108-109, 99-106, (1998).
- [14] E. Lugscheider, C. Barimani, P. Eckert, U. Eritt, *Modeling of the APS plasma spray process*, *Computational materials science*, 7, 109-114, (1996).

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

- [15] J. Ilarsky, G.G. Long, A.J. Allen, H. Herman, C.C. Berndt, The effect of spray distance and chemistry on pore and crack development in plasma sprayed ceramic deposits, *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed), publisher by, ASM international, materials park, OH-USA, 725-728, (1996).
- [16] A. Allen, J. Ilavsky, G. Long, J. Wallace, C. Berndt, H. Herman, Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia plasma sprayed deposits using multiple small-angle neutron scattering, *Acta mater.*, 49, 1661-1675, (2001).
- [17] A. Kulkarni, S. Sampath, A. Goland, H. Herman, B. Dowd, Computed microtomography studies to characterize microstructure-property correlations in thermal sprayed alumina deposits, *Scripta mater.*, 43, 471-476, (2000).
- [18] T.J. Steeper, W.L. Riggs, A.J. Rotilico, J.E. Nerz, D.J. Varacalle, G.C. Wilson, A taguchi design of experiment study of plasma sprayed alumina coatings, *Thermal spray coatings: research, design and applications*, Ed. C.C. Berndt, Pub. ASM, International, materials park, Anaheim, CA, 31-36, (1993).
- [19] J.E. Nerz, B.A. Kushner, A.J. Rotolico, Taguchi analysis of thick thermal barrier coatings, *Proceedings of the third national thermal spray conference*, Long Beach, CA, p669-673, (1990).
- [20] S.L. Chen, P. Siitonen, P. Kettunen, Experimental design and parameter optimization for plasma spraying of alumina coatings, *Thermal spray international advances in coatings technology*, Ed. C.C. Berndt, Pub. ASM, international, materials park, OH-USA, 51-55, (1992).
- [21] P. Saravanan, V. Selvarajan, M.P. Srivastava, S.V. Joshi, G. Sundararajan Influence of spraying variables on structure and properties of plasma sprayed alumina coatings, *Bristish Ceramic Transactions*, 99, n°6, 241-247, (2000).
- [22] L. Pawlowski, *J. Therm. Spray Technol.* 8, (2), 279–295, (1999).
- [23] Guy Antou , Ghislain Montavon , Françoise Hlawka , Alain Cornet , Christian Coddet , Frederique Machi, *Surface and Coatings Technology*, 180 –181, 627–632, (2004).
- [24] M.D. Chambers, David R. Clarke, *Surface and Coatings Technology*, 201 3942–3946, (2006).
- [25] Y.B. Kim, S.G. Yoon, H.G. Kim, *Journal of the Electrochemical Society*, 139, 2559, (1992).

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

- [26] G. Meng, H. Song, Q. Dong, D. Peng, *Solid State Ionics*, 175, 29, (2004).
- [27] A. Nagata, H. Okayama, Characterization of solid oxide fuel cell device having a three-layer film structure grown by RF magnetron sputtering, *Vacuum*, 66, 523–529, (2002).
- [28] L.R. Pederson, P. Singh, X.-D. Zhou, *Vacuum*, 80, 1066, (2006).
- [29] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131, 79, (2000).
- [30] S. Zha, Y. Zhang, M. Liu, *Solid State Ionics*, 176, 25, (2005).
- [31] Tanja Razpotnik and Jadran Maček, Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 27, Issues 2-3, 1405-1410, (2007).
- [32] J. Van herle, R. Ihringer, R. Vasquez Cavieres, L. Constantin, O. Bucheli, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1855, (2001).
- [33] W. Drenkhahn, Brennstoffzellen, Stand der Technik, in: H. Wendt, K. Plzak (Eds.), VDI-Verlag, Dusseldorf, 153-165, (1990).
- [34] D. Simwonis, H. Thulen, F.J. Dias, A. Naoumidis, D. Stover, *J. Mater Process. Technol.*, 92–93, 107, (1999).
- [35] A. Ringuedé, J. A. Labrincha and J. R. Frade, A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, Vol 141-142, pp549-557, (2001).
- [36] Sun-Dong Kim, Hwan Moon, Sang-Hoon Hyun, Jooho Moon, Joosun Kim and Hae-Weon Lee, Performance and durability of Ni-coated YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, Vol 177, 9-10, pp 931-938, (2006).
- [37] R. Zheng, X.M. Zhou, S.R. Wang, T.-L. Wen, C.X. Ding, A study of Ni + 8YSZ/8YSZ/La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃, ITSOFC fabricated by atmospheric plasma spraying, *Journal of Power Sources*, 140, 217–225, (2005).
- [38] Y.S. Lin, L.G.J. De Haart, K.J. De Vries, A.J. Burggraaf, in: S.C. Singhal (Ed.), *Proceedings of the First International Symposium on SOFCs*, Hollywood, FL, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 67, (1989).
- [39] A. Ohmori, C.-J. Li, Y. Arata, K. Inoue, N. Iwamoto, *J. Jpn. High Temp., Soc.*, 16, 332, (1990).

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

- [40] C.-J. Li, A. Ohmori, J. Therm. Spray Technol., 365, (2002).
- [41] K. Okumura, Y. Aihara, S. Ito, S. Kawasaki, Journal of Thermal Spray Technology, 9 (3), 354, (2000).
- [42] H.C. Chen, J. Heberlein, T. Yoshida, Preparation of films for solid oxide fuel cells by center injection low pressure plasma spraying, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25 -29, Nice, France, May (1998).
- [43] Sooki Kim, Ohchul Kwon, S. Kumar, Yuming Xiong, Changhee Lee, Development and microstructure optimization of atmospheric plasma-sprayed NiO/YSZ anode coatings for SOFCs, Surface and Coatings Technology, 202, 3180–3186, (2008).
- [44] Changsing Hwang, Chia-ho Yu, Formation of nanostructured YSZ/Ni anode with pore channels by plasma spraying, Surface and Coatings Technology, 201, 5954–5959, (2007).
- [45] Ohchul Kwon, S. Kumar, Soodong Park, Changhee Lee, Comparison of solid oxide fuel cell anode coatings prepared from different feedstock powders by atmospheric plasma spray method, Journal of Power Sources, 171, 441–447, (2007).
- [46] R. Vaßen , D. Hathiramani, J. Mertens, V.A.C. Haanappel, I.C. Vinke, Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS), Surface and Coatings Technology, 202, 499–508, (2007).
- [47] Amel Benyoucef, Didier Klein, Christian Coddet, Boumediene Benyoucef, Development and characterisation of (Ni, Cu, Co)-YSZ and Cu-Co-YSZ cermets anode materials for SOFC application, Surface and Coatings Technology, 202, 2202–2207, (2008).
- [48] N. K. Minh, Ceramic Fuel Cells, J. Amer.Cer. Soc., 76, 3, 563-588, (1993).
- [49] J. Kondoh, T. Kawashima, S. Kikuchi, Y. Tomii, Y. Ito, Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia, J. Electrochem. Soc., 145, 1527, (1998).
- [50] M.L. Perry, T.F. Fuller, A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century, J. Electrochem. Soc., 149, 59-67, (2002).
- [51] Hiroki Kondo, Tohru Sekino, Takafumi Kusunose, Tadachika Nakayama, Yo Yamamoto, Koichi Niihara, Phase stability and electrical property of NiO-doped yttria-stabilized zirconia, Materials Letters, 57, 1624–1628, (2003).
- [52] E.C. Subbarao, Zirconia- an overview, in : Science and technology of zirconia, Advances in ceramics, Vol. 3, ed. A.H. Heuer, American Ceramic Society, 1-25, 1981.

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

- [53] C.A. Anderson, T.K. Gupta, phase stability and transformation toughening in zirconia, in science and technology of zirconia, adv in ceramics, the American ceramic society, colombus ohio, vol.3, 184- 201, (1981).
- [54] R.A. Miller, J.L. Smialek, R.G. Garlik, Science and technology of 2 3 2 Zirconia, in: A.H. Heuer, L.W. Hobbs (Eds.), Advances in Ceramics, vol. 3, American Ceramic Society, Columbus, OH, p. 241, (1981).
- [55] S. P. S. Badwal, Zirconia-based solid electrolytes:microstructure, stability and ionic conductivity, Solide State Ionics, 52, 23-32, (1992).
- [56] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba and H. Tagawa, J. Electrochem. Soc., 145, 1374, (1998).
- [57] K.T. Kim, H.G. Kim, H.M. Jang, densification behaviour and grain growth of zirconia compact under high temperature, International Journal of engineering science, 36, , p1295-1312, (1998).
- [58] P. Duràn, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, Processing and characterisation of a fine nickel oxide/zirconia/composite prepared by polymeric complex solution synthesis, Journal of the European Ceramic Society, 23, 2125–2133, (2003).
- [59] M. L. Toebe, J. H. Bitter, A. Jos van Dillen, and K. P. de Jong, Catal. Today, 76, 33 (2002).
- [60] T. Takeguch, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, and M. Aizawa, J. Power Sources, 112, 588, (2002).
- [61] K. Sasaki and Y. Teraoka, J. Electrochem. Soc., 150, A888, (2003).
- [62] E. Perry Murray, T. Ysai, and S. A. Barnett, Nature (London), 400, 649, (1999).
- [63] S. Tao and T. S. Irvine, Na. Mater., 2, 320, (2003).
- [64] Shung-Ik Lee, John M. Vohs, and Raymond J. Gorte, A Study of SOFC Anodes Based on Cu-Ni and Cu-Co Bimetallics in CeO₂-YSZ, Journal of The Electrochemical Society, 151 (9), 1319-1323, (2004).
- [65] Michael D. Gross, John M. Vohs, Raymond J. Gorte, A study of thermal stability and methane tolerance of Cu-based SOFC anodes with electrodeposited Co, Electrochimica Acta 52, 1951–1957, (2007).
- [66] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, and C. Wang, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 12, 1465, (2000).

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

- [67] S. Park, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, *J. Appl. Crystallogr.*, 200, 55, (2000).
- [68] S. Park, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, *J. Electrochem. Soc.*, 148, 443, (2001).
- [69] H. Kim, S. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 148, 693, (2001).
- [70] H. Kim, C. Lu, W. L. Worrell, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.*, 149, 247 (2002).
- [71] R.J. Gorte, J.M. Vohs, *J. Catal.*, 216, 477, (2003).
- [72] S. Jung, C. Lu, H. He, K. Ahn, R.J. Gorte, J.M. Vohs, *J. Power Sources*, 154, 42, (2006).
- [73] S.-I. Lee, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 1319, (2004).
- [74] S.-I. Lee, K. Ahn, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8, 48 (2005).
- [75] M.D. Gross, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 153, 1386, (2006)
- [76] J. H. Sinfelt, J. L. Carter, and D. J. C. Yates, *J. Catal.*, 24, 283, (1972).
- [77] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, S.W. Chen, and Y.A. Chang, (1991), alloy phase diagrams vol 3, ASM Handbook.
- [78] T. Nishizawa and K. Ishida, (1984), alloy phase diagrams vol 3, ASM Handbook.
- [79] LI Changiiu , LJ Chengxin , XING Yazhe , XIE Yingxin , and LONG Huiguo, Influence of characteristics of stabilized zirconia electrolyte on performance of cermet supported tubular SOFCs, *RARE METALS*, Vol. 25, 273, (2006).
- [80] Chang-Jiu Li, Cheng-Xin Li, Ya-Zhe Xing, Min Gao and Guan-Jun Yang, Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC, *Solid State Ionics*, Vol. 177, Iss. 19-25, 15 October, 2065, (2006).
- [81] E. Lugscheider, C. Barimani, P. Eckert, U. Eritt, Modeling of the APS plasma spray process, *Computational materials science*, 7, 109-114, (1996).
- [82] P. Saravanan, V. Selvarajan, D.S Rao, S.V. Joshi, G. Sundararajan, 'Influence of process variables on the quality of detonation gun sprayed alumina coatings', *Surface and coatings technology*, 123, 44-54, (2000).
- [83] M. Lynn, S. Lynn, W. L. Riggs, D. J. Varacalle, 'An experimental / analytical investigation of plasma-sprayed alumina coatings', *Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference*, Anaheim, CA, p315-322, (1993).

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

- [84] S.L. Chen, P. Siitonen, P. Kettunen, 'Experimental design and parameter optimization for plasma spraying of alumina coatings', Proceedings of the international Thermal Spray Conference and Exposition, Orlando, Florida, USA, p51-55, May (1992).
- [85] P. ROY, Etude et optimisation de l'architecture de poudres pour la réalisation par projection plasma de barrières thermiques à conductivité thermique réduite, PhD Thesis, UTBM-UFC, France, (2005).
- [86] T. Allen, Particle Size Measurement, 5th edition, Chapman and Hall, New York, (1990).
- [87] P. Bowen, Particle Size Distribution Measurement From Millimeters to Nanometers and From Rods to Platelets, J. Dispersion Science and Technology, 23(5) 631-662 (2002).
- [88] S. Deshpande, A. Kulkarni, S. Sampath and H. Herman, Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering, Surface and Coatings Technology, Volume 187, Issue 1, 6-16, (2004).
- [89] M. Poulain, Etude de la conductivité thermique de revêtements céramiques à base de zircone – relation avec la composition, la microstructure et la morphologie, PhD Thesis, University of Paris XI Orsay, France, (1999).
- [90] O. Lavigne, Y. Renollet, M. Poulain, C. Rio, Microstructural characterisation of plasma sprayed thermal barrier coatings by quantitative image analysis, Quantitative Microscopy of high Temperature Materials Conference, Sheffield, UK, Nov. 22-24 (1999).
- [91] Xiaodong Wu, Duan Weng, Luhua Xu, Hengde Li, Structure and performance of γ -alumina washcoat deposited by plasma spraying, Surface and Coatings Technology, 145, 226-232, (2001).
- [92] Xiaodong Wu, Luhua Xu, Bin Yang, Duan Weng, Surface characterization and catalytic performance of La Sr MnO 0.7 0.3 3q1 coating deposited by plasma spraying, Surface and Coatings Technology, 184, 40–46, (2004).
- [93] I. Drescher, W. Lehnert, J. Meusinger, Structural properties of SOFC anodes and reactivity, Electrochimica Acta, Vol. 43, Nos 19-20, pp. 3059-3068, (1998).
- [94] K. Ke, A. Gunji, H. Mori, S. Tsuchida, H. Takahashi, K. Ukai, Y. Mizutani, H. Sumi, M. Yokoyama, K. Waki, Effect of oxide on carbon deposition behavior of CH₄ fuel on

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes

- Ni/ScSZ cermet anode in high temperature SOFCs, *Solid State Ionics*, 177, 541 – 547, (2006).
- [95] Michael E. Brown, Patrick K. Gallagher, *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, Vol 2, Application to inorganic and miscellaneous materials, Elsevier, ISBN: 0 444 82086 8, (2003).
- [96] N. Spinicchia, G. Angellac, R. Benocci, A. Bruscia, A. Cremona, G. Gittina, A. Nardone, E. Signorelli, E. Vassallo, Study of plasma sprayed ceramic coatings for high power density microwave loads, *Surface & Coatings Technology*, 200, 1151 – 1154, (2005).
- [97] Gunhan Bayrak, Senol Yilmaz, Crystallization kinetics of plasma sprayed basalt coatings, *Ceramics International*, 32, 441–446, (2006).
- [98] Hongming Zhou, Danqing Yi, Zhiming Yu, Lairong Xiao, Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 438, 217–221, (2007).
- [99] C. EYRAUD, A. ACCARY *Analyses thermique et calorimétrie différentielles. Traité Analyse et Caractérisation*, vol. P2, Techniques de l'Ingénieur, 1295, (1992).
- [100] L. J. Van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Repts.*, 13, 1-9, (1958).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

III.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, toutes les techniques d'élaboration et de caractérisation, adoptées dans ce travail de thèse, ont été passées en revue. Dans ce dernier chapitre, nous nous consacrons à développer tous les résultats, obtenus et à les discuter. Pour satisfaire aux objectifs que nous nous sommes fixés, à savoir l'obtention de cermets d'anode présentant l'ensemble des caractéristiques requises pour ce genre d'application, nous nous sommes penchés, dans une première partie, sur la préparations et la caractérisation de poudres projetables et dans une seconde partie, à l'étude des cermets, élaborés dans des conditions optimisées de projection thermique APS des poudres ainsi obtenues. L'étude de ces cermets, est mené par des investigations en terme de caractérisation morphologique et microstructurale, d'analyse de conductivité électrique en fonction et de la température et de la nature du métal dans le cermet et d'analyse thermique par TG-DSC et la corrélation des résultats obtenus avec ceux de l'analyse par diffraction des rayons X des cermets, après traitement thermique à des températures de 800 et 1000°C.

III.2 Caractérisation des poudres projetables pour les cermets d'anodes

Dans le travail présent, une approche générale en terme de caractéristiques morphologiques et structurales est abordée, simplement pour valider les poudres préparées.

III.2.1 Résultats d'analyses granulométriques

Les résultats obtenus après analyse de nos poudres, sont résumés dans le tableau III.1 où sont donnés les diamètres des poudres aux pourcentages cumulés en volume. Ces distributions en pourcentages cumulés en volume pour les poudres monométalliques Ni-YSZ, Cu-YSZ et Co-YSZ, à différentes proportions massiques, sont illustrées respectivement par les figures III.1, III.2 et III.3. Pour les poudres bimétalliques Cu-Co-YSZ et trimétalliques Ni-Cu-Co-YSZ leurs distributions respectives sont illustrées par la figure III.4.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Tableau III.1: Distribution granulométriques en volume des poudres préparées.

Référence poudre (P_n)	Composition	Rapport massique	Distribution granulométrique (μm)		
			d (10%)	d (50%)	d (90%)
P_1	Ni-YSZ	2:3	66	88	107
P_2	Cu-YSZ	2:3	78	103	121
P_3	Co-YSZ	2:3	65	91	109
P_6	Ni-YSZ	1:1	71	94	120
P_7	Cu-YSZ	1:1	63	81	110
P_8	Co-YSZ	1:1	81	93	131
P_{21}	Ni-YSZ	3:2	78	96	116
P_{22}	Cu-YSZ	3:2	73	101	122
P_{23}	Co-YSZ	3:2	64	86	104
P_4	Cu-Co-YSZ	0.5:1:2.5	68	98	115
P_{13}	Cu-Co-YSZ	1:2:3	69	94	109
P_{30}	Cu-Co-YSZ	2:1:2	75	85	126
P_{24}	Ni-Cu-Co-YSZ	1:1:1:2	59	88	123

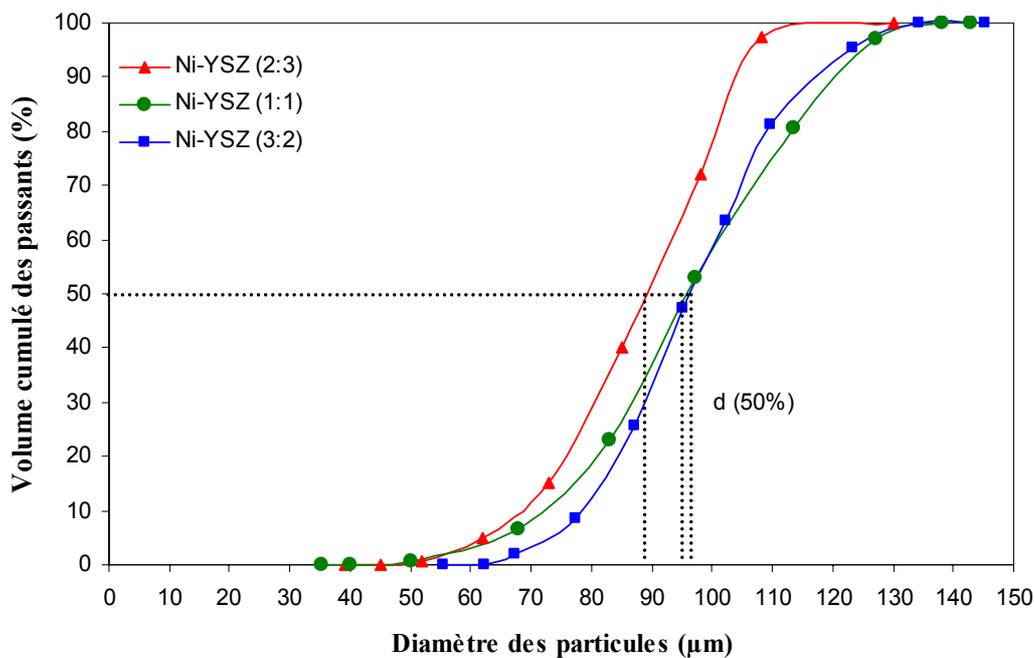


Figure III.1 : Distribution granulométrique en volume des poudres Ni-YSZ.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

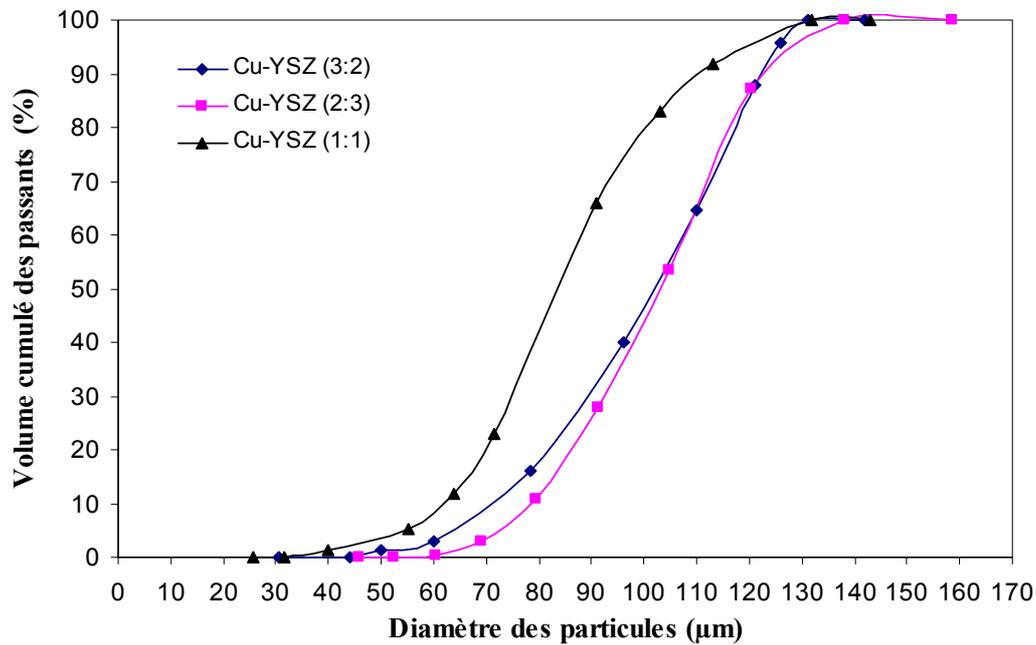


Figure III.2 : Distribution granulométrique en volume des poudres Cu-YSZ.

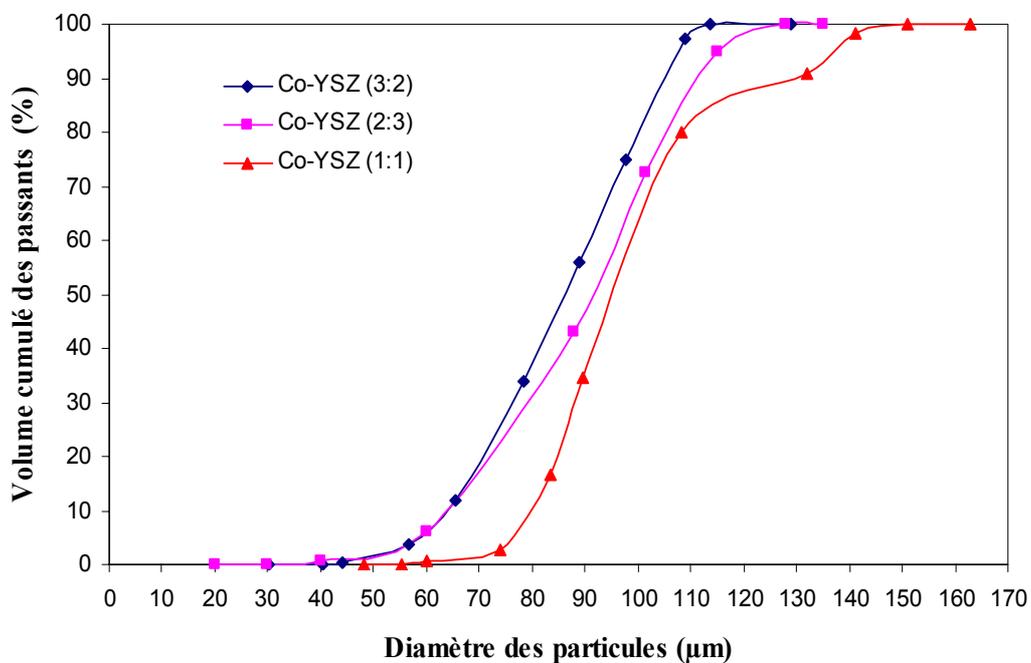


Figure III.3 : Distribution granulométrique en volume des poudres Co-YSZ.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

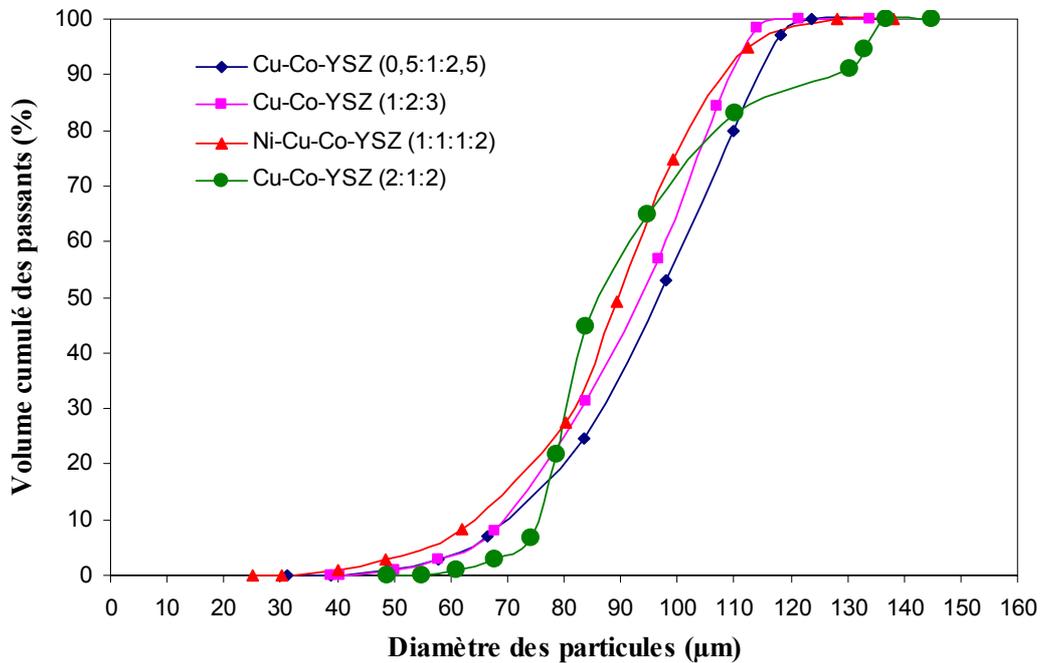


Figure III.4 : Distribution granulométrique en volume des poudres Cu-Co-YSZ et Ni-Cu-Co-YSZ.

Les différents profils de distribution des particules donnés par les figures ci-dessus, nous permettent de constater que les distributions diffèrent d'une poudre à une autre, que soit dans une même famille de cermets monométalliques ou bimétalliques ou encore d'une famille à une autre. Ces différences sont expliquées par la technique d'élaboration de ces poudres avec un procédé manuel et non pas automatisé. Mais, il est important de remarquer que quelque soit la poudre préparée, la distribution granulométrique en volume, révèle la prédominance de particules ayant des diamètres compris approximativement entre 70-125 µm, ce qui est le but escompté pour avoir un taux de porosité satisfaisant et être en concordance avec des données bibliographiques [1].

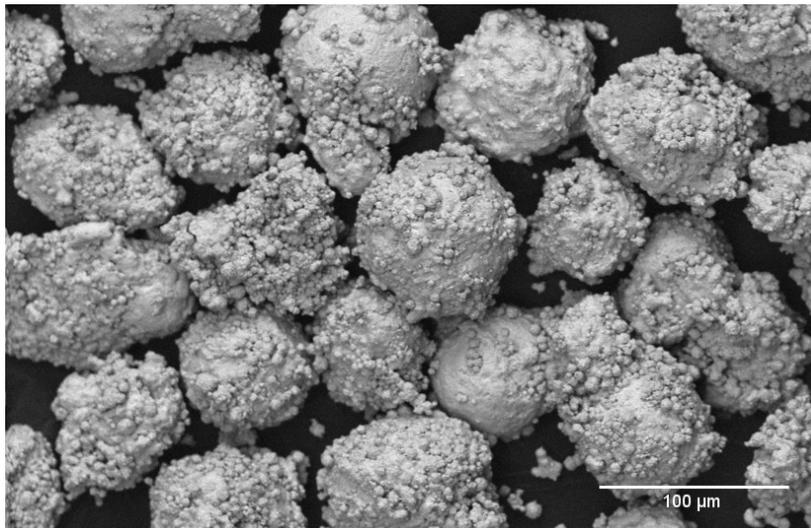
III.2.2 Résultats d'analyse par MEB et DRX

La morphologie, des différentes poudres ainsi obtenues, est révélée par les microphotographies MEB. Les tailles de particules, qui y sont mises en évidence, se trouvent en concordance avec les résultats granulométriques. Pour ce qui est de la morphologie, ces poudres montrent des aspects irréguliers, sous la forme d'amas de petites sphères collées les unes aux

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

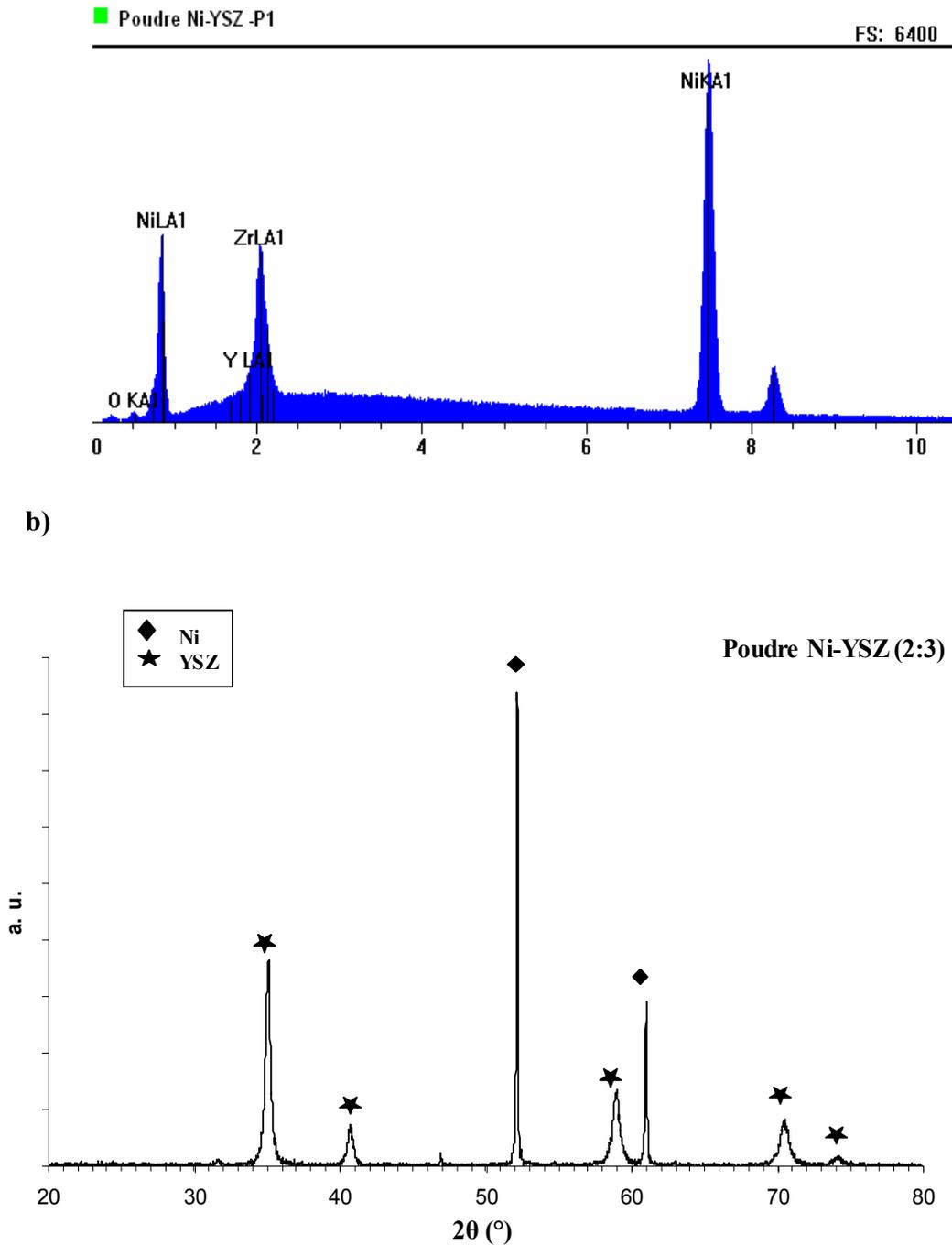
autres, ce qui était aussi attendu, par l'utilisation du PVA comme liant. Les cartographies, par microanalyse et imagerie X (EDS), ayant été réalisées, sur ces poudres, montrent bien la présence de tous les éléments de départ constituant le mélange de poudres. Ce résultat est confirmé par l'analyse de ces poudres par diffraction des rayons X. Il est à préciser que, seule une poudre par famille, est représentée. Ainsi, pour chaque type de poudres considéré, tous les résultats d'analyses effectuées sont illustrés respectivement par les figures III.5, III.6, III.7, III.8 et III.9.

L'analyse par DRX, a révélé la présence de phases cristallines, existant dans les différentes poudres. Le tableau III.2, résume les caractéristiques cristallines de ces phases détectées ainsi que la taille des cristallites, pour chaque élément, calculée par la formule de Scherrer, en se basant sur les pics correspondant aux orientations préférentielles.



a)

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermet d'anode

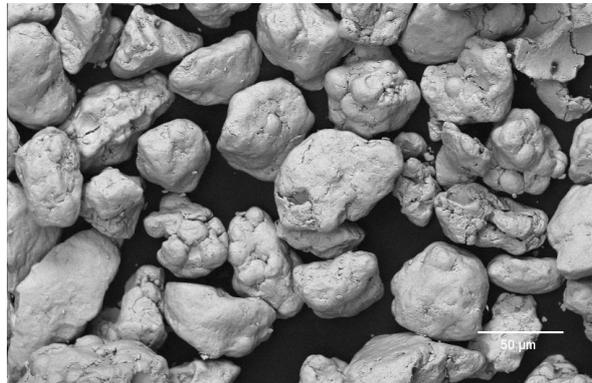


c)

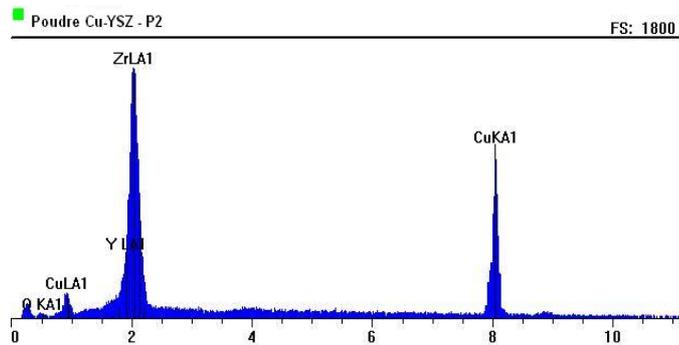
Figure III.5 : Illustration des résultats d'analyses pour la poudre Ni-YSZ (2 :3).

a) Microphotographie MEB, b) Cartographie EDS et c) Diffractogramme de RX.

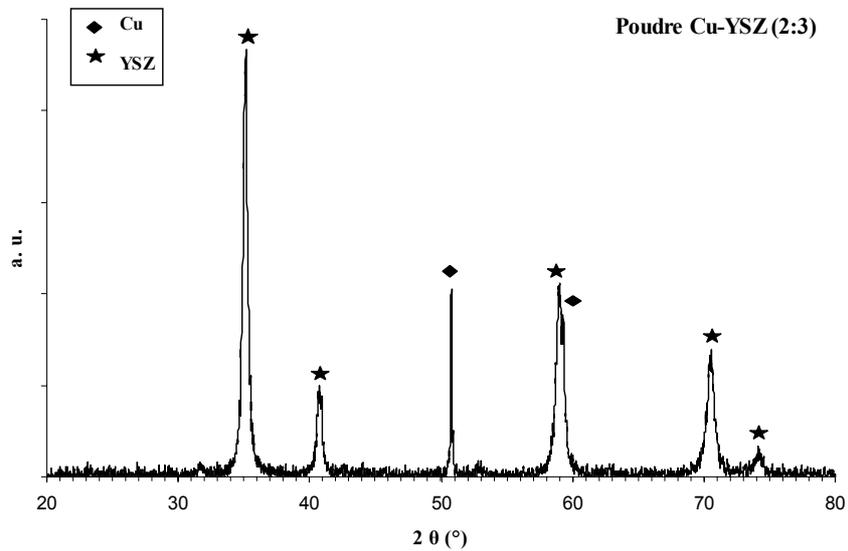
Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode



a)



b)



c)

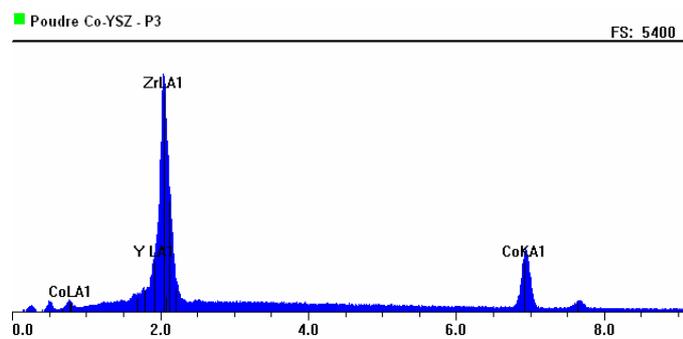
Figure III.6 : Illustration des résultats d'analyses pour la poudre Cu-YSZ (2 :3).

a) Microphotographie MEB, b) Cartographie EDS et c) Diffractogramme de RX.

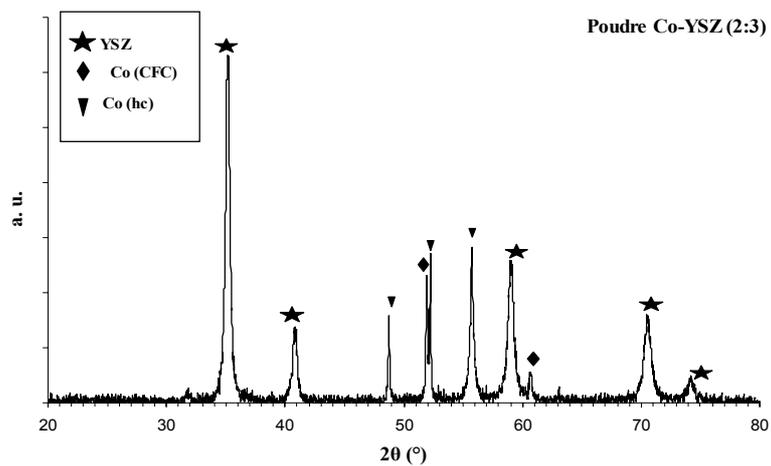
Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode



a)



b)



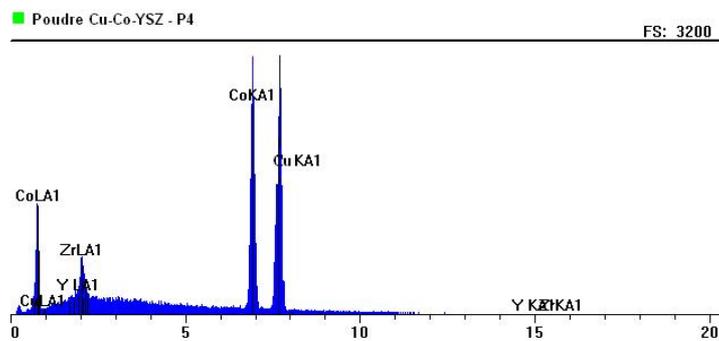
c)

Figure III.7 : Illustration des résultats d'analyses pour la poudre Ni-YSZ (2 :3).
a) Microphotographie MEB, b) Cartographie EDS et c) Différentogramme de RX.

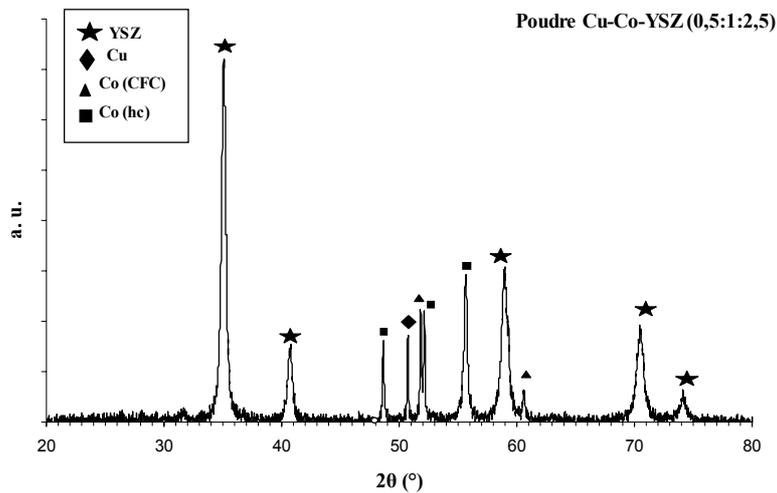
Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode



a)



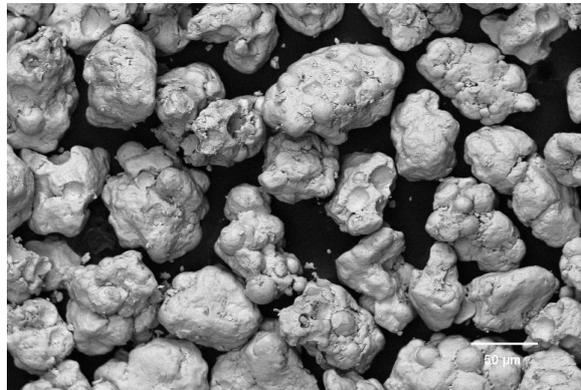
b)



c)

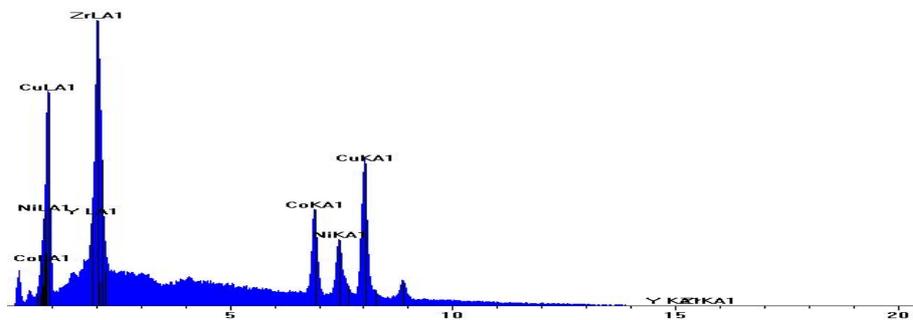
Figure III.8 : Illustration des résultats d'analyses pour la poudre Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5).
a) Microphotographie MEB, b) Cartographie EDS et c) Diffractogramme de RX.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

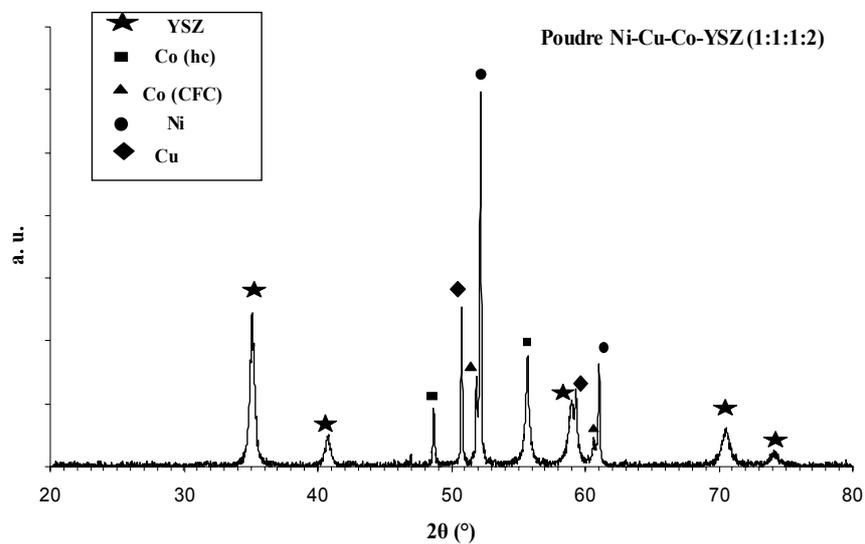


a)

■ Poudre Ni-Cu-Co-YSZ - P24 ES: 6400



b)



c)

Figure III.9 : Illustration des résultats d'analyses pour la poudre Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2). a) Microphotographie MEB, b) Cartographie EDS et c) Diffractogramme de RX.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermet d'anode

Tableau III.2 : Récapitulatif des résultats d'analyses par DRX des poudres préparées.

Poudres	Phases identifiées	Position du pic 2θ (°)	Type de maille	Paramètres de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)
Ni-YSZ (2 :3)	Ni (111)	52,178	CFC*	a=b=c= 3,5238	223
	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139	29,5
Cu-YSZ (2 :3)	Cu (111)	50,731	CFC*	a=b=c= 3,615	155
	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139	26,6
Co-YSZ (2 :3)	Co (111)	51,830	CFC*	a=b=c= 3,5447	***
	Co (101)	55,688	hc**	a=b= 2,506 c= 4,071	53,1
	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139	26,5
Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5)	Cu (111)	50,731	CFC*	a=b=c= 3,615	150,7
	Co (111)	51,830	CFC*	a=b=c= 3,5447	***
	Co (101)	55,688	hc**	a=b= 2,506 c= 4,071	52,5
	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139	27,6
Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2)	Ni (111)	52,178	CFC*	a=b=c= 3,5238	221,8
	Cu (111)	50,731	CFC*	a=b=c= 3,615	153,8
	Co (111)	51,830	CFC*	a=b=c=3,5447	***
	Co (101)	55,688	hc**	a=b= 2,506 c= 4,071	54,1
	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139	29,7
<p>* appartient au groupe d'espace Fm-3m (n° 225) ** appartient au groupe d'espace P6₃/mmc (n° 194) *** n'a pas pu être estimée à cause de la mitoyenneté de ce pic avec celui de Co (hc).</p>					

Comme nous pouvons le constater, à travers les résultats donnés par le tableau ci-dessus, quelque soit la poudre considérée, la zircone yttriée utilisée est sous sa forme cubique en

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

conformité avec le pourcentage en Y_2O_3 qu'elle contient, et la taille des cristallites correspondante, est de l'ordre de 26,5 à 29,5 nm. Pour ce qui est des différents métaux, ils se trouvent aussi sous leur forme cubique sauf pour le cobalt où la coexistence des deux phases cubique et phase hexagonale compacte, a pu être observée. Cependant, la taille des cristallites, n'a pu être déterminée pour la phase cubique du Co car le pic correspondant à son orientation cristalline préférentielle (111) en $2\theta = 51,830^\circ$, est en mitoyenneté avec le pic (002) en $2\theta = 52,137^\circ$ de la phase hexagonale compacte du Co.

III.3 Etude des cermets d'anodes réalisés par projection APS à partir des poudres préalablement préparées

III.3.1 Optimisation des conditions de projection APS

Cherchant, à obtenir des matériaux de cermets d'anodes, qui satisfont aux exigences élucidées, dans les paragraphes précédents, nous avons préparé différentes poudres avec différentes proportions massiques en métaux, qui serviront de matériaux d'apport, pour la projection thermique en APS. De ce fait, et par souci de pouvoir comparer, entre eux, les différents cermets d'anode ainsi réalisés, nous nous sommes proposés, de les élaborer tous, dans les mêmes conditions de projection APS. Des conditions, ayant été elles mêmes, optimisées, pour une seule poudre : Ni-YSZ (2 :3) la poudre P₁. Comme nous l'avons précisé dans le chapitre précédent, un plan d'expérience fractionnel de Taguchi de type L₉, a été utilisé, pour pouvoir sélectionner les paramètres de projections, à leur niveau optimal, pour l'élaboration de cermets.

Le tableau III.3, résume les résultats obtenus, pour la porosité des différents cermets monométalliques Ni-YSZ (2 :3), élaborés dans les différentes conditions, selon le plan fractionnel L₉ de Taguchi, décrit précédemment dans le chapitre II. Les valeurs de taux de porosité ont été estimées de deux manières par analyse d'image MEB (A. I.) et par la méthode d'Archimède (M. A.). Il est à noter, que seuls quatre paramètres varient, la distance de projection, le débit du gaz porteur des poudres, le débit d'argon et celui de l'hydrogène. Pour les autres paramètres, tels que l'intensité de courant pour l'arc électrique ($I = 500A$), les conditions cinématique de la torche ou de refroidissement sont, maintenus inchangés.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Tableau III.3 : Résultats des taux de porosité pour les cermets Ni-YSZ (2 :3) élaborés dans différentes conditions.

Essai	Distance de projection (mm)	Gaz porteur (ml/min)	Ar (ml/min)	H ₂ (ml/min)	Porosité par (A.I.) %	Porosité ouverte par (M.A.) %
1	110	3	38	4	13,9 ± 1,7	11,4 ± 0,5
2	110	3,4	40	6	9,4 ± 0,9	7,1 ± 0,8
3	110	3,8	42	8	10,2 ± 1,2	9,1 ± 1,1
4	130	3	40	8	12,6 ± 0,8	9,6 ± 0,4
5	130	3,4	42	4	15,3 ± 2,1	12,8 ± 1,2
6	130	3,8	38	6	8,1 ± 0,7	5,9 ± 0,3
7	150	3	42	6	18,1 ± 0,5	15,7 ± 0,6
8	150	3,4	38	8	20,8 ± 1,1	17,9 ± 0,9
9	150	3,8	40	4	17,6 ± 1,4	15,1 ± 0,7

D'après les résultats ci-dessus, nous remarquons que, le niveau des paramètres de projection choisis, influe directement sur la porosité du revêtement obtenu, et qu'il faut satisfaire une certaine combinaison de niveaux de facteurs étudiés, pour que le taux de porosité du dépôt soit le plus optimal que possible. Ainsi, nous pouvons constater, pour les valeurs de niveaux de facteurs choisis, que le plus grand taux de porosité est obtenu pour l'échantillon de l'essai 8, où la plus importante distance de projection coïncide avec le plus faible débit d'argon, le niveau moyen pour le débit du gaz porteur et le plus grand débit d'hydrogène. Il est aussi observé que la plus faible distance de projection engendre de faibles taux de porosité. Pour résumer ces différentes observations, il apparaît que la porosité totale du dépôt est intimement liée à l'état de fusion des particules lors de leur impact. De faibles températures et de faibles vitesses de particules, soit, de faibles énergies thermiques et cinétiques, conditionnées par la bonne combinaison des paramètres de projection, entre autres, la distance de projection et le débit des gaz plasmagènes, engendrent un taux de porosité important, suite au vide créé lors de l'empilement des lamelles, où les particules pas très chaudes, auront de moins en moins tendance

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

à bien s'étaler [2, 3]. Pour ce qui est des valeurs des taux de porosité estimés par l'une ou l'autre méthode citées, il est à remarquer que la méthode par analyse d'image, offre des valeurs légèrement plus élevées par rapport à celle basée sur la poussée d'Archimède. Ce résultat est tout à fait logique, car par M. A. les valeurs trouvées, correspondent seulement à la porosité ouverte alors que ceux donnés par l'A. I. représentent quant à eux, le taux de porosité total du cermet englobant ainsi, les porosités fermée et ouverte. De ce fait, pour la suite de l'étude nous nous baserons sur les résultats obtenus par A. I. pour ce qui est de la comparaison entre différents cermets. A travers ces huit essais, et pour les niveaux de facteurs choisis, nous avons pu en sélectionner la meilleure combinaison, donnant le meilleur taux de porosité. Ainsi, ces conditions de projections APS optimisées, seront appliquées pour l'élaboration de tous les autres types de cermets étudiés : Ni-YSZ, Cu-YSZ, Co-YSZ, Cu-Co-YSZ et Ni-Cu-Co-YSZ.

III.3.2 Etude des différents cermets d'anodes élaborés par projection APS dans les conditions optimisées

Ayant optimisé les conditions de projection APS pour l'élaboration des cermets, toutes les poudres précédemment étudiées, ont été projetées dans ces mêmes conditions données par le tableau III.4.

Tableau III.4 : Condition de projection APS optimisées.

Conditions	Paramètres	Valeurs
Plasma	Intensité de l'arc électrique (A)	500
	Débit d'argon (L/min)	38
	Débit d'hydrogène (L/min)	8
Injection de la poudre	Débit du gaz porteur Ar (L/min)	3,4
Projection	Distance de projection (mm)	150

Les différents dépôts de cermets, sont supportés par une sous-couche d'alumine, ayant été elle-même, élaborée en premier, par projection par flamme comme nous l'avons décrit dans le chapitre II. Cette sous-couche, ne fera l'objet d'aucune caractérisation car son rôle se limite seulement à supporter le cermet, permettant ainsi de le décoller du substrat métallique.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

III.3.2.1 Caractérisation morphologique et microstructurale

Elaborés dans les conditions optimisées, les différents cermets d'anodes obtenus ont une épaisseur comprise entre 200 et 250 μm , leurs surfaces sont rugueuses, de couleur grise pour les cermets Ni-YSZ, rouge cuivré pour les Cu-YSZ, presque noir pour Co-YSZ, rouge cuivré tacheté de gris pour les bimétalliques Cu-Co-YSZ et pour les trimétalliques, c'est un mélange de toutes ces couleurs citées comme illustré dans la figure III.10.

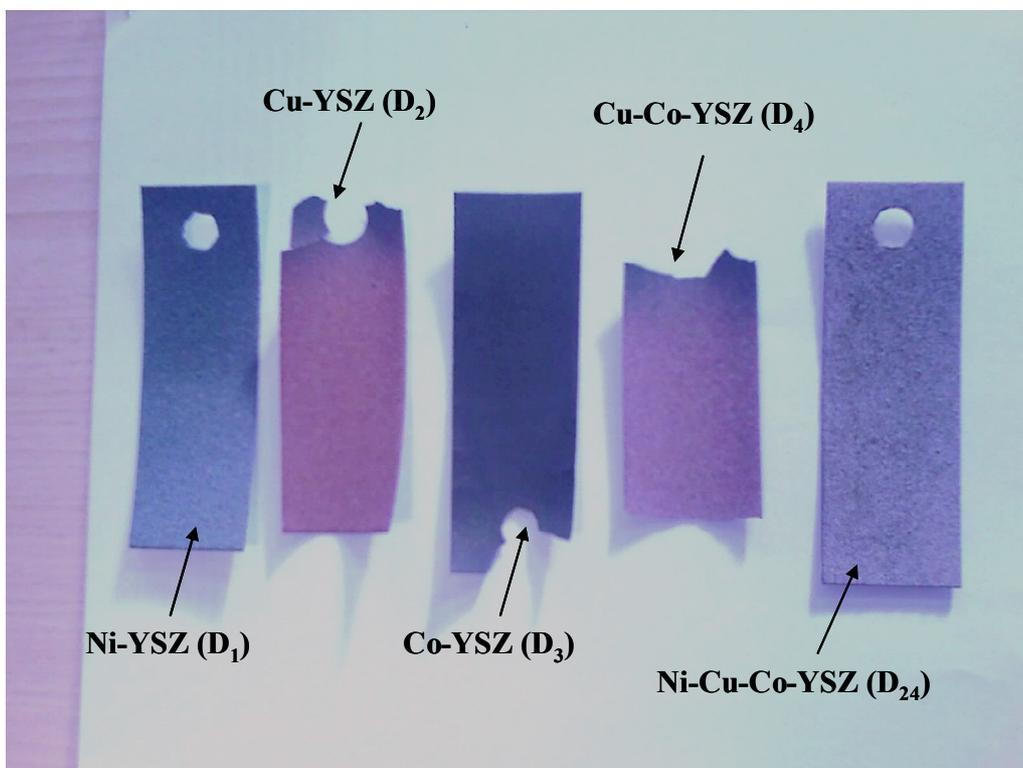


Figure III.10 : Photographie des différents types de cermets obtenus.

Les différents dépôts et leurs épaisseurs respectives sont donnés par le tableau III.5

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Tableau III.5 : Récapitulatif des dépôts réalisés et leurs compositions et épaisseurs respectives.

Poudre (Pn)	Dépôt (Dn)	Composition	Proportion en masse	Épaisseur (µm)
P ₁	D ₁	Ni-YSZ	2:3	~ 250
P ₂	D ₂	Cu-YSZ	2:3	~ 250
P ₃	D ₃	Co-YSZ	2:3	~200
P ₆	D ₆	Ni-YSZ	1:1	~250
P ₇	D ₇	Cu-YSZ	1:1	~250
P ₈	D ₈	Co-YSZ	1:1	~200
P ₂₁	D ₂₁	Ni-YSZ	3:2	~ 200
P ₂₂	D ₂₂	Cu-YSZ	3:2	~250
P ₂₃	D ₂₃	Co-YSZ	3:2	~250
P ₄	D ₄	Cu-Co-YSZ	0.5:1:2.5	~250
P ₁₃	D ₁₃	Cu-Co-YSZ	1:2:3	~250
P ₃₀	D ₃₀	Cu-Co-YSZ	2:1:2	~200
P ₂₄	D ₂₄	Ni-Cu-Co-YSZ	1:1:1:2	~200

III.3.2.1.1 Profils de surfaces, de fractures et de coupes polies des différents échantillons de cermets

L'analyse par MEB de ces différents échantillons ; en surface, sur fracture et sur coupes polies, a révélé une même morphologie pour tous, une morphologie caractéristique des dépôts réalisés par projection thermique. En effet, ce genre de procédé d'élaboration de dépôts, engendre une superposition irrégulière des lamelles, résultant des différents impacts de particules, quelle soient totalement ou partiellement fondues, ce qui conduit à une structure bimodale, dite aussi composite, avec l'existence d'une part d'un aspect lamellaire poreux et d'une autre part de zones sous formes d'amas de grains [4-7]. Pour être plus objectif, nous nous sommes proposés

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

d'apporter les illustrations relatives à ces descriptions, et ce pour chaque famille de cermets déposée où seul un pourcentage massique est considéré, sachant que pour chaque type de cermet la morphologie générale reste pratiquement inchangée pour différents rapports massiques des constituants. Les figures III.11, III.12, III.13, III.15 et III.15, illustre les différents profils ; de surface, de fracture et de coupes polies, pour les cermets Ni-YSZ (2 :3), Cu-YSZ (2 :3), Co-YSZ (2 :3), Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) et Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) respectivement.

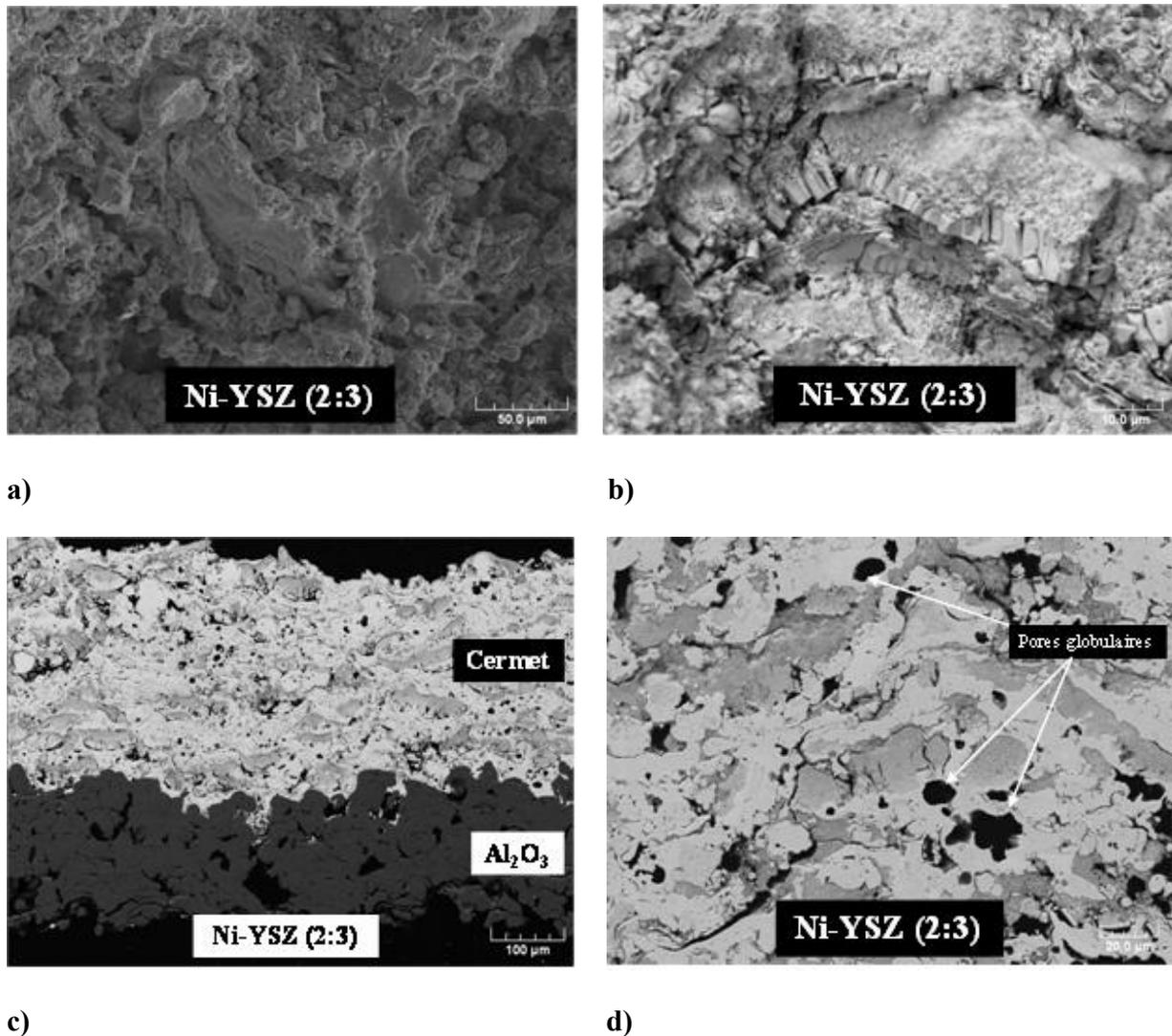


Figure III.11 : Microphotographie MEB du profil a) de surface, b) de fracture, c) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 200$ et d) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 800$, pour le cermet d'anode Ni-YSZ (2 :3).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

En terme de surface, tous les dépôts présentent un même profil de grande rugosité. Pour ce qui est des fractographies, ces dernières ont révélé une structure a aspect bimodal et par conséquent la coexistence de lamelles (figure III.13-b)) et d'amas de grains (figure III.14-b)). Ce type de structure composite, est dû au fait que, les échanges thermique et cinétiques, entre les différentes particules de poudres et le jet de plasma, n'ont pas tous lieu de la même manière.

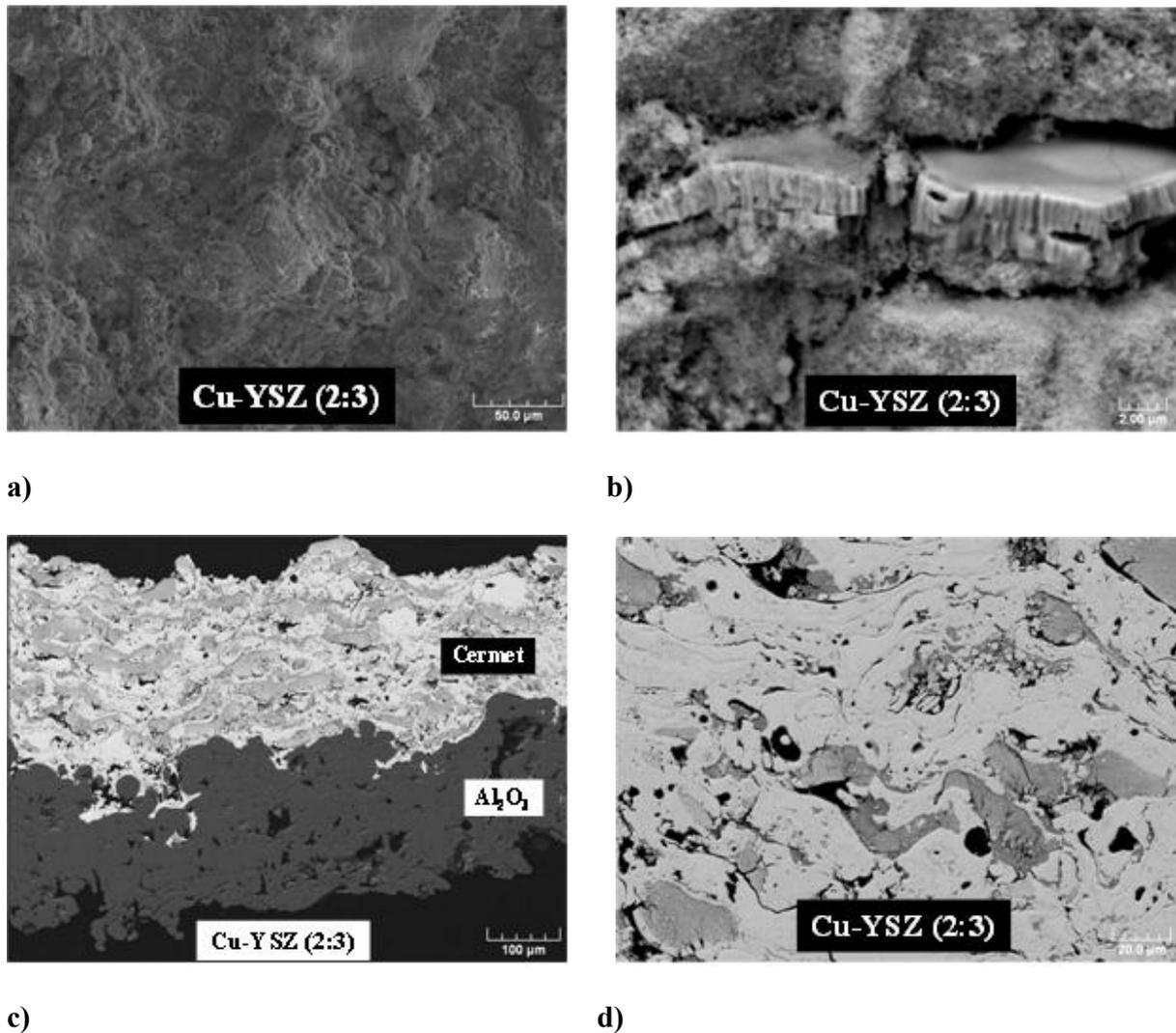


Figure III.12 : Microphotographie MEB du profil a) de surface, b) de fracture, c) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 200$ et d) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 800$, pour le cermet d'anode Cu-YSZ (2 :3).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

En effet, des particules ayant été au contact de la zone la plus chaude du plasma, sont celles qui profitent du meilleur échange thermique, engendrant ainsi des gouttelettes parfaitement fondues et qui viennent s'écraser sur le substrat, perdant ainsi, leurs énergies thermique et cinétique, pour former des splats puis des lamelles par succession de splats, à des vitesses de solidification impressionnantes, de l'ordre de 10^6 Ks^{-1} [8].

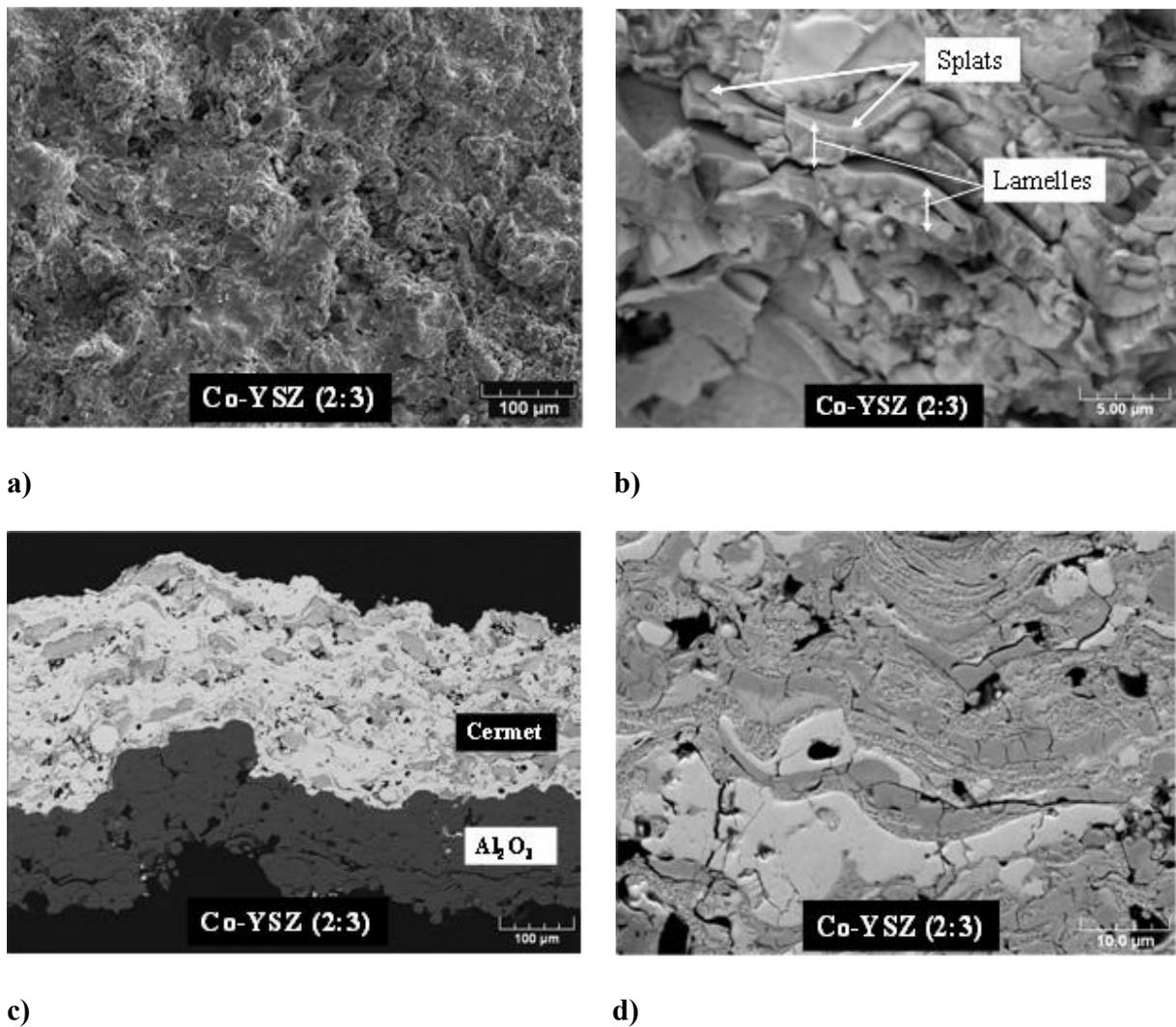


Figure III.13 : Microphotographie MEB du profil a) de surface, b) de fracture, c) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 200$ et d) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 800$, pour le cermet d'anode Co-YSZ (2 :3).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Nous pouvons aussi remarquer, qu'au sein même d'une lamelle (figure III.11- b) et III.14- b)) une croissance des grains est observée. Ceci, est le résultat de la rapidité du processus du refroidissement et des écarts de température, importants, entre le substrat et les particules, lors de leur impacte. L'épaisseur des lamelles, varie d'un dépôt à un autre mais garde pratiquement le même ordre de grandeur 2-5 μm avec 1-2 splats par lamelle avec des épaisseurs \sim 1-2 μm .

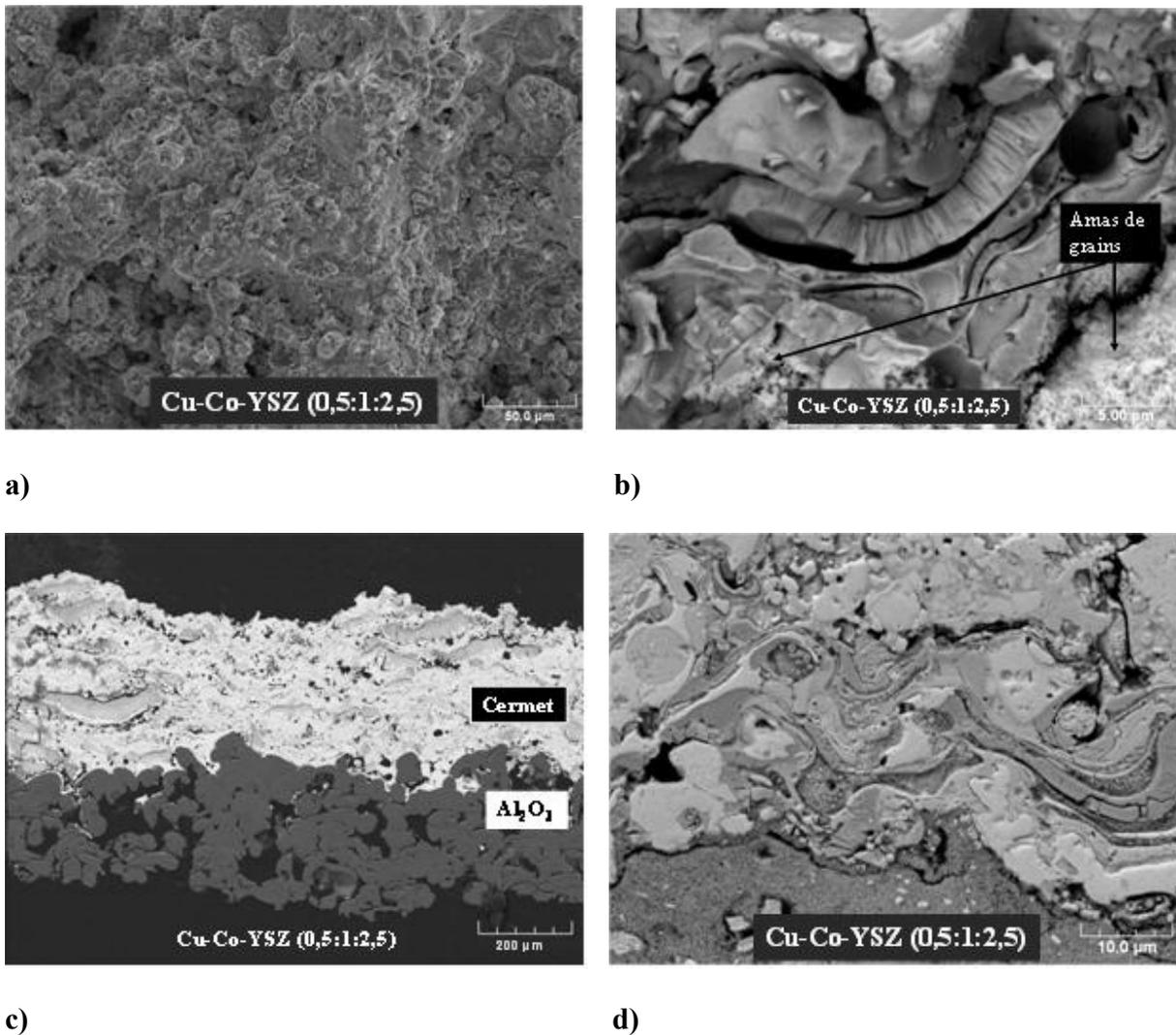
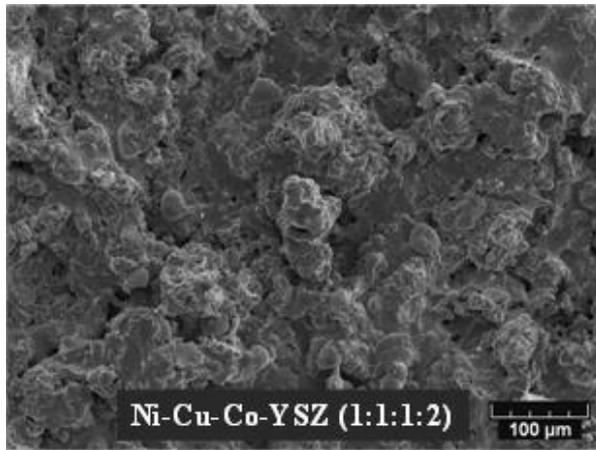


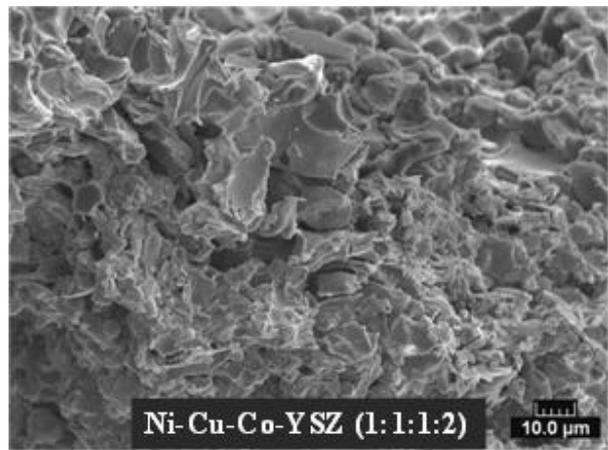
Figure III.14 : Microphotographie MEB du profil a) de surface, b) de fracture, c) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 200$ et d) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 800$, pour le cermet d'anode Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

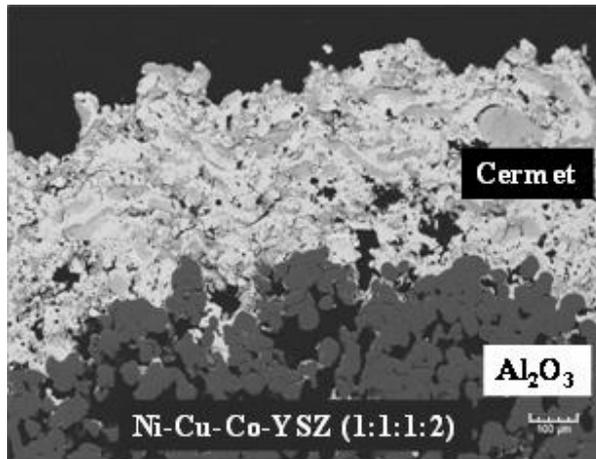
Pour ce qui est de la zone non lamellaire du dépôt, elle correspond à l'entassement de particules, n'ayant pas été parfaitement fondues, donc des particules n'ayant pas bénéficié correctement et/ou suffisamment de l'échange thermique avec le jet du plasma, soit par ce qu'elles traversèrent les zones périphériques, les zone les moins chaudes du plasma ou encore par ce que leurs énergies cinétiques, étaient beaucoup trop importantes, pour leur permettre un temps de séjour suffisamment long, pour fondre totalement.



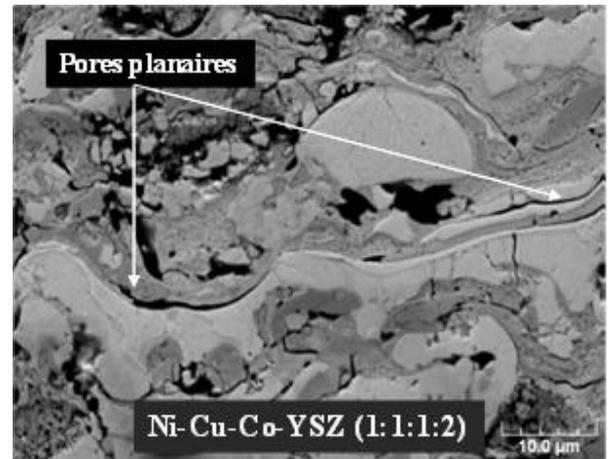
a)



b)



c)



d)

Figure III.15 : Microphotographie MEB du profil a) de surface, b) de fracture, c) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 200$ et d) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 800$, pour le cermet d'anode Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2).

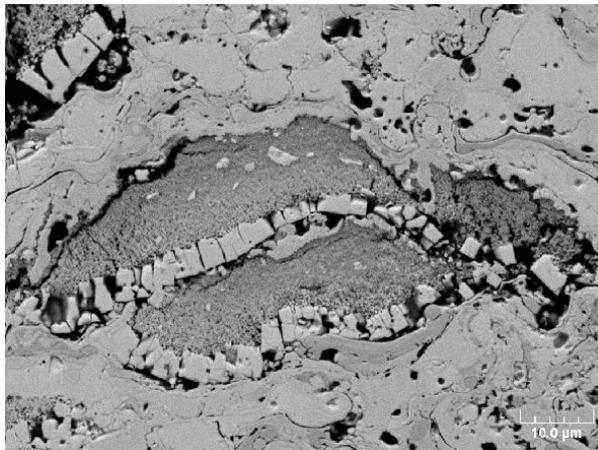
Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Par ailleurs, sur les coupes polies, les microphotographies MEB, révélèrent la coexistence de deux formes de porosité : planaire interlamellaire (figures III.15-d) et globulaire (figure III.11-d). Toutefois, que ce soit l'une ou l'autre forme de porosité, la cause primaire étant toujours la même ; le mode d'impact des différentes particules, aux différentes vitesses et température, sur le substrat [9,10]. Ainsi, la succession d'impacts des particules, de différentes natures et coefficients de dilatation thermique, et leur solidification rapide, créent des contraintes au sein du dépôt, qui se manifestent par l'apparition de porosités interlamellaires planaires ou encore globulaires [11]. D'autre part, les microphotographies MEB des coupes polies, ont mis en exergue, une même architecture de structure, pour les différents dépôts. En effet, une succession de couches de niveaux de gris différents, au sein d'un même revêtement, a pu être observée, des zones sombres et claires qui s'alternent. Alors, pour une meilleure compréhension de ce phénomène, qui est sans doute dû à l'étalement des différents éléments constituant le cermet, il nous a paru approprié, de soumettre différents profils de coupes polies à une microanalyse EDS, ce qui nous a permis d'établir des cartographies MEB donnant la dispersion des différents éléments, dans le cermet.

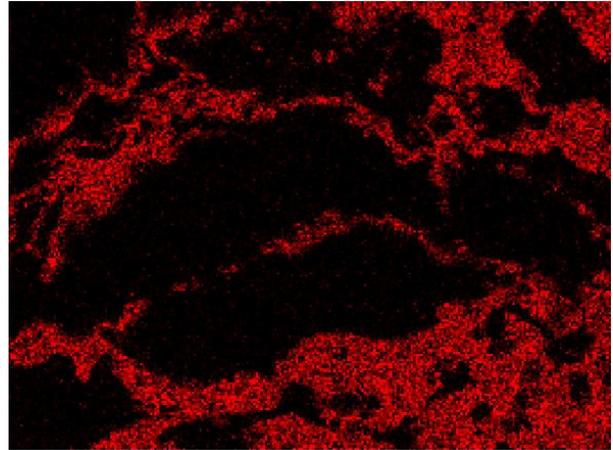
Les figures III.16-III.20, illustrent les cartographies menées, sur les différentes familles des cermets réalisés.

A travers les résultats ainsi obtenus, nous pouvons remarquer, que l'aspect structural hétérogène des cermets, se confirme avec l'obtention de lamelles céramiques et métalliques qui se succèdent. Ceci, est bien mis en évidence dans les microphotographies en composition des différentes couleurs (RGB composition). Par ailleurs, ces cartographies, nous ont permis aussi de discerner pour certains clichés de dépôts (figure III.16-a et III.17-a), entre les zones de particules de YSZ ayant été totalement fondues, les zones du cermet, en gris le plus clair, de celles qui ne l'ont pas été, les zones en gris foncé. Cependant, il paraît évident que, sans cette cartographie MEB par microanalyse EDS, nous n'aurions pas pu prendre connaissance du mode de dispersion des différents éléments, dans le cermet, car comme nous pouvons le constater sur l'ensemble de ces images MEB, des différents dépôts, les mêmes éléments chimiques, sont à des niveaux de gris différents, d'un dépôt à un autre, ce qui rend toute identification, purement visuelle, des éléments, inefficace.

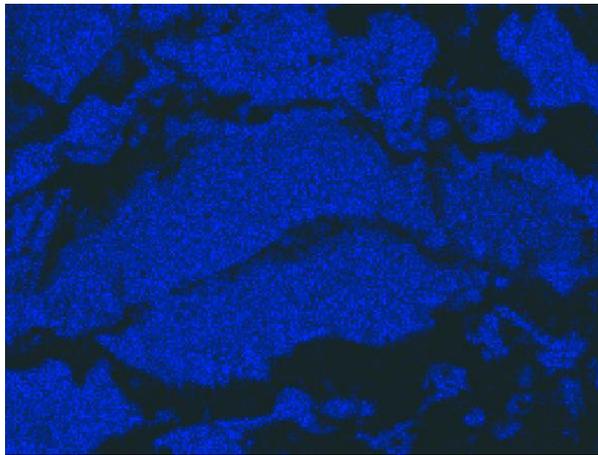
Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode



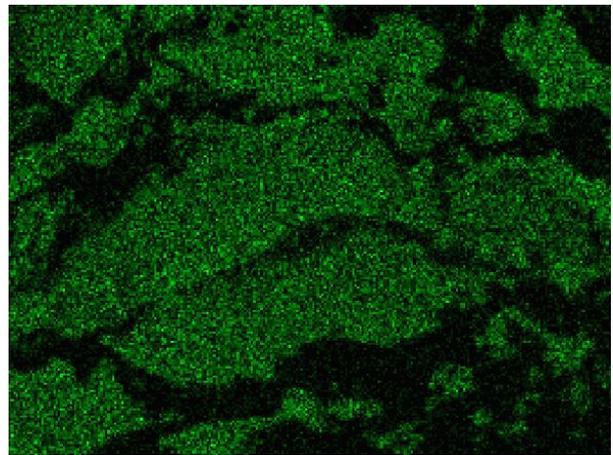
a) Image du dépôt



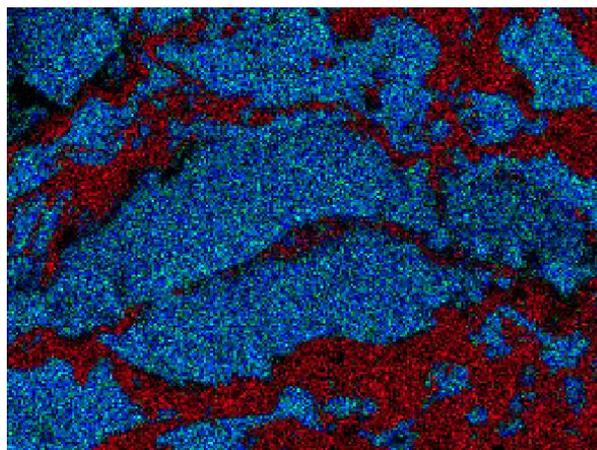
b) Répartition du Ni selon la raie KA



c) Répartition de Y selon la raie LA



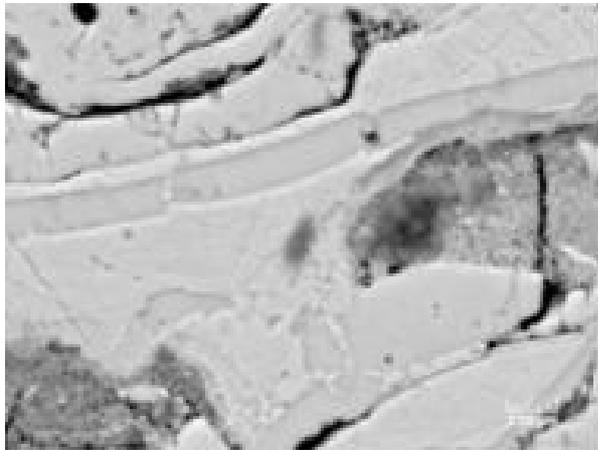
d) Répartition de Zr selon la raie LA



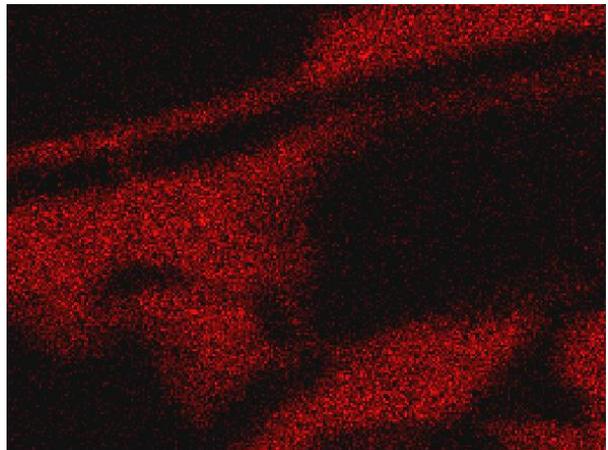
e) RGB composition

Figure III.16 : Cartographie MEB pour le cermet Ni-YSZ (2 :3).

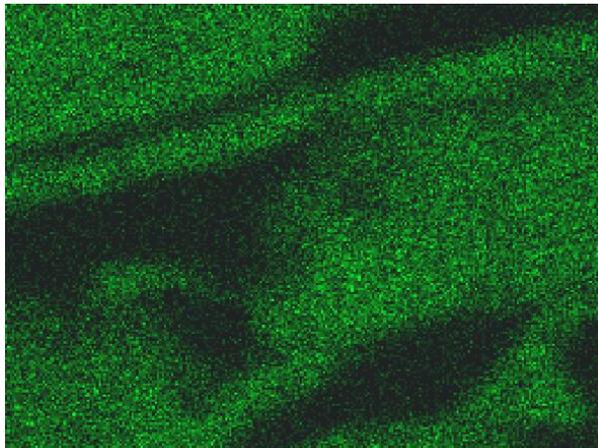
Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode



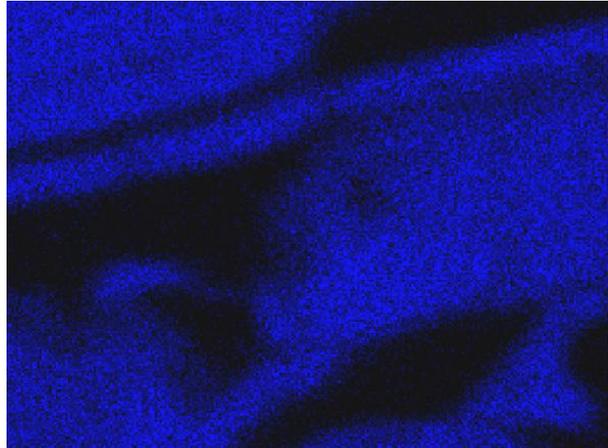
a) Image du dépôt



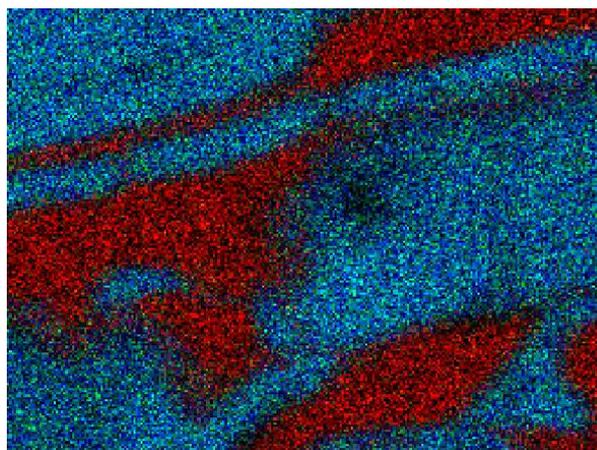
b) Répartition du Cu selon la raie KA



c) Répartition de Y selon la raie LA



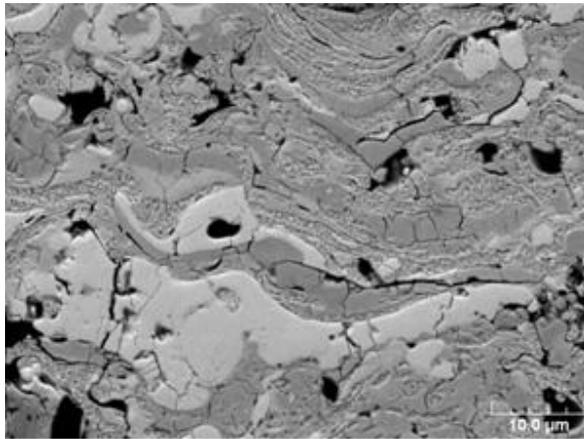
d) Répartition de Zr selon la raie LA



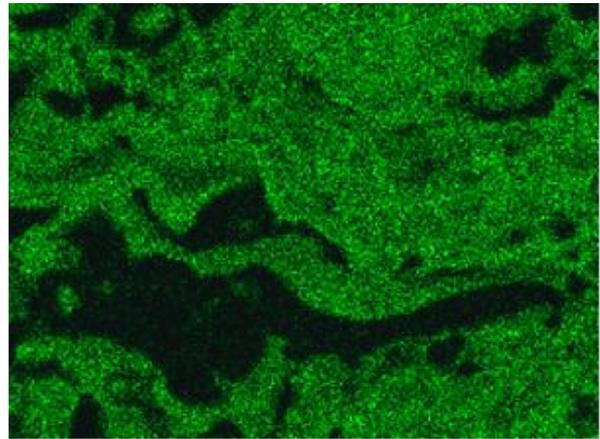
e) RGB composition

Figure III.17 : Cartographie MEB pour le cermet Cu-YSZ (2 :3).

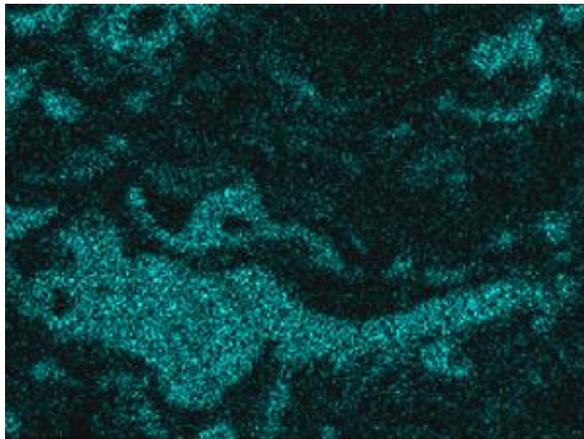
Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode



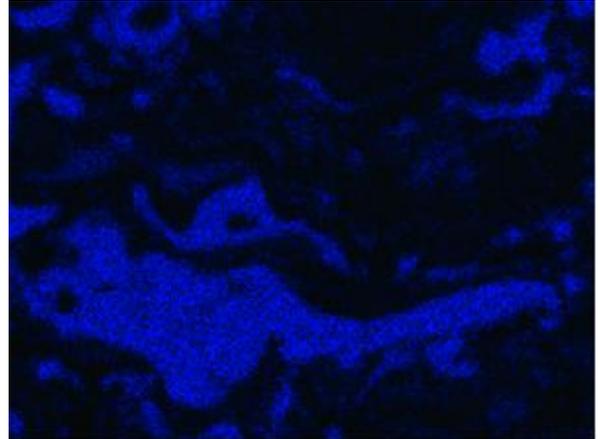
a) Image du dépôt



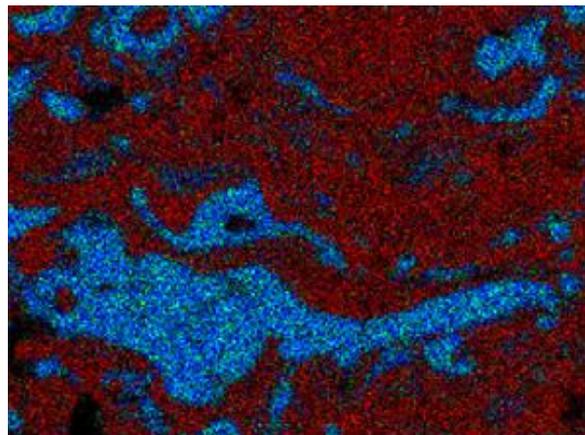
b) Répartition du Co selon la raie KA



c) Répartition de Y selon la raie LA



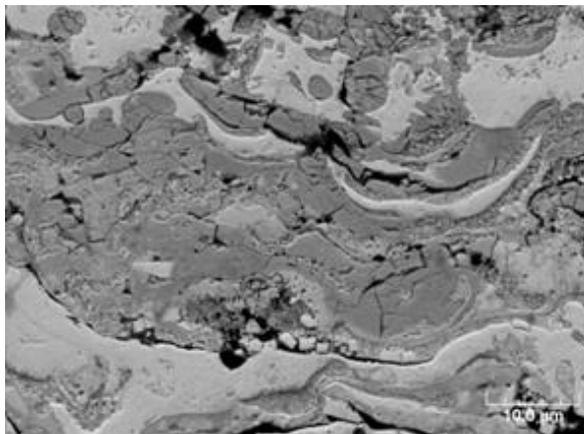
d) Répartition de Zr selon la raie LA



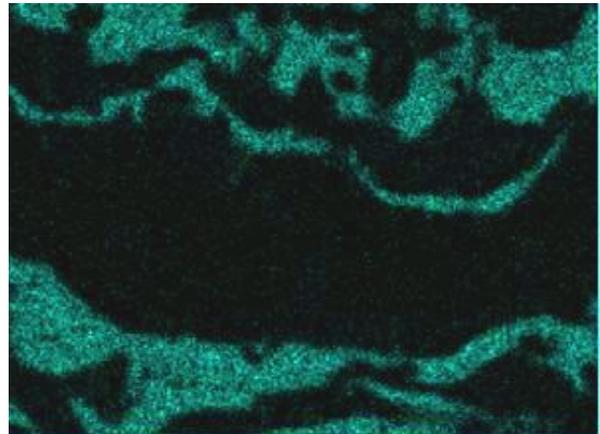
e) RGB composition

Figure III.18 : Cartographie MEB pour le cermet Co-YSZ (2 :3).

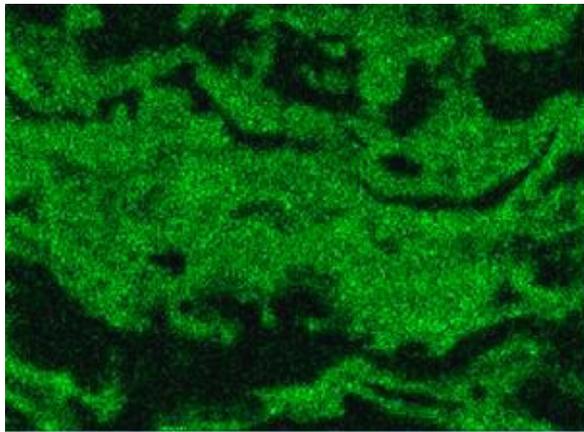
Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode



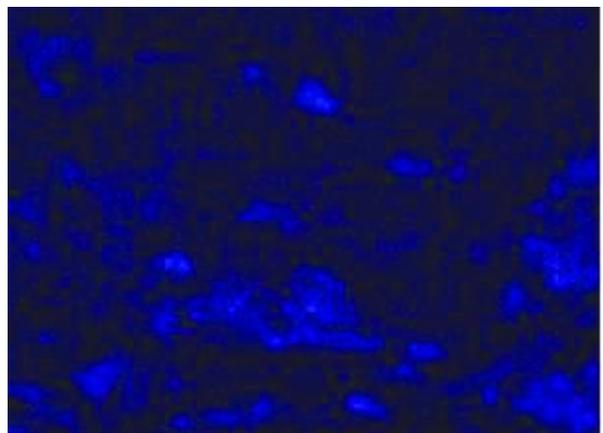
a) Image du dépôt



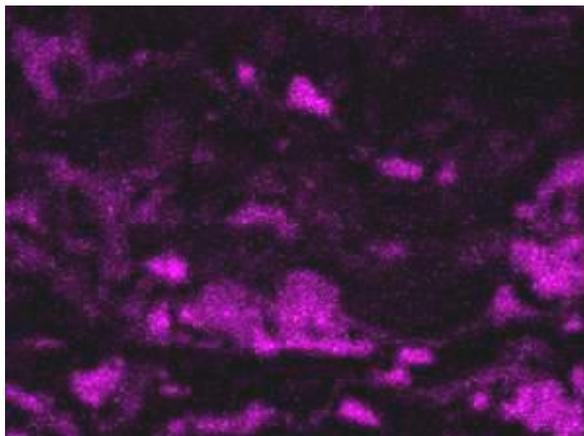
b) Répartition du Cu selon la raie KA



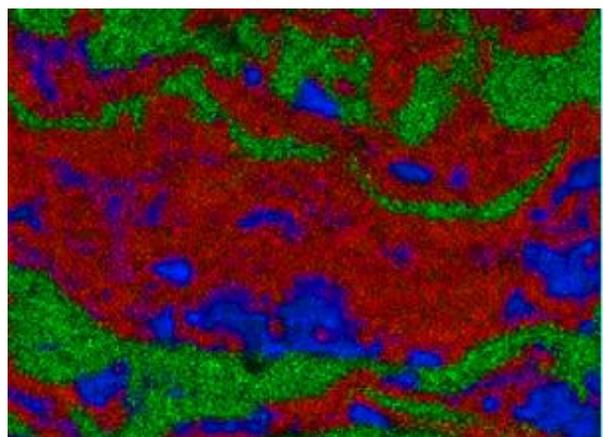
b) Répartition du Co selon la raie KA



c) Répartition de Y selon la raie LA



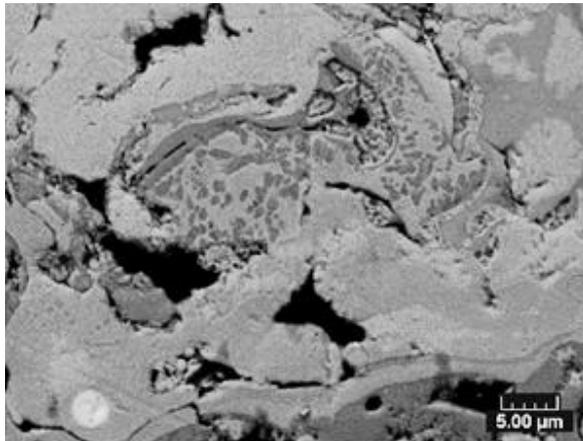
d) Répartition de Zr selon la raie LA



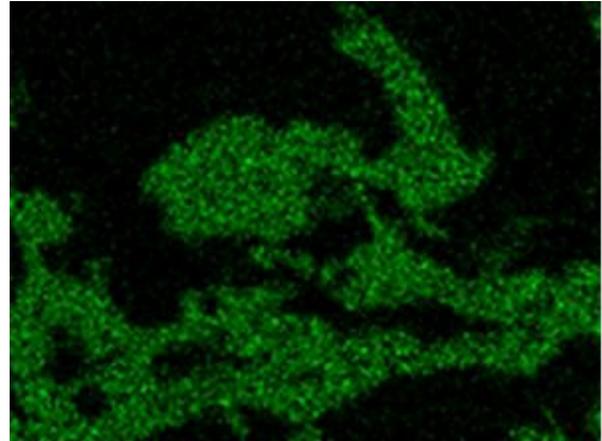
e) RGB composition

Figure III.19 : Cartographie MEB pour le cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2:5).

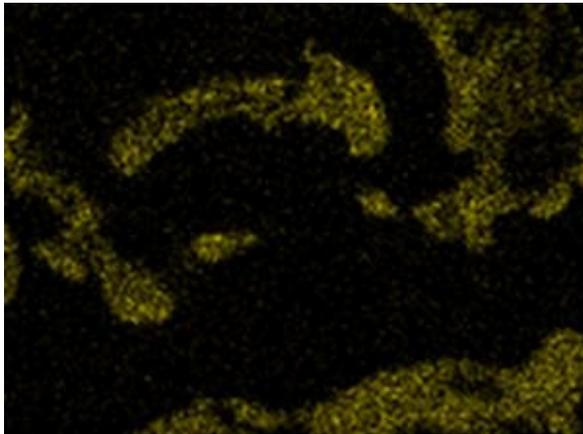
Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode



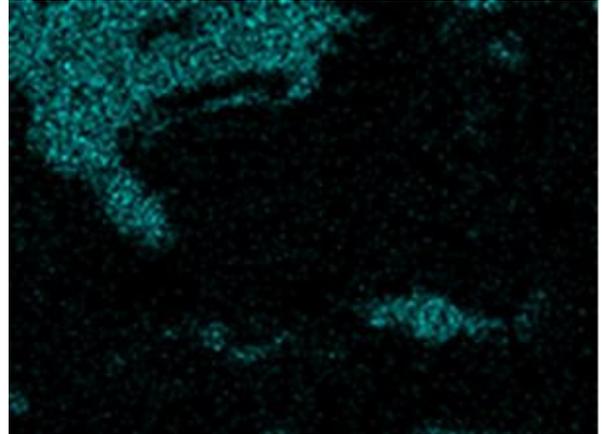
a) Image du dépôt



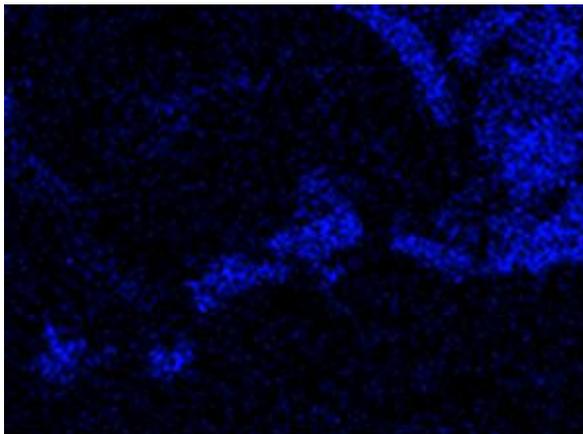
b) Répartition du Ni selon la raie KA



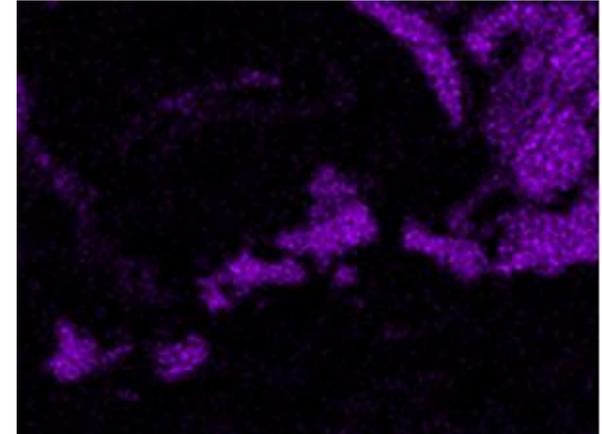
c) Répartition du Co selon la raie KA



d) Répartition du Cu selon la raie KA

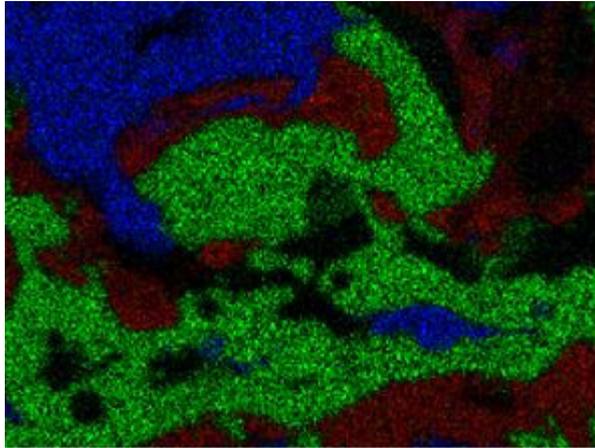


e) Répartition de Y selon la raie LA



f) Répartition de Zr selon la raie LA

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode



g) RGB composition

Figure III.20 : Cartographie MEB pour le cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2).

III.3.2.1.2 Porosité des différents dépôts réalisés

Pour ce qui est du taux de porosité, nous pouvons constater selon la figure III.21, que là aussi, les valeurs trouvées, par analyses d'images MEB, sont légèrement supérieures à celles données, par la méthode d'Archimède, ce qui est conforme à l'explication proposée précédemment. Par ailleurs, en se basant, sur les taux de porosité estimés par A.I, nous pouvons remarquer que, la proportion ainsi que la nature du métal dans le cermet, jouent un rôle important sur la valeur de cette porosité. En effet, quelque soit la famille de cermets, monométalliques ou bimétalliques, le taux de porosité diminue avec l'accroissement de la proportion du métal dans le cermet, ceci pourrait être dû au fait que, les métaux et la céramique, ayant des points de fusion différents, ne réagissent pas de la même manière dans le jets du plasma et par conséquent, n'aurons pas les mêmes énergies thermiques et cinétiques, lors de leurs impacts sur le substrat.

Ainsi, les métaux, avec un plus faible point de fusion, auront tendance à fondre plus facilement que la céramique, dans les conditions du plasma adoptées, engendrant par conséquent, un étalement plus important des particules fondues et donc moins de porosités interlamellaires. Donc, plus la proportion en métal augmente et plus ce phénomène s'accroît et devient prédominant, sur le comportement des particules céramiques. D'autre part, nous constatons que

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

les cermets monométalliques, présentent de meilleurs taux de porosité, comparés aux bi et trimétalliques et que , pour une même proportion du métal dans le cermet d'anode, ce taux diffère d'une famille à une autre, ceci pourrait dépendre de la nature du métal composant le cermet. En effet, nous remarquons que pour un même rapport massique, les cermets monométalliques à base de cobalt sont ceux les plus poreux, avec un taux de 21,2 % pour le Co-YSZ (2:3), suivis de ceux à base de nickel 20,8 % Ni-YSZ (2:3) puis ceux à base de cuivre avec 18,4 % Cu-YSZ (2:3). Ceci, pourrait s'expliquer, par le fait que, la température de fusion du cobalt est la plus haute, dans les conditions de plasma utilisées, le nickel et le cuivre fondent plus engendrant ainsi moins de porosité, suite à un étalement plus important et une bonne superposition des différentes lamelles. Pour ce qui est des cermets bimétalliques, le cermet avec la plus faible proportion en cuivre Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) est celui le plus poreux des trois 19,2 %, ceci pourrait s'expliquer, en adoptant la même logique que précédemment, et donc plus il y a de cobalt dans le cermet et plus la porosité augmente. Nous pouvons aussi constater, que plus la proportion totale des métaux dans le cermet augmente et plus la porosité diminue, ce qui est en concordance, avec l'observation faite, pour les monométalliques et donc l'explication donnée auparavant reste valable là aussi. Pour ce qui est du cermet trimétallique Ni-Cu-Co-YSZ, avec une répartition en différents métaux (1:1:1:2), son taux de porosité de 17,5 % est comparable à ceux des cermets monométalliques Cu-YSZ (1:1) et Co-YSZ (3:2) dont les taux respectifs sont 17,6 % et 17,7 %. Ce résultat, serait sans doute dû, à la présence de ces trois métaux, en même temps, et leurs différentes interactions avec le jet de plasma et donc à l'établissement d'un équilibre des phénomènes de fusion et étalements des particules, engendrant une telle porosité.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

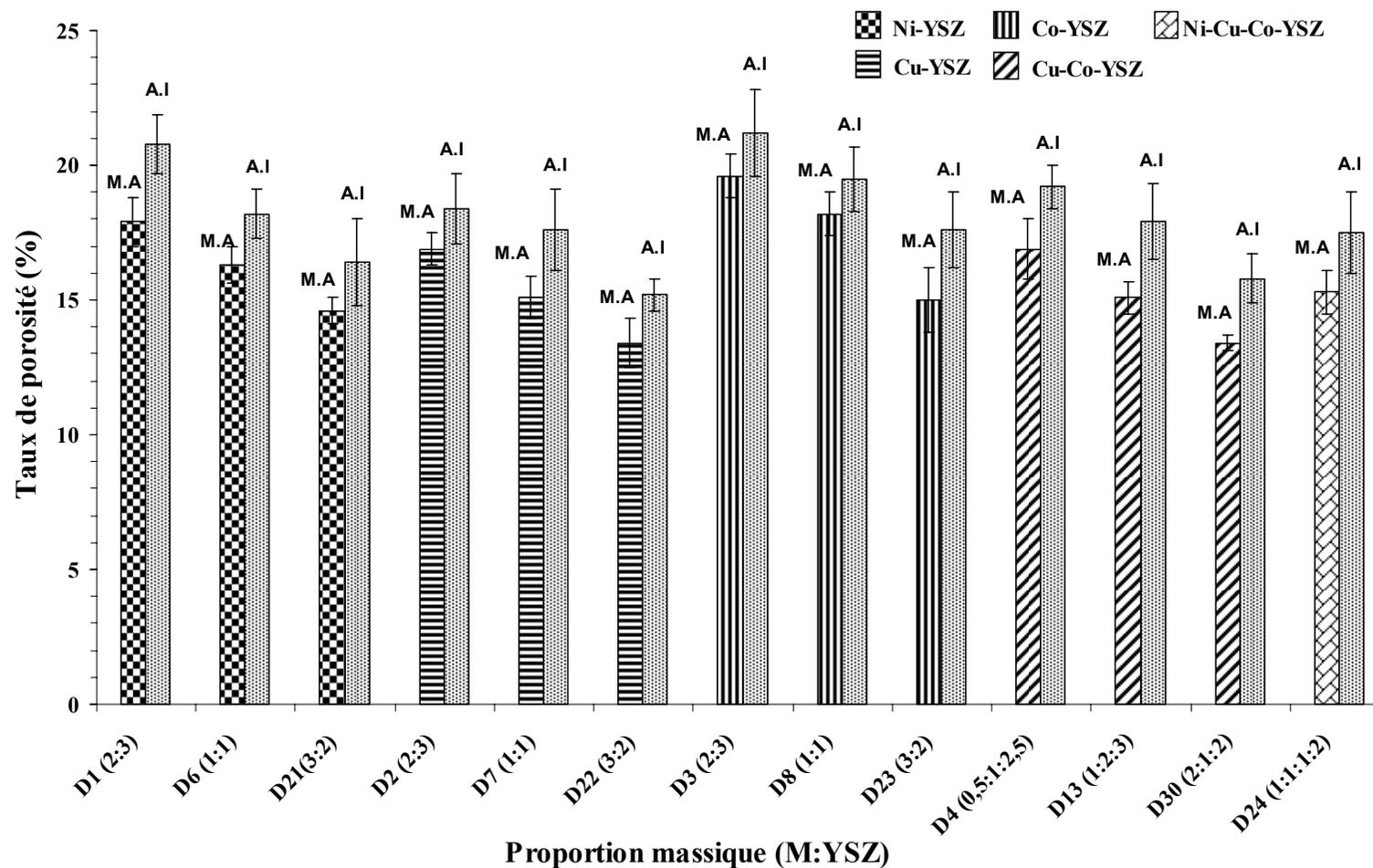


Figure III.21 : Histogramme des taux de porosité pour les différents dépôts réalisés déterminés par analyse d'image (A.I) et par la méthode d'Archimède (M.A).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

III.3.2.1.3 Microtopographie des surfaces et rugosités

Tous ces dépôts de cermets, ont été soumis à une analyse par profilométrie 3D, selon les conditions présentées dans le chapitre II. Ainsi, à partir de l'analyse microtopographique de surface, deux paramètres sont mesurables : la rugosité moyenne quadratique (RMS) et le rapport des surfaces réelles développées et apparentes (Sdr), a pu être reportée. Les figures III.22, III.23, III.24, III.25 et III.26, illustrent le profil de surface pour les dépôts de cermets Ni-YSZ (2 :3), Cu-YSZ (2 :3), Co-YSZ (2 :3), Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5), et Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) respectivement, pour une surface balayée ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) avec un pas en x et y de $20 \mu\text{m}$.

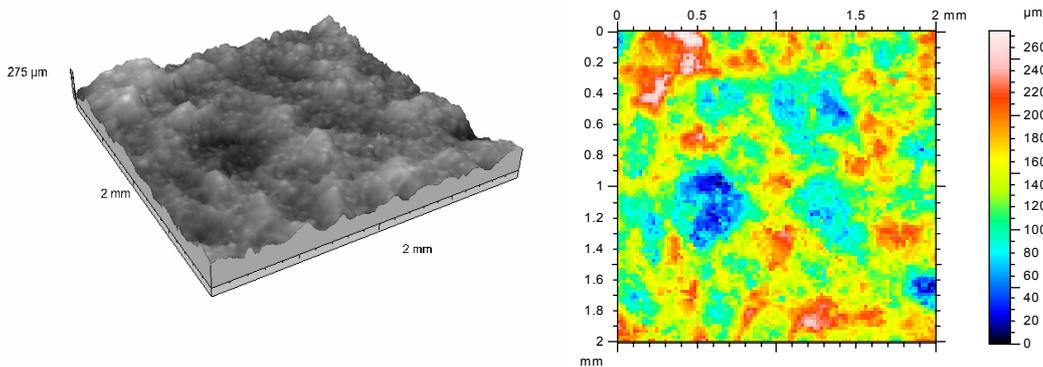


Figure III.22 : Profil de surface pour le cermet Ni-YSZ (2 :3)

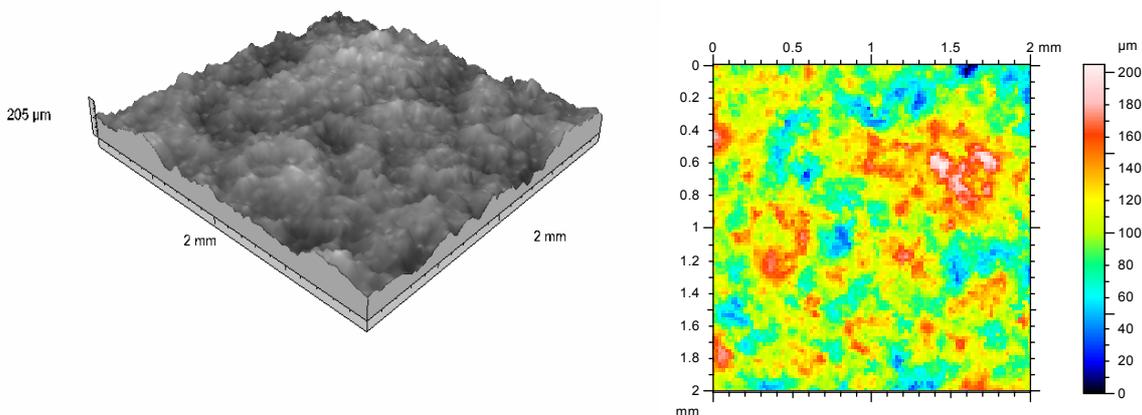


Figure III.23 : Profil de surface pour le cermet Cu-YSZ (2 :3)

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

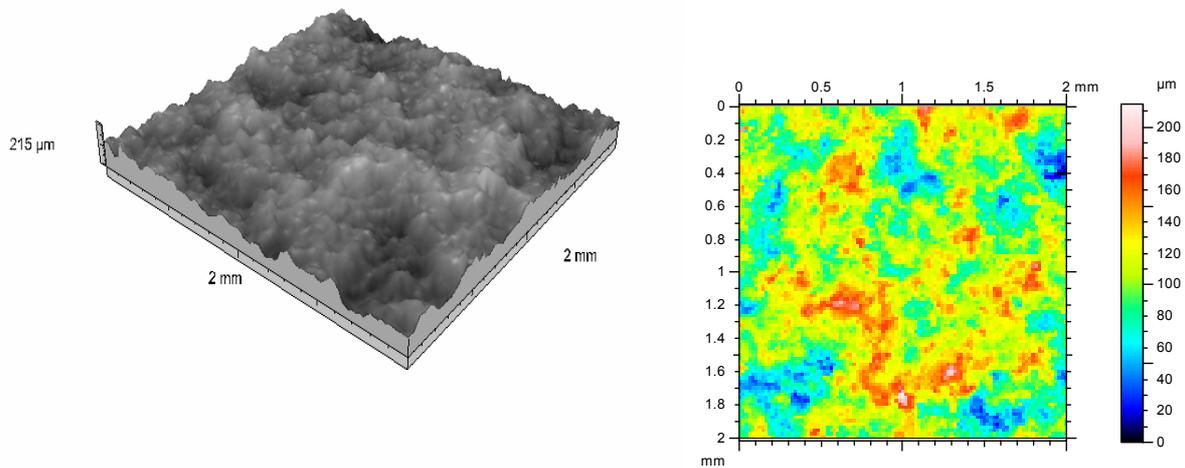


Figure III.24 : Profil de surface pour le cermet Co-YSZ (2 :3).

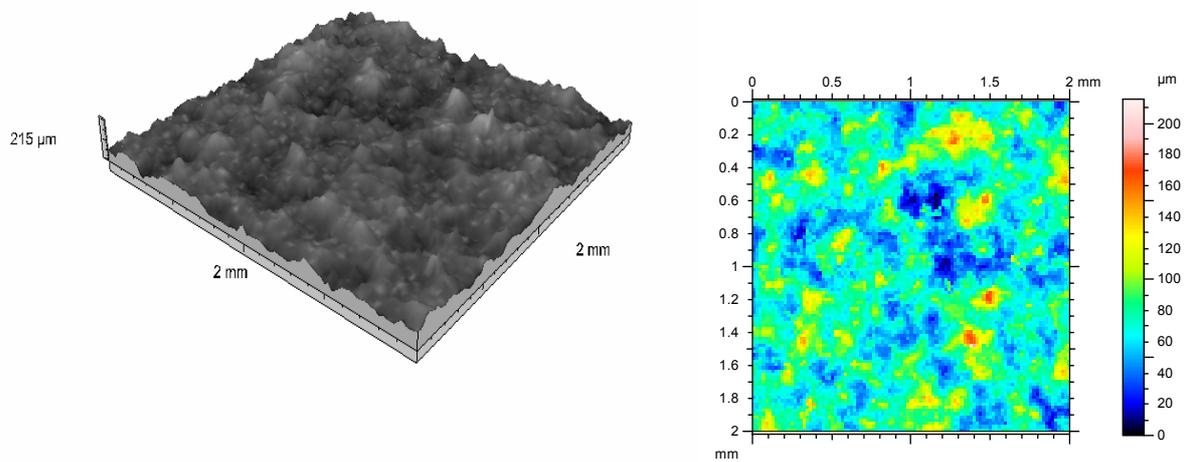


Figure III.25 : Profil de surface pour le cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

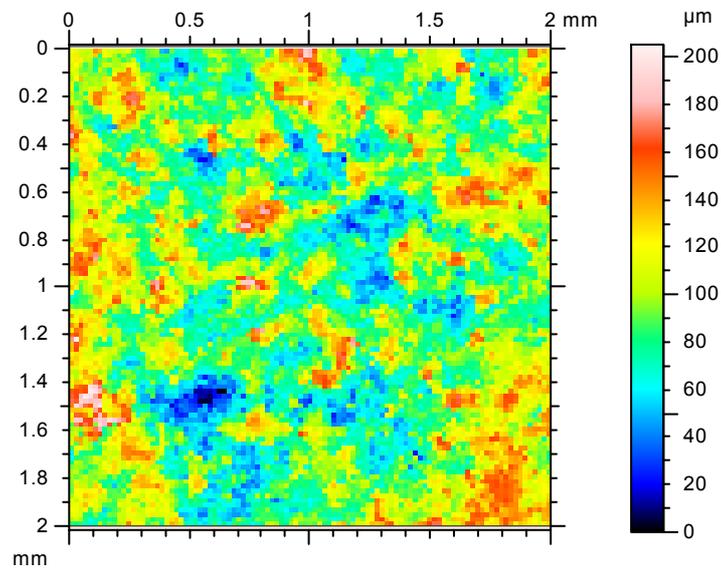
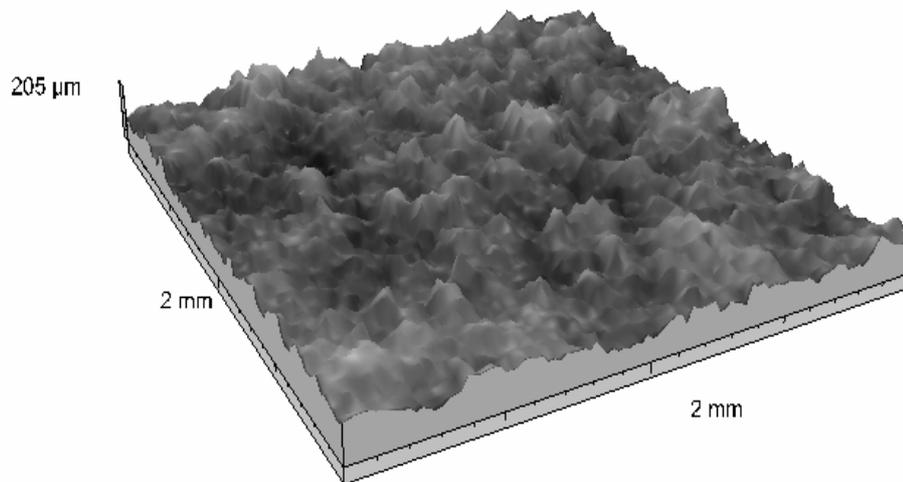


Figure III.26 : Profil de surface pour le cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1 :1 :1 :2).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermet d'anode

D'après les présentes illustrations, nous pouvons constater que, les profils de surface donnés par profilométrie 3D, sont en accord avec ceux obtenus par imagerie au MEB, décrivant ainsi, d'un point de vue qualitatif, des surfaces de grandes rugosités avec des pics et des creux variant au niveau des points extrêmes de 20 à 160 μm . Pour ce qui est du quantitatif, les valeurs des rugosités moyennes quadratiques (RMS) des différents dépôts, sont illustrées par l'histogramme en figure III.27.

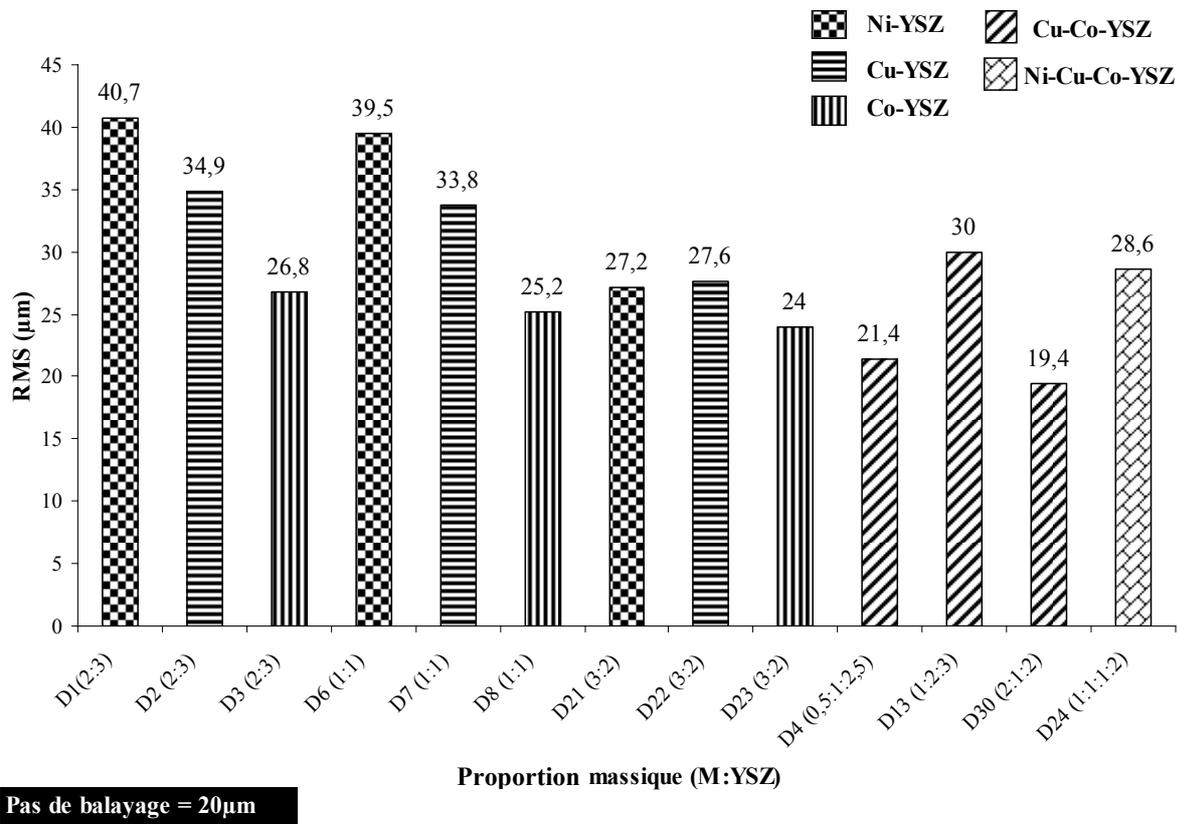


Figure III.27 : Histogramme des valeurs de RMS pour les différents dépôts réalisés.

Les résultats montrent que le cermet Ni-YSZ (2 :3) présente la plus importante valeur de RMS (40,7 μm) et que la plus faible valeur (19,4 μm) est quant à elle, observée pour le cermet bimétallique Cu-Co-YSZ (2:1:2). Par ailleurs, nous constatons que, pour les cermet monométalliques, la valeur du RMS diminue avec l'accroissement du pourcentage massique du métal dans le cermet, toutefois, il ne semble pas y avoir de corrélation entre les taux de porosité et les valeurs de RMS.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Les surfaces développées et les surfaces apparentes sont mesurées sur des surface de (2×2) mm², avec un même pas de balayage de 20 µm. Les résultats sont présentés sur la figure III.28. Ils montrent qu'au sein de mêmes familles de cermets, monométalliques ou bimétalliques, le rapport entre ces deux surfaces, varie peu et donc ne met pas en évidence une dépendance de ce rapport avec la proportion massique du métal dans le cermet.

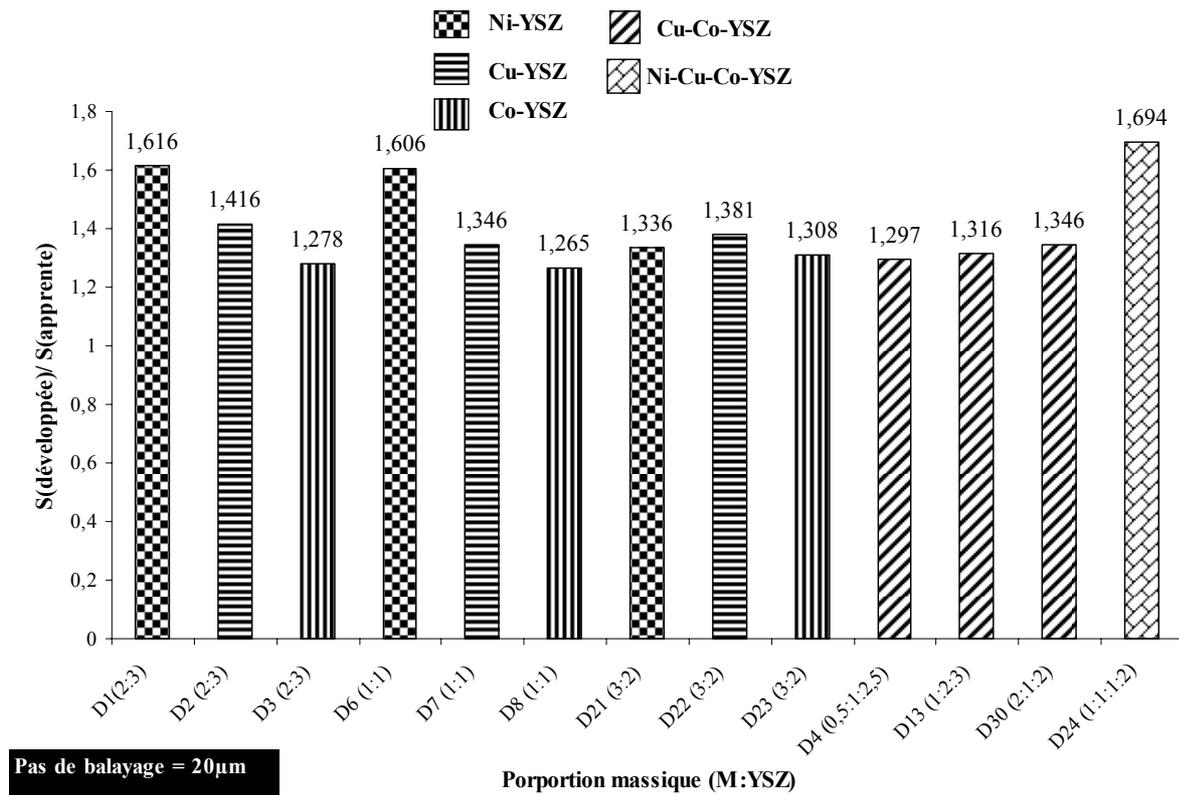


Figure III.28 : Histogramme des valeurs des rapports S (développée)/ S (apparente) pour les différents dépôts réalisés.

III.3.2.1.4 Analyse cristalline par DRX

L'analyse, par diffraction des rayons X, des dépôts, a permis de mettre en évidence les différentes phases cristallines, en présence. La figure III.29, présente les différents diffractogrammes X, correspondant aux poudres Ni-YSZ et aux dépôts respectifs. Les résultats obtenus, montrent que, pour les trois poudres de Ni-YSZ (quelque soit les pourcentages du métal

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

en présence), les phases cristallines identifiées sont les mêmes pour les pics caractéristiques du Ni (111) à $2\theta = 52,178^\circ$ et de YSZ (111) à $2\theta = 35,081^\circ$.

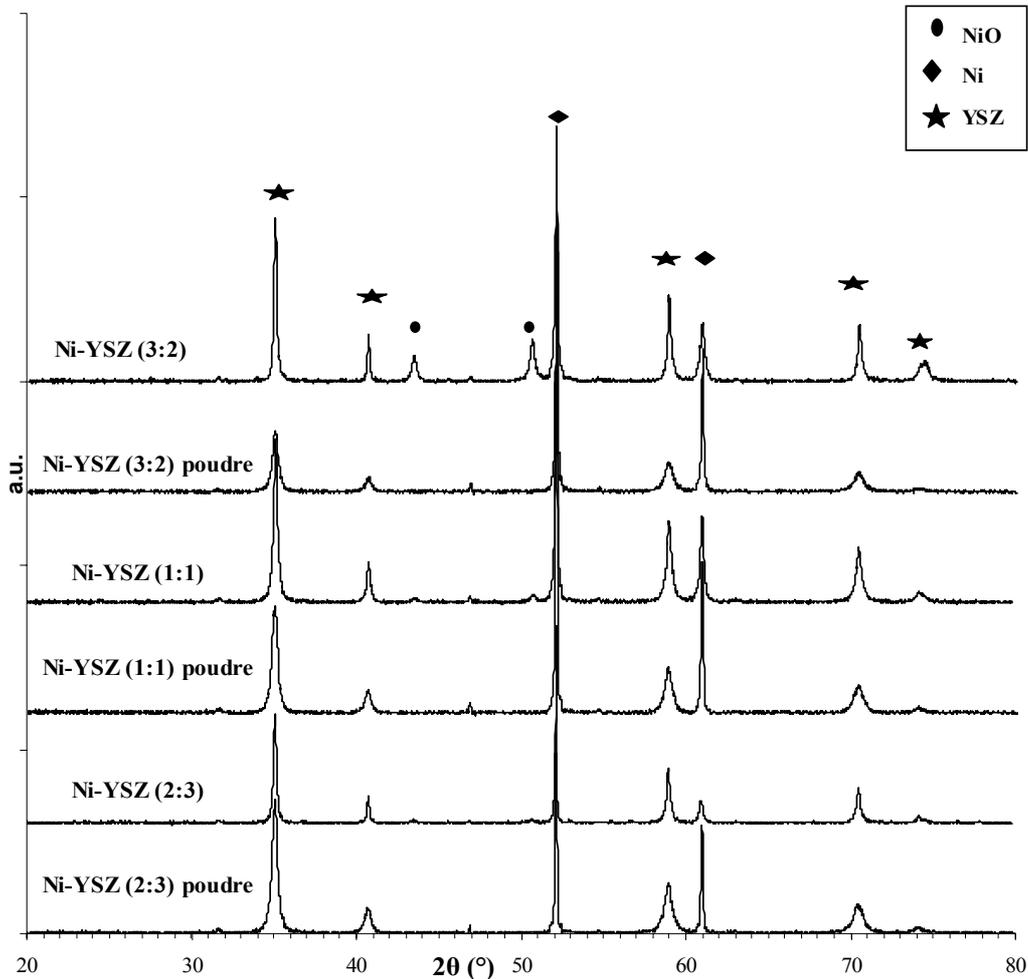


Figure III.29 : Diffractogrammes X des poudres Ni-YSZ et leurs dépôts correspondants.

Pour ce qui est des dépôts correspondant, eux aussi présentent le même profil DRX, les phases identifiées sont toujours YSZ (111) à $2\theta = 35,081^\circ$, Ni (111) à $2\theta = 52,178^\circ$ et de faibles proportions de NiO (200) à $2\theta = 50,705^\circ$. En se référant au diagramme de phase, donné au chapitre II pour le système ZrO_2 - Y_2O_3 , nous constatons que, pour un matériau de départ contenant de la zirconne stabilisée à 8% mol en Y_2O_3 , dans sa forme cubique, les cermets obtenus, présentent tous forme cubique. Ce résultat confirme que la structure d'origine est bien conservée. Par ailleurs, la formation de l'oxyde NiO s'explique parfaitement, car un tel procédé

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

d'élaboration de cermet sous atmosphère environnementale, engendre toujours, la formation d'oxydes sur les particules métalliques par l'oxygène ambiant [12].

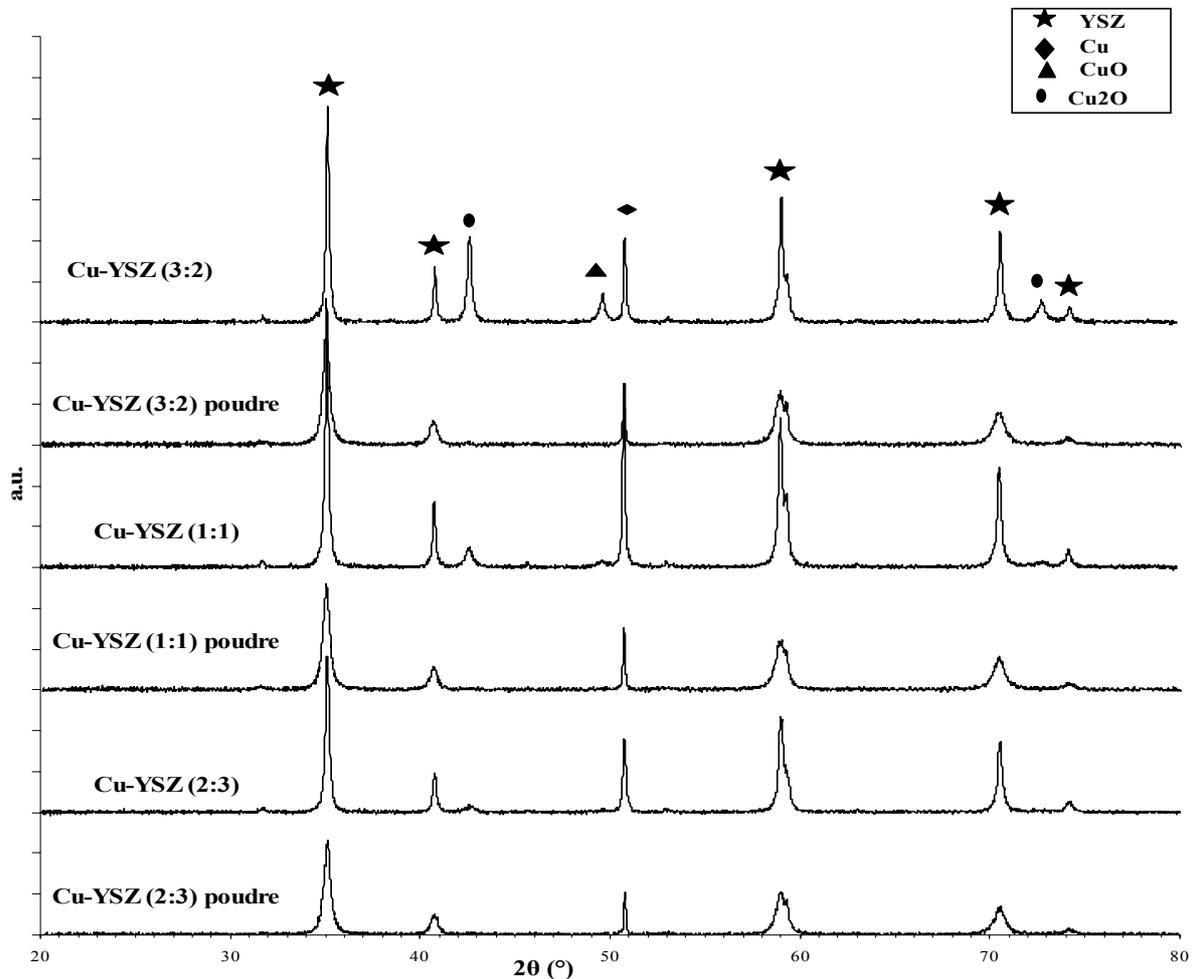


Figure III.30 : Diffractogrammes X des poudres Cu-YSZ et leurs dépôts correspondants.

La figure III.30, illustre les diffractogrammes X obtenues pour les différentes poudres Cu-YSZ et leurs dépôts correspondants. Tout comme pour les poudres précédentes, celles-ci présentent, elles aussi, un même profil de DRX, les phases identifiées sont YSZ (111) à $2\theta = 35,081^\circ$ et Cu (111) à $2\theta = 50,731^\circ$. Pour les dépôts respectifs, le même profil DRX est observé pour tous, avec la présence de YSZ (111) à $2\theta = 35,081^\circ$, Cu (111) à $2\theta = 50,731^\circ$ et des oxydes de cuivre tel que Cu_2O (111) à $2\theta = 42,554^\circ$. Pour CuO (111) à $2\theta = 45,268^\circ$, sa présence est d'autant plus importante, dans le cas du cermet Cu-YSZ (3 :2) où la proportion massique du

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

cuiivre est la plus grande, et est inexistante, pour le cas extrême Cu-YSZ (2 :3). D'autre part, bien que nous ne pouvons pas faire des estimations quantitatives, nous constatons que le Cu_2O et bien présent dans tous les cermets Cu-YSZ. De plus apparaissent des pics caractéristiques de différentes intensités donc à des pourcentages différents. Cet oxyde se forme préférentiellement en CuO à chaque fois. La formation de ces différents oxydes, est là aussi, un résultat très attendu, de part les températures expérimentales, auxquelles sont soumises les particules métalliques [14]. Mais, en ce qui concerne la prédominance du Cu_2O , elle est due au fait que, dans de telles conditions de projection, la pression en oxygène ambiant est telle que, la formation du Cu_2O est la plus favorable thermodynamiquement [13-15].

Pour ce qui est des poudres Co-YSZ et leurs dépôts respectifs, les diffractogrammes X correspondant, sont donnés par la figure III.31. Les résultats, mettent en évidence, l'existence de mêmes phases cristallines YSZ (111) à $2\theta = 35,081^\circ$, Co (111) à $2\theta = 51,830^\circ$, sous sa forme cubique à faces centrées et Co (101) à $2\theta = 55,688^\circ$ en hexagonal compact. Une fois projetées, ces poudres donnent des dépôts, qui eux aussi présentent les même caractéristiques, les phases identifiées sont la zircone yttrée et le cobalt dans sa phase cubique avec l'apparition d'un oxyde CoO (200) à $2\theta = 49,645^\circ$. La présence de cet oxyde, s'explique comme précédemment, concernant la formation de NiO ou encore de CuO dans les cermets Ni-YSZ et Cu-YSZ.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermet d'anode

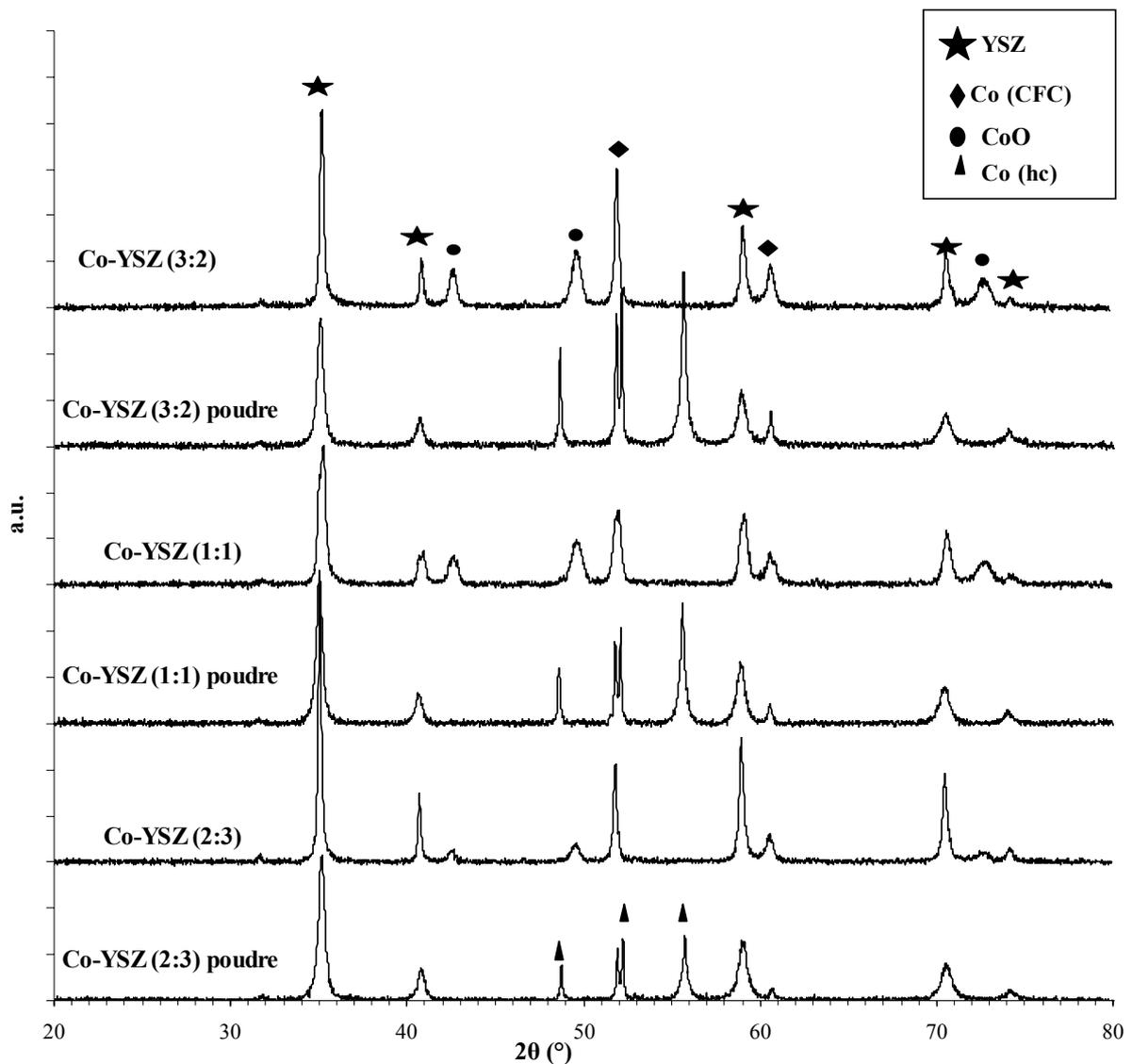


Figure III.31 : Diffractogrammes X des poudres Co-YSZ et leurs dépôts correspondants.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que, les pics caractéristiques du cobalt sous sa forme hexagonale compacte à $2\theta = 55,688^\circ$, ne sont plus présents sur les diffractogrammes X des dépôts. Ceci est dû à la transformation allotropique, propre au diagramme de phase (c.f. chapitre II) que subit le cobalt en passant de l'état solide à l'état liquide, lors de la projection thermique, et de l'effet de trempe qui s'en est suivi lors de son refroidissement rapide qui a eu pour effet de le figer dans la phase cubique.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Les diffractogrammes X des cermets bimétalliques Cu-Co-YSZ et des poudres respectives sont données par sur la figure III.32.

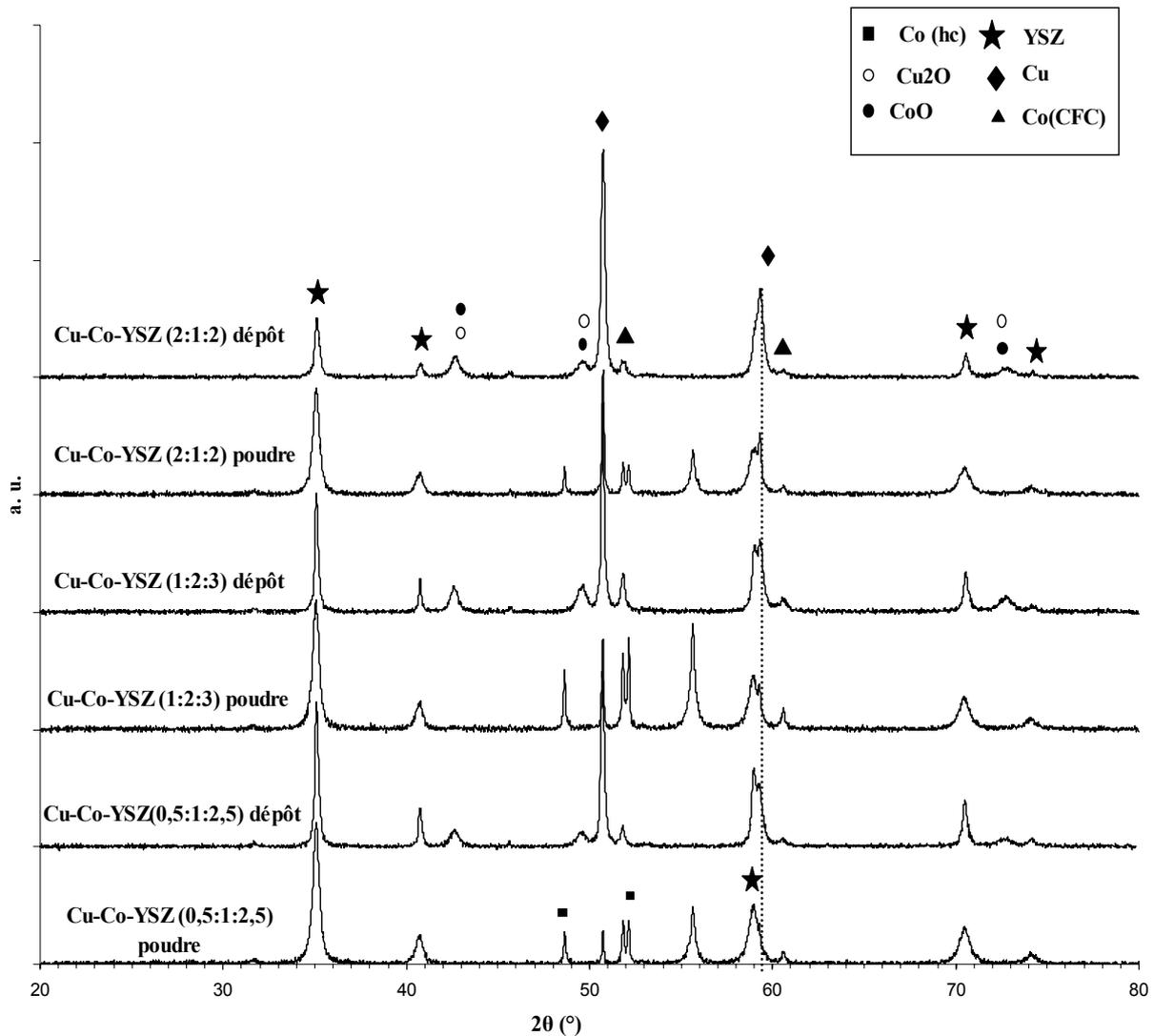


Figure III.32 : Diffractogrammes X des poudres Cu-Co-YSZ et leurs dépôts correspondants.

Les poudres et les dépôts présentent les mêmes profils DRX. Pour les poudres, les phases identifiées étant les mêmes que celles rapportées précédemment pour la poudre Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5). Pour les dépôts correspondant, les phases identifiées restent inchangées, mis à part pour le cobalt, où seule la phase cubique est identifiée au détriment des pics correspondant au Co

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

(h. c.) qui ont disparu, admettant ainsi, la même explication que celle donnée précédemment pour les cermets monométalliques Co-YSZ, ou encore l'apparition de pics caractéristiques de quelques oxydes tels que le CoO (200) à $2\theta = 49,645^\circ$ et Cu_2O (111) à $2\theta = 42,554^\circ$. La présence de ces deux oxydes, étant justifiée comme pour les cas de cermets antérieurs, il est à remarquer, que ces derniers, précipitent dans une même phase cubique, avec des paramètres de maille très proches, $a=4,2612 \text{ \AA}$ et $a= 4,2696 \text{ \AA}$ respectivement, ce qui fait qu'il y a chevauchement entre la position des pics caractéristiques correspondant. C'est pourquoi nous avons choisis d'indexer simultanément ces deux oxydes sur les mêmes pics, sachant que tout deux sont bel et bien présents si l'on se réfère à ce qui a été obtenu pour les cermets monométalliques Cu-YSZ et Co-YSZ, qui ont été élaborés dans les mêmes conditions de projection que ces cermets bimétalliques.

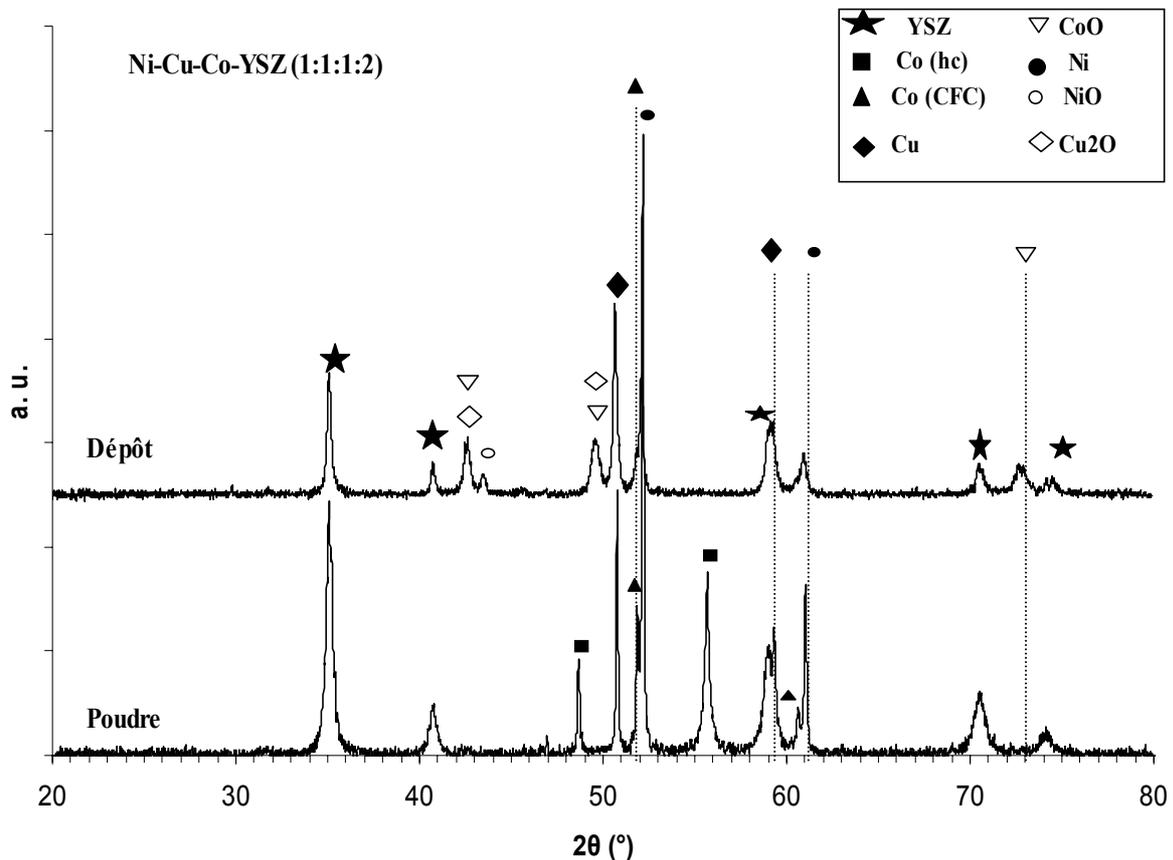


Figure III.33 : Diffractogrammes X de la poudre Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) et son dépôt correspondant.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

La figure III.33, illustre les diffractogrammes X obtenus pour la poudre et son cermet trimétalliques correspondant. Les phases cristallines identifiées, pour la poudre, ayant déjà été passées en revue, nous constatons que pour le dépôt de cermet relatif, là aussi les pics caractéristiques du Co (h. c.) ont disparus. Donc, la même argumentation, que pour le cas des cermets précédent à base de cobalt, reste toujours valable pour expliquer ce phénomène. Par ailleurs, hormis pour le cobalt et le nickel, les phases identifiées restent les mêmes que celles obtenues pour la poudre, avec tout de même l'apparition, sous l'effet des conditions de projection, d'oxydes NiO, CoO et Cu₂O, avec toujours un chevauchement des pics caractéristiques de ces deux derniers. Pour ce qui est des pics caractéristiques du Ni et Co, sous leur forme cristalline cubique, nous constatons que ces derniers sont dans une mitoyenneté telle, illustrée par l'agrandissement du signal de DRX de l'intervalle $2\theta \in [51,2^\circ - 53^\circ]$, donné par la figure III.34, que l'on arrive presque pas à les discerner. Ceci pourrait être dû, d'une part, au fait que le Ni et Co après projection thermique se trouvent figés dans une même structure cristalline (CFC) avec des paramètres de maille respectifs, $a = 3,5238 \text{ \AA}$ et $a = 3,5447 \text{ \AA}$, très proches. Et d'autre part, par la possibilité, qu'ont ces deux métaux, totalement miscibles l'un dans l'autre, de former une solution solide, lors du processus de projection selon le diagramme de phase en figure III.35 et donc rendant leur identification d'une manière distincte impossible.

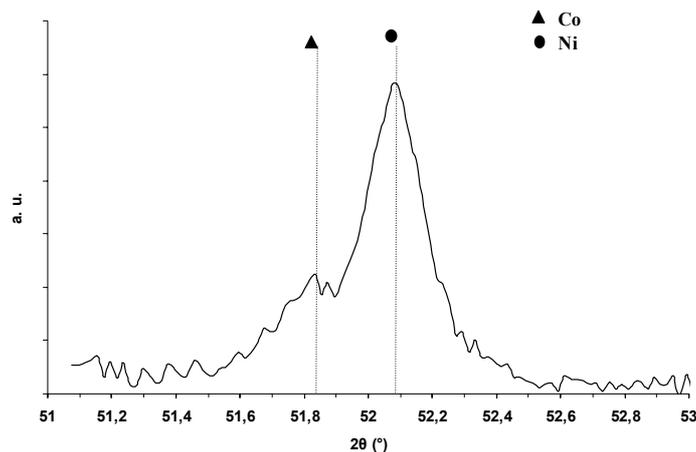


Figure III.34 : Agrandissement du diffractogramme X du cermet Ni-Cu-Co-YSZ dans l'intervalle des angles $2\theta \in [51,2^\circ - 53^\circ]$.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

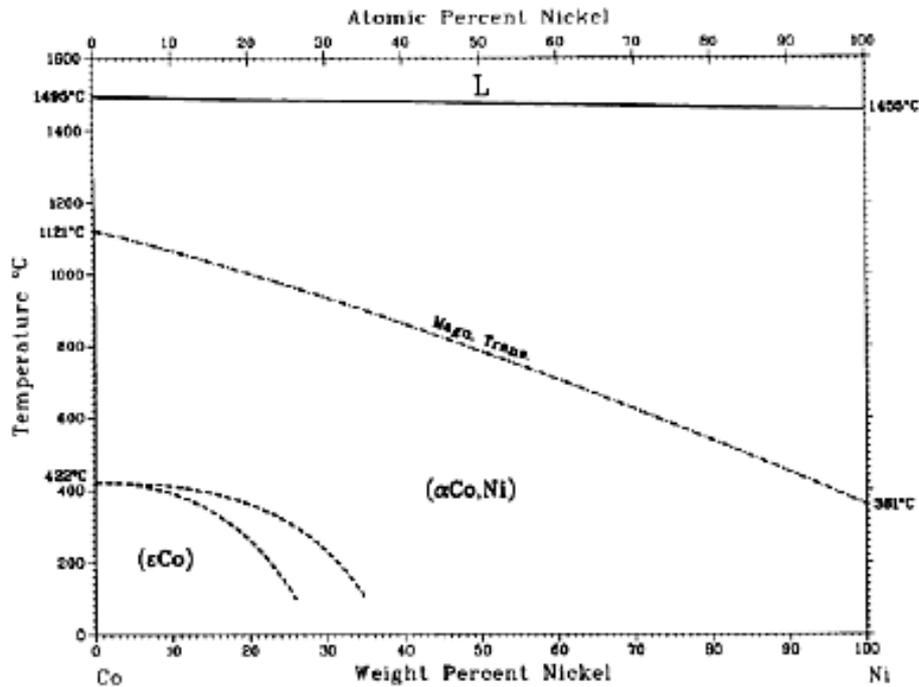


Figure III.35 : diagramme de phase binaire du système Co-Ni [16].

A travers les résultats obtenus, nous pouvons constater que, la présence d'oxydes métalliques, dans les différents cermets, reste très modeste par rapport à celle des formes métalliques identifiées. Ceci représente, un atout majeur pour ce type de procédé d'élaboration de cermets d'anodes, où il n'est plus nécessaire, de passer par une étape supplémentaire de réduction des cermets, sous hydrogène à haute température, comme serait le cas, pour des cermets élaborés par procédé sol-gel ou frittage de poudres ou encore par coulage de bandes, et qui reste une étape, assez coûteuse, rendant le procédé non compétitif et non rentable économiquement.

Pour ce qui est du calcul de la taille des cristallites, le tableau III.6 résume les résultats obtenus pour les différents cermets, et ce, afin que l'on puisse voir l'évolution de la taille des cristallites des différentes phases cristallines de la poudre vers le dépôt final. Il est à remarquer que seules les tailles de cristallites pour YSZ et les différents métaux sont reportés, pour les différents oxydes, la méthode de Scherrer devient inappropriée pour faire ce calcul dans le cas des cermets bi et tri métalliques car il y a chevauchement entre les différents pics caractéristiques comme constaté précédemment.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Tableau III.6 : Récapitulatif des résultats d'analyses par DRX des principaux cermets élaborés par projection APS.

Dépôt de cermet	Phases identifiées	Position du pic 2 θ (°)	Type de maille	Paramètres de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)
Ni-YSZ (2 :3)	Ni (111)	52,178	CFC*	a=b=c= 3,5238	87,8
	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139	48,2
	NiO (200)	50,705	CFC*	a=b=c= 4,177	-
Cu-YSZ (2 :3)	Cu (111)	50,731	CFC*	a=b=c= 3,615	65,9
	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139	47,7
	Cu ₂ O (111)	42,554	CP#	a=b=c= 4,269	-
	CuO (111)	45,268	mS##	$\gamma = 99,51^\circ$ a = 4,688 b = 3,422 c =5,131	-
Co-YSZ (2 :3)	Co (111)	51,830	CFC*	a=b=c= 3,5447	52,1
	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139	62,9
	CoO (200)	49,645	CFC*	a=b=c= 4,261	-
Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5)	Cu (111)	50,731	CFC*	a=b=c= 3,615	58,7
	Co (111)	51,830	CFC*	a=b=c= 3,5447	49,8
	Cu ₂ O (111)	42,554	CP#	a=b=c= 4,269	-
	CoO (200)	49,645	CFC*	a=b=c= 4,261	-
	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139	48,9
Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2)	Ni (111)	52,178	CFC*	a=b=c= 3,5238	***
	NiO (200)	50,705	CFC*	a=b=c= 4,177	-
	Cu (111)	50,731	CFC*	a=b=c= 3,615	61,9
	Cu ₂ O (111)	42,554	CP#	a=b=c= 4,269	-
	Co (111)	51,830	CFC*	a=b=c=3,5447	***
	CoO (200)	49,645	CFC*	a=b=c= 4,261	-
	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139	44,2

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

* appartient au groupe d'espace Fm-3m (n° 225)
** appartient au groupe d'espace P6₃/mmc (n° 194)
*** n'a pas pu être estimée à cause de la forte mitoyenneté entre les pics caractéristiques du Ni (111) et de Co (111).
cubique primitive appartient au groupe d'espace Pn-3m (n° 224)
monoclinique à faces centrées appartient au groupe d'espace C2/c (n° 15)

Ainsi, selon les résultats obtenus, nous pouvons remarquer, que la taille des cristallites pour chaque phase donnée, a changé en passant de la poudre au dépôt correspondant. En Effet, nous sommes passés d'une taille avoisinant les 25 à 30 nm pour YSZ à une taille comprise entre 44 et 50 nm et ce, en prenant en considération tous les différents cermets. Pour ce qui est des métaux présents dans les cermets, nous remarquerons que pour le cermet Ni-YSZ, la taille des cristallites du Ni est passée de ~ 223 nm à ~ 87,8 nm et que pour le cermet Cu-YSZ, la taille des cristallites de Cu, a elle aussi diminué pour passer de ~155 nm à ~ 65,9 nm. Ce changement de taille pourrait s'expliquer par le fait qu'au court de la projection des poudre par APS, les différents éléments chimiques présents, sont appelés à fondre, puis se recristalliser, sous l'effet du refroidissement rapide, lors de leur impact sur le substrat. Par ailleurs, l'évolution de la taille des différentes cristallites n'étant pas de la même allure, nous ne pouvons prétendre à quelconque explication, en ce sens.

III.3.2.1.5 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Ayant soumis, les différents dépôts élaborés par projection APS, à une analyse morphologique et structurale d'une part, et tenant en compte que, les différents cermets obtenus, sont destinés à une application anodique pour des piles de type SOFC, il devient évident qu'une sélection de cermets de différentes familles (monométallique, bimétalliques et trimétalliques), présentant la meilleur porosité ; paramètre primordial pour tout cermet d'anode, serait judicieuse, pour la suite de notre étude. Ainsi, en se référant au taux de porosité, donnés par l'histogramme en figure III.21, il se révèle, que pour les différents cermets monométalliques, ceux aux proportions massiques les plus faibles en métal présentent les meilleurs porosités comme suit : Ni-YSZ (2 :3), Cu-YSZ (2 :3) et Co-YSZ (2 :3). Pour ce qui est des bimétalliques, le cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) est celui qui présente le meilleur taux de porosité. De ce fait, nous avons choisis

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermet d'anode

de soumettre ces dépôts ainsi que le cermet trimétalliques Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) à des mesures de surfaces spécifiques, par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET), selon les conditions citées précédemment, dans le chapitre II. En se basant sur les différentes isothermes d'adsorption de l'azote sur la surface de nos échantillons, les valeurs respectives de surfaces spécifiques sont données par l'histogramme en figure III.36 comme suit :

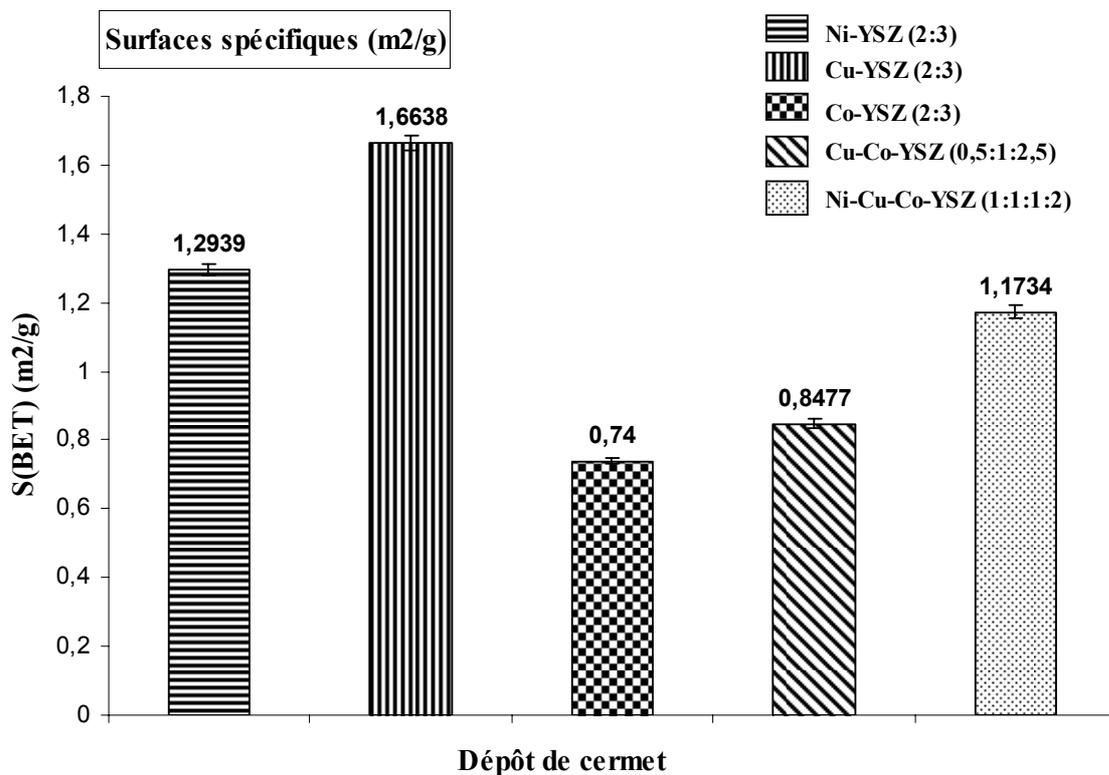


Figure III.36 : Histogramme des valeurs de surfaces spécifiques pour les différents types de cermet élaborés.

Nous pouvons constater que le cermet Cu-YSZ (2 :3) présente la meilleure surface spécifique avoisinant $1,29 \text{ m}^2/\text{g}$ et que celui à base de cobalt Co-YSZ (2 :3) présente quant à lui la plus faible surface $\sim 0,74 \text{ m}^2/\text{g}$. Il est vrai qu'en terme générale, ces surfaces sont, relativement faibles, par rapport à ce qui peut être observé pour des matériaux sous forme de poudres mais elles restent, très compétitives, comparé à ce qui a pu être obtenue, pour des cermet d'anode

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

pour SOFC, élaborés par frittage de poudres. En effet, d'après les travaux de **K. Ke et al** [17], les surfaces spécifiques des cermets Ni-YSZ obtenus par frittage de poudres sont de l'ordre de 0,68 à 1,75 m²/g pour des températures de calcination de 1450°C et 1200°C respectivement. Par ailleurs, des travaux menés par **I. Drescher et al** [18], sur des cermets d'anodes Ni-YSZ, obtenus par frittage de poudres NiO et YSZ puis réduction sous flux d'hydrogène/azote, ont révélé des surfaces spécifiques de l'ordre de 0,43 m²/g, donc bien en dessous des valeurs, que nous avons obtenues.

III.3.2.2 Mesure de la résistivité des cermets réalisés, par la méthode de Van der Pauw, en fonction de la température.

Comme nous l'avons vu dans la partie dédiée aux piles à combustible, les matériaux d'anode, doivent non seulement avoir une porosité satisfaisante pour permettre la diffusion des gaz réactifs, mais aussi, être de bons conducteurs électroniques à haute température. De ce fait, nous avons soumis, quelques échantillons de cermets, élaborés par projection APS, à des mesures de résistivité en fonction de la température, selon les conditions données en chapitre II. Pour se faire, dans une première étape, des mesures ont été menées sur les cermets Ni-YSZ aux différentes proportions massiques (2 :3), (1 :1) et (3 :2). Les résultats obtenus sont donnés par la figure III.37 où sont reportées les valeurs de conductivité (S/cm) et non pas de résistivité (Ω .cm), sachant que la conductivité n'est autre que l'inverse de la résistivité.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

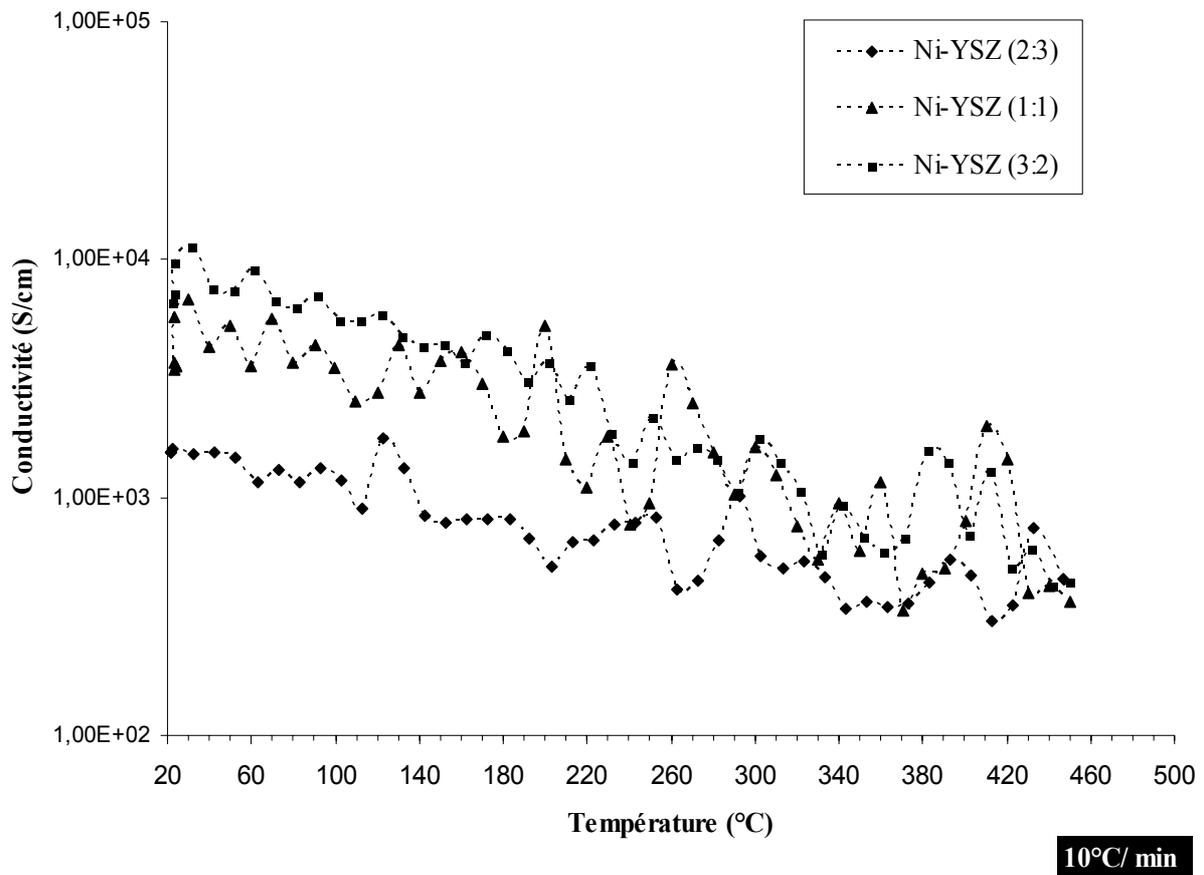


Figure III.37 : Conductivité des cermets Ni-YSZ en fonction de la température.

A travers les résultats ainsi obtenus, nous pouvons remarquer que pour les trois cermets considérés, la conductivité électrique diminue en fonction de la température. Ceci est en adéquation avec le fait que c'est bien le métal dans le cermet qui est responsable de la conduction électrique et donc, soumis à des températures élevée, le cermet réagit de la même manière que le métal, avec une conductivité qui diminue en fonction de la température. Par ailleurs, nous pouvons aussi constater, que d'une façon générale, pour chaque température donnée, la conductivité est d'autant plus importante si le cermet est riche en métal, en effet le cermet Ni-YSZ (3 :2) présente de meilleures valeurs de conductivité, à chaque température donnée ce qui est toutàfait normal. Il est à noter que le nickel pur présente une conductivité de 138×10^3 S/cm à 25°C et que nos cermets Ni-YSZ ont des conductivités $9,73 \times 10^3$ S/cm, $5,74 \times 10^3$ S/cm et $1,61 \times 10^3$ S/cm à $\sim 25^\circ\text{C}$ pour des proportions massiques respectives (3:2), (1:1) et (2:3).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

D'autre part, les résultats des mesures faites sur des cermets monométalliques de différents types Ni-YSZ, Cu-YSZ et Co-YSZ, ayant les mêmes proportions massiques (2 :3), sont donnés par la figure III.38. Nous pouvons remarquer, à travers ces résultats que, tout d'abord, les trois cermets considérés, ne présentent pas les mêmes conductivités à 25°C, $1,61 \times 10^3$ S/cm, $2,27 \times 10^3$ S/cm et $1,02 \times 10^3$ S/cm pour les cermets respectifs Ni-YSZ, Cu-YSZ et Co-YSZ. Considérant que, en terme de conductivité sous l'effet de la température, le cermet réagit comme le métal qu'il contient, cette différence serait en accord avec les conductivités intrinsèques, des métaux en question, à l'état pur. En effet, le cuivre pur, présente une conductivité plus élevée que celles du nickel et le cobalt avec des valeurs respectives à 25°C de 596×10^3 S/cm, 138×10^3 S/cm et 172×10^3 S/cm [19]. Par ailleurs, l'évolution de la conductivité en fonction de la température diffère d'un type de cermet à un autre. Elle diminue lentement pour le cermet Ni-YSZ où elle passe de $1,61 \times 10^3$ S/cm à 25°C à une valeur de $0,456 \times 10^3$ S/cm à 450°C. Pour le cermet Cu-YSZ, nous avons observé une diminution lente entre 25°C et $\sim 362^\circ\text{C}$ de $2,27 \times 10^3$ S/cm à $0,414 \times 10^3$ S/cm, suivie d'une diminution rapide à partir $\sim 362^\circ\text{C}$ pour affiché un minimum à $5,68 \times 10^{-2}$ S/cm à 450°C.

Pour ce qui est de Co-YSZ, l'évolution de la conductivité en fonction de la température est toute autre, après une diminution lente entre 25°C et 253°C, avec des conductivités respectives $1,02 \times 10^3$ S/cm et $0,924 \times 10^3$ S/cm, une chute brutale de la conductivité est observée pour atteindre un minimum de $5,98 \times 10^{-2}$ S/cm à 293°C. Il s'en suit alors, une augmentation pour passer à $0,197 \times 10^3$ S/cm à $\sim 393^\circ\text{C}$ puis une rediminution pour arriver à un minimum de $3,04 \times 10^{-2}$ S/cm à $\sim 433^\circ\text{C}$.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

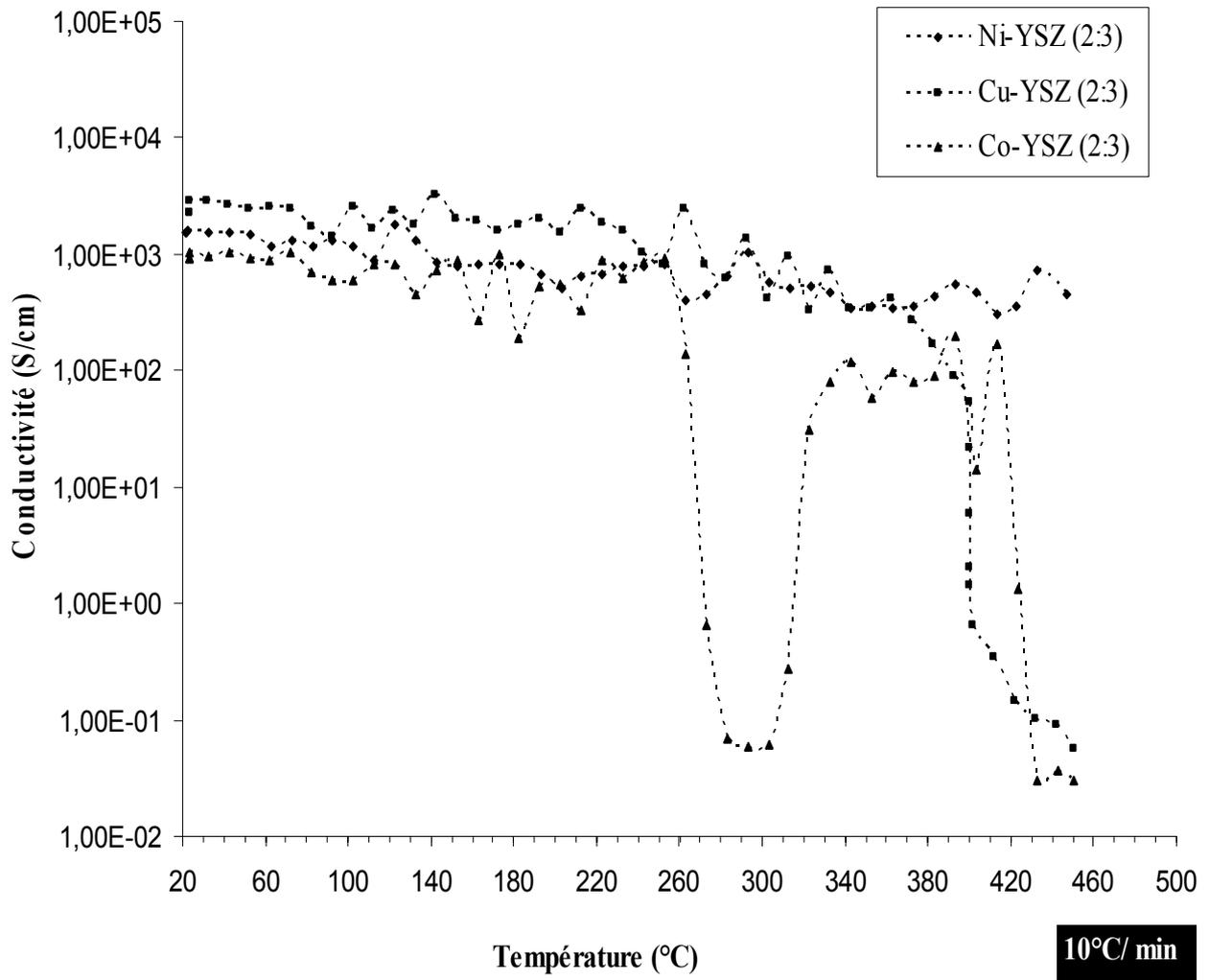


Figure III.38 : Conductivité des cermets Ni-YSZ (2:3), Cu-YSZ (2:3) et Co-YSZ (2:3) en fonction de la température.

Cette différence de comportement des cermets, en fonction de la température, en terme de conductivité, ne pourrait s'expliquer, que par le fait que chaque type de cermet réagit, différemment des autres, sous l'effet de la température, avec sans doute, une oxydation à une température donnée ou encore, des changement de phases ou autres. Toutefois, pour pouvoir apporter une meilleure explication, nous nous sommes proposés, de soumettre ces différents cermets à des traitements thermiques, à différentes températures puis à une analyse par DRX.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Par ailleurs, des travaux de **K. R. Han et al** [20] sur des cermets de type Ni-YSZ, élaborés par frittage de poudres NiO-YSZ. Les mesures de conductivité en fonction de la température révélèrent une diminution de cette dernière en passant de la température ambiante à 1000°C. Les valeurs obtenues à 25°C sont comparables aux nôtres, en effet, pour des cermets, faits à base de poudres, qui elles-mêmes ont été préparées par mécanosynthèse, la conductivité étant de $\sim 1,1 \times 10^3$ S/cm, une valeur très proche de celle obtenue pour notre cermet Ni-YSZ (2 :3) et qui est de $1,61 \times 10^3$ S/cm. Cette conductivité diminuant avec la température, et est de l'ordre de $0,25 \times 10^3$ S/cm à 450°C, légèrement en dessous de la nôtre $0,456 \times 10^3$ S/cm. D'autre part les travaux menés par **M.A. Laguna-Bercero et al** [21], sur des cermets de types Ni-YSZ et Co-YSZ, ont montré que, la conductivité diminuait en fonction de la température et que les cermets à base de nickel, présentaient toujours une meilleure conductivité, comparés à ceux à base de cobalt. Ces résultats sont, toutàfait en accord, avec les nôtres avec, tout de même, des valeurs de conductivités, à température ambiante, de 20×10^3 S/cm pour Ni-YSZ et $\sim 7,7 \times 10^3$ S/cm pour Co-YSZ, des valeurs supérieures aux nôtres.

III.4 Etude des cermets après traitements thermiques à différentes températures

III.4.1 Traitement thermique et corrélation avec les mesures de conductivités

Comme nous l'avons dit précédemment, pour comprendre, ce qui a pu induire de tels phénomènes, concernant l'évolution de la conductivité en fonction de la température, les trois cermets Ni-YSZ (2:3), Cu-YSZ (2:3) et Co-YSZ (2:3) ont été soumis à un traitement thermique, sous air, à différentes températures : 250°C, 350°C et 450°C puis à une analyse par DRX. Ces trois températures ont été choisies, en adéquation avec celles où, les changements brusques de la conductivité électrique furent observés.

Pour les différents traitements thermiques, la vitesse de chauffage a été maintenues constante à 10°C/min, et ce pour se mettre dans les mêmes conditions où se sont déroulées les mesures de conductivité. Une fois la température désirée atteinte, le chauffage est maintenu pendant 1 heure à cette même température. L'analyse par DRX du cermet Ni-YSZ (2 :3), soumis aux différentes températures, est donnée par les diffractogrammes RX illustrés en figure III.39.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

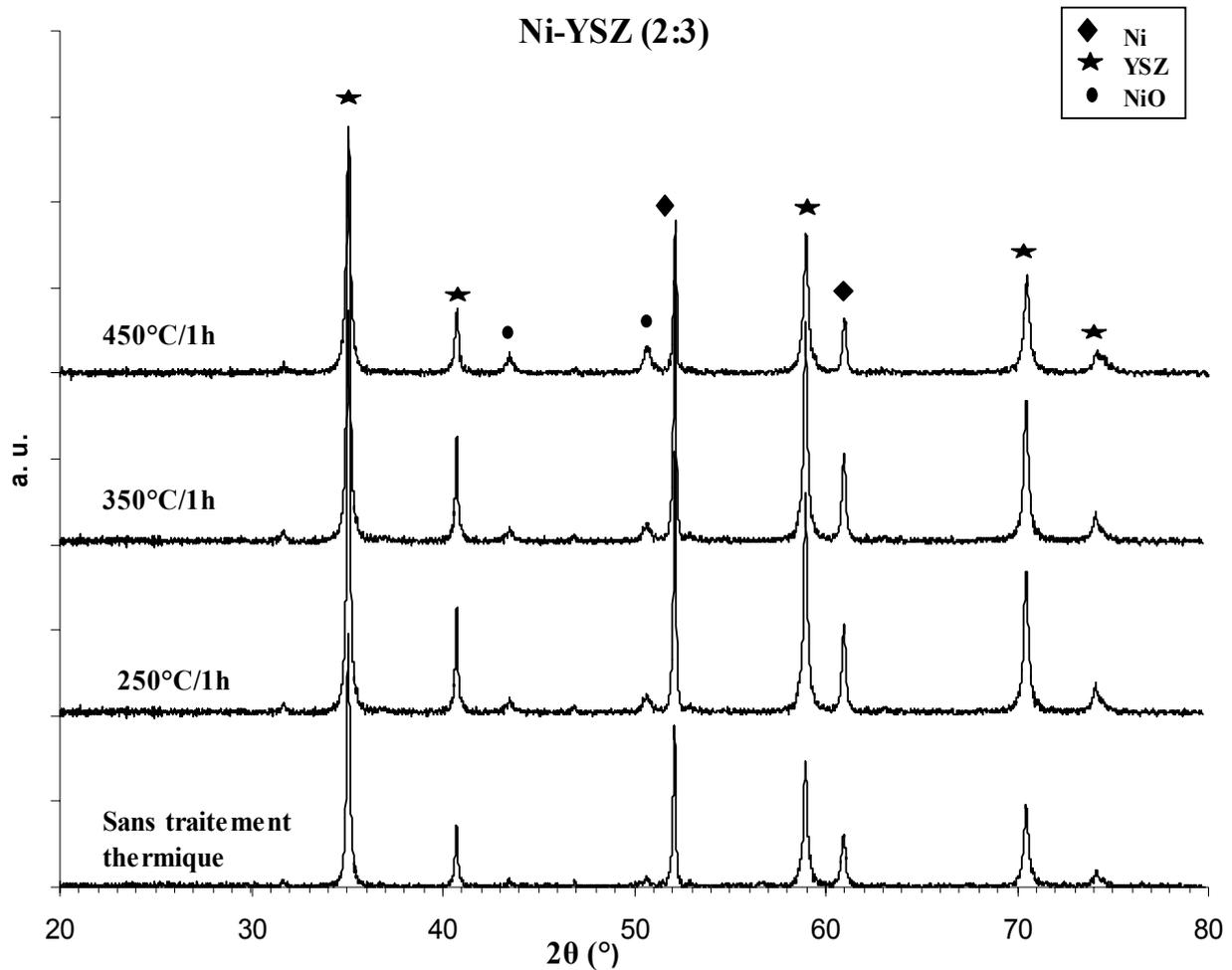


Figure III.39 : Diffractogrammes RX du cermet Ni-YSZ (2 :3) soumis à différentes températures de traitements thermiques.

A travers les résultats ainsi obtenus, nous constatons que les diffractogrammes RX, présentent le même profil que pour le dépôt initial, où les phases cristallines identifiées, restent les mêmes que celles observées pour le cermet avant traitement thermique : YSZ (111) à $2\theta = 35,081^\circ$, Ni (111) à $2\theta = 52,178^\circ$ et NiO (200) à $2\theta = 50,705^\circ$. Toutefois, mis à part la proportion de l'oxyde NiO dans le cermet, qui a relativement changé, aucun changement majeur en terme de microstructure n'a pu être enregistré, ceci est en bon accord avec le fait que la conductivité pour ce cas de cermet n'ait pas présenté d'évolutions brutales à ces températures considérées. Par ailleurs, la diminution lente en terme de conductivité observée, est un phénomène toutàfait

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

normal, et qui pourrait s'expliquer, par le fait que le cermet soumis à un chauffage, réagit comme le métal qu'il contient, et donc sa conductivité, est appelée à décroître, sans oublier aussi la contribution de l'oxydation mineur, observée au cours du traitement thermique.

Pour ce qui est du cermet Cu-YSZ, les résultats obtenus sont donnés par les diffractogrammes RX en figure III.40.

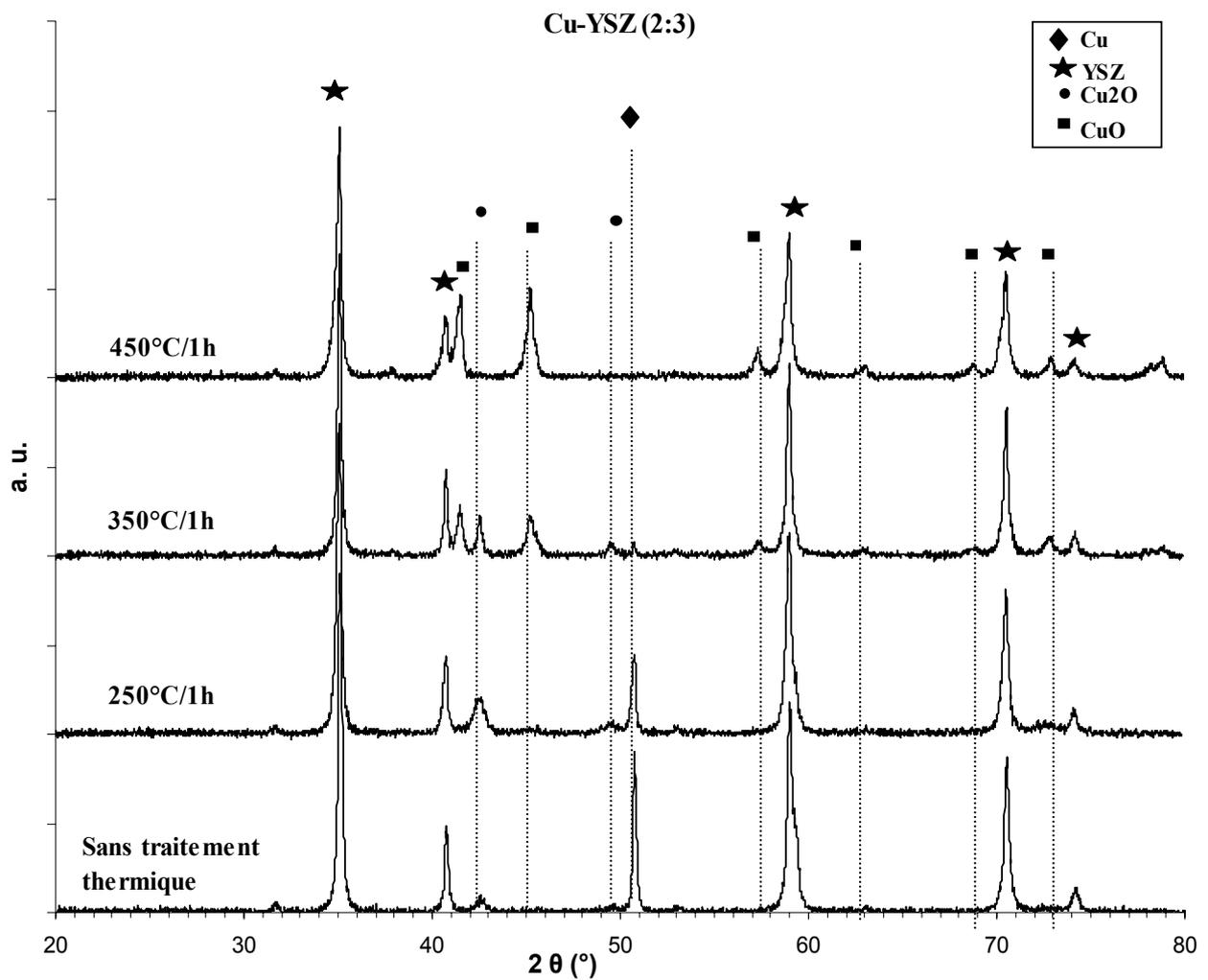


Figure III.40 : Diffractogrammes RX du cermet Cu-YSZ (2 :3) soumis à différentes températures de traitements thermiques.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

D'après les résultats ainsi obtenus, nous pouvons d'ores et déjà, remarquer que les cermets, initial et ceux après traitement thermique à 250°C, présentent un même profil général de DRX, avec la présence des phases cristallines précédemment énumérées pour le cermet Cu-YSZ (2:3) initial : YSZ (111) à $2\theta = 35,081^\circ$, Cu (111) à $2\theta = 50,731^\circ$ et des oxydes de cuivre tel que Cu_2O (111) à $2\theta = 42,554^\circ$ et une présence infime de CuO (111) à $2\theta = 45,268^\circ$. Donc, aucune modification notable, en terme de microstructure, n'est à signaler, ceci est en parfaite harmonie avec les résultats observés pour la conductivité électrique du cermet dans ce domaine de température. Où la faible décroissance de conductivité, dans ce domaine considéré, est normale est prévisible de part la réaction du métal en fonction de la température.

Par ailleurs, pour ce qui est des traitements thermiques à 350°C et 450°C, les résultats obtenus illustrent, des microstructures qui se démarquent totalement du cermet initial, avec la prédominance de phases cristallines, au détriment d'une autre. En effet, les phases identifiées pour ce cas de températures sont comme suit : YSZ (111) à $2\theta = 35,081^\circ$, Cu_2O (111) à $2\theta = 42,554^\circ$ et CuO (111) à $2\theta = 45,268^\circ$. Nous pouvons remarquer que il n'y a plus de cuivre sous sa forme métallique avec la disparition presque totale à partir de 350°C, des pics caractéristiques de la phase cubique du Cu, au profit, de la prédominance des phases cristallines, correspondant aux deux formes oxydées du cuivre CuO et Cu_2O . À 450°C, ce phénomène reste le même avec l'apparition préférentielle des pics caractéristiques du CuO et au détriment de ceux caractérisant le Cu_2O . Ceci, est dû au fait que, à cette température, toutes les entités de cuivre se sont oxydées passant d'un état métallique Cu à un état oxydé Cu^{2+} , pour certaines, et pour d'autres, d'un état oxydé Cu^+ , dans les entités Cu_2O , à un état plus fortement oxydé Cu^{2+} , sous l'effet de la température sous air ambiant, pour former l'oxyde CuO. Ainsi, ce changement en terme de microstructure, à ces deux températures considérées, explique parfaitement les résultats obtenus, pour l'évolution de la conductivité du cermet Cu-YSZ, où une diminution brutale fut observée entre 360° et 450°C. La disparition de la forme métallique du cuivre, dans ce domaine de températures considéré, par son oxydation totale, a fait que, le cermet eût perdu toute sa propriété conductrice d'électricité.

Pour le cermet Co-YSZ (2 :3), les résultats d'analyse par DRX menés après différents traitements thermiques sont donnés par les diffractogrammes en figure III.41.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

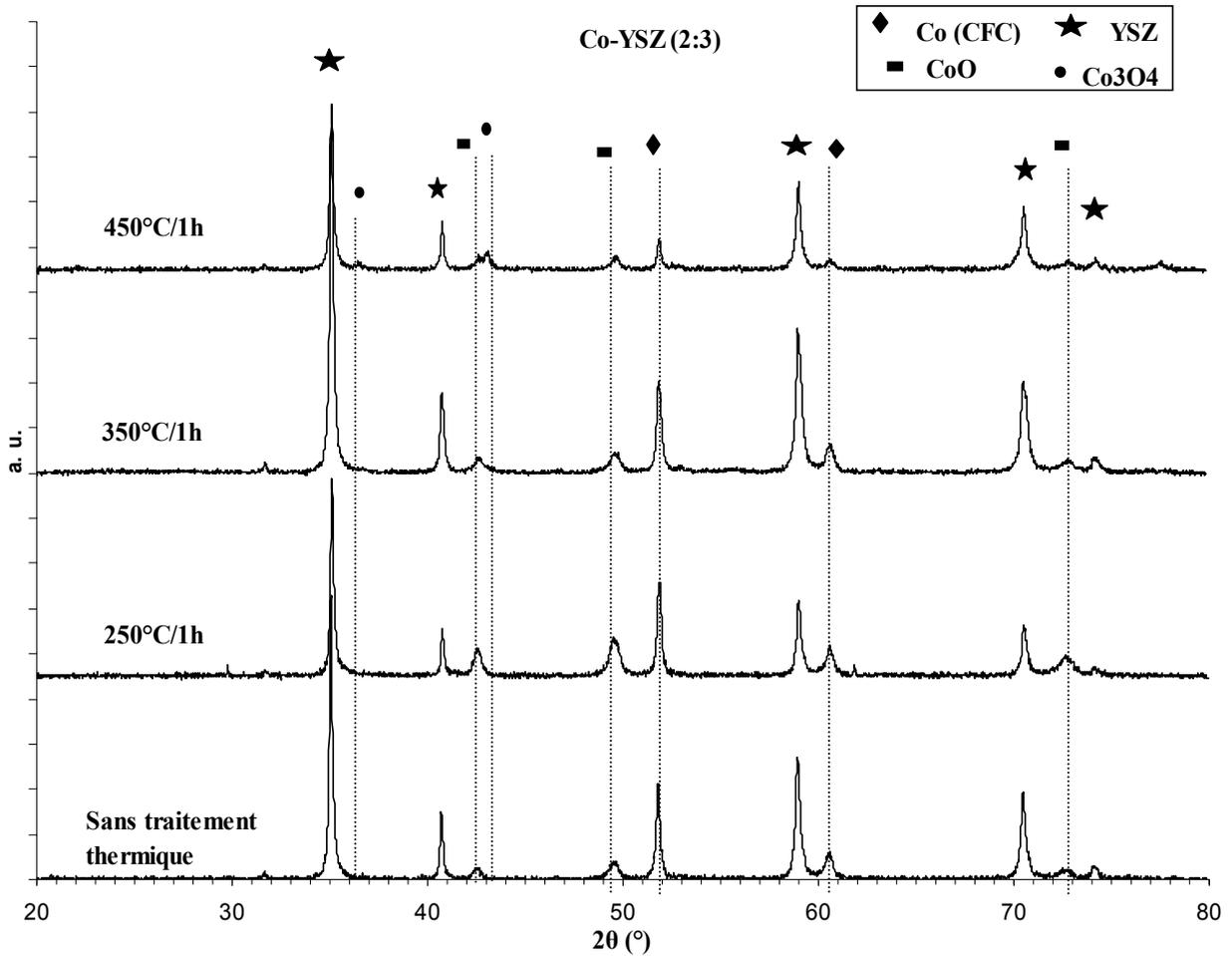


Figure III.41 : Diffractogrammes RX du cermet Co-YSZ (2 :3) soumis à différentes températures de traitements thermiques.

A travers les résultats obtenus ci-dessus, nous pouvons constater, que les diffractogrammes RX, pour le cermet soumis à des traitements thermiques à 250°C et 350°C, ont pratiquement le même profil que celui du cermet initial. Ceci se traduit par la présence des mêmes phases cristallines YSZ (111) à $2\theta = 35,081^\circ$, Co (111) à $2\theta = 51,830^\circ$ sous sa forme cubique à faces centrées et CoO (200) à $2\theta = 49,645^\circ$. Toutefois, la chute brutale de la conductivité, observée pour le cermet en question, dans le domaine des températures comprises entre 250°C et 340°C, ne saurait trouver d'explications, en relation avec une oxydation importante, ou autre transformation de phases cristalline, si ce n'est peut être quelle soit due aux propriétés

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

ferromagnétique du Cobalt, où il a pu être observé, dans des travaux sur des alliages Co-Fe, que la conductivité devenait sensiblement faible, pour des températures avoisinant les 200°C, raccordant ce phénomène, au comportement ferromagnétique du cobalt à cette température [22]. Par ailleurs, pour ce qui de la microstructure du cermet après traitement thermique à 450°C, le diffractogramme RX correspondant, montre un changement palpable en terme de phases cristallines identifiées, avec une quasi disparition, pour le cobalt sous sa forme métallique, au profit de son oxyde Co_3O_4 , dont le pic caractéristique à son orientation préférentielle (311) (pour la forme CFC du groupe Fd-3m n°227), se situe vers $2\theta = 43,067^\circ$. Cette modification en terme de microstructure pourrait expliquer la rediminition brutale de conductivité observée à partir de $\sim 390^\circ\text{C}$ pour le cermet Co-YSZ (2 :3).

Après avoir passé en revues, tous les résultats obtenus, pour ces trois types de cermets, nous pouvons constater que, destinés à une application anodique pour les piles SOFC, ces cermets, sont sensibles à l'oxydation engendrée par les hautes températures, induisant une perte considérable en terme de propriété conductrice d'électricité, et ce d'une manière beaucoup plus prononcée pour les cermets Cu-YSZ et Co-YSZ. Mais, nous osons espérer que, dans les conditions réelles de fonctionnement de l'anode, cette oxydation notable relevée, sera fortement réduite de part la présence d'hydrogène à haute température.

Indépendamment des corrélations entre conductivité et microstructure, nous nous sommes proposés, de soumettre les cermets bi et trimétalliques Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) et Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) à des traitements thermiques, aux mêmes températures 250°C, 350°C et 450°C, dans des conditions identiques, et ce, afin de voir si des changements similaires de structure cristallines pourraient être observés.

Les diffractogrammes RX correspondant à chaque température du traitement thermique pour le cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) sont illustrés dans la figure III.42

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermet d'anode

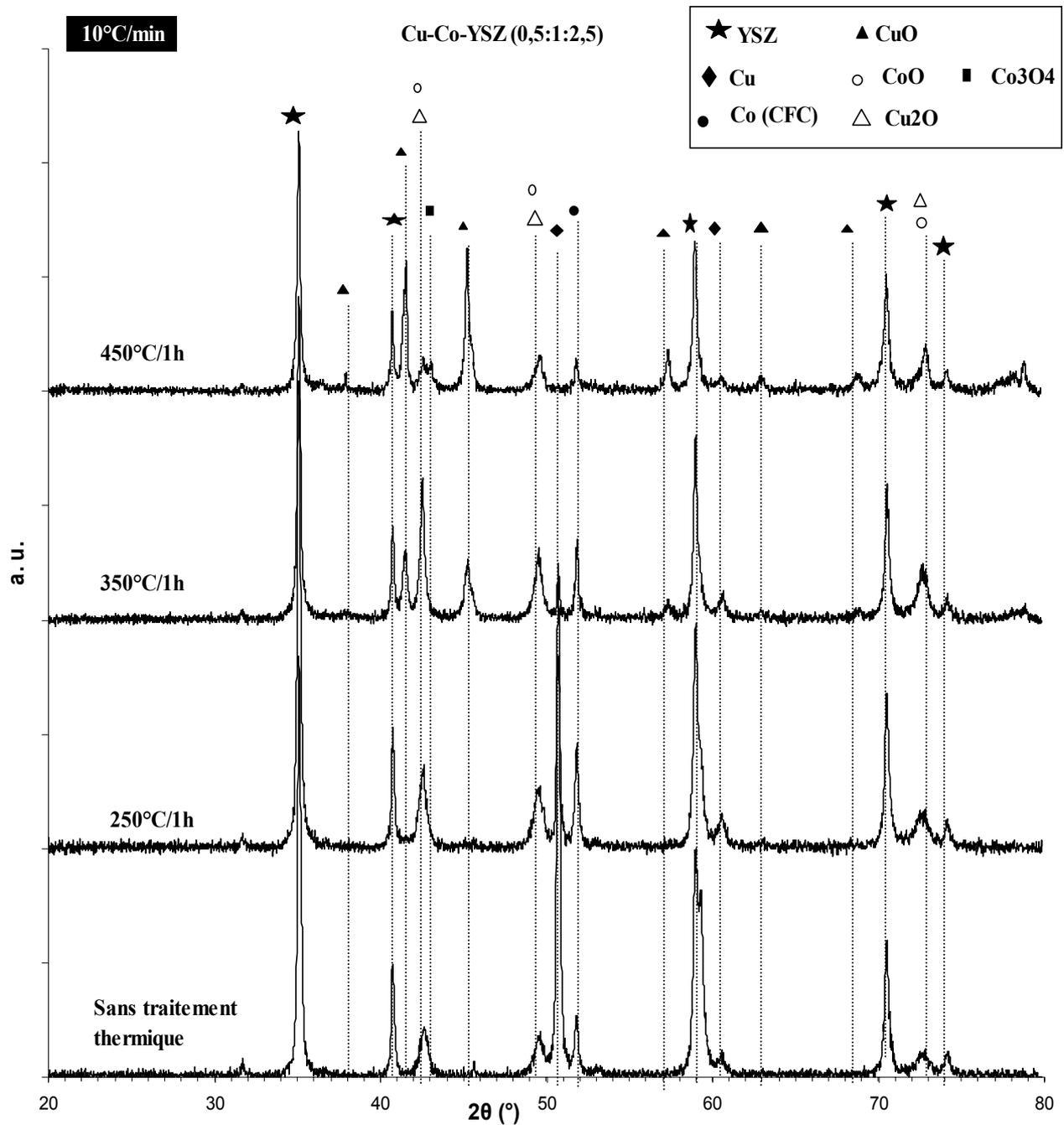


Figure III.42 : Diffractogrammes RX du cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) soumis à différentes températures de traitements thermiques.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Nous pouvons constater que, au-delà de l'interaction, entre le comportement des deux métaux Cu et Co, déjà décrit pour le cermet bimétallique initial, l'évolution de la microstructure cristalline pour cermet, aux différentes températures considérées, n'est autre qu'une combinaison des évolutions, constatées séparément, pour les cermets monométalliques Cu-YSZ et Co-YSZ, ayant été soumis, aux mêmes traitements thermiques. Ceci se traduit par la persistance du Co sous sa forme métallique à 450°C malgré la présence d'oxydes CoO et Co₃O₄, la disparition totale du Cu métallique à cette même température avec prédominance de la formes oxydée CuO. Toutefois, l'interaction, en terme de position de pics caractéristiques, entre les oxydes Cu₂O et CoO, ne devient plus valable à 450°C où seule CoO est identifié, le Cu₂O quant à lui étant totalement disparu au profit de CuO.

Pour ce qui est du cermet trimétalliques Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2), les résultats obtenus, sont donnés par les diffractogrammes en figure III.43. Nous remarquons que là aussi, au-delà de tout ce qui a pu être dit pour le cermet initial, l'évolution des structures cristallines, aux différentes températures, ne sont autres, qu'une combinaison d'évolutions, constatées pour les trois cermets monométalliques Ni-YSZ, Cu-YSZ et Co-YSZ d'une manière distincte. Arrivé à 450°C, tout le cuivre métallique étant oxydé totalement en CuO ainsi que les entités Cu₂O. Il n'y a plus d'interférence, là aussi en terme de positions des pics caractéristiques, entre CuO et CoO et entre NiO et Cu, contrairement à ce qui peut être remarqué pour le cermet traité à des températures inférieures. Cette interaction entre Cu et NiO est due au fait qu'ils soient caractérisés par le même type de maille cristalline CFC avec des paramètres de maille respectifs très proches $a = 3,615 \text{ \AA}$ et $a = 4,177 \text{ \AA}$.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

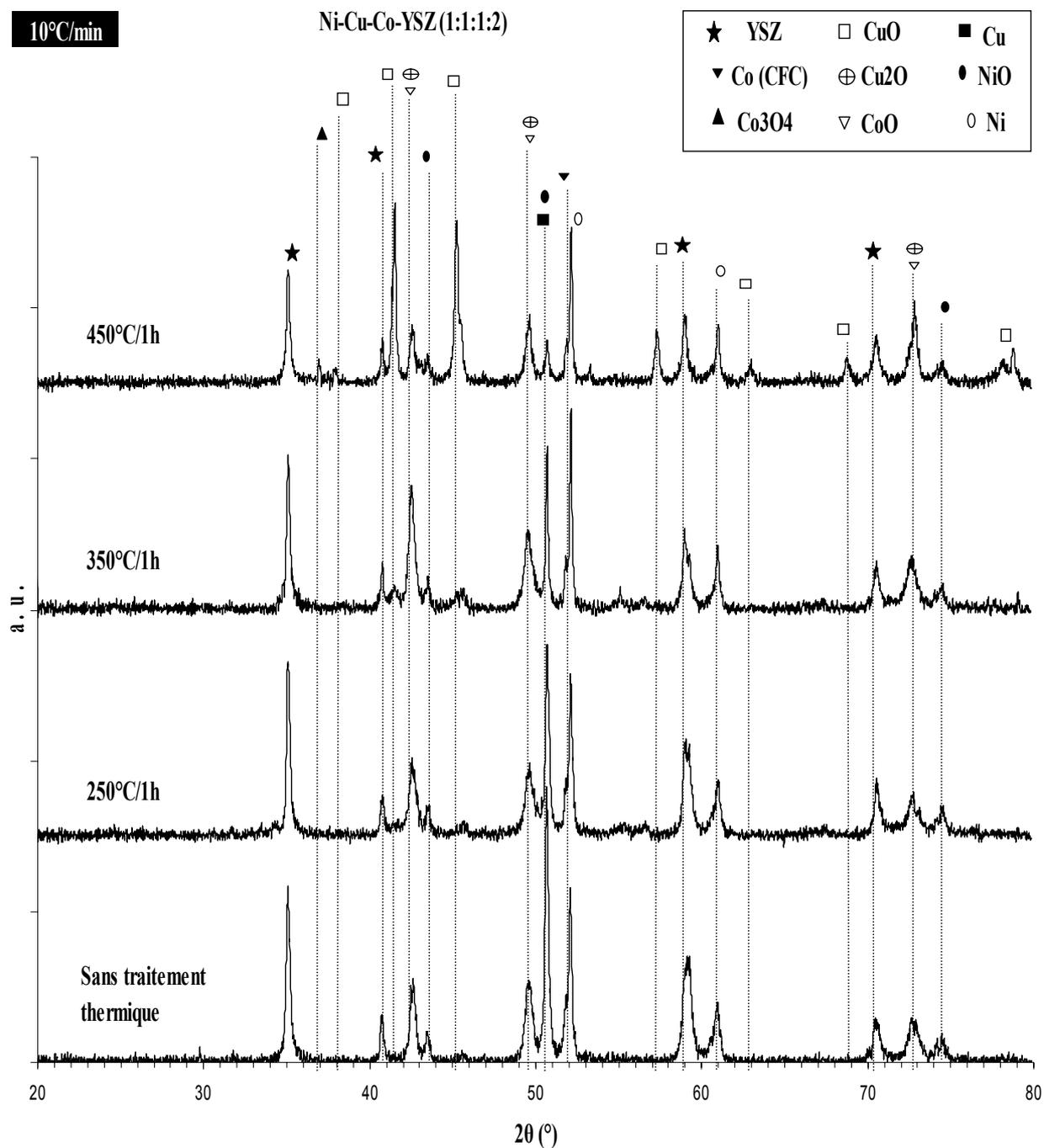


Figure III.43 : Diffractogrammes RX du cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) soumis à différentes températures de traitements thermiques.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

III.4.2 Traitement thermique et stabilité des cermets à haute température

Ayant exploré le comportement, en terme de conductivité électronique, des différents types de cermets réalisés, en fonction de la température. Nous nous sommes proposés, de les soumettre à un traitement thermique, à plus hautes températures, non pas pour une quelconque corrélation avec la conductivité, mais dans le but de voir, le comportement de la matrice céramique YSZ à hautes températures, vu que le cermet est appelé à fonctionner dans des conditions de températures avoisinant les 800°C-1000°C. Beaucoup, de travaux ont été menés sur l'étude de la stabilité thermique des zircons partiellement stabilisés, destinés à un usage dans les barrières thermiques [23-26] mais nous ne pouvons se référer à eux, vu que notre zircone à 8% molaire en Y_2O_3 , présente, selon le diagramme de phase donné par la figure II.10, en chapitre II, la forme totalement stabilisée, dans sa forme cubique. Par ailleurs, en soumettant nos dépôts, avant traitement thermique, à une analyse par DRX, nous avons pu vérifié que après projection thermique de nos poudres, la phase identifiée pour la matrice céramique, était bel et bien la phase cubique dont l'obtention fut justifiée précédemment. De ce fait, bien quelle soit la meilleur phase désirée en terme de conductivité ionique pour les piles SOFC, l'exposition de cette phase cubique de YSZ, à des températures élevées au voisinage de 1000°C, a dévoilé une chute sensible en terme de conductivité ionique, ce phénomène fut corrélé par les différents auteurs, avec les transformations allotropiques, que présente cette céramique, étant soumise aux hautes températures [27-31]. En effet, il a été révélé, par des travaux sur le cyclage thermique des zircons totalement stabilisés [29, 31-34], qu'une fois soumise à des températures de l'ordre de 900°C-1000°C, cette zircone cubique au refroidissement donnait lieu à l'apparition de nouvelles formes allotropiques suite à une décomposition eutectoïde au voisinage de 600°C, avec précipitation, des formes cubique et tétragonale qui à son tour, se transforme en phase monoclinique, si le refroidissement s'effectue très lentement.

Ainsi, dans le but d'étudier la stabilité thermique de nos cermets d'anode, nous les avons soumis, à des traitements thermiques à 800°C et 1000°C, pendant 1 heure respectivement, puis à une analyse par DRX. Les résultats obtenus sont par la suite corrélés à ceux obtenus après thermoanalyse par TG-DSC des différents types de cermets. Il est à noter que la vitesse de

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

chauffage utilisée, pour le traitement thermique ainsi que pour l'analyse TG-DSC est de 10°C/min.

III.4.2.1 stabilité thermique des cermets Ni-YSZ

Les résultats obtenus, en terme de structure cristalline, pour le cermet Ni-YSZ (2 :3) soumis aux deux températures considérées, sont donnés par les diffractogrammes en figure III.44.

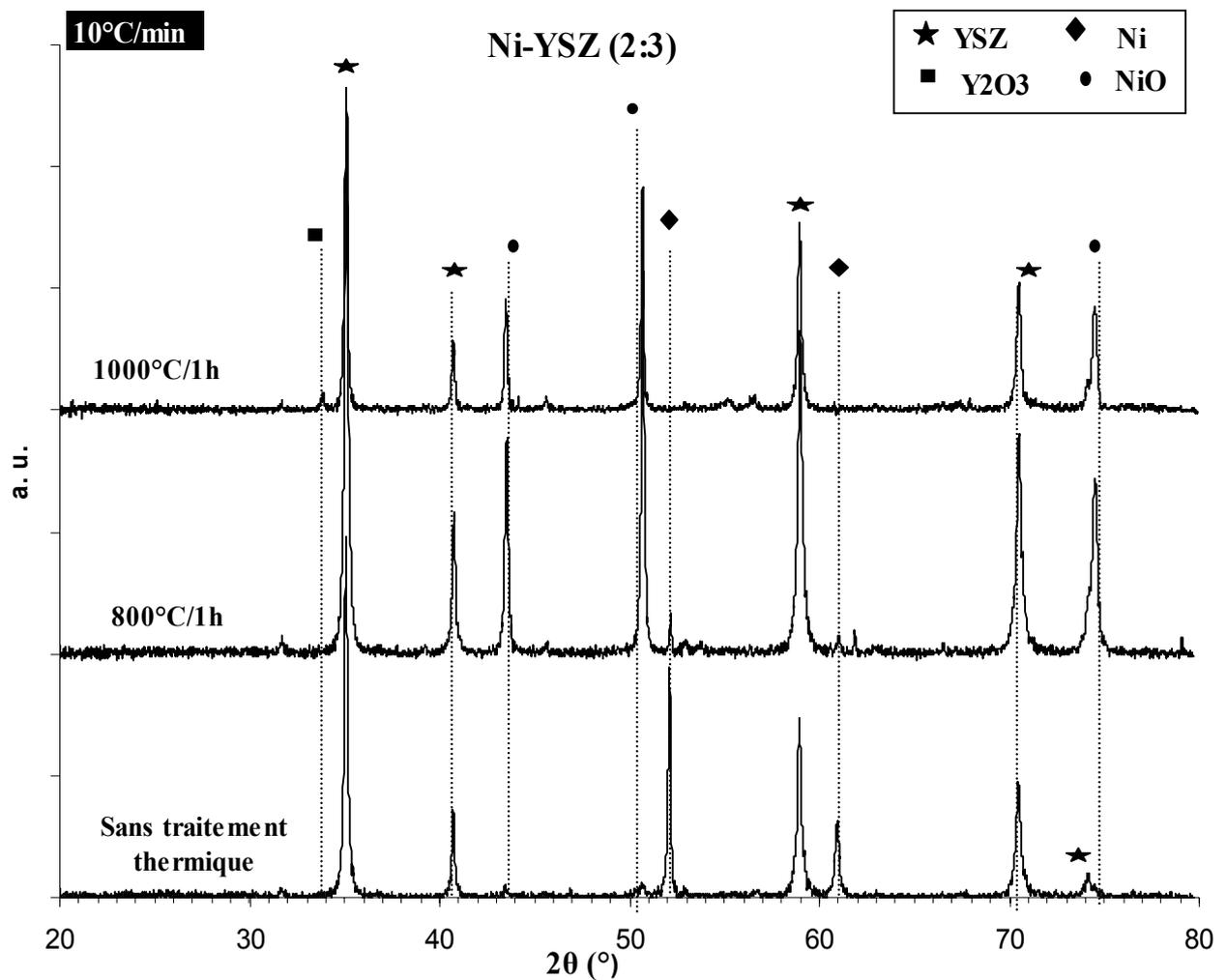


Figure III.44 : Diffractogrammes RX du cermet Ni-YSZ (2:3) soumis à des traitements thermiques aux températures 800° et 1000°C.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Nous pouvons ainsi constater qu'aux deux températures considérées, le cermet présente une forte oxydation du Ni, avec une totale disparition de la forme métallique à 1000°C, où seules les pics caractéristiques de l'oxyde NiO sont reportés. Comme nous l'avons vu précédemment, pour ce même cermet, traité thermiquement à 450°C, cette oxydation est totalement justifiée dans les conditions de travail. Par ailleurs, à 1000°C et contrairement à 800°C, l'apparition d'une nouvelle phase cristalline fut observée, avec un pic d'une intensité relative très faible, et a été identifiée, comme étant celui de la phase cubique de Y_2O_3 (111) à $2\theta = 34,287^\circ$. Ceci, est en adéquation avec les résultats obtenus, dans les travaux cités antérieurement, où là aussi nous assistons, après refroidissement très lent (four fermé), au passage de la zircone dans sa forme cubique, à un mélange de phases cubique et tétragonale qui elle, est passée à la forme monoclinique avec précipitation de Y_2O_3 . Par ailleurs, sur le diffractogramme correspondant, nous n'avons pas pu déceler la présence de la zircone dans sa phase monoclinique.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

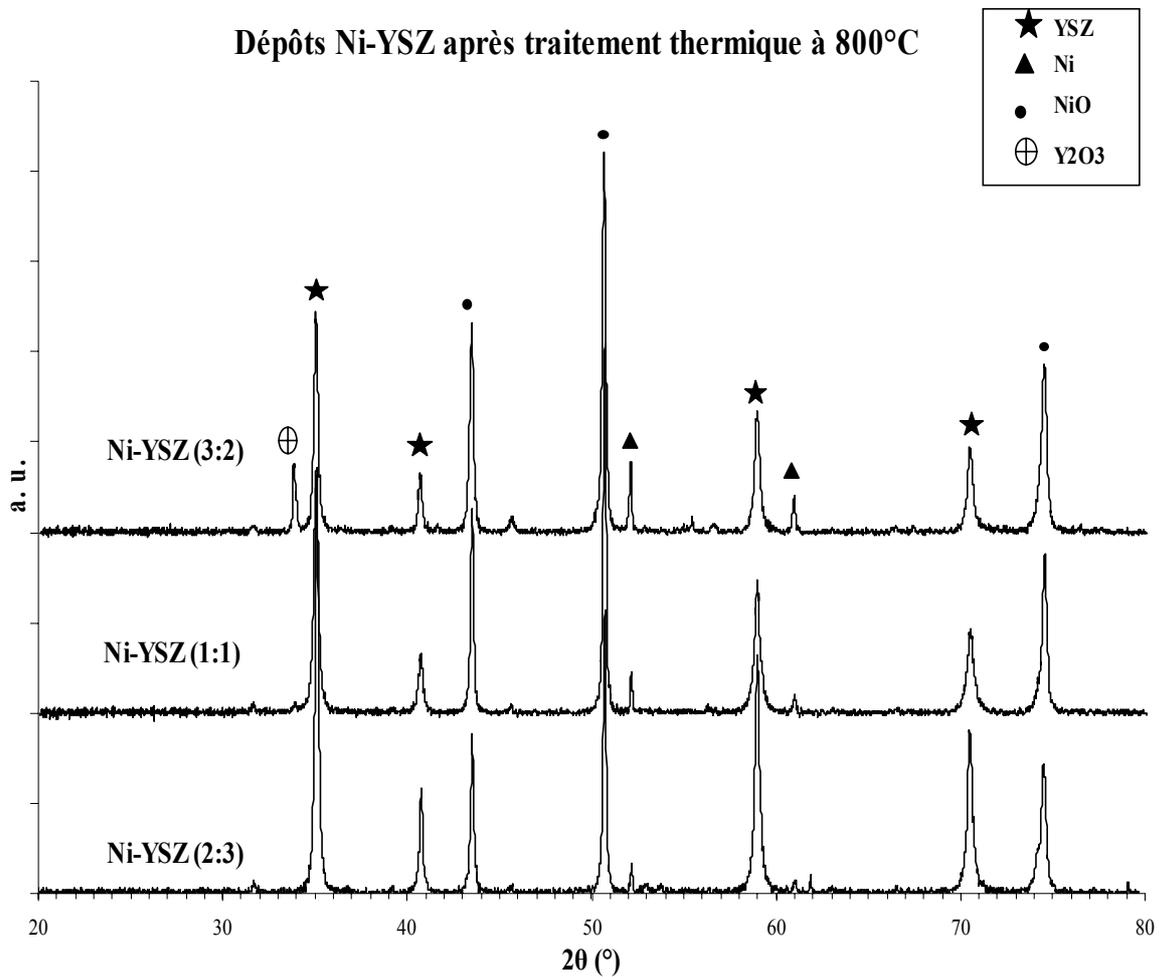


Figure III.45 : Diffractogrammes RX des cermets Ni-YSZ (2:3), (1:1) et (3:2), soumis à un traitement thermique à une température de 800°C.

Ayant observé une certaine stabilité thermique du cermet Ni-YSZ (2:3) à 800°C, nous avons décidé de soumettre les autres cermets Ni-YSZ (1:1) et Ni-YSZ (3:2), à un traitement thermique à 800°C, dans les mêmes conditions, et ce pour voir si le pourcentage massique du métal dans le cermet, avait une influence sur sa stabilité thermique. Les résultats obtenus pour l'analyse DRX sont illustrés par les diffractogrammes en figure III.45. En effet, il est bien clair que, selon la proportion massique du métal dans le cermet, sa stabilité thermique se trouve modifiée. Nous pouvons constater que pour le cermet Ni-YSZ (3 :2), les phases cristallines identifiées, sont les mêmes que celles pour les deux autres cermets, avec néanmoins l'apparition

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

de la phase cubique de Y_2O_3 (111) à $2\theta = 34,287^\circ$. Ceci se traduit par le fait, que ce cermet avec une telle proportion en métal se comporte à $800^\circ C$ comme se comporterait un cermet Ni-YSZ (2 :3) à $1000^\circ C$.

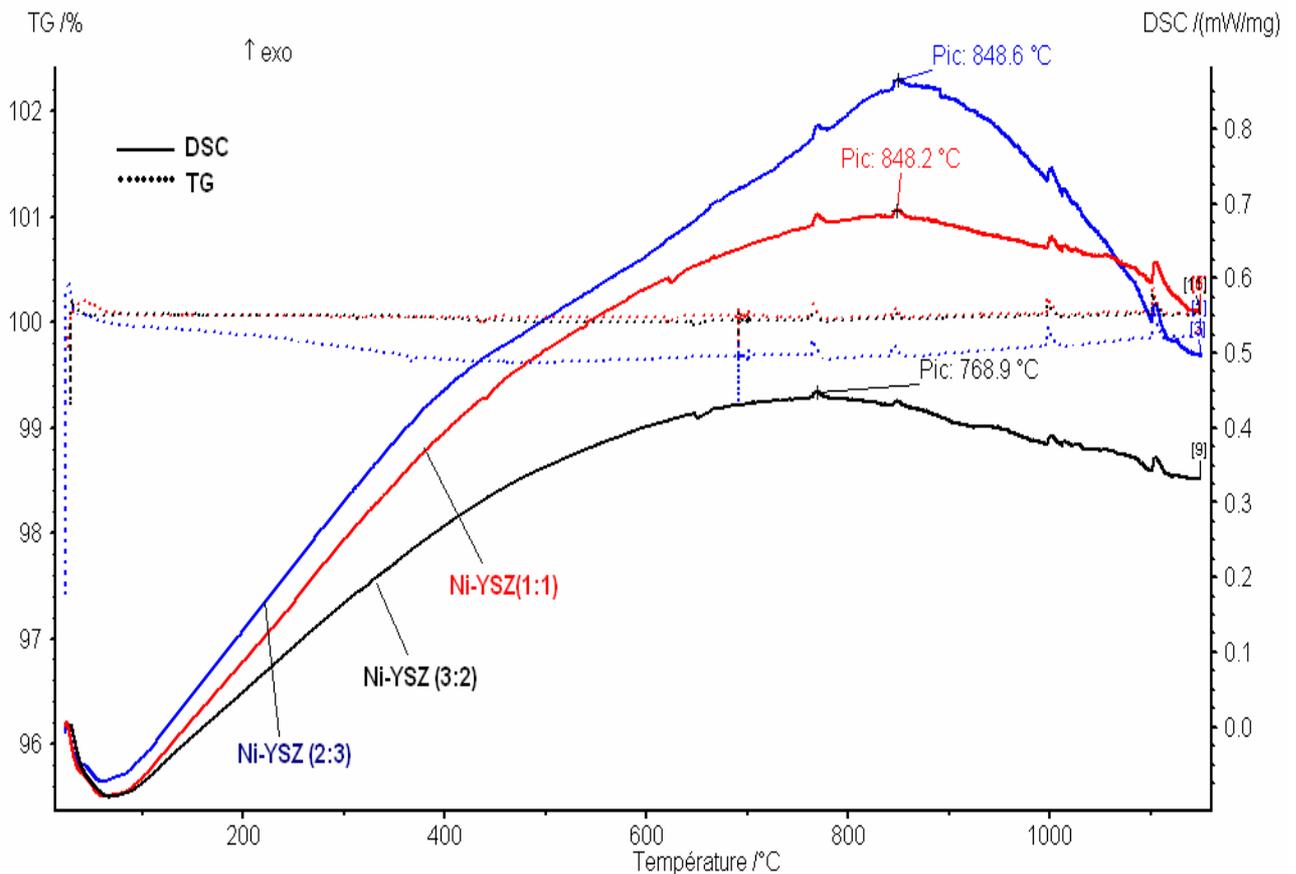


Figure III.46 : Profils d'analyses TG-DSC des cermets Ni-YSZ.

Pour parfaire ce raisonnement, des analyses TG-DSC ont été menées sur ces mêmes cermets, sans traitement thermique préalable. Les résultats obtenus sont donnés par la figure III.46.

De part les profils des signaux correspondant à la thermogravimétrie, nous pouvons constater, qu'il n'y a aucune perte de masse à noter, quelque soit le cermet considéré. Par ailleurs, les signaux de la DSC, indiquent quant à eux des transformations exothermiques, avec des

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

maximums aux températures 848,6°C, 848,2°C et 768,9°C pour les cermets Ni-YSZ aux proportions massiques (2:3), (1:1) et (3:2) respectivement. A ce stade d'investigation, nous ne pouvons dire, qu'elle type de transformation a lieu à ces températures mais néanmoins, il existerait une relation entre les résultats obtenus par DRX et ceux de l'analyse TG-DSC. En effet, il est à remarqué, que pour les deux cermets aux proportions (2:3) et (1:1), les températures maximales pour les phénomènes exothermiques se produisant, sont supérieures à celle observée pour le cermet avec le plus fort taux en métal (3:2) et parallèlement ce cermet en question est pratiquement le seul à être non stable à 800°C. Pour expliquer ce phénomène observé, nous émettons l'hypothèse, qui reste à vérifier, que les températures observées, pour les profils DSC, correspondent aux températures maximales, au-delà desquelles, le cermet commence à devenir instable thermiquement, et donc ceci corrobore, les résultats de l'analyse par DRX, où la température du traitement thermique 800°C est inférieure à celles critiques pour les deux cermets aux plus faibles proportions massique en métal, et où aussi cette même température est supérieure à celle critique observée pour le cermet Ni-YSZ (3 :2).

III.4.2.2 stabilité thermique des cermets Cu-YSZ

Les résultats d'analyse par DRX, du cermet Cu-YSZ (2:3), traité thermiquement, aux deux températures considérées, sont donné par les diffractogrammes en figure III.47. Nous pouvons ainsi constater, que pour les températures de 800°C et 1000°C, le cuivre sous sa forme métallique s'est totalement oxydé sous forme de CuO, dont la forme cristalline et la position du pic caractérisant l'orientation préférentielle, ont été donnés précédemment, pour le traitement thermique à 450°C. Par ailleurs, nous remarquons, que là aussi, le cermet ayant été soumis à une température de 1000° pendant 1heure, présente l'apparition de nouvelles phases cristallines : Y₂O₃ (111) à 2θ= 34,287° et ZrO₂ sous sa forme monoclinique dont le pic caractéristique (-111) à 2θ= 32,836°.

Ce résultat, cadre très bien avec ce que nous avons pu constater précédemment, pour le cermet Ni-YSZ et donc, ce sont les mêmes explications qui peuvent être apportées. Il est à noter que dans ce cas de cermet, nous avons tout de même, pu déceler la présence de la phase monoclinique de ZrO₂.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

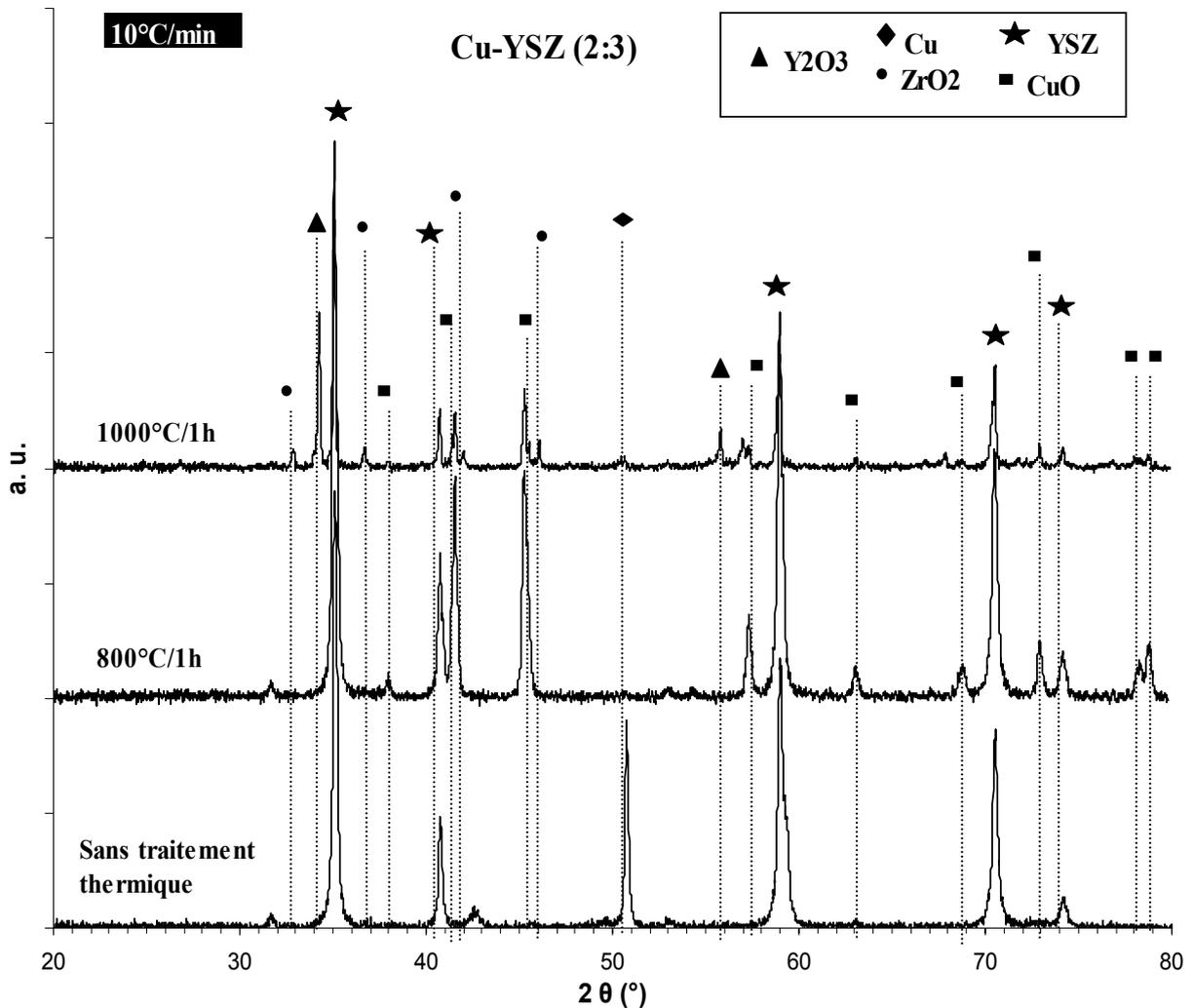


Figure III.47 : Diffractogrammes RX du cermet Cu-YSZ (2:3) soumis à des traitements thermiques aux températures 800° et 1000°C.

D'autre part, en ce qui concerne l'influence, du taux du métal dans le cermet, sur sa stabilité thermique, les résultats donnés en figures III.48, montrent que les mêmes conclusions faites sur les cermets Ni-YSZ restent toujours valables, car là aussi plus le cermet est riche en métal Cu-YSZ (3:2) et plus il est instable thermiquement, se conduisant ainsi, comme le cermet à (2:3) à 1000°C.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

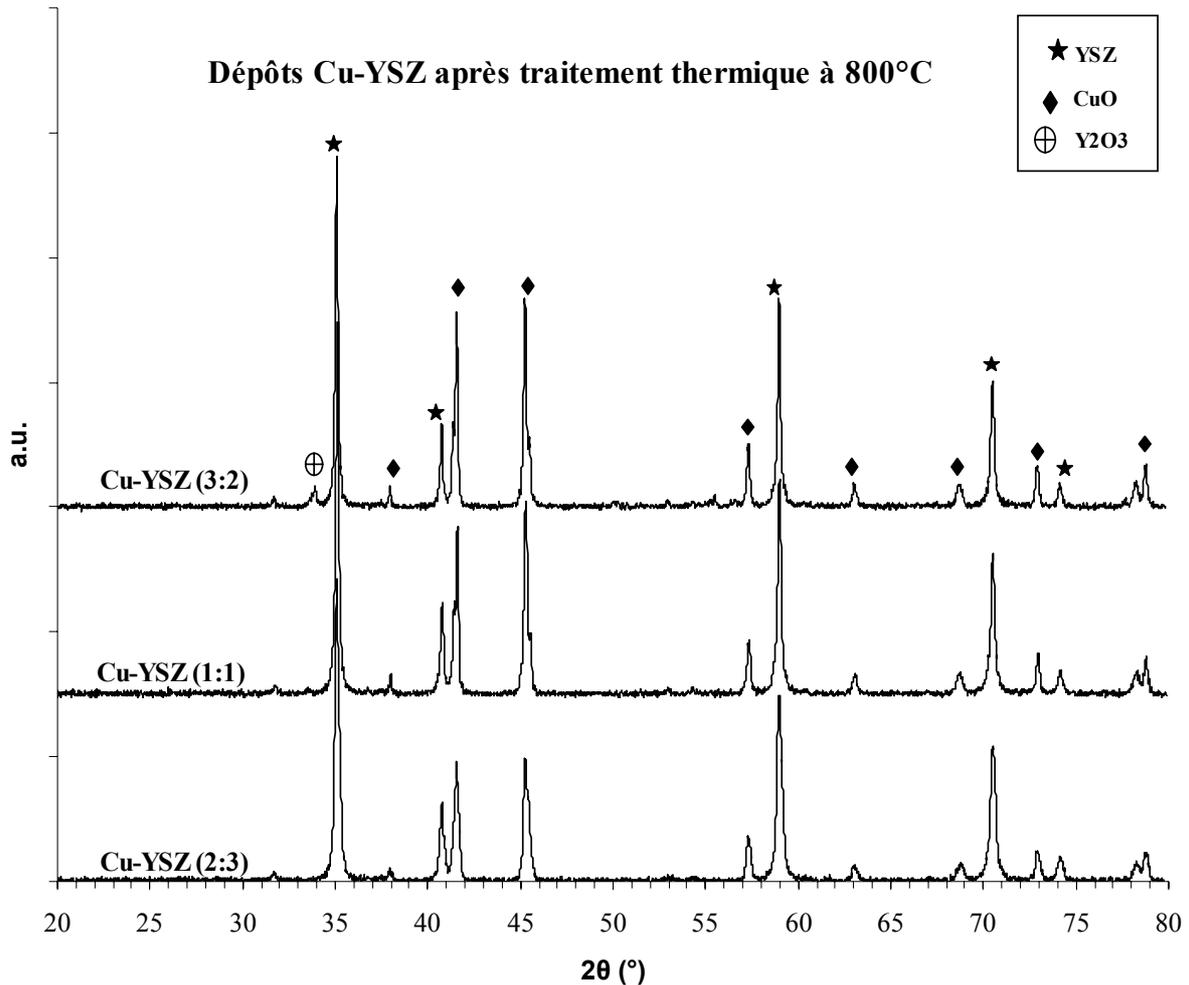


Figure III.48 : Diffractogrammes RX des cermets Cu-YSZ (2:3), (1:1) et (3:2), soumis à un traitement thermique à une température de 800°C.

L'analyse par TG-DSC, menée sur les cermets Cu-YSZ, aux différentes proportions massiques, a révélé quant à elle, selon la figure III.49, qu'il n'y a eu aucune perte de masse en se référant aux signaux de la TG. Par ailleurs, pour ce qui est des signaux de DSC, ils mettent tous en évidence, un pic endothermique, caractérisant la fusion du cuivre, aux températures respectives 1071,6°C, 1073°C et 1072,4°C. Nous remarquerons, que ces températures caractérisant un changement de phase bien défini, d'un état solide vers un état liquide, sont très proches, avec une moyenne à $\sim 1072,3^\circ\text{C}$, légèrement en dessous de celle de fusion pour le cuivre à l'état pur (1084,6°C). Il est à noter que, dans les conditions d'analyse TG- DSC,

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

s'effectuant, sous courant d'azote, la forme métallique du Cu, a pu être détecté à haute température et révélée par le pic de fusion. Ceci nous mène à confirmer qu'il n'y a pas de phénomènes d'oxydation dans ces conditions d'analyse. D'un autre côté, nous pouvons constater là aussi, la présence d'une transformation exothermique, précédant la fusion du cuivre, avec des maximums aux températures 848,7°C, 848°C et 769°C pour les cermets Cu-YSZ aux proportions respectives (2:3), (1:1) et (3:2). Nous pouvons ainsi remarquer, que ces cermets, observent le même comportement que ceux des cermets Ni-YSZ, et donc nous pouvons avancer, là aussi, la même hypothèse émise précédemment. Où le cermet Cu-YSZ (3:2) ayant une température critique inférieure à 800°C est le moins stable thermiquement à haute température.

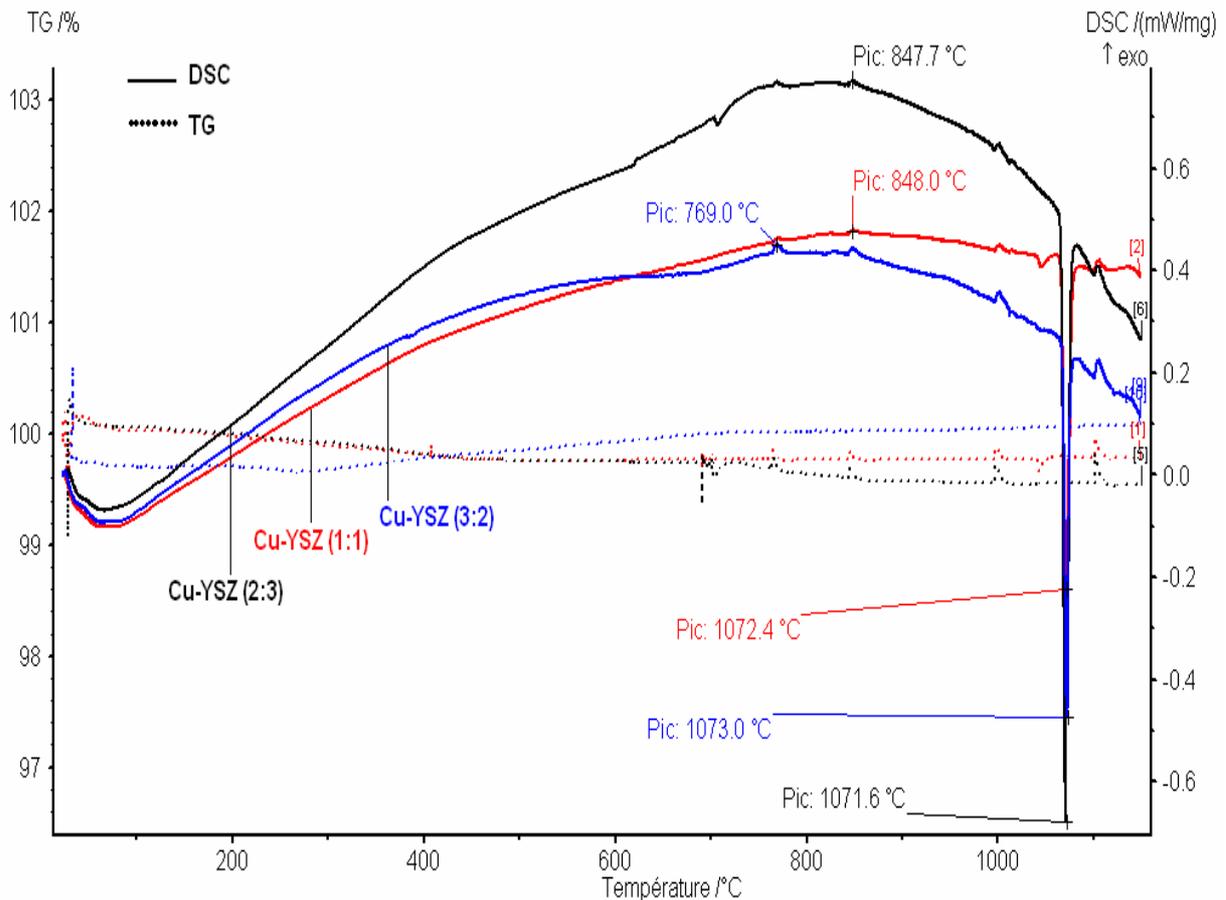


Figure III.49 : Profils d'analyses TG-DSC des cermets Cu-YSZ.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

III.4.2.3 stabilité thermique des cermets Co-YSZ

Le cermet Co-YSZ (2:3), soumis à des traitements thermiques à 800°C et 1000°C, a présenté, en terme d'analyse par DRX, les résultats illustrés par la figure III.50. Nous constatons, que pour ce cermet aussi, à 800°C et 1000°C, le cobalt s'est totalement oxydé en Co_3O_4 et qu'à 1000°C, nous avons l'apparitions de la Y_2O_3 sous sa forme cubique. Le phénomène étant le même que celui observé pour les deux autres cermets, toutes les explications apportées, antérieurement dans ce sens, restent valables.

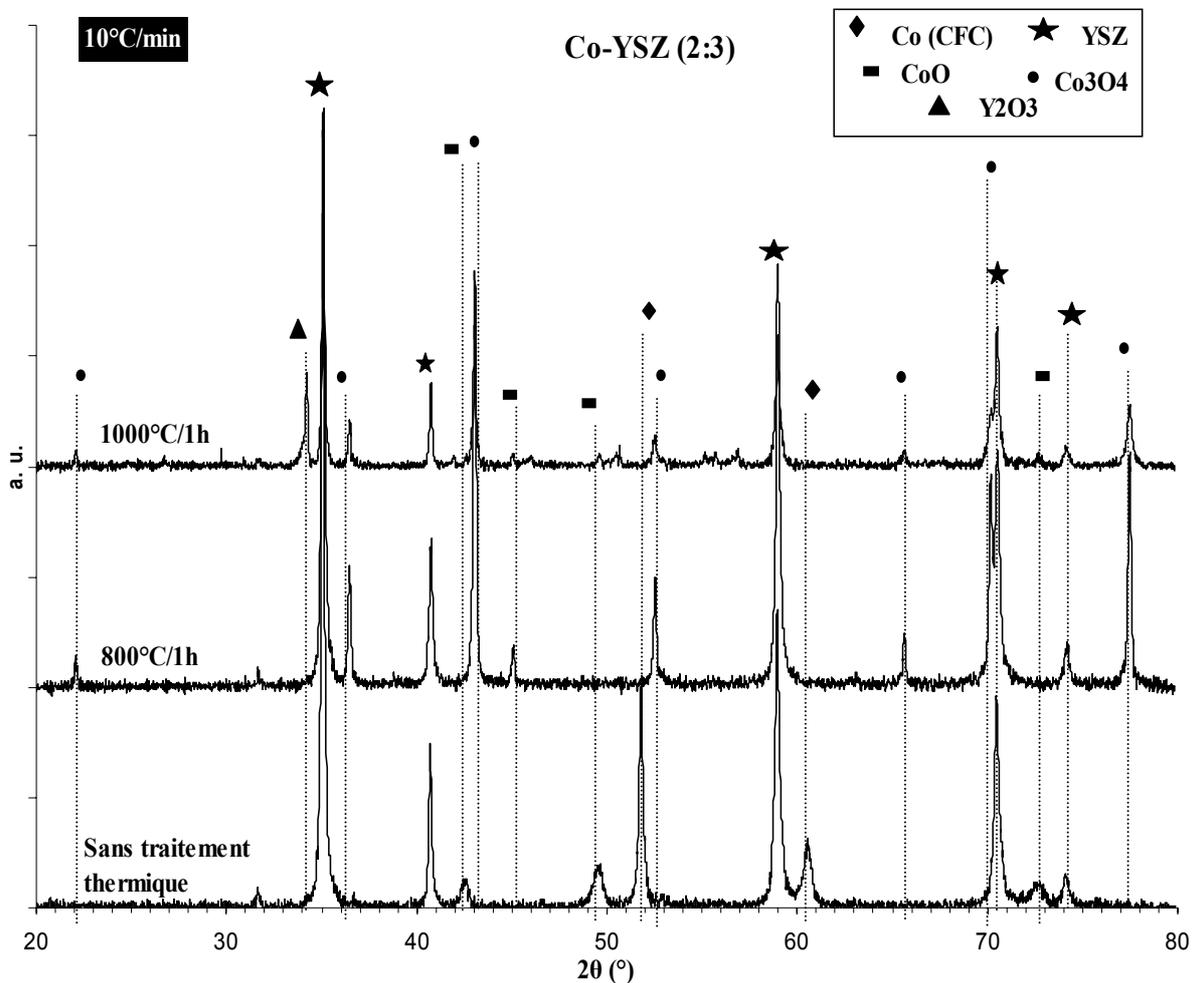


Figure III.50 : Diffractogrammes RX du cermet Co-YSZ (2:3) soumis à des traitements thermiques aux températures 800° et 1000°C.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Pour ce qui est, de l'influence du pourcentage métallique dans le cermet sur sa stabilité thermique, l'analyse par DRX, des différents cermets Co-YSZ, soumis à une température de 800°C, les résultats illustrés en figure III.51, montrent que, ces cermets présentent, eux aussi, le mêmes comportement, reporté pour les autres cermets Ni-YSZ et Cu-YSZ, aux proportions respectives. En effet, le cermet le plus riche en cobalt présente la plus mauvaise stabilité thermique, avec l'apparition de la décomposition eutectoïde décrite précédemment.

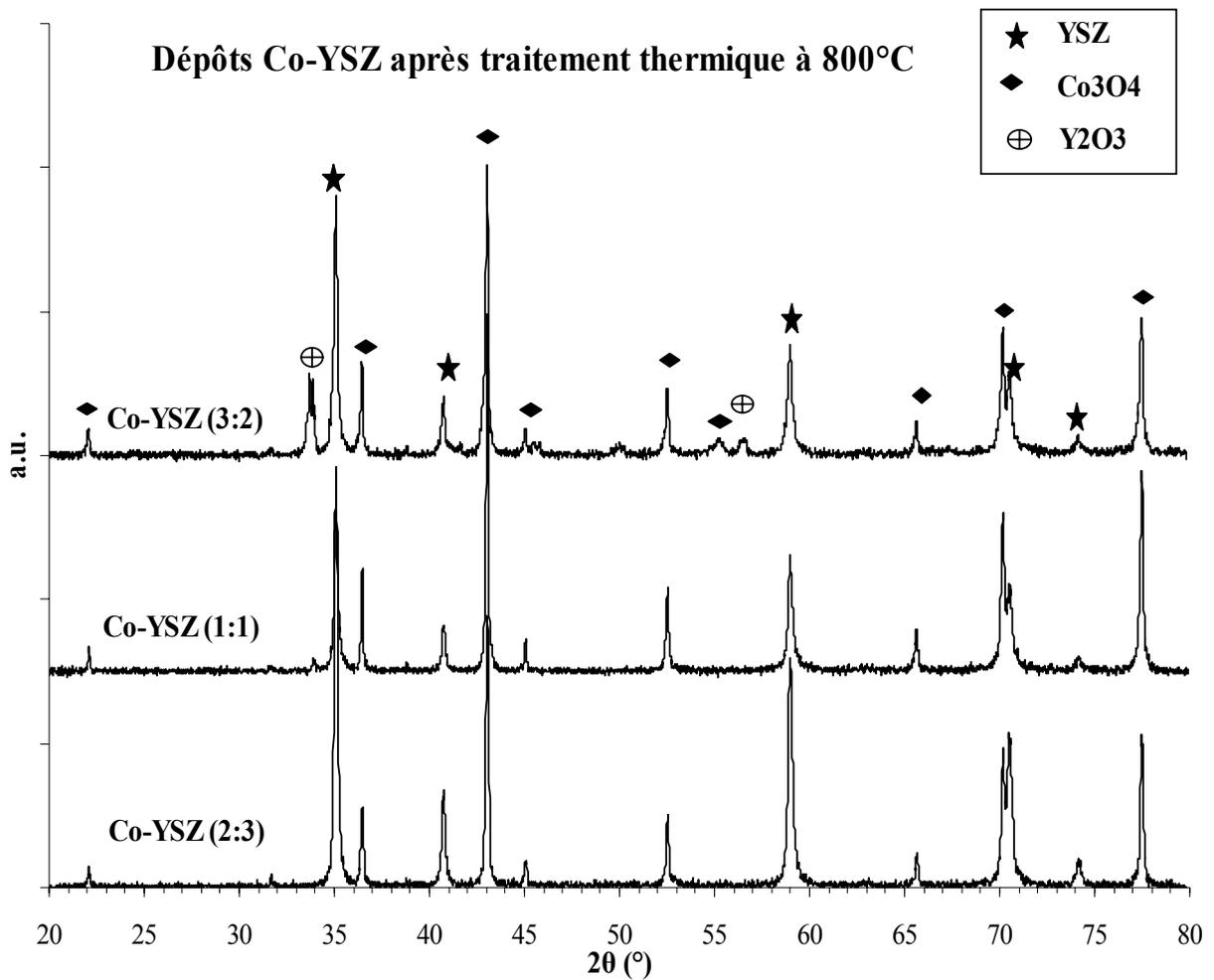


Figure III.51 : Diffractogrammes RX des cermets Co-YSZ (2:3), (1:1) et (3:2), soumis à un traitement thermique à une température de 800°C.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

L'analyse de ces mêmes cermets, sans traitement thermique préalable, par TG-DSC, a révélé quant à elle, selon la figure III.52, des comportements différents de ceux observés pour les deux autres cas de cermets. Néanmoins, les signaux de la TG ne dévoilent aucune perte de masse. Pour ce qui des signaux DSC, seul le cermet Co-YSZ (3:2) observe un comportement comparable à celui des autres types de cermets à la même proportion, avec un maximum de température à 588,4°C, pour le phénomène exothermique observé. Ainsi, nous ne pouvons faire de corrélation entre analyse DRX et TG-DSC que pour ce cermet, où là aussi, considérant la température précédente, comme étant le seuil critique, pour la stabilité thermique du cermet, la soumission de ce cermet à une température supérieure, engendrerait forcément une décomposition eutectoïde lors de son lent refroidissement.

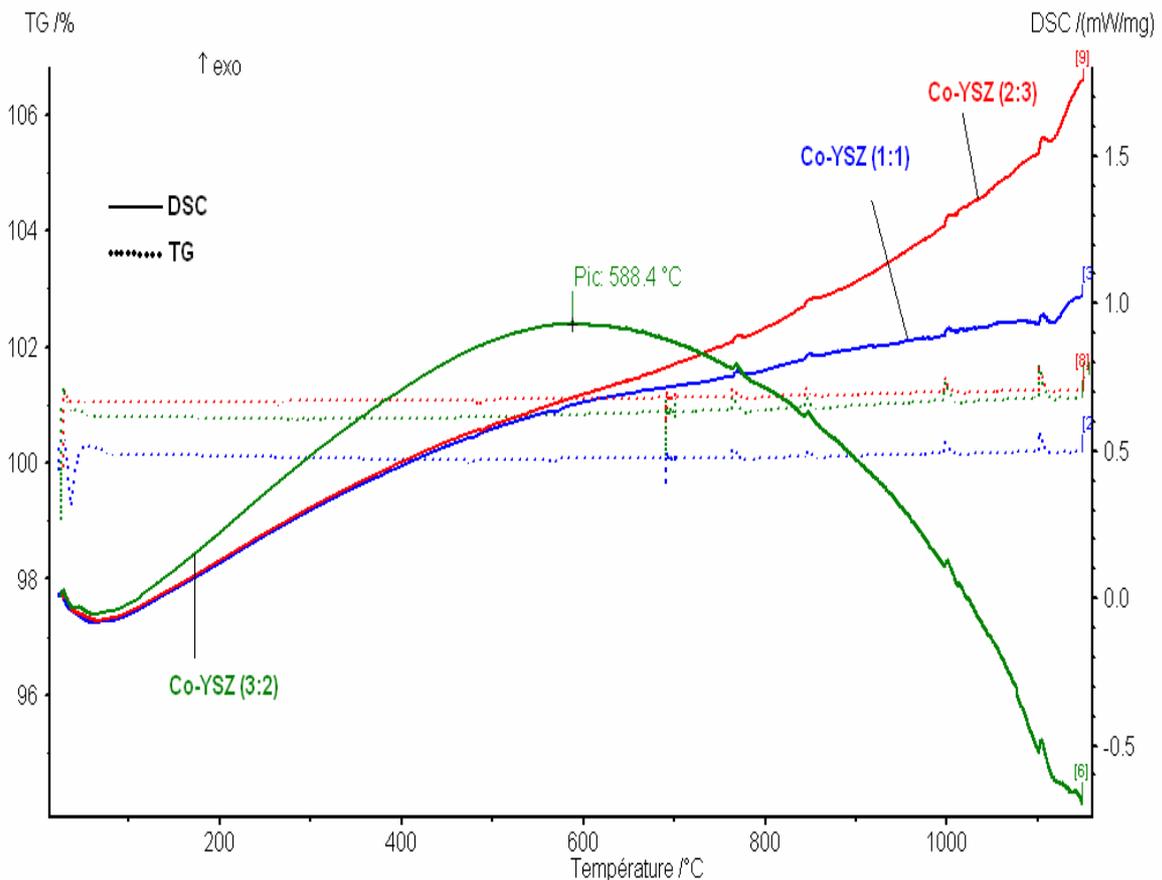


Figure III.52 : Profils d'analyses TG-DSC des cermets Co-YSZ.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

III.4.2.4 stabilité thermique du cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5)

Le cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) a été soumis aux mêmes traitements thermiques que les autres, en termes d'analyse par DRX, les résultats obtenus sont illustrés par la figure III. 53 et par la figure III.54, pour ce qui est de l'analyse par TG-DSC.

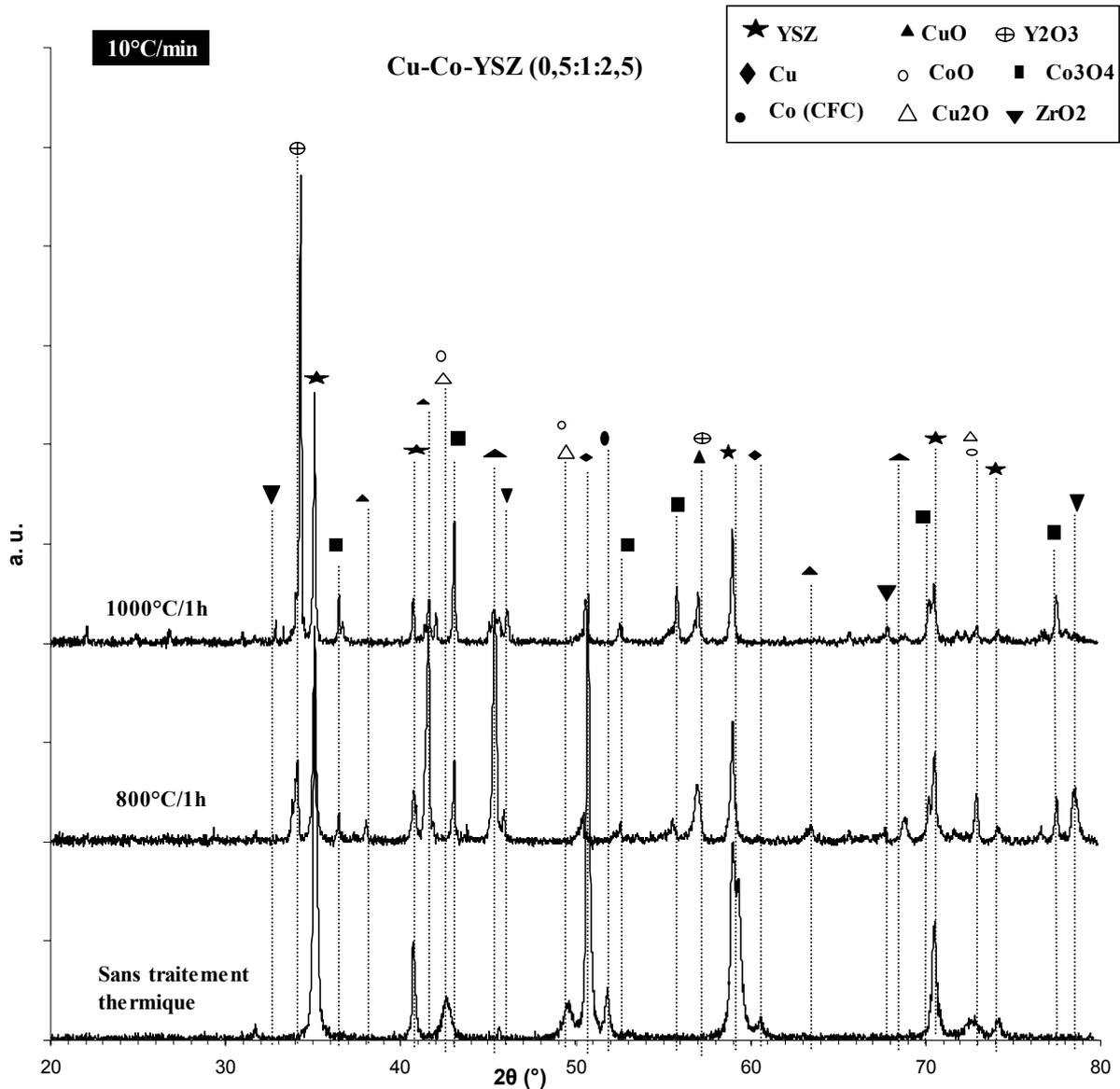


Figure III.53 : Diffractogrammes RX du cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) soumis à des traitements thermiques aux températures 800° et 1000°C.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

A travers les résultats obtenus, pour l'analyse cristalline, nous remarquerons que, les métaux Cu et Co présents dans le cermet initial, ne sont plus présents à 800°C et 1000°C, et qu'ils se sont totalement oxydés en CuO et Co₃O₄. L'obtention de ces oxydes, ayant transité bien sure, par la formation d'oxydes respectifs Cu₂O et CoO comme décrit précédemment, pour les cermets traités à 450°C. Par ailleurs, nous constatons pour ce cas de cermet, qu'il n'est pas stable thermiquement ni à 800°C et encore moins à 1000°C. Ceci se traduit par l'apparition de la décomposition eutectoïde, mentionnée auparavant, et qui est d'autant plus flagrante pour une température de 1000°C.

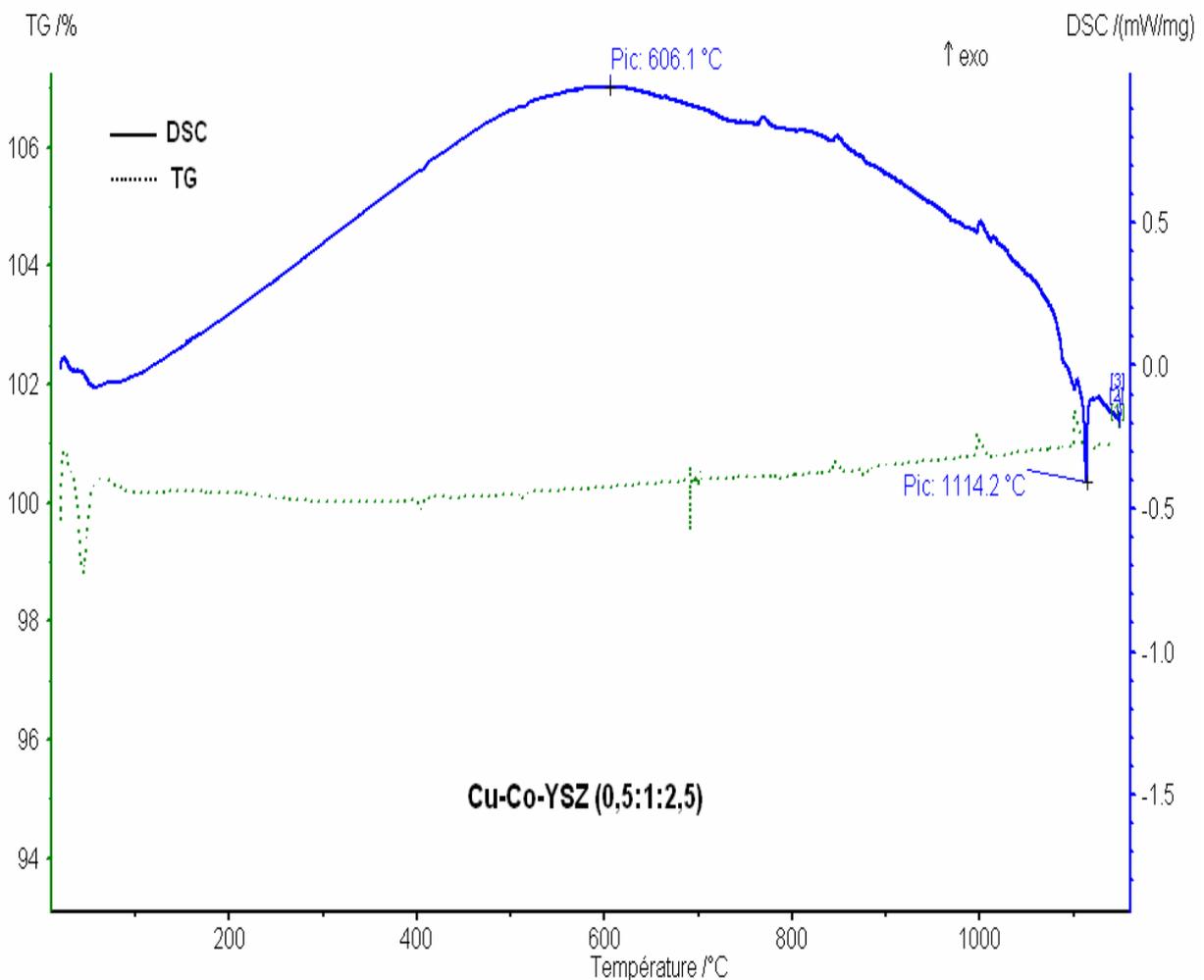


Figure III.54 : Profil d'analyse TG-DSC du cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

La corrélation de ce résultat avec ceux de l'analyse TG-DSC, donnés par la figure III.54, reste toutàfait possible, où l'on peut observer l'existence d'un phénomène exothermique avec un maximum à 606,1°C. En adoptant le même raisonnement que pour les autres cas de cermets, là aussi, le seuil critique pour la stabilité thermique de ce cermet est au alentour de 606°C et donc un fois qu'il est soumis à une température supérieure, la zircone cubique, perd sa stabilité et subit une décomposition eutectoïde lors de son lent refroidissement. Par ailleurs, il est à signaler que l'analyse TG n'a révélé, là aussi, aucune perte de masse. Un pic endothermique, à 1114,2°C, fut observé, par contre sur le signal DSC, indiquant sans doute la fusion du Cu. C'est une température légèrement supérieure à celle du cuivre pur, mais qui est justifiée vu qu'il se trouve dispersé dans une matrice céramique.

III.4.2.5 stabilité thermique du cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2)

Après avoir été traité thermiquement à 800°C et 1000°C, le cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) fut analysé par DRX, et les résultats obtenus ont été reportés, sur la figure III.55. Ainsi, nous pouvons constater, que tous les métaux ont disparus à ces températures considérées, et sont passés, à leurs formes les plus oxydées NiO, CuO et Co₃O₄, à une température de 800°C où ils sont encore décelables. Par contre à 1000°C, seul le NiO est encore présent et les autres oxydes ont apparemment disparus, au profit une nouvelle phase cristalline détectée, caractérisant un oxyde binaire, Cu_{0,76}Co_{2,24}O₄ dans une forme CFC, avec une orientation préférentielle (311) à $2\theta = 42,993^\circ$. Par ailleurs, pour ce qui est de la stabilité de la matrice céramique, nous constatons qu'à 800°C elle l'est encore, contrairement à 1000°C, où là aussi on observe une décompositions eutectoïde pour la YSZ, révélée par l'apparitions des pics caractéristiques de Y₂O₃ et ZrO₂.

Pour parfaire ces résultats, nous avons soumis ce même cermet, sans traitement thermique, à une analyse par TG-DSC dont les résultats sont donnés par la figure III.56.

A travers le signal de l'analyse TG, il se révèle un léger changement de masse, avoisinant les 2% au alentour de 400°C, que l'on ne peut expliquer à ce stade d'investigation. Pour la suite de notre raisonnement, nous le considérerons comme négligeable. Pour ce qui, de l'analyse DSC, elle dévoile un petit pic endothermique vers 1074,5°C, relatif sans doute à la fusion du cuivre, précédé d'un maximum exothermique à ~1060,3°C. Si l'on adopte le même raisonnement que

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

pour les autres cermets, le comportement de ce cermet, observé à 800°C, se trouve totalement justifié, où n'ayant pas encore atteint cette température seuil de 1060°C, le cermet reste stable donc pas de décomposition eutectoïde, à relever. Par contre, ce raisonnement s'effondre, pour le cas où le cermet est soumis à une température de 1000°C, qui reste inférieure à celle critique dévoilée par l'analyse DSC.

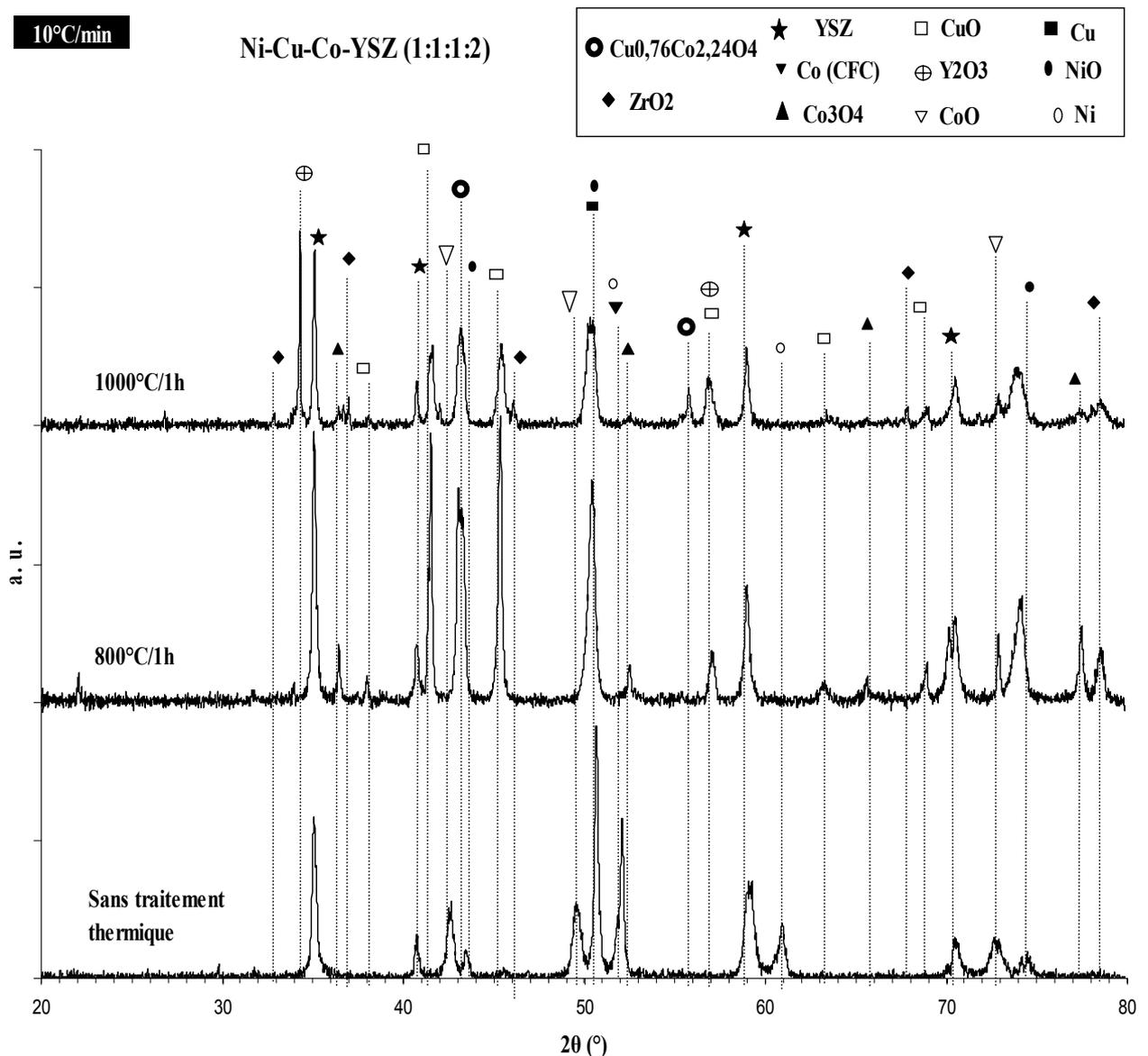


Figure III.55 : Diffractogrammes RX du cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) soumis à des traitements thermiques aux températures 800° et 1000°C.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

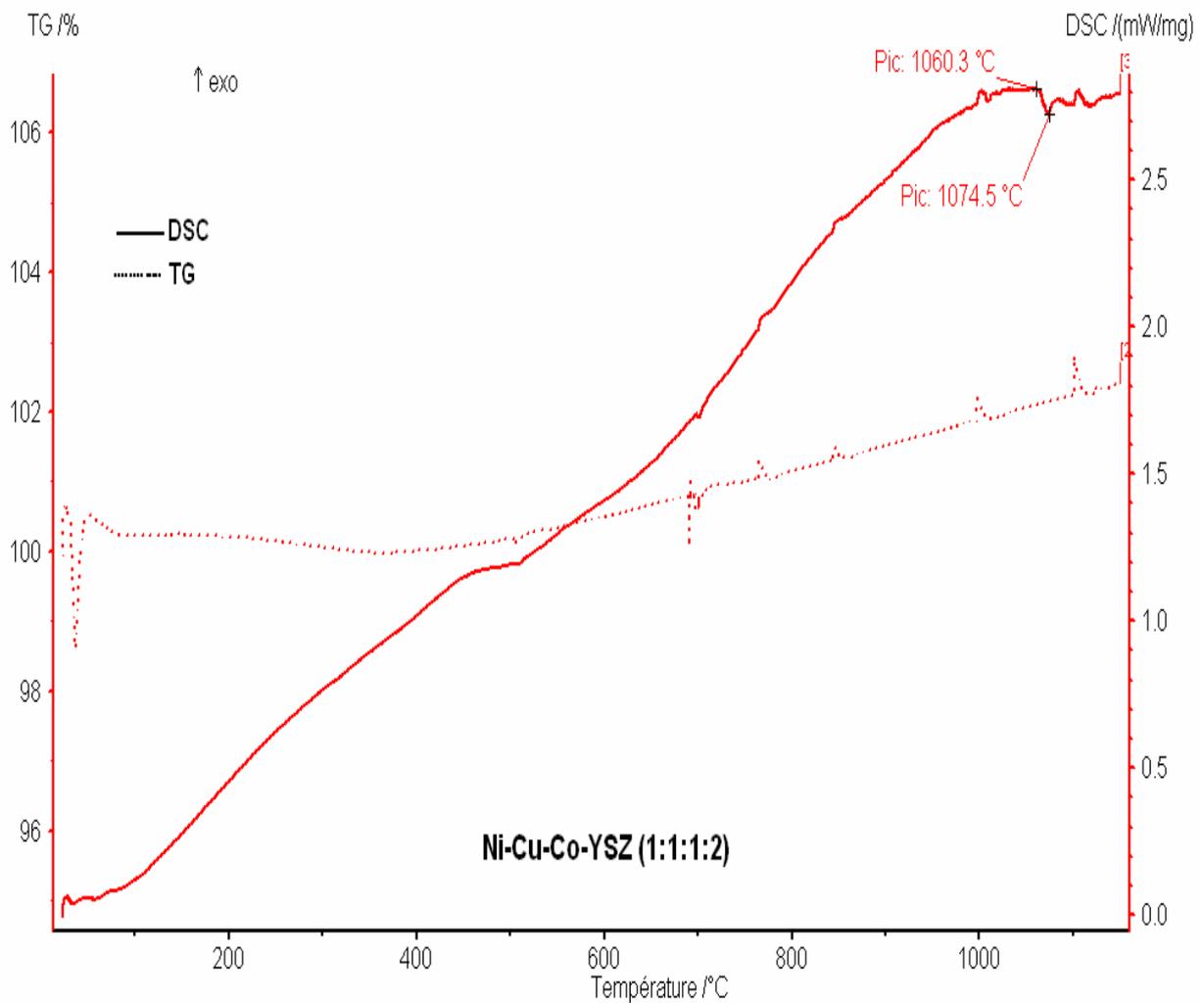


Figure III.56 : Profil d'analyse TG-DSC du cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2).

Pour avoir une vision plus globale sur les différents changements de structures cristallines ayant lieu à ces deux températures de traitements thermiques, les différentes phases cristallines aux deux températures et pour l'ensemble des cermets étudiés, sont données par le tableau III.7 comme suit :

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Tableau III.7 : Récapitulatif des phases cristallines identifiées pour les différents cermets à 800°C et 1000°C.

Dépôt de cermet	Phases identifiées	Position du pic 2θ (°)	Type de maille	Paramètres de maille (Å)
Ni-YSZ (2:3) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	NiO (200)	50,705	CFC*	a=b=c= 4,177
Ni-YSZ (1:1) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	NiO (200)	50,705	CFC*	a=b=c= 4,177
Ni-YSZ (3:2) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	NiO (200)	50,705	CFC*	a=b=c= 4,177
	Y ₂ O ₃ (111)	34,287	CFC*	a=b=c= 5,264
Ni-YSZ (2:3) à 1000°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	NiO (200)	50,705	CFC*	a=b=c= 4,177
	Y ₂ O ₃ (111)	34,287	CFC*	a=b=c= 5,264
Cu-YSZ (2 :3) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	CuO (111)	45,268	mS##	$\gamma = 99,51^\circ$ a = 4,688 b = 3,422 c =5,131
Cu-YSZ (1:1) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	CuO (111)	45,268	mS##	$\gamma = 99,51^\circ$ a = 4,688 b = 3,422 c =5,131
Cu-YSZ (3:2) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	CuO (111)	45,268	mS##	$\gamma = 99,51^\circ$ a = 4,688 b = 3,422 c =5,131
	Y ₂ O ₃ (111)	34,287	CFC*	a=b=c= 5,264
	ZrO ₂ (-111)	32,836	M'	$\gamma = 99,22^\circ$ a = 5,312 b = 5, 212 c =5,147
Cu-YSZ (2:3) à 1000°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	CuO (111)	45,268	mS##	$\gamma = 99,51^\circ$ a = 4,688 b = 3,422 c =5,131
	Y ₂ O ₃ (111)	34,287	CFC*	a=b=c= 5,264

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermet d'anode

	ZrO ₂ (-111)	32,836	M [!]	$\gamma = 99,22^\circ$ a = 5,312 b = 5, 212 c = 5,147
Co-YSZ (2 :3) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	Co ₃ O ₄ (311)	43,067	CFC [?]	a=b=c= 8,083
Co-YSZ (1 :1) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	Co ₃ O ₄ (311)	43,067	CFC [?]	a=b=c= 8,083
Co-YSZ (3 :2) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	Co ₃ O ₄ (311)	43,067	CFC [?]	a=b=c= 8,083
	Y ₂ O ₃ (111)	34,287	CFC*	a=b=c= 5,264
Co-YSZ (2 :3) à 1000°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	Co ₃ O ₄ (311)	43,067	CFC [?]	a=b=c= 8,083
	Y ₂ O ₃ (111)	34,287	CFC*	a=b=c= 5,264
Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	Co ₃ O ₄ (311)	43,067	CFC [?]	a=b=c= 8,083
	Y ₂ O ₃ (111)	34,287	CFC*	a=b=c= 5,264
Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) à 1000°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	Co ₃ O ₄ (311)	43,067	CFC [?]	a=b=c= 8,083
	Y ₂ O ₃ (111)	34,287	CFC*	a=b=c= 5,264
	ZrO ₂ (-111)	32,836	M [!]	$\gamma = 99,22^\circ$ a = 5,312 b = 5, 212 c = 5,147
Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) à 800°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	NiO (200)	50,705	CFC*	a=b=c= 4,177
	Co ₃ O ₄ (311)	43,067	CFC [?]	a=b=c= 8,083
	CuO (111)	45,268	mS###	$\gamma = 99,51^\circ$ a = 4,688 b = 3,422 c = 5,131
Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) à 1000°C	YSZ (111)	35,081	CFC*	a=b=c= 5,139
	NiO (200)	50,705	CFC*	a=b=c= 4,177
	Y ₂ O ₃ (111)	34,287	CFC*	a=b=c= 5,264
	ZrO ₂ (-111)	32,836	M [!]	$\gamma = 99,22^\circ$ a = 5,312 b = 5, 212 c = 5,147
	Cu _{0,76} Co _{2,24} O ₄ (311)	42,993	CFC [?]	a=b=c= 8,098

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

Avec :

- *appartient au groupe d'espace Fm-3m (n° 225)
- ** appartient au groupe d'espace P6₃/mmc (n° 194)
- *** n'a pas pu être estimée à cause de la forte mitoyenneté entre les pics caractéristiques du Ni (111) et de Co (111).
- # cubique primitive appartient au groupe d'espace Pn-3m (n° 224)
- ## monoclinique à faces centrées appartient au groupe d'espace C2/c (n° 15)
- ! monoclinique appartient au groupe d'espace P21/a (n° 14)
- ? appartient au groupe d'espace Fd-3m (n° 227)

Pour résumer, nous dirons que pour le cas des cermets monométalliques, ceux aux proportions massiques de (2 :3), sont les cermets, présentant la meilleure stabilité thermique, à 800°C mais ils restent vulnérables à 1000°C ; où est observée une décomposition eutectoïde de la matrice céramique YSZ. Pour ce qui est du cermet bimétallique, soumis aux mêmes traitements thermiques, il n'est malheureusement pas stable thermiquement, ni à 800°C et moins encore à 1000°C, réduisant ainsi son utilisation comme anode, à des températures inférieures à 800°C. En fin, pour le cermet trimétallique, il se présente comme étant, stable à 800°C mais ne l'est plus à 1000°C, comme pour les autres cermets.

III.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, dédié aux résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail de thèse, nous avons pu voir, tout le processus d'élaboration et de caractérisation des cermets d'anodes, partant des différentes poudres initiales aux dépôts respectifs. Dans un premier temps, nous avons traité de la préparation des poudres projetables et leurs caractérisations. Par la suite, nous avons optimisé les conditions opératoires de projection APS, pour une poudre, afin d'obtenir des cermets les plus poreux possible.

Ayant fixé les meilleurs paramètres de projection, nous les avons appliqués, à toutes les poudres préalablement préparées, et ce afin de pouvoir établir des comparaisons, entre eux. Les résultats ainsi obtenus, en termes de morphologie, de microstructure et de phases cristallines identifiées, ont été discutés en fonction de la nature des cermets considérés, d'une part, et de la

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

proportion massique du métal dans le cermet. En effet, le taux de porosité, fut fortement influencé, par la nature du cermet et par sa teneur en métal, pour ce qui est de la morphologie générale, elle fut la même pour tous, caractéristiques des dépôts élaborés par projection APS.

L'analyse cristalline par DRX, a montré quant à elle, que la nature des phases identifiées restait toujours la même, pour un type de cermet donné, malgré la variation de sa teneur en métal, d'un dépôt à un autre. Aussi, à travers cette analyse, il a pu être constaté, que les dépôts présentaient d'une manière générale les mêmes phases cristallines, ayant été identifiées pour leurs poudres respectives, à l'exception près pour les dépôts contenant du cobalt, où seule la phase cubique de ce métal fut décelée et non pas les deux phases, hexagonale et cubique, identifiées pour la poudre correspondante. Par ailleurs, nous avons aussi réussi à obtenir, après projection, une matrice céramique YSZ dans sa phase cristalline cubique, la plus recherchée de part ses bonnes propriétés conductrices d'ions à haute température, une phase identifiée pour toutes les poudres de départ. Ces phénomènes pour YSZ et le cobalt, s'expliquèrent par le fait que, les conditions du processus d'élaboration des cermets par APS, favorise de tels comportements où les éléments en fusion, se trouvent figés, dans leurs forme allotropiques, les plus stables à haute température, suite au refroidissement extrêmement rapide, qu'ils subissent au contact du substrat.

Par la suite, des mesures de résistivité en fonction de la température, ont été menées sur certains cermets de familles différentes, les résultats ainsi obtenus, ont été corrélés à ceux de l'analyse cristalline par DRX, de ces mêmes cermets, ayant été soumis à des traitements thermiques, à des températures bien choisies. Il fut observé que d'une manière générale, que les chutes brutales, en terme de conductivité à des températures données, étaient dues, à l'oxydation des métaux contenus dans les cermets, sous l'effet de l'air ambiant et de la température, et que seules les cermets Ni-YSZ, résistaient à ce phénomène à 450°C.

Par ailleurs, cherchant à connaître le comportement thermique de nos cermets, nous les avons portés à des températures de traitements thermiques bien plus supérieures, 800°C et 1000°C. Les résultats obtenus, en terme d'analyse de structure cristalline et TG-DSC, montrèrent que tous les types de cermets étudiés, sont instables thermiquement à 1000°C et que

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

pour les cermets monométalliques, l'accroissement de la proportion massique du métal dans le cermet, réduisait fortement sa stabilité thermique, traduite par une décomposition eutectoïde de la matrice céramique YSZ, lors de son lent refroidissement dans un four fermé. Et pour conclure, nous dirons que, les cermets Ni-YSZ (2 :3) et Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2), se révélèrent les plus prometteurs, avec une bonne stabilité thermique à 800°C, la température habituelle de fonctionnement des piles SOFC, une bonne porosité et surface spécifique et un bon comportement, en terme de conductivité électrique, pour ce qui est du premier cermet, en fonction de la température.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

III.6 Références bibliographiques

- [1] A. Kulkarni, S. Sampath, A. Goland, H. Herman, B. Dowd, Computed microtomography studies to characterize microstructure-property correlations in thermal sprayed alumina deposits, *Scripta mater.*, 43, 471-476, (2000).
- [2] M. Friis, C. Persson, J. Wigren, Influence of particle in-flight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized ZrO₂, *Surface and coatings technology* 141, 115-127, (2001).
- [3] P. Saravanan, V. Selvarajan, M.P. Srivastava, S.V. Joshi, G. Sundararajan, 'Influence of spraying variables on structure and properties of plasma sprayed alumina coatings', *British Ceramic Transactions*, 99, 6, 241-247, (2000).
- [4] K.A. Khor, X.J. Chen, S.H. Chan, L.G. Yu, Microstructure-property modifications in plasma sprayed 20 wt.% yttria stabilized zirconia electrolyte by spark plasma sintering (SPS) technique, *Materials Science and Engineering*, A366, 120–126, (2004).
- [5] Bo Liang, Hanlin Liao, Chuanxian Ding, Christian Coddet, Nanostructured zirconia–30 vol.% alumina composite coatings deposited by atmospheric plasma spraying, *Thin Solid Films* 484, 225 – 231, (2005).
- [6] C.H. Lee, H.K. Kim, H.S. Choi, H.S. Ahn, Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating, *Surf. Coat. Technol.*, 124, 1, 1-12 (2000).
- [7] R. Mcpherson, On the formation of thermally sprayed alumina coatings *J. Mater. Sci.* 15, 3141, (1980).
- [8] A.A. Kulkarni, S. Sampath, A. Goland, H. Herman, A.J. Allen, J. Ilavsky, W. Gong, S. Gopalan, Plasma spray coatings for producing next-generation supported membranes, *Top. Catal.* 32, 241, (2005).
- [9] P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi, Plasma spray: Study of the coating generation *Ceramics International*, Volume 22, Issue 4, 295-303, (1996).
- [10] M. Gell, E.H. Jordan , Y.H. Sohn , D. Goberman , L. Shaw , T.D. Xiao, Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings, *Surface and Coatings Technology*, 146 –147, 48–54, (2001).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

- [11] Chang-Jiu Li, Wei-Ze Wang, Quantitative characterization of lamellar microstructure of plasma-sprayed ceramic coatings through visualization of void distribution, *Materials Science and Engineering, A* 386, 10–19, (2004).
- [12] John B. Wachtman and Richard A. Haber, *Ceramic Films And Coatings*, Noyes publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A, (1993).
- [13] O. Kubaschewski, *Oxidation of Metals and Alloys*, Academic Press, NY, (1962).
- [14] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Science Publishing Co., Inc., NY, (1988).
- [15] K. Hauffe, *Oxidation of Metals*, Plenum Press, NY, (1965).
- [16] T. Nishizawa and K. Ishida, (1991), alloy phase diagrams vol 3, ASM Handbook
- [17] K. Ke , A. Gunji , H. Mori , S. Tsuchida , H. Takahashi , K. Ukai , Y. Mizutani , H. Sumi , M. Yokoyama , K. Waki, Effect of oxide on carbon deposition behavior of CH₄ fuel on Ni/ScSZ cermet anode in high temperature SOFCs, *Solid State Ionics* 177 (2006) 541 – 547.
- [18] I. Drescher, W. Lehnert, J. Meusinger, Structural properties of SOFC anodes and reactivity, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, Nos 19-20, pp. 3059-3068, (1998).
- [19] *Handbook of Chemistry and Physics* (55th ed.). CRC Press, Inc., (1974).
- [20] Kyoung R. Han, Younji Jeong, Haiwon Lee, Chang-Sam Kim, Fabrication of NiO/YSZ anode material for SOFC via mixed NiO precursors, *Materials Letters*, 61, 1242–1245, (2007).
- [21] M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, J.I. Péna, R.I. Merino, V.M. Orera, Structured porous Ni- and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1455–1462, (2005).
- [22] Philip Anderson, Dylan Rhys Jones, Jeremy Hall, Measurement of resistivity of soft magnetic laminations at elevated temperatures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 304, 546–548, (2006).
- [23] S. Stecura, NASA Techn. Bull 86905 (1986).
- [24] D.J. Green, et al., *Transformation Toughening of Ceramics*, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, (1989).
- [25] Vanni Lughì, David R. Clarke, High temperature aging of YSZ coatings and subsequent transformation at low temperature, *Surface & Coatings Technology*, 200, 1287 – 1291, (2005).

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des dépôts de cermets d'anode

- [26] Bo Liang, Chuanxian Ding, Hanlin Liao, Christian Coddet, Phase composition and stability of nanostructured 4.7 wt.% yttria-stabilized zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying, *Surface & Coatings Technology*, 200, 4549 – 4556, (2006).
- [27] F.T. Ciacchi, K.M. Crane, S.P.S. Badwal, *Solid State Ion.*, 73, 49, (1994).
- [28] I.R. Gibson, G.P. Dransfield, J.T.S. Irvine, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 661, (1998).
- [29] Hiroki Kondo, Tohru Sekino, Takafumi Kusunose, Tadachika Nakayama, Yo Yamamoto, Koichi Niihara, Phase stability and electrical property of NiO-doped yttria-stabilized zirconia, *Materials Letters*, 57, 1624–1628, (2003).
- [30] Masatoshi Hattori, Yasuo Takeda, Yoshinori Sakaki, Akihiro Nakanishi, Satoshi Ohara, Kazuo Mukai, Jin-Ho Lee, Takehisa Fukui, Effect of aging on conductivity of yttria stabilized zirconia, *Journal of Power Sources*, 126, 23–27, (2004).
- [31] Junya Kondoh, Shiomi Kikuchi, Yoichi Tomii, and Yasuhiko Ito, Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia, II. A Study of the Effect of the Microstructure on Conductivity, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 5, 1536-1550, (1998).
- [32] Junya Kondoh, Shiomi Kikuchi, Yoichi Tomii, and Yasuhiko Ito, Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia, III. A Study of the Effect of Local Structures on Conductivity, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 5, 1550-1560, (1998).
- [33] K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped Zirconia, *Solid State Ionics*, 132, 235–239, (2000).
- [34] Kan Hachiya, Koichi Suzaki, Yoichi Tomii, Junya Kondoh, Aging-induced change of photoluminescence in yttria-fully-stabilized ZrO₂ with Sc₂O₃ or In₂O₃ doping, *Electrochimica Acta*, 53, 66–70, (2007).

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Pour ce travail de thèse nous sommes fixés comme objectif le développement de nouveaux cermets d'anodes pour piles à combustible de type SOFC ; nouveaux, par ce qu'ils permettraient aux piles de fonctionner directement sous méthane sans passer antérieurement par une étape supplémentaire de reformage externe du carburant. Ainsi, il a fallu dans ce travail de thèse, réfléchir à la bonne composition du matériau d'anode et à sa morphologie et microstructure.

Pour le matériau d'anode nous avons opté pour des cermets à base de zircone à 8% molaire en yttrine, comme céramique et des métaux tels que le nickel, le cuivre et le cobalt, connus pour leurs bonnes propriétés conductrices d'électricité d'une part et pour leur réactivité catalytique vis-à-vis les réactions électrochimiques et électrocatalytiques, se produisant à interface anode-électrolyte. Pour ce qui est du contrôle de la microstructure, la projection thermique APS comme moyen d'élaboration de ces cermets, nous a offert la possibilité d'obtenir des cermets poreux avec des couches céramiques et métalliques qui se succèdent, assurant ainsi une bonne répartition des métaux dans les cermets, nécessaire pour le bon fonctionnement de l'anode. Par ailleurs, le matériau d'apport pour la projection APS étant sous forme de poudres, il a fallu dans un premier temps préparer des poudres projetables, de compositions bien choisies, de sorte à obtenir trois familles de cermets : monométallique Ni-YSZ, Cu-YSZ et Co-YSZ, une famille de cermets bimétalliques Cu-Co-YSZ et un cermet trimétallique Ni-Cu-Co-YSZ. Une fois les poudres préparées, elles ont été soumises à des analyses de granulométrie, de morphologie et de microstructure cristalline. Par la suite, elles furent toutes projetées, dans des conditions, ayant été optimisées pour une première poudre Ni-YSZ, dont les proportions massiques sont (2:3). Les diverses caractérisations morphologiques et microstructurales menées sur ces cermets d'anodes ainsi obtenus, ont révélé d'une part que, tous ces derniers, présentaient la même morphologie générale. Cette dernière est caractéristique des dépôts réalisés par projection thermique APS, sous forme de revêtements lamellaires poreux, où viennent se hisser, des particules oxydées et d'autres non ou moyennement fondues. Par ailleurs, il a pu être observé que, le taux de porosité quant à lui, variait d'un cermet à un autre en fonction de la nature des métaux dans les cermets et leurs proportions respectives, faisant ainsi des cermets à base de cobalt les plus poreux. Ceci, fut expliqué par le fait que, les différents constituants du matériau ne réagissent pas tous de la même manière, une fois au contact du jets du plasma et donc, n'acquièrent pas tous les mêmes énergies cinétique et thermique, se qui se traduit par, des impacts de

Conclusions générales et perspectives

particules, de différentes natures, sur le substrat. L'analyse cristalline a dévoilé quant à elle, que les dépôts réalisés par APS, présentaient les mêmes phases cristallines identifiées pour les poudres correspondantes ; excepté pour le cobalt où seule la forme cubique la plus stable à haute température fut observée pour les dépôts. Tout ceci s'explique par le fait que, un tel procédé d'élaboration de cermets avec des vitesses de refroidissement aussi importantes, avait pour effet de figer les matériaux en fusion dans leurs formes allotropiques les plus stables à haute température. D'un autre côté, tous les dépôts analysés, ont montré une très faible présence d'oxydes métalliques, relativement à celle des métaux ou encore de la céramique. Ceci reste un résultat très désirable, car il nous épargne une étape supplémentaire, souvent nécessaire, dans le cas d'autres procédés d'élaboration de matériaux d'anodes et qui est la réduction à haute température et sous hydrogène des cermets, qui reste une étape gourmande en énergie. La caractérisation morphologique et microstructurale effectuée, nous avons soumis certains cermets, ayant été choisis de part la nature du métal qu'ils contiennent, à des mesures de conductivité électrique en fonction de la température. Les résultats obtenus, ont été à leur tour, corrélés à ceux obtenus par l'analyse DRX, effectuée sur ces mêmes cermets, après traitements thermiques à des températures bien définies. Ceci nous a permis, de constater qu'à partir de 450°C presque tout le cuivre et le cobalt sous leurs formes métalliques, avaient disparus au profit de l'apparitions de leur formes oxydées respectives, induisant ainsi une diminution brutale en terme de conductivité. Ce ne fut pas le cas pour les cermets monométalliques à base de nickel où, le métal résista à cette même température sans décroissance brutale de conductivité. Hormis, ces phénomènes d'oxydation qui sont dus aux conditions dans lesquelles se sont effectuées les mesures de conductivité, air ambiant et haute température, aucune transformation microstructurale, en ce qui concerne la matrice céramique, ne fut relatée à de telles températures.

Par ailleurs, destinés à fonctionner à des températures comprises entre 800°C- 1000°C, nous nous sommes proposés de soumettre les différents types de cermets d'anode réalisés, à des traitements thermiques à 800°C et 1000°C, et ce afin de pouvoir remarquer leurs comportements thermiques à hautes températures. Les résultats obtenus après analyse cristalline par DRX, ont montré que tous les cermets étudiés, monométalliques, bimétalliques et trimétalliques, sont instable à 1000°C, car au-delà, du fait qu'il y a eu oxydation totale des métaux contenus dans les cermets, une décomposition eutectoïde de la matrice céramique YSZ sous sa forme cubique fut observée. Ces résultats ainsi obtenus, ont été corrélés à ceux

Conclusions générales et perspectives

de l'analyse thermique, par TG-DSC, de ces mêmes cermets sans traitement thermique préalable. Toutefois, pour une température de 800°C, tous les cermets monométalliques, avec la plus faible teneur en métal, ainsi que le cermet trimétalliques considéré, sont stables thermiquement, sans aucun phénomène de modification de phase cristalline, pour la matrice céramique, ce qui n'est pas le cas pour le cermet bimétalliques considéré. Il est à noter que l'oxydation observée pourrait être évitée dans les conditions de fonctionnement de la pile où le cermet d'anode serait soumis à une atmosphère riche en hydrogène à haute température. Par ailleurs, c'est la stabilité de la matrice céramique à haute température qui est le facteur déterminant pour l'application de ce matériau d'anode.

A travers tous ces résultats, les deux cermets Ni-YSZ (2:3) et Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) semblent être les plus prometteurs, pour une application anodique pour les piles SOFC fonctionnant directement sous méthane et ce de part leurs morphologie et microstructure et leur stabilité thermique, à des températures avoisinant les 800°C.

Enfin, comme perspectives, il faudrait soumettre ces différents cermets à des tests catalytiques du reformage du méthane, des tests de vaporeformage et d'autre de reformage à sec par du CO₂. Ceci nous permettra d'en sélectionner les plus actifs, dans un premier temps, et d'optimiser les conditions opératoires pour les tests de reformage, dans un second lieu. Ayant distingué le ou les cermets les plus actifs, il conviendrait par la suite, de procéder à une nouvelle série de manipulations, en terme d'optimisation du matériau d'anode, en jouant soit sur la composition, soit sur les paramètres de projection ou encore sur les deux à la fois.

**Liste des
figures et tableaux**

Chapitre I

Figures

Figure I.1 : schéma d'une cellule élémentaire de pile SOFC et son principe de fonctionnement.....	12
Figure I-2 : Comparaison des rendements entre pile à combustible et cycle de Carnot [29].....	17
Figure I. 3 : Exemple d'électrolytes pour SOFC et leurs conductivités ioniques respectives [20].....	23
Figure I. 4 : Schéma de principe a) d'une cellule segmentée en série b) d'une pile en configuration Bell et Spigot [3].....	26
Figure I. 5 : Schéma de principe a) d'une cellule segmentée en série b) d'une pile en banded configuration [3].....	27
Figure I. 6 : Schéma de principe a) d'une cellule b) d'une pile en géométrie tubulaire [3].....	28
Figure I. 7 : Schéma de principe a) d'une cellule b) d'un empilement de cellule planes [3].....	29
Figure I. 8 : Schéma de principe d'une pile à géométrie monolithique de configuration a) à flux co-courant b) à flux contre courant [3].....	30
Figure I. 9 : Concept du système SOFC à 20W [111].....	32
Figure I. 10 : a)Concept b) photographie du système chargeur de batterie de 500 W [114].....	32
Figure I. 11 : Concept du système SOFC de 5 kW [115].....	33
Figure I.12 : Influence des rapports molaires air /CH ₄ (A/F) et H ₂ O/CH ₄ (W/F) sur la fraction molaire du carbone solide (C(s)) produit [132].	41
Figure I.13 : Influence des rapports molaires air /CH ₄ (A/F) et H ₂ O/CH ₄ (W/F) sur le nombre de mole d'hydrogène produit par une mole de gaz consommée [132].....	41
Figure I.14 : Analyse de la composition de gaz à 600 °C en fonction de différents rapports H ₂ O/CH ₄ (S/C) pour des poudres de type Ni-YSZ et Cu-CGO et sa comparaison avec les calculs thermodynamiques à l'équilibre (ThermoCalc) [136].....	45
Figure I.15 : Analyse de la composition de gaz à 700 °C en fonction de différents	

Liste des figures et tableaux

rapports H_2O/CH_4 (S/C) pour des poudres de type Ni-YSZ et Cu-CGO et sa comparaison avec les calculs thermodynamiques à l'équilibre (ThermoCalc) [136]...45

Tableaux

Tableau I. 1 : Les différents types de piles référencées, ^a navettes spatiales sur orbites et ^b programme Apollo [2, 9, 10,11, 12].....	10
Tableau I. 2 : caractéristiques et rendement (R_T) thermodynamiques pour l'oxydation de l'hydrogène [25].....	16
Tableau I.3 : Matériaux et épaisseurs des couches constitutives d'une pile à géométrie en cellules segmentées [3].....	27
Tableau I.4 : Matériaux et épaisseurs des couches constitutives d'une pile à géométrie tubulaire [3].....	29
Tableau I.5 : Matériaux et épaisseurs des couches constitutives d'une cellule de pile à géométrie plane [3].....	30
Tableau I.6 : Matériaux et épaisseurs des couches constitutives d'une cellule de pile à géométrie monolithique [3].....	31
Tableau I.7 : Comparaison des propriétés physiques de quatre combustibles possibles pour les piles SOFC [118-120].....	35
Tableau I.8 : Energie de dissociation des liaisons C-H et C-C pour différents hydrocarbures [127].....	37
Tableau I.9 : Températures de décomposition spontanée selon les données thermodynamiques de la réaction (6) $[C_nH_{2n+2} \leftrightarrow nC + (n+1) H_2]$ pour différents alcanes [122].....	38

Chapitre II

Figures

Figure II.1 : Schéma de principe d'une torche à projection par flamme classique [3]..	61
Figure II.2 : Schéma d'une torche à plasma d'arc soufflé (APS) [5].....	62
Figure II.3 : Energie thermique et température dégagées en fonction de la nature du gaz plasmagène [6].....	63
Figure II.4 : Evolutions de la trajectoire particules d'alumine injectées dans un plasma généré par un mélange argon -hydrogène [8].....	65

Liste des figures et tableaux

Figure II.5 : Evolutions de la vitesse des particules d'alumine injectées dans un plasma généré par un mélange argon -hydrogène [8].....	66
Figure II.6 : Evolutions des températures de surface de particules d'alumine injectées dans un plasma généré par un mélange argon -hydrogène [8].....	66
Figure II.7 : Modèle de la dynamique de solidification de la lamelle [4].....	68
Figure II.8 : Modèle de la construction du revêtement par dépôt successif de lamelles, sont schématisés les pores (void), les particules infondues (unmelted particle) et les oxydes (oxidized particle) [4].....	68
Figure II.9 : Les trois structures cristallographiques de la zircone : monoclinique, tétragonale, cubique [52].....	74
Figure II.10 : Diagramme binaire de la zircone yttrée selon Miller et al [54].....	76
Figure II.11: Diagramme de phase binaire du système Cu-Ni [77].....	78
Figure II.12 : Diagramme de phase du système Co-Cu [78].....	79
Figure II.13 : Projection par flamme de la sous-couche d'alumine.....	81
Figure II.14 : Substrats métalliques après le dépôt de la sous-couche d'alumine.....	82
Figure II. 15 : Schéma décrivant la trajectoire adoptée par la torche à plasma.....	85
Figure II.16: Photo du montage utilisé pour la projection en APS.....	86
Figure II.17 : Photo du procédé de projection APS en court.....	86
Figure II. 18 : Image MEB du dépôt Ni-YSZ (2 :3) au grossissement $\times 800$ (a) et image binarisée correspondante (b).....	91
Figure II.19 : Histogramme des niveaux de gris (0= noir, 255= blanc) de l'image MEB du dépôt correspondant Ni-YSZ (2 :3).....	92

Tableaux

Tableau II.1 : Récapitulatifs de conditions de projection APS pour des cermets d'anodes NiO-YSZ, [37], [42], [43], [44] et [45].....	71
Tableau II.2 : récapitulatif de quelques caractéristiques physiques des métaux utilisés.....	78
Tableau II.3 : Récapitulatif de la composition des poudres préparées.....	80
Tableau II.4 : paramètres opératoires de projection par flamme de la sous-couche d'alumine (Al_2O_3).....	81
Tableau II.5 : Les paramètres opératoires étudiés et leurs trois niveaux.....	83

Liste des figures et tableaux

Tableau II. 6 : Plan d'expérience orthogonal de type $L_9(3^4)$	84
Tableau II.7 : Récapitulatifs des paramètres de projection utilisés.....	87
Tableau II.8 : Paramètres de polissage automatique.....	89

Chapitre III

Figures

Figure III.1 : Distribution granulométrique en volume des poudres Ni-YSZ.....	108
Figure III.2 : Distribution granulométrique en volume des poudres Cu-YSZ.....	109
Figure III.3 : Distribution granulométrique en volume des poudres Co-YSZ.....	109
Figure III.4 : Distribution granulométrique en volume des poudres Cu-Co-YSZ et Ni-Cu-Co-YSZ.....	110
Figure III.5 : Illustration des résultats d'analyses pour la poudre Ni-YSZ (2 :3). a) Microphotographie MEB, b) Cartographie EDS et c) Diffractogramme de RX.....	112
Figure III.6 : Illustration des résultats d'analyses pour la poudre Cu-YSZ (2 :3). a) Microphotographie MEB, b) Cartographie EDS et c) Diffractogramme de RX.....	113
Figure III.7 : Illustration des résultats d'analyses pour la poudre Ni-YSZ (2 :3). a) Microphotographie MEB, b) Cartographie EDS et c) Diffractogramme de RX.....	114
Figure III.8 : Illustration des résultats d'analyses pour la poudre Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5). a) Microphotographie MEB, b) Cartographie EDS et c) Diffractogramme de RX.....	115
Figure III.9 : Illustration des résultats d'analyses pour la poudre Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2).a) Microphotographie MEB, b) Cartographie EDS et c) Diffractogramme de RX.....	116
Figure III.10 : Photographie des différents types de cermets obtenus.....	121
Figure III.11 : Microphotographie MEB du profil a) de surface, b) de fracture, c) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 200$ et d) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 800$, pour le cermet d'anode Ni-YSZ (2 :3).....	123
Figure III.12 : Microphotographie MEB du profil a) de surface, b) de fracture, c) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 200$ et d) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 800$, pour le cermet d'anode Cu-YSZ (2 :3).	124

Liste des figures et tableaux

Figure III.13 : Microphotographie MEB du profil a) de surface, b) de fracture, c) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 200$ et d) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 800$, pour le cermet d'anode Co-YSZ (2 :3).....	125
Figure III.14 : Microphotographie MEB du profil a) de surface, b) de fracture, c) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 200$ et d) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 800$, pour le cermet d'anode Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5).....	126
Figure III.15 : Microphotographie MEB du profil a) de surface, b) de fracture, c) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 200$ et d) d'une coupe polie à un agrandissement $\times 800$, pour le cermet d'anode Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2).....	127
Figure III.16 : Cartographie MEB pour le cermet Ni-YSZ (2 :3).	129
Figure III.17 : Cartographie MEB pour le cermet Cu-YSZ (2 :3).....	130
Figure III.18 : Cartographie MEB pour le cermet Co-YSZ (2 :3).....	131
Figure III.19 : Cartographie MEB pour le cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2:5).....	132
Figure III.20 : Cartographie MEB pour le cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2).....	133
Figure III.21 : Histogramme des taux de porosité pour les différents dépôts réalisés déterminés par analyse d'image (A.I) et par la méthode d'Archimède (M.A).....	136
Figure III.22 : Profil de surface pour le cermet Ni-YSZ (2 :3).....	137
Figure III.23 : Profil de surface pour le cermet Cu-YSZ (2 :3).....	137
Figure III.24 : Profil de surface pour le cermet Co-YSZ (2 :3).....	138
Figure III.25 : Profil de surface pour le cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5).....	138
Figure III.26 : Profil de surface pour le cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1 :1 :1 :2).....	139
Figure III.27 : Histogramme des valeurs de RMS pour les différents dépôts réalisés.....	140
Figure III.28 : Histogramme des valeurs des rapports S (développée)/ S (apparente) pour les différents dépôts réalisés.....	141
Figure III.29 : Diffractogrammes X des poudres Ni-YSZ et leurs dépôts correspondants.....	142
Figure III.30 : Diffractogrammes X des poudres Cu-YSZ et leurs dépôts correspondants.....	143
Figure III.31 : Diffractogrammes X des poudres Co-YSZ et leurs dépôts correspondants.....	145

Liste des figures et tableaux

Figure III.32 : Diffractogrammes X des poudres Cu-Co-YSZ et leurs dépôts correspondants.....	146
Figure III.33 : Diffractogrammes X de la poudre Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) et son dépôt correspondant.....	147
Figure III.34 : Agrandissement du diffractogramme X du cermet Ni-Cu-Co-YSZ dans l'intervalle des angles $2\theta \in [51,2^\circ - 53^\circ]$	148
Figure III.35 : diagramme de phase binaire du système Co-Ni [18].....	149
Figure III.36 : Histogramme des valeurs de surfaces spécifiques pour les différents types de cermets élaborés.....	152
Figure III.37 : Conductivité des cermets Ni-YSZ en fonction de la température.....	154
Figure III.38 : Conductivité des cermets Ni-YSZ (2:3), Cu-YSZ (2:3) et Co-YSZ (2:3) en fonction de la température.....	156
Figure III.39 : Diffractogrammes X du cermet Ni-YSZ (2 :3) soumis à différentes températures de traitements thermiques.....	158
Figure III.40 : Diffractogrammes X du cermet Cu-YSZ (2 :3) soumis à différentes températures de traitements thermiques.....	159
Figure III.41 : Diffractogrammes X du cermet Co-YSZ (2 :3) soumis à différentes températures de traitements thermiques.....	161
Figure III.42 : Diffractogrammes X du cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) soumis à différentes températures de traitements thermiques.....	163
Figure III.43 : Diffractogrammes X du cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) soumis à différentes températures de traitements thermiques.....	165
Figure III.44 : Diffractogrammes X du cermet Ni-YSZ (2:3) soumis à des traitements thermiques aux températures 800° et 1000°C.....	167
Figure III.45 : Diffractogrammes X des cermets Ni-YSZ (2:3), (1:1) et (3:2), soumis à un traitement thermique à une températures de 800°C.....	169
Figure III.46 : Profils d'analyses TG-DSC des cermets Ni-YSZ.....	170
Figure III.47 : Diffractogrammes X du cermet Cu-YSZ (2:3) soumis à des traitements thermiques aux températures 800° et 1000°C.....	172
Figure III.48 : Diffractogrammes X des cermets Cu-YSZ (2:3), (1:1) et (3:2), soumis à un traitement thermique à une températures de 800°C	173
Figure III.49 : Profils d'analyses TG-DSC des cermets Cu-YSZ.....	174

Liste des figures et tableaux

Figure III.50 : Diffractogrammes X du cermet Co-YSZ (2:3) soumis à des traitements thermiques aux températures 800° et 1000°C.....	175
Figure III.51 : Diffractogrammes X des cermets Co-YSZ (2:3), (1:1) et (3:2), soumis à un traitement thermique à une températures de 800°C	176
Figure III.52 : Profils d'analyses TG-DSC des cermets Co-YSZ.....	177
Figure III.53 : Diffractogrammes X du cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5) soumis à des traitements thermiques aux températures 800° et 1000°C.....	178
Figure III.54 : Profil d'analyse TG-DSC du cermet Cu-Co-YSZ (0,5:1:2,5).....	179
Figure III.55 : Diffractogrammes X du cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2) soumis à des traitements thermiques aux températures 800° et 1000°C.....	181
Figure III.56 : Profil d'analyse TG-DSC du cermet Ni-Cu-Co-YSZ (1:1:1:2).....	182

Tableaux

Tableau III.1 : Distribution granulométriques en volume des poudres préparées.....	108
Tableau III.2 : Récapitulatif des résultats d'analyses par DRX des poudres préparées.....	117
Tableau III.3 : Résultats des taux de porosité pour les cermets Ni-YSZ (2 :3) élaborés dans différentes conditions.....	119
Tableau III.4 : Condition de projection APS optimisées.....	120
Tableau III.5 : Récapitulatif des dépôts réalisés et leurs compositions et épaisseurs respectives.....	122
Tableau III.6 : Récapitulatif des résultats d'analyses par DRX des principaux cermets élaborés par projection APS.....	150
Tableau III.7 : Récapitulatif des phases cristallines identifiées pour les différents cermets à 800°C et 1000°C.	183

Résumé

Ce travail de thèse, traite du développement de nouveaux cermets d'anodes pour piles à combustibles de type SOFC, fonctionnant directement sous méthane. Deux aspects majeurs sont pris en compte : la composition chimique du matériau d'anode et sa microstructure. Pour se faire, des cermets à base de métaux, tels que le nickel, le cuivre et le cobalt et une base céramique en zircone totalement stabilisée à l'yttrine, ont été élaborés par projection plasma atmosphérique (APS), dans des conditions optimisées. Le choix des matériaux utilisés, s'est fait de sorte, à répondre aux exigences requises pour une application anodique, à savoir, une porosité suffisante, pour assurer la diffusion des gaz, de bonnes propriétés conductrices ionique et électronique, une bonne compatibilité chimique et mécanique avec l'électrolyte, une bonne stabilité thermique à haute température et de bonnes propriétés électrochimiques et électrocatalytiques, vis-à-vis les réactions d'oxydation et du reformage interne du combustible. Les différentes caractérisations morphologiques et structurales, menées sur les différents cermets réalisés, ont révélé l'obtention de dépôts poreux, formés par la succession de lamelles métalliques et céramiques, avec sauvegarde des phases cristallines, identifiées initialement, pour les poudres de départ. Le comportement électrique, en fonction de la température, manifesté par différents cermets obtenus, se rapproche de celui des métaux purs, malgré la présence de la matrice céramique. Pour ce qui est de la stabilité thermique, certains cermets obtenus, ont dévoilé une bonne stabilité à une température de 800°C. Ainsi, les cermets d'anodes, avec la bonne composition chimique et ayant été élaborés dans des conditions optimisées de projection APS, présentent donc la bonne morphologie et microstructure, pour une application anodique, dans des piles SOFC fonctionnant directement sous méthane, à des températures avoisinant 800°C, sans risques de détériorations majeures.

Mots clés : piles à combustibles, SOFC, cermets d'anode, YSZ, projection thermique APS, reformage catalytique du méthane, TG-DSC, méthode de Van der Pauw, BET.

Abstract

This thesis deals with the Development of new anode cermets for SOFC type fuel cell, operating directly under methane. Two major aspects are taken into account: the chemical composition of the anode material and its microstructure. To do so, cermets based metals such as nickel, copper and cobalt and a fully yttria stabilized zirconia as ceramic matrix were prepared by atmospheric plasma spraying (APS), under optimized conditions. The choice of used materials became so as to meet the requirements for an anodic application, namely an enough porosity to enable gases permeability, good ionic and electronic conductive properties and good chemical and mechanical compatibilities with the electrolyte. The anode materials must also have a fine thermal stability at high temperatures and good electrochemical and electrocatalytic properties toward oxidation and fuel internal reforming reactions. The different morphological and structural characterisations revealed porous deposits, formed by the succession of metallic and ceramic lamellas, with safeguarding the initially identified crystalline phases for feedstock powders. The expressed electrical conductivity measurements versus the temperature for different cermets seemed to be like that of pure metals despite the presence of the ceramic matrix. Moreover some cermets unveiled a good thermal stability at a temperature of 800°C. Thus, anode cermets prepared under optimized APS conditions, with the accurate chemical composition, present the appropriate morphology and microstructure for an anodic application, in SOFCs operating directly under methane at temperatures around 800°C without risk of major damage.

Keywords: fuel cells, SOFC, cermets anode materials, YSZ, thermal spraying APS, methane catalytic reforming, TG-DSC, Van der Pauw method, BET.
