

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science - Technologie - Santé

Thèse N° 51-2005

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : **Chimie - Chimie Physique**

Spécialité : **Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

Présentée et soutenue publiquement par

Pierre-Jean PANTEIX

Le 19 octobre 2005

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE
CONDUCTEURS IONIQUES A STRUCTURE
APATITIQUE**

Thèse dirigée par Mr Didier BERNACHE-ASSOLLANT

Co-encadrement : Mme Isabelle JULIEN

Jury

<i>Président</i>	Mr P. ABELARD	ENSCI, Limoges
<i>Rapporteurs</i>	Mme F. ANSART	CIRIMAT, Toulouse
	Mr J.M. SAVARIAULT	CEMES, Toulouse
<i>Examineurs</i>	Mr J.M. BASSAT	ICMCB, Bordeaux
	Mr D. BERNACHE-ASSOLLANT	ENSM, S ^t Etienne
	Mme I. JULIEN	Université de Limoges

*À Chantal et Daniel, qui savent toujours encourager leurs enfants
dans ce qu'ils entreprennent*

Remerciements

Arrive finalement le moment tant attendu et redouté où la page se tourne. L'heure du bilan, ou plutôt du petit coup d'œil dans le rétroviseur alors qu'on ignore où la route nous porte. C'est cet instant que j'ai voulu réserver pour rédiger ces quelques lignes, ami lecteur. Je ne te connais pas nécessairement, mais je sais qu'il y a 99,99% de chances pour que tu consultes ces pages de remerciements en tout premier lieu, que ta motivation pour consulter ce manuscrit soit d'ordre scientifique ou relève de la simple curiosité. Pendant les 4 dernières années, je ne suis jamais allé au charbon à reculons : je pense qu'il est assez rare de bénéficier d'un tel contexte professionnel. Je suis donc heureux de pouvoir partager avec toi, cher lecteur, mes sentiments de reconnaissance envers tous ceux qui ont été impliqués de près ou de loin dans le parallélépipède que tu as entre les mains.

Je me dois d'être galant. Dans les remises de trophées style les "machins-choses d'or", les lauréats ont souvent l'habitude de balbutier un "je remercie un(e)tel(le) sans qui rien n'aurait pu se faire". Des fois il se trouve que c'est vraiment le cas... Il y a 4 années de cela, une jolie brune m'a prise avec elle dans son sillage. En m'entraînant avec elle, elle m'a fait ce jour là un inestimable cadeau : sa confiance. Ma complicité avec Isabelle Julien existait bien avant que cette thèse ne soit un embryon de projet. Je ne t'ennuierai pas, ami lecteur, avec une histoire de vieux couple. Sache au moins que depuis un certain TÈR de maîtrise, nous avons toujours travaillé ensemble (compte, ça en fait des années...). Nous avons avancé à travers ce sujet, et la grande qualité de son esprit scientifique a été un guide des plus fiables. Toujours là, dans les moments réjouissants comme les plus difficiles, je me sentirais malhonnête si je n'écrivais pas que ce travail est également le sien. Il n'est pas évident de rester mesuré, mais selon elle, il faut parfois savoir dire ce que l'on ressent quand on en a l'occasion. C'est pourquoi je souhaite qu'elle trouve ici un témoignage de mon éternelle gratitude, mais avant tout de ma plus sincère amitié.

Un aspect essentiel de ce travail provient de la caractérisation des propriétés électriques de toute une collection de formulations d'oxyapatites. Pierre Abélard a non seulement mis à ma disposition les moyens techniques nécessaires... mais il m'a surtout permis d'y comprendre quelque chose ! Sa grande disponibilité a été déterminante pendant toutes ces années, et je tiens à évoquer l'efficacité de son investissement dans les derniers instants de la rédaction de ce mémoire (vous savez, ces quelques semaines où un sentiment d'urgence absolue envahit le thésard à vitesse exponentielle...). Il m'a fait profiter de ses connaissances, mais aussi de sa rigueur scientifique. Il est toujours exaltant de se sentir moins bête en se

couchant après quelques heures de discussion. Je suis de plus particulièrement honoré qu'il ait accepté de présider le jury qui a jugé ce travail.

Il y a 4 ans de cela, Didier Bernache-Assollant (alias D.B.A) a décidé d'élargir son champ d'investigation en lançant ce sujet de recherche sur un thème nouveau à Limoges : je lui suis grandement reconnaissant de m'avoir accepté dans son équipe. Il m'a donné ma chance, et je suis heureux d'avoir pu bénéficier de son expérience.

J'ai également une pensée pour ceux qui ont lu ce mémoire dans les moindres détails et qui ont eu pour tâche d'être les premiers à le juger : le travail des rapporteurs est de longue haleine, et je tiens à remercier Florence Ansart et Jean-Michel Savariault pour leur lecture approfondie. J'ai pu côtoyer Florence au sein du GDR sur les piles à combustible, et les échanges avec son équipe toulousaine ont été à la fois nombreux et profitables (... salut Stéphane !). Quant à Jean-Michel Savariault, sa connaissance aiguisée de la cristallographie des apatites en faisait un rapporteur tout désigné.

Pour en revenir au GDR ITSOFC 700 (puisque c'est comme cela qu'il s'appelle), je me dois de citer le réel impact de ces petits congrès à dimension humaine, où les protagonistes peuvent faire connaissance pendant des conférences ou autour d'un bon repas, taillant le bout de gras en partageant leur savoir. C'est pourquoi je suis doublement reconnaissant à l'un des principaux organisateurs, Jean-Marc Bassat, d'avoir fait le voyage depuis Bordeaux pour être examinateur de ce travail.

Le GDR m'a également permis de faire la connaissance de Samuel Georges. Ce jeune homme a eu la bonne idée de bidouiller une feuille de calcul Excel améliorée, qu'il a intitulée Z-Live. Il bidouille bien mieux que moi, et je profite de l'occasion pour une petite page de publicité bien méritée pour ce "programme" ma foi bien pratique quand on souhaite affiner des spectres d'impédance complexe (et j'ai pu en affiner quelques un, croyez moi !).

N'importe quel travail scientifique dépend avant tout de la qualité des résultats expérimentaux. C'est pourquoi le personnel "technique" est de première importance dans le domaine de la recherche. Je tiens ainsi à remercier Daniel Tétard, Etienne Laborde et Christelle Roy pour leur aide et leur disponibilité. Je ne saurais également oublier notre vaillante secrétaire, Bernadette Talabot, aussi efficace pour guider les thésards dans les méandres de l'administration que pour faire preuve de psychologie quand le besoin s'en fait sentir. Le petit rituel café / cigarette en arrivant au labo à 8 h est une habitude qui va vite me manquer...

J'en arrive maintenant à mes petits camarades. Le terme "travail d'équipe" aura ici trouvé tout son sens. En tout premier lieu, il me semble qu'il est assez rare qu'une équipe de thésards se retrouve dans le même bureau la semaine et partage une même passion pour la musique le soir ou le week end... Quand je

suis arrivé dans la fameuse "équipe D.B.A", Arnaud Destainville et Jean-Philippe Lafon m'ont permis de rapidement m'intégrer et de comprendre plus rapidement les fondements de mon sujet. Ces deux acolytes sont aussi bons musiciens que scientifiques, et ce fut un réel (b)honneur que de les côtoyer. Nono, Laf, merci à vous. Je tiens aussi à citer mon beauf, Olivier Durand. Ses coups de mains pour affiner des paramètres de mailles témoignent qu'il est aussi talentueux avec Fullprof qu'avec une baguette dans chaque main !

J'ai également eu le plaisir de participer à l'encadrement de deux DEA de choc et de charme : ceux de mesdemoiselles Sabine Roudeau et Emilie Béchade. Je salue ici la première, partie sous d'autres cieux, et je souhaite à la seconde de trouver dans le présent manuscrit tous les renseignements dont elle aura besoin pour mener à bien ses propres recherches, qui sont censées être la suite de celles présentées ici.

Les autres acteurs du laboratoire ont partagé avec moi leur quotidien pendant ces dernières années. Ils sont nombreux, mais c'est avec plaisir que j'ai envie de remercier mes camarades thésards : David "Mr Chance" Marchat (teçekür ederim, c'est comme ça qu'on dit, non ?), Damien "Brégui" Brégiroux, Mickaël Palard, Sandrine Lucas, David Tingaud... tout comme les "permanents" : Sylvie Foucaud, Eric Champion, Alexandre Maître, Martine Desmaisons... Pardonnez ma redondance, mais un tel contexte de travail est à mon sens un atout de grande valeur.

Enfin, je tiens à saluer tous ceux qui m'ont épaulé d'une manière plus "privée". Tout d'abord ma soeurlette, Steph' (qui a, entre autres, passé tout un week end à relire l'intégralité de ce mémoire, traquant coquilles et phôtes d'haurtograffe), mais également toute la petite bande des Psycow & Gonzag (compagnes comprises, qu'on se le dise !). Je suis riche de les connaître...

Voilà, ami lecteur, j'en ai maintenant terminé. Je vais reprendre un ton d'écriture (un peu) plus académique et laisser place à la chimie...

*Un hamster de laboratoire dit à un congénère :
"J'ai dressé le savant. Chaque fois que j'appuie sur ce bouton, il m'apporte des graines"*

Bernard Werber (par l'intermédiaire de son personnage Freddy Meyer)

Comme quoi, tout dépend du point de vue...

Table des matières

INTRODUCTION	3
CHAPITRE I - Les oxyapatites : nouvel électrolyte pour piles à combustible ?	7
I.1 LES PILES A COMBUSTIBLE	7
I.1.1 Historique.....	7
I.1.2 Principe de fonctionnement.....	9
I.1.3 Les différents types de piles.....	10
I.1.4 Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	12
I.1.4.1 Principe	12
I.1.4.2 Les matériaux classiquement utilisés dans les SOFC	14
I.1.4.3 Nécessité d'abaisser la température de fonctionnement des SOFC / « cahier des charges » d'un nouvel électrolyte	15
I.1.4.4 Electrolytes basses températures envisageables	16
I.2 LES APATITES.....	19
I.2.1 La structure apatitique.....	21
I.2.2 Les substitutions dans les oxyapatites et leurs conséquences sur les propriétés électriques	24
I.2.2.1 La conduction dans les oxyapatites - quelques généralités.....	24
I.2.2.1.1 Anisotropie des propriétés de conduction	24
I.2.2.1.2 Influence de la pression partielle d'oxygène.....	25
I.2.2.2 Les sites tétraédriques XO_4^{3-}	25
I.2.2.3 Les sites cationiques Me^{2+}	27
I.2.2.3.1 Influence de la nature du cation de terre rare RE^{3+}	27
I.2.2.3.2 Substitution d'un cation trivalent RE^{3+} par un cation divalent Me^{2+} (et inversement)	27
I.2.2.3.3 Substitution d'un cation trivalent RE^{3+} par un cation monovalent M^+	28
I.2.2.3.4 Influence des lacunes cationiques	28
I.2.2.4 Les sites anioniques Y^-	30
I.2.2.4.1 Influence des lacunes anioniques	30
I.2.2.4.2 Influence des interstitiels anioniques	31
I.2.2.5 La conductivité cationique dans les apatites.....	33
I.2.2.6 Conclusions	34
I.2.3 Les méthodes de synthèse des apatites	35
I.2.3.1 Réactions solide-solide.....	36
I.2.3.2 Réactions sol-gel	37
I.2.3.3 Conclusions	37
CHAPITRE II - Matériels et réactifs	41
II.1 MATERIELS.....	41
II.1.1 Techniques de broyage	41
II.1.1.1 Broyage planétaire	41
II.1.1.2 Broyage par attrition	41

II.1.2	<i>Frittage sous charge</i>	42
II.1.3	<i>Techniques de caractérisations</i>	43
II.1.3.1	Spectrométrie infrarouge	43
II.1.3.2	Diffraction des rayons X	44
II.1.3.3	Analyses thermiques	45
II.1.3.4	Mesures de densité	45
II.1.3.4.1	Mesures de densité de poudres	45
II.1.3.4.2	Mesures de la densité de matériaux frittés	45
II.1.3.5	Mesures de surface spécifique	45
II.1.3.6	Analyses granulométriques	46
II.1.3.6.1	Analyses granulométriques de poudres	46
II.1.3.6.2	Analyses granulométriques de matériaux frittés	46
II.1.3.7	Mesures d'impédance complexe	46
II.2	REACTIFS	48
II.2.1	<i>L'oxyde de lanthane La₂O₃</i>	48
II.2.2	<i>La silice SiO₂</i>	51
II.2.3	<i>Le carbonate de baryum BaCO₃</i>	51
II.2.4	<i>Le carbonate de strontium SrCO₃</i>	52
II.2.5	<i>Le carbonate de calcium CaCO₃</i>	53
II.3	CONCLUSION	54
CHAPITRE III - Synthèse et frittage de l'oxyapatite La_{9,33}(SiO₄)₆O₂		57
III.1	SYNTHESE PAR VOIE SOLIDE	58
III.1.1	<i>Essai préliminaire</i>	58
III.1.2	<i>Optimisation du mélange des réactifs</i>	62
III.1.2.1	L'oxyde de lanthane La ₂ O ₃	62
III.1.2.2	La silice SiO ₂	63
III.1.2.3	Cobroyage	65
III.1.3	<i>Optimisation des cycles thermiques</i>	66
III.1.3.1	Température et durée des calcinations	66
III.1.3.2	Les phases secondaires La ₂ SiO ₅ et La ₂ Si ₂ O ₇	68
III.2	FRITTAGE	71
III.2.1	<i>Broyage attrition</i>	71
III.2.2	<i>Lavage des poudres</i>	72
III.2.3	<i>Frittage naturel</i>	74
III.2.3.1	Optimisation des conditions de frittage	74
III.2.3.2	Influence du cycle de frittage sur la microstructure	76
III.2.4	<i>Frittage sous charge</i>	79
III.2.4.1	Influence de la surface spécifique de la poudre	80
III.2.4.2	Influence de la température	82
III.2.4.3	Influence de la pression appliquée	83
III.3	BILAN	85
III.3.1	<i>Protocole de synthèse retenu</i>	85

III.3.2 Densification.....	87
----------------------------	----

CHAPITRE IV - Propriétés électriques de l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ / Influence de la porosité..... 91

IV.1 CHOIX DES ECHANTILLONS	91
IV.2 MESURES EXPERIMENTALES	93
IV.2.1 Remarques sur l'exploitation des résultats expérimentaux.....	93
IV.2.2 Résultats expérimentaux.....	95
IV.3 MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	97
IV.4 ENERGIE D'ACTIVATION	99
IV.4.1 Méthode d'évaluation de l'énergie d'activation	99
IV.4.2 Evaluation expérimentale de l'énergie d'activation.....	101
IV.5 EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE : LOI D'ARCHIE	102
IV.6 EVOLUTION DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE	104
IV.7 BILAN	107

CHAPITRE V - Synthèse et frittage d'oxyapatites à stoechiométrie contrôlée 113

V.1 CHOIX DES FORMULATIONS D'OXYAPATITES A STOECHIOMETRIE CONTROLEE	113
V.1.1 Contrôle des lacunes d'oxygène.....	113
V.1.1.1 Méthode retenue pour contrôler le taux de lacunes d'oxygène.....	113
V.1.1.2 Choix des cations substituants	114
V.1.2 Contrôle des lacunes cationiques.....	116
V.1.2.1 Méthode retenue pour contrôler le taux de lacunes cationiques.....	116
V.1.2.2 Choix du cation substituant.....	117
V.1.3 Contrôle de la surstoechiométrie en oxygène	117
V.1.4 Résumé des compositions retenues.....	118
V.2 SYNTHESE D'OXYAPATITES A STOECHIOMETRIE CONTROLEE.....	120
V.2.1 Protocole de synthèse.....	120
V.2.2 Caractérisation des poudres brutes de synthèse.....	121
V.2.2.1 Analyse qualitative des phases en présence par diffraction des rayons X.....	121
V.2.2.2 Morphologie des poudres.....	124
V.2.2.3 Contrôle de la non hydratation des échantillons	126
V.3 DENSIFICATION	127
V.3.1 Protocole de frittage et taux de densification	127
V.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons frittés.....	131
V.3.2.1 Acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X.....	131
V.3.2.2 Analyse qualitative des phases en présence	131
V.3.2.3 Affinement des paramètres de maille.....	133
V.3.2.3.1 Formulations à taux de lacunes anioniques contrôlé.....	133
V.3.2.3.2 Formulations à taux de lacunes cationiques et anioniques contrôlés	135
V.3.2.3.3 Formulations en excès d'oxygène	138
V.4 CONCLUSION	139

CHAPITRE VI - Propriétés électriques des oxyapatites à stoechiométrie contrôlée	143
VI.1 REMARQUES SUR L'EXPLOITATION ET LA PRECISION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	143
<i>VI.1.1 Erreurs dues à la contribution de la réponse des joints de grains.....</i>	<i>145</i>
<i>VI.1.2 Erreurs systématiques.....</i>	<i>146</i>
VI.2 CONDUCTIVITE ET ENERGIE D'ACTIVATION	147
<i>VI.2.1 Influence des lacunes d'oxygène</i>	<i>147</i>
<i>VI.2.2 Influence des lacunes cationiques.....</i>	<i>151</i>
<i>VI.2.3 Influence d'un excès d'oxygène</i>	<i>156</i>
VI.3 BILAN	157
CONCLUSION GENERALE	163
Références bibliographiques.....	169
ANNEXE 1 : Les différentes structures de SOFC.....	181
ANNEXE 2 : Modélisation des propriétés électriques des matériaux polycristallins.....	185
ANNEXE 3 : Affinement des spectres d'impédance complexe.....	199

Introduction

INTRODUCTION

Imaginées par Sir William Grove en 1839, les piles à combustible sont des dispositifs permettant la production d'électricité par réaction électrochimique entre un combustible et un oxydant. Plusieurs types de piles, différenciées par la nature de leur électrolyte, ont déjà été étudiés voire développés.

Depuis une dizaine d'années, les piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cells ou SOFC) dont l'électrolyte est une céramique conduisant les ions oxydes O^{2-} , ont connu un regain d'intérêt. Produisant de l'électricité en ne rejetant que de l'eau et de faibles quantités de CO_2 , elles répondent parfaitement aux préoccupations actuelles quant à la préservation de l'environnement par l'utilisation de nouvelles sources d'énergie. Leur anode est alimentée en hydrogène (combustible) et leur cathode est alimentée en oxygène (oxydant) : la diffusion des ions O^{2-} à travers l'électrolyte permet ainsi une réaction d'électrolyse inverse de l'eau, le transfert d'électrons se faisant par un circuit extérieur. Le rendement d'une SOFC est avant tout lié à la bonne diffusion des ions O^{2-} à travers l'électrolyte. A l'heure actuelle, le conducteur ionique le plus utilisé est la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium dont les propriétés de conduction sont déjà largement reportées dans la littérature. La conductivité de ce matériau étant suffisante aux alentours de $1000^{\circ}C$ pour une application SOFC, une haute température de fonctionnement est donc requise, provoquant ainsi quelques inconvénients : temps de mise en route prolongé, vieillissement prématuré des matériaux constitutifs, etc.

Les recherches s'orientent donc vers la prospection de nouveaux matériaux d'électrolyte, pouvant être aussi performants mais dans des gammes de températures dites intermédiaires ($600-800^{\circ}C$). Les apatites sont des céramiques pouvant répondre à de telles attentes. Ce mémoire se penche sur l'étude de ce type de matériau.

Le premier chapitre, essentiellement bibliographique, permet de poser la problématique. Un bref rappel du principe de fonctionnement des SOFC permet de justifier l'intérêt des matériaux à structure apatitique pour une telle application. La structure cristalline offre en effet de "grands tunnels de conduction" au sein desquels les ions O^{2-} (dans le cas des oxyapatites) sont moins liés au reste du réseau et peuvent donc circuler assez librement. Les

conséquences des diverses substitutions possibles sur les propriétés de conduction reportées par la littérature sont également répertoriées.

Le deuxième chapitre décrit succinctement les différentes techniques utilisées dans le cadre de ce travail, que ce soit pour la synthèse de poudres céramiques ou la caractérisation de leurs propriétés physiques et chimiques.

L'oxyapatite de formulation $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est prise comme matériau de référence. Sa synthèse et sa densification font l'objet du chapitre III. La méthode de synthèse retenue est la voie solide, dont la relative simplicité de mise en œuvre constitue un atout en particulier pour la synthèse ultérieure d'un grand nombre de formulations. L'obtention d'un produit pur par cette voie est relativement délicate, et l'accent est particulièrement mis sur les différentes précautions à prendre tout au long du protocole afin de limiter au maximum la présence de phases secondaires indésirables. La densification du matériau de référence est également abordée, que ce soit par frittage naturel ou par frittage sous charge : une observation par microscopie électronique à balayage de la surface des échantillons permet d'appréhender les répercussions du protocole de frittage sur microstructure. La caractérisation par la méthode des impédances complexes, des propriétés électriques d'échantillons présentant des microstructures variables de ce matériau de référence, met en évidence l'effet limitant sur la conductivité de certains paramètres microstructuraux, et en particulier de la porosité.

Afin d'améliorer la conductivité et de mieux comprendre les mécanismes de conduction, diverses séries d'oxyapatites à stoechiométrie contrôlée sont également synthétisées par voie solide et densifiées par frittage naturel. Les formulations sont choisies en s'appuyant sur les renseignements rapportés par la littérature. Différentes substitutions de l'apatite de référence sont mis en œuvre dans le but de voir l'influence sur la conductivité de la stoechiométrie (lacunes ou interstitiels anioniques, lacunes cationiques) et de la nature du substituant.

Ce travail s'intéresse essentiellement à l'effet de ces paramètres sur les propriétés de conduction intrinsèques des apatites constituant l'échantillon massif. L'étude approfondie des propriétés électriques permet d'avoir une vision plus précise des paramètres régissant la diffusion de l'oxygène dans une matrice d'oxyapatite.

Chapitre I

Les oxyapatites : nouvel électrolyte pour piles à combustible ?

CHAPITRE I - Les oxyapatites : nouvel électrolyte pour piles à combustible ?

Ce premier chapitre a pour vocation de présenter le contexte global de cette étude dans le domaine des conducteurs ioniques, et plus particulièrement dans le domaine des Piles à Combustible à Oxyde Solide (SOFC). Une brève description de l'état de l'art de cette technologie est ainsi présentée.

Le « cahier des charges » inhérent aux composants de ce dispositif permet de justifier ici l'intérêt que présentent les apatites dans l'optique d'une utilisation en tant qu'électrolyte. Les différentes caractéristiques de ce type de matériau sont ainsi décrites. Leur structure cristallographique est détaillée. Un point est également fait sur les différents travaux déjà effectués sur la corrélation entre la structure cristallographique et les propriétés de conduction ionique des apatites. Enfin, les méthodes de synthèse envisageables pour ce type de matériau sont répertoriées.

I.1 Les piles à combustible

I.1.1 Historique

Le principe de la pile à combustible fut mis en évidence en 1839 par Sir William Grove (figure I.1), juriste à la Royale Institute de Londres. Il étudia ce qui se révélera être un précurseur de ce type de générateur électrochimique. Il était constitué de deux électrodes de platine placées l'une dans une atmosphère d'oxygène, l'autre dans une atmosphère d'hydrogène. Elles étaient reliées entre elles par un électrolyte liquide, ici de l'acide sulfurique concentré (H₂SO₄). Le but était de réaliser l'électrolyse de l'eau "à l'envers", c'est-à-dire récupérer l'énergie de la réaction chimique suivante entre l'oxygène et l'hydrogène sous forme d'électricité :

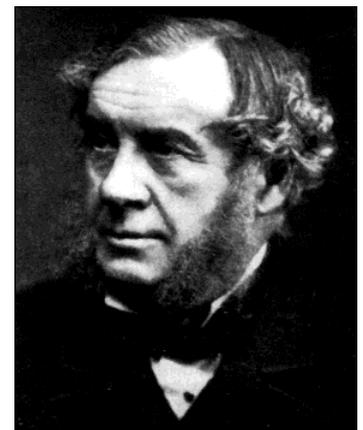


Figure I.1 : Sir William Grove (1811-1896)

En mettant plusieurs de ces cellules en série, Grove a obtenu une légère tension aux bornes de la pile ainsi constituée. Il a surtout mis en évidence l'importance du contact entre les trois phases : les électrodes métalliques, l'électrolyte liquide et les atmosphères autour de chaque électrode (figure I.2).

Il consacra ainsi son temps à la recherche d'un électrolyte permettant la production d'un courant électrique stable et fit remarquer, dès le départ, l'intérêt commercial que pouvait présenter un tel système si l'hydrogène venait à remplacer le bois et le charbon en tant que source énergétique. Malheureusement, l'état d'avancement technologique de l'époque ne permit pas d'envisager un avenir à l'invention de Sir William Grove. La pile à combustible fut ainsi oubliée pendant une centaine d'années. Hormis quelques travaux ponctuels mal documentés et n'apportant pas de nouveauté, les premiers travaux importants du vingtième siècle furent réalisés par Francis Bacon (1904-1992). En 1932, cet ingénieur britannique réalisa la première pile à combustible fonctionnelle en remplaçant l'électrolyte acide par un électrolyte alcalin (KOH), et 27 ans plus tard, en 1959, il présenta un premier système délivrant 5 kW.

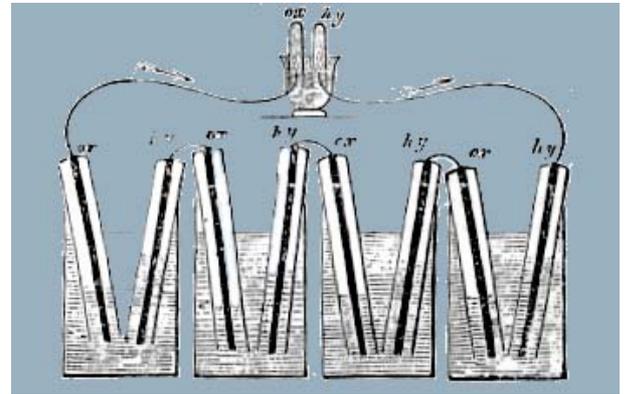


Figure I.2 : le montage expérimental original de Sir William Grove

La firme d'aviation américaine Pratt & Withney acheta les brevets déposés par Francis Bacon, et produisit, selon ce concept, les piles à combustible alcalines ayant équipé les engins spatiaux des missions américaines Gemini en 1963 (figure I.3) et Apollo en 1968 (figure I.4). La NASA cherchait alors à mettre au point un générateur électrique capable de fournir de l'énergie à bord de ces missions spatiales. Elle se tourna vers les piles à combustible après avoir écarté les sources nucléaires (trop risquées), les batteries (trop lourdes et à durée de vie trop limitée) et l'énergie solaire. Les systèmes fonctionnèrent parfaitement et fournirent eau et électricité aux occupants des engins.

Par la suite, le choc pétrolier de 1973 eut un impact certain sur la vision de la pile à combustible par la communauté internationale : les piles pourraient constituer une réponse aux problèmes énergétiques du monde entier. Cependant, l'utilisation d'un électrolyte alcalin imposait l'utilisation d'hydrogène pur, ce qui n'était pas techniquement compatible avec l'utilisation de combustibles ordinaires (gaz naturel, charbon) et peu coûteux comme source

d'hydrogène. L'hydrogène ainsi produit contenait en effet des impuretés dommageables pour la pile (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone...), ce qui écourtait considérablement la durée de vie des composants électrochimiques. Les années 70 virent ainsi une recrudescence de la recherche fondamentale aux Etats-Unis, en Europe et au Japon sur les différents composants de la pile.

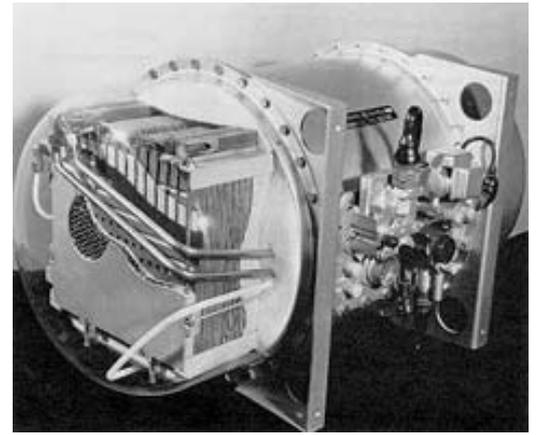


Figure I.3 : pile à combustible utilisée lors des missions Gemini (1963)

Malgré ces recherches, les prototypes restent coûteux et de faible durée de vie. L'intensité des recherches s'étiole, notamment en Europe, dans le courant des années 80. C'est seulement au début des années 90 qu'un regain d'intérêt est observé de par le monde, principalement en raison des problèmes environnementaux de plus en plus préoccupants et des récents progrès technologiques.

Recherche et développement sont maintenant actifs depuis une dizaine d'années. De nombreux systèmes de piles à combustible stationnaires, mobiles ou portables ont pu voir le jour et être éventuellement commercialisés.



Figure I.4 : AFC utilisée lors des missions Apollo

I.1.2 Principe de fonctionnement

A la différence des procédés classiques de production d'électricité, le principe de la pile à combustible ne repose pas sur la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique, mais sur la conversion directe d'énergie chimique. Une pile à combustible est constituée de plusieurs cellules élémentaires, dont le nombre détermine la tension et l'intensité du courant délivré. Ces cellules électrochimiques sont le siège d'une réaction d'oxydoréduction comparable à celle de l'électrolyse inverse de l'eau citée plus haut. La réaction étant exothermique, il y a en plus un dégagement de chaleur.

Dans une cellule élémentaire de pile à combustible, contrairement aux piles électriques classiques, l'oxydant et le réducteur sont apportés en continu (figure I.5). Il y a un renouvellement des réactifs : les électrodes ne sont donc pas consommées. Ainsi, la pile à

combustible n'est pas soumise à l'usure classique des piles électriques, ce qui constitue un de ses atouts.

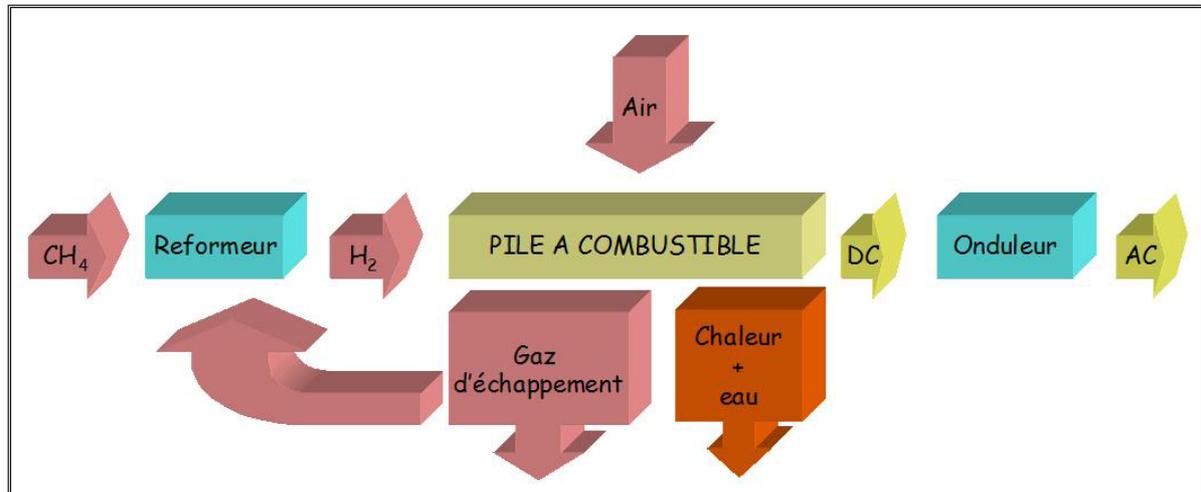


Figure I.5 : schéma type d'une installation fixe comprenant une pile à combustible

Un point important méritant d'être souligné est l'impact de l'utilisation d'une telle source d'énergie sur l'environnement. En effet, dans le cas où elle est directement alimentée en hydrogène (combustible), et lorsque les réactions électrochimiques sont menées à leur terme, une pile à combustible ne produit que de l'eau et de la chaleur.

De nombreuses études, qui pour le moment ne sont que des projections, et ne sont donc pas basées sur des mesures expérimentales, tendent à démontrer que les émissions atmosphériques que provoqueraient les piles à combustible seraient très inférieures à ce qu'elles sont avec les sources d'énergie utilisées actuellement. Il est à noter que la plupart de ces études ne tiennent compte que des rejets au niveau de la pile. Il faudrait en fait prendre en compte la totalité de la chaîne d'élaboration de la source d'énergie : d'une part pour le combustible (rejets causés par son élaboration), et d'autre part pour le système de la pile lui-même. Les quelques études menées pour évaluer l'impact sur l'environnement de tous ces facteurs restent cependant globalement positives à l'égard des piles à combustible.

I.1.3 Les différents types de piles

Il existe cinq grands types de piles à combustible, différenciées essentiellement par l'électrolyte utilisé dans chacune d'elles :

- les piles à électrolyte alcalin AFC (Alkaline Fuel Cells)

- les piles à électrolyte polymère PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
- les piles à acide phosphorique PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)
- les piles à carbonate fondu MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)
- les piles à oxyde solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)

Tableau I.1 : Différents types de piles à combustible

type de pile	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
électrolyte	solution KOH	membrane échangeuse H^+	H_3PO_4	Li_2CO_3 , KCO_3 dans $LiAlO_2$	céramique oxyde solide
température de fonctionnement (°C)	60-90	80-100	160-220	600-700	600-1000
porteurs de charges	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
rendement	50-60%	40-50%	40%	50%*	70%*

* : avec conversion de l'énergie thermique dégagée

Le tableau I.1 présente quelques unes des principales caractéristiques des différents types de piles. Tous ces types de piles exploitent le même principe de fonctionnement, mais de par les différents électrolytes utilisés présentent en conséquence des différences importantes au niveau des matériaux constitutifs, des porteurs de charges, des températures de fonctionnement et des rendements.

- Les AFC :

Ces piles sont les plus anciennes. Comme nous l'avons vu dans les exemples précédents, elles ont d'abord été développées et utilisées dans les programmes spatiaux de la NASA. Leur rendement électrique est relativement élevé, mais elles sont cependant très sensibles aux impuretés telles que le CO_2 .

- Les PEMFC :

Elles ont été les plus médiatisées du fait de leurs applications dans le domaine automobile. En effet, l'utilisation d'un électrolyte sous forme de membrane (et non liquide) est favorable aux transports. Leur puissance volumique élevée, alliée aux nombreuses études déjà effectuées dans le domaine des transports facilitent leur commercialisation pour des usages stationnaires. De plus, leur température de fonctionnement étant relativement faible

par rapport aux autres, leur démarrage est d'autant plus rapide : elles peuvent ainsi être intégrées dans des groupes électrogènes de secours.

- Les PAFC :

Leur relative simplicité de fonctionnement fait qu'elles sont parmi les toutes premières à bénéficier d'un développement dans le domaine industriel. Elles peuvent de plus tolérer la présence d'une faible quantité de CO dans l'hydrogène (jusqu'à 1%).

- Les MCFC :

Elles ont un rendement élevé. Les MCFC sont plutôt destinées aux installations de grande puissance. Leur température de fonctionnement élevée autorise un réformage interne : le gaz naturel peut être injecté directement dans la pile.

- Les SOFC :

Elles ont elles aussi une température de fonctionnement élevée, permettant un haut rendement, ainsi que l'utilisation de gaz naturel comme combustible : le rendement électrique peut alors dépasser 70%.

I.1.4 Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

I.1.4.1 Principe

Nous nous intéressons plus particulièrement ici aux piles de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Leurs avantages sont multiples, et liés notamment à leur haute température de fonctionnement (nécessaire à une conductivité ionique de l'électrolyte suffisante) : rendement élevé, possibilité d'utilisation de plusieurs combustibles (réformage interne), chaleur générée réutilisable. Un dernier avantage par rapport aux autres types de piles vient de l'état solide de l'électrolyte : il n'y a ainsi nullement besoin d'une pompe afin d'assurer la circulation de l'électrolyte chaud. Ainsi, des petites SOFC planaires peuvent être élaborées avec des couches très fines dans un ensemble compact [BENWIENS].

L'électrolyte le plus utilisé actuellement est la zircone yttrée (YSZ : oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium). Pour une température de fonctionnement élevée, le rendement peut atteindre 70 à 80% en cogénération, c'est-à-dire en récupérant l'énergie thermique

dégagée. En comparaison, ce rendement est nettement supérieur à celui d'un moteur thermique (< 40%).

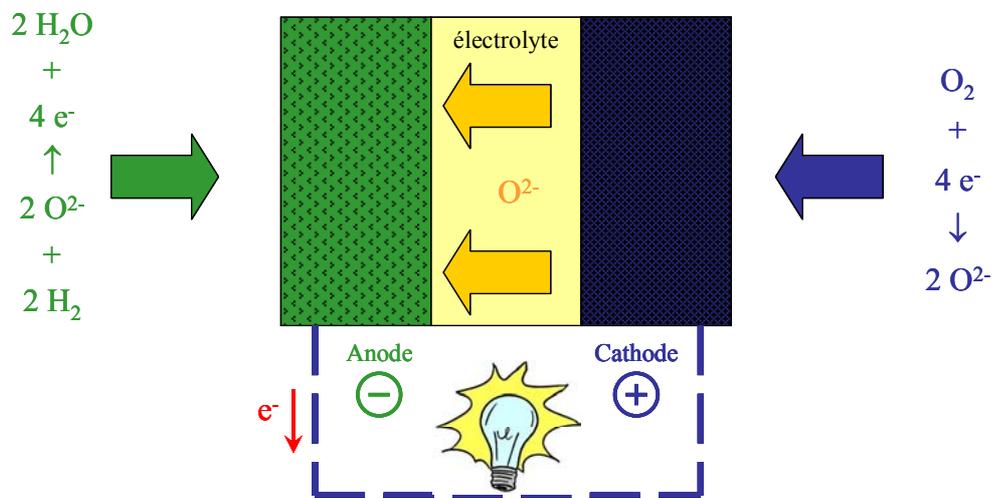


Figure I.6 : principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC

Le principe de fonctionnement simplifié d'une pile SOFC est présenté figure I.6. La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait continuellement tant que le dispositif est alimenté en gaz combustible (hydrogène ou hydrocarbure) du côté de l'anode et en gaz comburant (oxygène de l'air) du côté de la cathode. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte solide qui doit offrir une bonne conduction des ions O^{2-} . Du côté anodique, l'oxydation en eau de l'hydrogène (ou de l'hydrocarbure) par les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte libère deux électrons par molécule de H_2 selon la réaction : $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$. Ces électrons sont collectés par l'anode reliée directement au circuit électrique extérieur. Ils permettent ainsi du côté cathodique la réduction de l'oxygène de l'air en ions O^{2-} (qui peuvent à leur tour diffuser dans l'électrolyte) selon la réaction : $\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$. L'équation bilan de la réaction électrochimique s'écrit donc :



Cette équation est précisément l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau : au lieu de nécessiter de l'électricité pour casser les molécules d'eau en oxygène et en hydrogène, la pile à combustible fait réagir les deux gaz pour former de l'eau et permet de récupérer l'énergie restante sous forme d'électricité. Dans une telle configuration, la pile ne dégage que de l'eau, d'où son intérêt comme source d'énergie non polluante. Dans d'autres configurations, le système peut également utiliser comme combustible du méthane, de l'alcool ou des

hydrocarbures plus complexes. Le fonctionnement entraîne alors entre autres un dégagement de dioxyde de carbone. Toutefois, l'utilisation d'alcools issus de la fermentation végétale laisse un bilan environnemental nettement positif comparé à d'autres systèmes de conversion énergétique utilisant des hydrocarbures plus lourds comme les moteurs à combustion actuels.

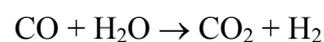
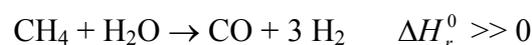
Le principe de fonctionnement d'une SOFC peut paraître d'une grande simplicité. Cependant les prototypes présentent beaucoup de points délicats (*cf.* annexe 1 : les différentes structures de SOFC). Les SOFC sont en réalité des objets relevant d'une technologie extrêmement délicate. La raison de cette complication réside dans l'assemblage et le fonctionnement dans des conditions physico-chimiques et thermiques extrêmes d'un électrolyte compact, d'électrodes poreuses et de matériaux d'interconnexion.

I.1.4.2 Les matériaux classiquement utilisés dans les SOFC

- L'anode

Plusieurs contraintes régissent le choix d'une anode. Tout d'abord, celle-ci est en contact avec le combustible : elle doit donc être stable en milieu réducteur. Elle doit de plus présenter une porosité élevée (20-40%) afin de permettre le passage du combustible jusqu'à l'électrolyte, afin que celui-ci puisse réagir avec les ions oxydes en provenant. Elle doit aussi évacuer la vapeur d'eau formée.

Lors de l'utilisation du méthane, l'électrode doit aussi catalyser la formation d'hydrogène. Pour cela, de l'eau est ajoutée et on parle de vaporéformage *in situ*, qui peut avoir lieu dès 600°C :



Après le platine de Sir Grove, des anodes en nickel ont été utilisées. A l'heure actuelle, le matériau le plus couramment utilisé est un cermet (céramique métallique) de type nickel dispersé sur de la zircone stabilisée (YSZ) [YAM00] [MIN93] [IVE01]. Sa composition chimique proche de celle de l'électrolyte (si celui-ci est en YSZ) permet de limiter la réactivité entre ces deux constituants. Afin d'augmenter le pouvoir catalytique de cette électrode, des catalyseurs tels que le ruthénium peuvent être ajoutés [VER00].

- La cathode

La cathode est simultanément un collecteur de charges et le siège de la réduction de l'oxygène qui diffuse ensuite à l'état d'ions O^{2-} à travers l'électrolyte.

Cette double propriété (conducteur électronique et catalyseur de la réduction de l'oxygène) est assurée le plus couramment par des oxydes de structure pérovskite tels le manganite de lanthane dopé au strontium (La, Sr) $MnO_{3\pm\delta}$. La conductivité électronique provient de la valence mixte du manganèse Mn^{3+}/Mn^{4+} [YAM00] [MIN93].

- Les plaques bipolaires (ou interconnecteurs)

Ces plaques ont deux rôles : d'une part permettre de collecter les charges à l'anode et à la cathode, et d'autre part de séparer les deux gaz : combustible et comburant. A des températures d'utilisation élevées, et placé entre deux gaz, l'un fortement oxydant et l'autre fortement réducteur, le chromite de lanthane $LaCrO_{3\pm\delta}$ de structure pérovskite est actuellement le seul utilisé [MIN93].

- L'électrolyte

L'électrolyte doit jouer le rôle d'un isolant électronique au cœur de la pile et doit être conducteur ionique par O^{2-} qui diffusent de la cathode vers l'anode. Le matériau choisi doit aussi être stable dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène (de 1 atm à 10^{-15} atm). L'électrolyte le plus commun utilisé actuellement est la zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ (Ytria Stabilized Zirconia) [MIN93] [YAM00].

I.1.4.3 Nécessité d'abaisser la température de fonctionnement des SOFC / « cahier des charges » d'un nouvel électrolyte

Comme nous l'avons vu précédemment, une SOFC doit fonctionner à haute température afin d'obtenir une conduction ionique optimale de l'électrolyte. Plusieurs avantages découlent de cette température de fonctionnement (oxydation du combustible facilitée, réformage direct de ce dernier, rendement de la pile plus élevé...).

Il en résulte aussi une série d'inconvénients à ne pas négliger :

- un vieillissement prématuré des matériaux des divers éléments constitutifs de la pile
- des réactions aux interfaces entre ces éléments facilitées

- une gestion délicate des gaz à haute pression (notamment en termes d'étanchéité du dispositif)
- la compatibilité des coefficients de dilatation de chacun des éléments
- la nécessité de solutions tout céramique coûteuses et posant des problèmes de fragilité mécanique.

En conséquence, une amélioration de l'efficacité des SOFC passe nécessairement par un abaissement de cette température de fonctionnement à des températures dites intermédiaires (de 500 à 800°C) [PACO]. Il devient donc impératif de trouver un nouvel électrolyte fonctionnant à des températures plus faibles. Ce nouveau matériau doit répondre à plusieurs contraintes dont voici une liste non exhaustive :

- il doit avoir une conduction anionique (ions O^{2-}) la meilleure possible dans la gamme de températures d'utilisation
- il doit présenter des conductions cationiques et électroniques négligeables, ces dernières parasitant celle des ions oxydes
- il doit être stable en atmosphères oxydante et réductrice, celles-ci régnant au niveau de chacune des électrodes (P_{O_2} variant de 1 à 10^{-15} atm)
- il doit avoir de bonnes propriétés mécaniques et thermiques à la température considérée
- il doit être compatible avec les autres éléments de la pile qui seront en contact avec lui (absence de réactivité chimique, coefficients de dilatation du même ordre de grandeur...)

I.1.4.4 Electrolytes basses températures envisageables

La littérature donne plusieurs exemples de matériaux dont les propriétés de conduction ionique sont intéressantes. Les deux graphiques présentés sur la figure I.7 sont des diagrammes d'Arrhénius donnant le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour divers matériaux.

La grande majorité des matériaux actuellement intéressants par leurs propriétés de conduction par ions O^{2-} appartient aux grandes familles structurales répertoriées ci-dessous :

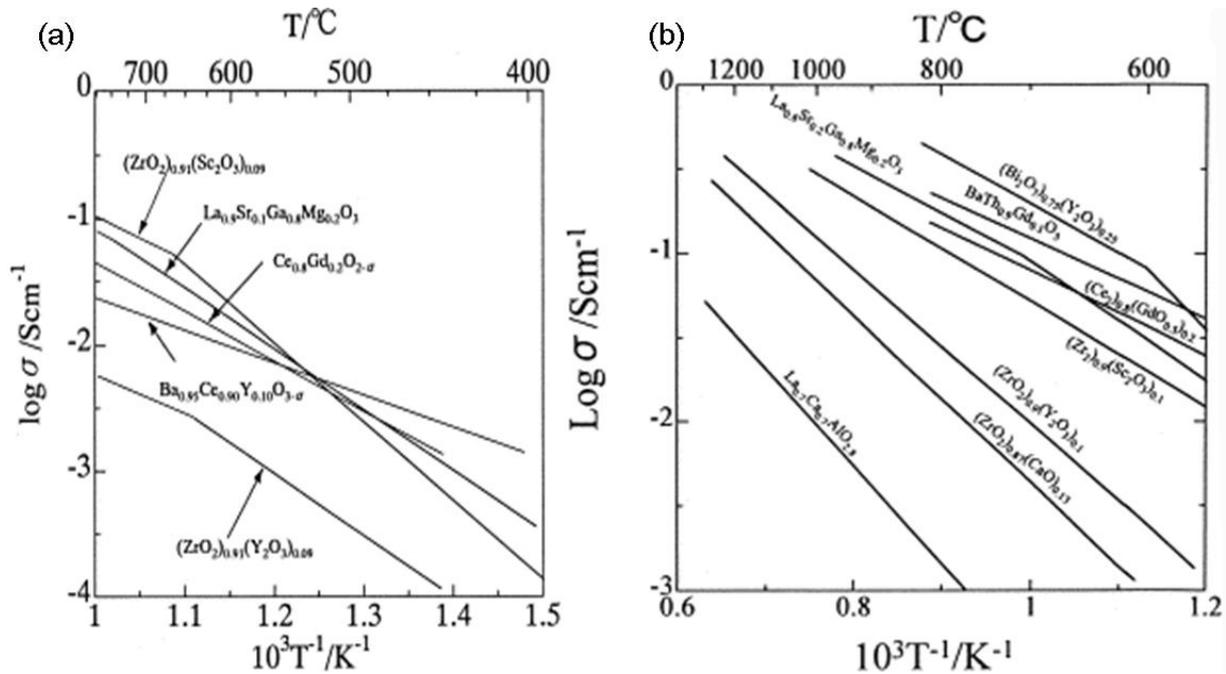
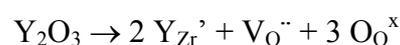


Figure 1.7 : Diagrammes d'Arrhénius de quelques conducteurs d'ions oxydes dans une gamme de basses températures (a) et de hautes températures (b) [YAM00]

- Type fluorine

Ce type structural dérivé de la structure de la fluorine CaF₂ est le plus exploité en tant qu'électrolyte pour les SOFC, puisque c'est celui de la zircone stabilisée. La zircone stabilisée à l'yttrium YSZ de symétrie cubique est très stable en température et présente une durée de vie acceptable, ce qui en fait depuis des années l'électrolyte le plus utilisé dans les dispositifs électrochimiques [KUS95] [BAD98] [GIB98] [PIM98] [CHO01] [HER01] [JOR01] [CHEN02] [LIU03] [KUM05].

La zircone ZrO₂ est de symétrie monoclinique à température ordinaire. Elle est caractérisée par deux transitions structurales en température : la première à 1170°C (monoclinique → quadratique) et la seconde à 2370°C (quadratique → cubique). Une stabilisation de la forme haute température cubique est possible par substitution partielle du zirconium par un cation aliovalent comme l'yttrium ou le calcium. Cette substitution est responsable de la création de lacunes d'oxygène à l'origine des propriétés de conduction. Selon la notation de Kröger et Vink, la formation de lacunes d'oxygène peut s'écrire dans le cas de l'insertion d'yttrium :



Les zircons stabilisées à l'yttrium $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$ et au calcium $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}\square_x$ (où \square est une lacune d'oxygène) sont ainsi les conducteurs anioniques les plus largement utilisés. La composition la plus performante est $(Zr_{0,9}Y_{0,1}O_{1,95})$.

Dans ce même type structural, la cérine CeO_2 dopée avec un alcalin ou un oxyde de terre rare (ex : $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$) peut être un conducteur anionique performant [EGU97] [STE00]. Cependant, la conductivité de ce matériau dépend fortement de la pression partielle d'oxygène. Lorsque cette dernière devient trop faible, la conduction peut devenir électronique, ceci étant dû à une réduction partielle de CeO_2 côté anode dans le cas d'une utilisation dans une SOFC.

Les oxydes de bismuth figurent eux aussi parmi les meilleurs conducteurs anioniques. Cependant, comme dans le cas précédent, le bismuth est susceptible de générer une conduction électronique en milieu réducteur selon l'équation : $Bi^{3+} + e^- \rightarrow Bi^{2+}$.

- Type pyrochlore

La structure pyrochlore $A_2B_2X_7$ est formée d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres (B_2X_6) mettant en commun leurs sommets, constituant la charpente de la structure. Des tunnels sont délimités par ce réseau et des cages sont situées à l'intersection de six tunnels. Il existe dans la structure un site interstitiel vacant, évoqué comme responsable de la migration des ions O^{2-} [PIR01].

Les composés $Gd_2Ti_2O_7$ et $Gd_2Zr_2O_7$ sont deux exemples de composés à structure pyrochlore conducteurs par ions O^{2-} .

- Type pérovskite

De nombreux composés ABO_3 présentent la structure pérovskite, parmi lesquels $LaGaO_3$. Les dopages par cations aliovalents (Sr^{2+} et Mg^{2+}) permettent de créer des lacunes sur le sous-réseau anionique. Lorsque ces lacunes sont désordonnées dans une phase cubique, une conduction isotrope par les ions O^{2-} est alors possible [ISH95] [NOM97] [THA97] [ARM01] [IVE01] [ZHA01] [SAU02] [THA02]. Cependant, la conduction électronique est une fois de plus non négligeable, et l'électrolyte est susceptible de réagir avec le nickel de l'anode en atmosphère réductrice (ex : $LSGM + Ni \rightarrow LaNiO_3$). De plus, la résistance au fluage de ces matériaux semble insuffisante.

- Les phases d'Aurivillius

La famille des BiMeVO_x issue du composé Bi₄V₂O₁₁ diversement substitué possède une très forte conduction par ions O²⁻ et a fait l'objet de nombreuses études ces vingt dernières années [LAZ96] [LEE99]. La structure Bi₄V₂O₁₁ peut être décrite comme une intercroissance de couches pérovskites déficitaires en oxygène (VO_{3,5}□_{0,5})²⁻ et de couches (Bi₂O₂)²⁺ dans lesquelles les atomes de bismuth sont situés alternativement en dessous et au dessus de plans carrés d'oxygène. La conduction anionique est possible grâce aux lacunes d'oxygène de la couche pérovskite.

- La structure type scheelite

Il a récemment été montré l'existence de propriétés de conduction anionique dans le système Pb_{2-x}La_xWO_{4+x/2} [ESA92] [ESA00]. La substitution aliovalente du plomb par le lanthane entraînerait la présence d'oxygène interstitiel responsable des propriétés de transport ionique de ce type de matériau.

- La₂Mo₂O₉ et la famille des LAMOX

La₂Mo₂O₉ présente une transition de phase aux alentours de 580°C. La forme haute température β-La₂Mo₂O₉ est de symétrie cubique. Plusieurs sites atomiques, et notamment ceux de l'oxygène, sont en occupation partielle, ce qui expliquerait les propriétés de conduction de ce type de matériau [GEO03].

- Les apatites

Ce type structural beaucoup plus récemment évoqué pour ses propriétés de conduction anionique est largement détaillé dans le paragraphe suivant.

I.2 Les apatites

Les apatites ont comme formule chimique générale Me₁₀(XO₄)₆Y₂, et cristallisent en général dans le système hexagonal compact de groupe spatial P6₃/m. Me représente généralement un cation divalent, XO₄ un anion trivalent, et Y un anion monovalent. La structure apatitique est caractérisée par le rapport Me/X = 10/6 = 1,667.

Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium : Ca₁₀(PO₄)₆(OH, F, Cl)₂. Tous les phosphates de calcium évoluent en milieu naturel vers la

structure apatitique. L'apatite est donc le minéral phosphaté le plus abondant sur terre et se forme dans un grand nombre d'environnements. Les paléontologues ont découvert des animaux fossiles très anciens dont les tissus mous ont été minéralisés : muscles, branchies, peau et organes internes sont imprégnés de phosphate de calcium apatitique et apparaissent comme pétrifiés.

La forme apatitique la plus connue est la fluorapatite de formule idéale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Lorsque les ions fluor sont substitués par des ions OH^- dans une fluorapatite, on obtient l'hydroxyapatite. Elle est nommée dahlite lorsqu'elle contient des traces de carbonate. La pyromorphite est une apatite dans laquelle les ions Ca^{2+} sont substitués par des ions Pb^{2+} et les ions F^- par des ions Cl^- : $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. Si les ions PO_4^{3-} sont substitués par des ions VO_4^{3-} , il s'agit de la vanadite $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$. En effectuant une substitution couplée (un Ca^{2+} par une terre rare Ln^{3+} et un ion PO_4^{3-} par un ion SiO_4^{4-}), le minéral est appelé britholite $(\text{Ln}^{3+}, \text{Ca}^{2+})_{10}(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)_6\text{F}_2$. Dans ce dernier cas, il s'agit d'échanges d'ions de charges différentes, mais les charges se compensant, il n'y a pas intervention de lacune.

L'apatite naturelle contient généralement une grande quantité d'éléments en traces. L'inventaire complet de ces éléments serait long car l'apatite à elle seule est susceptible de contenir en concentration notable le tiers de la classification périodique. Ainsi, plus de 35 éléments en traces sont signalés dans certaines apatites naturelles.

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

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

Le tableau I.2 montre que deux types de substitutions sont possibles dans une structure apatitique :

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

I.2.1 La structure apatitique

Les apatites nous intéressent ici pour leur propriétés de conduction ionique. Une observation plus détaillée de leur structure peut permettre de mieux comprendre l'origine de ce phénomène.

Les figures I.8 et I.9 représentent la structure cristalline d'une apatite de formule $(\text{Me}^{2+})_{10}(\text{XO}_4^{3-})_6(\text{Y}^-)_2$. Les atomes sont projetés dans le plan xOy. L'apatite cristallise dans le système hexagonal compact, avec le groupe d'espace $P6_3/m$ [KAY64] [ELL94] [LER01]. Dans l'optique de clarifier la description, les sites de symétrie de ce groupe d'espace sont rassemblés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Sites de symétrie du groupe d'espace $P6_3/m$, d'après les Tables Internationales de Cristallographie

atomes	multiplicités et symboles de Wyckoff	données cristallographiques			
Y	$2a$	$(0 ; 0 ; \frac{1}{4})$	$(0 ; 0 ; \frac{3}{4})$		
Me(I)	$4f$	$(\frac{1}{3} ; \frac{2}{3} ; z)$	$(\frac{2}{3} ; \frac{1}{3} ; z)$	$(\frac{2}{3} ; \frac{1}{3} ; z + \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{3} ; \frac{2}{3} ; \frac{1}{2} - z)$
Me(II) X O(I) O(II)	$6h$	$(x ; y ; \frac{1}{4})$ $(1-x ; 1-y ; \frac{3}{4})$	$(1-y ; x-y ; \frac{1}{4})$ $(y ; y-x ; \frac{3}{4})$	$(y-x ; 1-x ; \frac{1}{4})$ $(x-y ; x ; \frac{3}{4})$	
O(III)	$12i$	$(x ; y ; z)$ $(1-y ; x-y ; z)$ $(y-x ; 1-x ; z)$	$(1-x ; 1-y ; 1-z)$ $(y ; y-x ; 1-z)$ $(x-y ; x ; 1-z)$	$(1-x ; 1-y ; \frac{1}{2} + z)$ $(y ; y-x ; \frac{1}{2} + z)$ $(x-y ; x ; \frac{1}{2} + z)$	$(x ; y ; \frac{1}{2} - z)$ $(1-y ; x-y ; \frac{1}{2} - z)$ $(y-x ; 1-x ; \frac{1}{2} - z)$

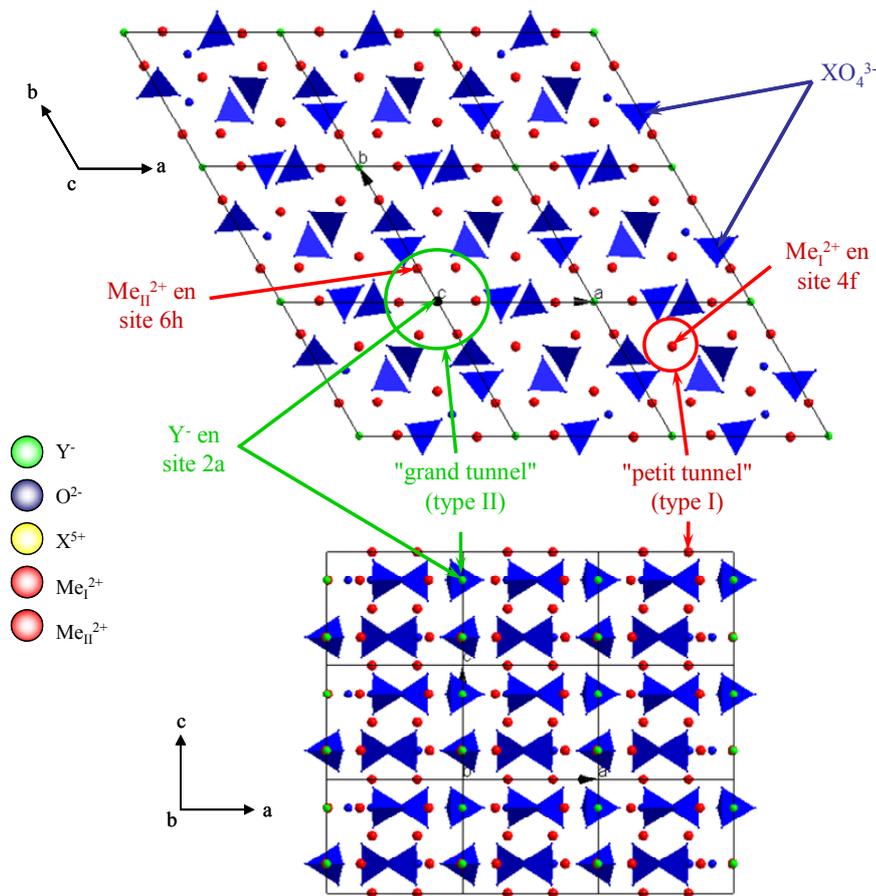


Figure I.8 : Structure cristalline de l'apatite (groupe d'espace $P6_3/m$)

L'arrangement quasi-compact des ions $(XO_4)^{3-}$ constitue le squelette de la structure : les ions X^{5+} sont au centre de tétraèdres (matérialisés en bleu) dont les sommets sont occupés par 4 atomes d'oxygène.

Il est ainsi possible de distinguer deux types de tunnels parallèles à l'axe Oz. Les premiers, de petit diamètre (égal à 2,5 Å environ dans le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique), sont occupés par des cations Me^{2+} . Ces cations, au nombre de 4 par maille, sont notés Me_I (site I ou 4f). Ils sont en coordination 9 avec les atomes d'oxygène des tétraèdres XO_4^{3-} : les polyèdres ainsi formés sont matérialisés en rouge sur la figure I.9.

Les seconds tunnels, de diamètre plus grand que les précédents (3 à 4,5 Å dans le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique), contiennent les six autres cations Me^{2+} . Ces derniers sont situés à la périphérie des tunnels. Ils sont notés Me_{II} (sites II ou 6h). Ces cations sont situés en cote $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de la maille suivant l'axe c et forment des triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Leur coordination est égale à 7 : ils sont entourés par six

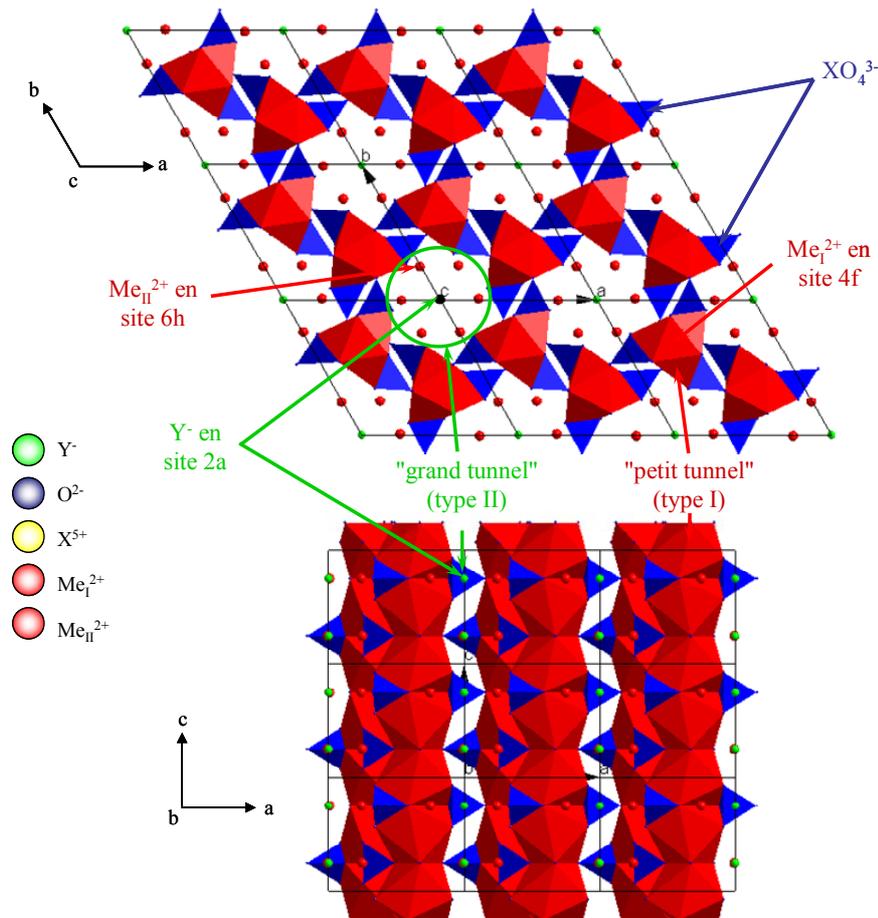


Figure I.9 : Structure cristalline de l'apatite (groupe d'espace $P6_3/m$)

atomes d'oxygène (un O(I), un O(II), quatre O(III)) appartenant aux tétraèdres, et un anion Y^- en position 2a (voir tableau I.3).

Les ions Y^- (en vert) sont aux nœuds de la maille et sont distribués le long de l'axe sénaire hélicoïdal. Ils sont situés au centre de "grands" tunnels de type II, et sont ainsi relativement peu liés au reste du réseau qui constitue l'édifice stable. La dimension du tunnel leur confère une certaine mobilité et autorise par conséquent leur circulation le long des tunnels dans la direction de l'axe Oz.

Dans le cas pratique d'une utilisation des apatites en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide, c'est la circulation des ions oxydes O^{2-} qui est particulièrement intéressante : ainsi, l'anion Y^- sera ici un ion O^{2-} . On parle alors d'oxyapatites. Si on se reporte au tableau I.2 vu plus haut, il ressort que la présence d'un anion divalent dans les tunnels implique une compensation des charges électriques par des substitutions non stoechiométriques et éventuellement l'apparition de défauts ponctuels dans la structure.

I.2.2 Les substitutions dans les oxyapatites et leurs conséquences sur les propriétés électriques

Le but de cette synthèse bibliographique est de faire une sorte d'« état de l'art » des apatites conductrices ioniques. Les travaux sont relativement nombreux et portent souvent sur les mêmes types de compositions : les oxyapatites les plus utilisées sont le plus souvent proches d'une composition que l'on appellera "de référence" $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [SAN01] [ABR01]. De par leurs charges respectives, les ions La^{3+} et $(\text{SiO}_4)^{4-}$ permettent l'existence d'apatites avec des ions O^{2-} dans les tunnels de type II. Comme nous l'avons vu, beaucoup de substitutions sont possibles au sein d'une structure apatitique, et les oxyapatites n'échappent pas à cette règle. Ce paragraphe passe en revue plusieurs types de substitutions citées dans la littérature et les effets éventuellement observés sur les propriétés électriques. Le principal point délicat de ce travail tient dans la comparaison des effets de plusieurs types de substitutions : en effet, le fait de changer la nature ou la quantité d'élément substituant influe sur plusieurs paramètres en même temps, et il est ainsi très difficile de déterminer quel(s) est (sont) le(s) paramètre(s) influant de manière prépondérante sur les propriétés de conduction du matériau. En résumé, les substitutions dans les oxyapatites qui nous concernent ici ont une influence sur :

- les paramètres de maille
- la présence de défauts ponctuels sur les sites cationiques et dans les tunnels d'oxygène
- les forces électrostatiques agissant entre les ions

ces trois paramètres étant corrélés intimement entre eux.

I.2.2.1 La conduction dans les oxyapatites - quelques généralités

I.2.2.1.1 Anisotropie des propriétés de conduction

Nakayama *et al.* [NAK95] [NAK98] [NAK01] ont montré, en vérifiant la loi de Nernst, que la conduction dans les oxyapatites $\text{RE}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ et $\text{RE}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est bel et bien due à la circulation des seuls ions O^{2-} .

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.2.1, les ions O^{2-} d'une oxyapatite sont censés circuler dans les tunnels de type II le long de l'axe z. Nakayama et Higuchi [NAK99] [NAK01b] [HIG00] ont mis ceci en évidence en synthétisant un monocristal de l'apatite

$\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et en mesurant la conductivité de cette dernière parallèlement et perpendiculairement à l'axe c de la structure apatitique. Il ressort de cette étude que la conductivité est dix fois supérieure parallèlement à l'axe z.

La conduction par diffusion dans des tunnels peut donc être très bien assurée dans les oxyapatites, mais ce point peut également constituer un handicap par rapport à des matériaux présentant des propriétés de conduction ionique dans plusieurs directions. En effet, les ions O^{2-} ne peuvent circuler que dans une seule direction. L'orientation aléatoire des grains dans le cas d'un matériau polycristallin fritté peut donc compliquer grandement les chemins suivis par les ions, qui doivent en plus franchir les joints de grains pour traverser toute l'épaisseur de l'électrolyte. La conductivité globale du matériau polycristallin sera donc moins bonne que celle d'un monocristal d'oxyapatite dont l'axe z est placé parallèlement au champ électrique.

I.2.2.1.2 Influence de la pression partielle d'oxygène

Un autre point capital concernant la viabilité d'une utilisation des apatites dans les SOFC est de bien s'assurer que la conduction s'effectue sans être sensible à la pression partielle d'oxygène : en effet, au sein de la pile l'électrolyte se trouve positionné entre une atmosphère très oxydante côté cathode et très réductrice côté anode. Ceci a été vérifié par Arikawa *et al.* [ARI00] qui ont mesuré les conductivités de diverses compositions d'oxyapatites dans des gammes de pressions partielles d'oxygène allant de 1 à 10^{-20} atm : dans chaque cas la conductivité est insensible à ce paramètre, ce qui valide l'utilisation des oxyapatites dans les conditions d'atmosphère imposées par une application dans les SOFC.

I.2.2.2 Les sites tétraédriques XO_4^{3-}

Les tétraèdres sont la base de la structure apatitique. Aucun défaut ne peut se localiser sur ces sites. Le tableau I.2 donne plusieurs exemples de substitutions possibles. Dans le cadre des oxyapatites, le choix de l'anion substituant XO_4^{3-} doit répondre à trois critères essentiels :

- Les tétraèdres constituent l'ossature de la structure apatitique : l'anion substituant doit donc être relativement gros pour donner à la structure des dimensions suffisantes pour permettre le déplacement des ions O^{2-} dans les tunnels.
- Il doit être tenu compte de la charge de l'anion substituant, qui aura une conséquence directe sur la répartition des défauts ponctuels sur les sites cationiques et/ou dans les tunnels de conduction.

- La stabilité de l'anion substituant en atmosphère oxydante ou réductrice doit être parfaite. Si tel n'est pas le cas, les conditions d'utilisations extrêmes d'une SOFC peuvent provoquer des transformations radicales dans la géométrie de la structure apatitique, impliquant des changements dans les mécanismes de conduction ionique.

Répondant à chacun de ces critères, le silicate SiO_4^{4-} est par conséquent l'anion le plus souvent utilisé pour les oxyapatites conductrices ioniques. Pour ce qui est d'éventuels autres substituants, la littérature cite le plus souvent le germanate $(\text{GeO}_4)^{4-}$ [ARI00] [LEO03] [SAN02] [BER02] [NAK01] [TAK98], le gallate [SAN04], le vanadate $(\text{VO}_4)^{3-}$ [BENM99] [BENM00] [BOU01b] [ROB99] [ROB00], l'arsenate (AsO_4^{3-}) [BOT99] [BOE03], et l'aluminate (AlO_4^{5-}) [ABR01].

L'insertion d'un anion plus gros que le silicate (tel le germanate) entraîne une augmentation des paramètres de maille a et c [ARI00] : une conséquence directe de ce phénomène est une augmentation sensible des propriétés de conduction du matériau (à peu près un ordre de grandeur). Plusieurs bémols peuvent cependant être associés à ces résultats.

- Tout d'abord, l'insertion du germanate dans des oxyapatites silicatées n'est pas forcément automatique : la synthèse d'apatites mixte montre que pour de faibles taux de substitution au germanate, plusieurs phases apatitiques avec des rapports Si/Ge différents sont obtenues. De plus, l'insertion du germanate tend à augmenter l'énergie d'activation de la conduction de manière significative [SAN02] [SAN04].
- D'autre part, un problème de stabilité des germanates vient se superposer. Certains taux de substitutions ont tendance à réduire la symétrie hexagonale de l'apatite à une symétrie triclinique [LEO03] : ceci a pour conséquence directe de diminuer la conductivité du matériau tout en augmentant son énergie d'activation. Cette stabilité "fragile" des apatites à base de germanate se vérifie aussi dans la tenue en température du matériau. En effet, une exposition prolongée à des températures supérieures à 1200°C entraîne une décomposition de la structure apatitique : le germanium se retrouve alors dans des phases secondaires de type La_2GeO_5 , qui ont tendance à limiter la conductivité du matériau [ARI00] [SAN02]. Il devient ainsi délicat d'envisager ces composés en tant qu'électrolyte fonctionnant à des températures certes plus faibles, mais pendant des durées prolongées.

Il est enfin possible d'utiliser des ions ayant une valence différente de celle de SiO_4^{4-} (tels VO_4^{3-} , AlO_4^{5-} , GaO_4^{5-}). Comme dans le cas des germanates, des problèmes de stabilité (notamment en milieu réducteur) dus aux valences multiples du vanadium et du gallium se

posent dans le cas des vanadates et des gallates. Seul l'aluminate semble être un candidat intéressant [ABR01] pour une application SOFC.

I.2.2.3 Les sites cationiques Me^{2+}

Dans les formulations d'apatites conductrices ioniques, les cations Me^{2+} sont généralement substitués par des terres rares (La^{3+}). Les substitutions de cations au sein d'une matrice apatitique sont censées entraîner des variations des paramètres de maille a et c dans le même sens, qui est celui induit par le rayon ionique du cation substituant [ELL94]. Ceci a été vérifié dans le cas de diverses formulations d'oxyapatites [NAK95] [NAK98] [NAK01b] [FEL72] [BENM99].

I.2.2.3.1 Influence de la nature du cation de terre rare RE^{3+}

Du point de vue des propriétés électriques, il est observé une augmentation de l'énergie d'activation et une diminution de la conductivité quand le rayon ionique du cation diminue [NAK95] [NAK98] [NAK01b]. Nakayama explique la diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation du rayon du cation en évaluant la contribution des forces électrostatiques dans l'énergie d'activation selon la formule :

$$E_B = A \cdot e^2 [(r_a + r_c)^{-1} - R^{-1}]$$

A étant fonction de la constante diélectrique, r_a et r_c les rayons ioniques de l'anion et du cation considérés et R la distance entre les ions quand l'ion mobile est à mi-chemin entre des sites d'équilibre adjacents. Si les ions mobiles sont les ions oxydes des sites 2a entourés de 6 cations RE^{3+} des sites 6h, l'énergie d'interaction électrostatique est donc censée diminuer quand le rayon ionique de RE^{3+} augmente.

I.2.2.3.2 Substitution d'un cation trivalent RE^{3+} par un cation divalent Me^{2+} (et inversement)

Des affinements de structures cristallines ont été réalisés sur des oxyapatites ainsi substituées afin de déterminer la répartition des différents cations sur les sites de type I (4f) et II (6h) [FAH82] [SCH78] [CAR01] [BOU01b] [BENM99] [BENM00] [SER00] [SAN01] [BER02]. Ces apatites peuvent être à base de silicates, de germanates, ou de vanadates. Le même type de répartition est systématiquement observé : lorsqu'un cation plus petit et moins chargé que le lanthane La^{3+} est ajouté, il se place très majoritairement dans les sites de type I.

Pour tenter d'expliquer ceci, Schroeder [SCH78] émet les hypothèses suivantes pour des compositions de type $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$:

- Placer tous les ions RE^{3+} le plus près possible des ions O^{2-} en sites 2a permet d'obtenir une liaison électrostatique plus forte et augmente ainsi la stabilité du cristal.
- Si quelques Ca^{2+} étaient dans les sites 6h, il y aurait alors plus de paires $\text{RE}^{3+} \dots \text{RE}^{3+}$ dans les tunnels de type I, et donc des forces de répulsions électrostatiques plus grandes. En effet, les distances entre cations sont seulement de 3,5 Å dans les tunnels de type I contre 4,1 Å dans les sites 6h.
- Les cations des sites 6h sont entourés par quatre groupements SiO_4 et ceux des sites 4f par six. Ainsi, l'énergie de répulsion $\text{RE}^{3+} \dots \text{Si}^{\delta+}$ est minimisée en plaçant le plus possible d'ions RE^{3+} dans les sites 6h.

I.2.2.3.3 Substitution d'un cation trivalent RE^{3+} par un cation monovalent M^+

Dans la logique du paragraphe précédent, les études montrent qu'un petit cation monovalent inséré dans une oxyapatite de terre rare va très préférentiellement se placer sur les sites de type I [TAK98] [SAT96].

I.2.2.3.4 Influence des lacunes cationiques

La formulation d'oxyapatite servant de référence dans le cadre de l'étude des propriétés de conduction des ions O^{2-} est $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Pour des raisons d'équilibre des charges électriques déjà évoquées, la compensation de l'excès de charges négatives apportées par les anions se fait par créations de défauts ponctuels (lacunes) sur les sites cationiques, d'où l'écriture possible $\text{La}_{9,33}\square_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Plusieurs études structurales sur ce composé [FEL72] [SAN01] [LEO04] ont montré que les lacunes (ou trous) cationiques sont statistiquement répartis sur les sites 4f (au centre des petits tunnels de type I). Le même phénomène est observé dans des formulations analogues au germanium [BER02] [BER03] ou au gallium [SAN04].

Ces lacunes cationiques semblent avoir une importance capitale dans les mécanismes de conduction des oxyapatites. En effet, l'étude des propriétés électriques d'apatites avec et sans lacunes cationiques ($\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) montre que l'apatite pourvue de lacunes cationiques possède une conductivité supérieure de 3 ordres de grandeurs avec une énergie d'activation 2 fois moins grande par rapport à l'apatite stoechiométrique en cations

[SAN01]. Des caractérisations structurales poussées montrent que dans le cas de l'apatite lacunaire en cations, 14% des atomes d'oxygène des tunnels sont déplacés de leur position "normale" $(0, 0, \frac{1}{4})$ vers des sites "interstitiels" $(0, 0, 0.38)$. La création de ces défauts de Frenkel entraîne une diminution de la symétrie de $P6_3/m$ à $P-3$. Ainsi, la conduction serait due dans ce cas à un mécanisme interstitiel le long d'une trajectoire "sinusoïdale" (figure I.10). Il est supposé qu'en l'absence de lacunes cationiques la conduction se fait par migration de lacunes le long de l'axe c , processus demandant beaucoup plus d'énergie qu'un mécanisme par ions interstitiels (figure I.11).

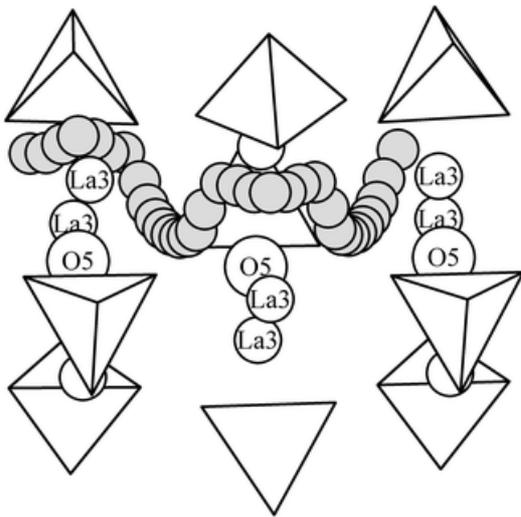


Figure I.10 : Migration des ions oxydes interstitiels le long de l'axe c [TOL03]

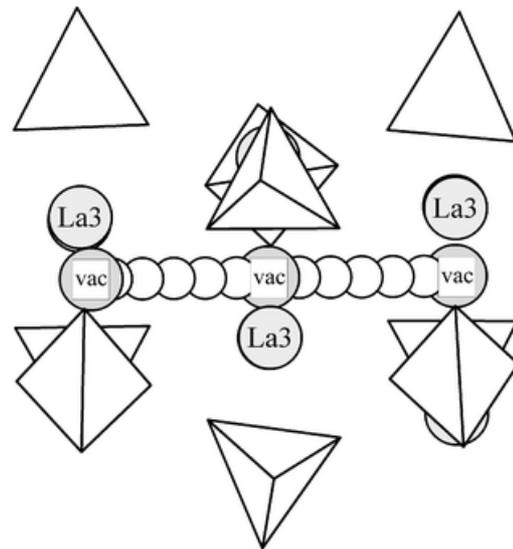


Figure I.11 : Migration des lacunes d'oxygène le long de l'axe c [TOL03]

Le mécanisme de migration des ions par des positions interstitielles est rendu possible par un déplacement de quelques dixièmes d'angströms des tétraèdres SiO_4^{4-} dans la direction des tunnels cationiques de type I. Seule la présence de lacunes cationiques dans ces tunnels peut rendre possible ce déplacement des tétraèdres, et par conséquent autoriser ce mode de migration des ions O^{2-} .

De plus, il semblerait exister un nombre de lacunes cationiques optimal pour favoriser la diffusion des ions O^{2-} interstitiels : il serait de l'ordre de 0,17 lacune par maille [ABR01] [SAN04].

I.2.2.4 Les sites anioniques Y^-

Les ions Y^- situés dans les tunnels de type II sont relativement peu liés au reste du réseau qui constitue l'édifice stable. Le diamètre important des tunnels leur confère une grande mobilité et permet en outre des substitutions aisées. Il est même possible que des petites molécules (H_2O , par exemple) s'y retrouvent localisées. Leur localisation le long de l'axe sénaire hélicoïdal varie suivant leur nature et leur quantité [ELL94]. L'environnement peut lui aussi avoir une influence sur la position des anions dans les tunnels. Des études structurales (déjà relatées au paragraphe précédent [SAN01]) montrent que dans l'oxyapatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, à peu près 14% des ions O^{2-} sont déplacés le long de l'axe z en (0, 0, 0.38) en raison de la présence de lacunes cationiques dans la formulation. Dans le cas de l'étude de la conduction des ions oxydes, il n'y a pas d'intérêt à substituer ces derniers par quelque autre espèce que ce soit dans les tunnels. Cependant, l'influence du nombre de ces porteurs de charges sur la conductivité doit être étudiée plus en détails.

I.2.2.4.1 Influence des lacunes anioniques

Comme dans tout conducteur ionique, la présence de défauts ponctuels (lacunes) peut avoir une influence significative sur la diffusion des ions O^{2-} dans les tunnels de la structure apatitique. La littérature suggère deux « méthodes » afin de générer des lacunes d'oxygène dans une oxyapatite de type $RE_{9,33}(XO_4)_6O_2$.

Il est d'abord possible de diminuer la quantité de cations RE^{3+} : le déficit de charges positives est alors compensé par la diminution du nombre d'anions dans les tunnels. On obtient alors des formulations de type $RE_{9,33-x}(XO_4)_6O_{2-1,5x}\square_{1,5x}$ ($X = Si, Ge$) [HIG00] [NAK01]. Il est à noter que dans ce cas, la création de lacunes anioniques est accompagnée d'une compensation de charges par une augmentation du nombre de lacunes cationiques, et donc une diminution du nombre de cations. Les paramètres de la maille apatitique a et c ne semblent pas être sensibles à la variation de la quantité de cations et de lacunes anioniques [NAK01]. Cependant, la création de lacunes améliore nettement la conductivité [HIG00].

Il est aussi possible de substituer les cations RE^{3+} par des cations de charge inférieure, qui sont le plus souvent des cations divalents Me^{2+} . Les formulations correspondantes sont alors de type $RE_{9,33-x}Me_x(XO_4)_6O_{2-x/2}\square_{x/2}$ ($X = Si, V$) [BENM00] [BOU01b] [FAH82]. Dans ce cas, il est possible de faire varier la quantité de lacunes anioniques avec un nombre de cations constant (sans compenser par création de lacunes cationiques). Il est d'abord observé

une diminution de l'énergie d'activation quand la quantité de lacunes d'oxygène augmente, preuve que la conduction semble ainsi être facilitée. La conductivité quant à elle passe par une valeur maximum (aux alentours de 0,25 lacune d'oxygène par maille) : l'amélioration observée est cependant inférieure à un ordre de grandeur. Suite à ce maximum, la conductivité chute rapidement : un nombre minimal de porteurs de charges est donc nécessaire pour assurer une conduction importante [BENM00] [BOU01b].

I.2.2.4.2 Influence des interstitiels anioniques

Certains auteurs [NAK95] [NAK98] [NAK01] [ARI00] ont synthétisé des apatites de type $RE_{10}(SiO_4)_6O_3$ (ou $RE_{10}(GeO_4)_6O_3$). Si ce type de formulation est parfaitement cohérent du point de vue de l'équilibre des charges électriques, il implique que des ions O^{2-} viennent se placer en position interstitielle dans les tunnels de type II, et ce à raison d'un anion supplémentaire par maille. Nakayama [NAK01] a synthétisé des phases de type $La_x(GeO_4)_6O_{1,5x+12}$: il dit observer une phase apatite pure pour $8 < x < 9,33$. Cependant, il reconnaît que dans le cas où $x = 10$ (ce qui implique la présence de 3 ions O^{2-} dans les tunnels de type II), il observe majoritairement la phase apatitique ainsi qu'une « petite quantité d'autres phases cristallines telles que La_2GeO_5 » : on peut être tenté de penser que le lanthane apporté en excès est celui qui se retrouve dans cette phase secondaire. De plus, un affinement des paramètres de maille ne montre aucune évolution de ceux-ci, quelle que soit la valeur de x [NAK01] [NAK98]. Or, les différents auteurs ont remarqué à chaque fois une très nette amélioration de la conductivité dans le cas des oxyapatites surstoéchiométriques en oxygène, allant parfois jusqu'à deux ordres de grandeur [NAK98].

Plus récemment, les structures cristallines de formulations surstoéchiométriques en oxygène ($La_{10-x}(SiO_4)_6O_{3-1,5x}$) ont été déterminées précisément par diffraction des rayons X et par diffraction neutronique [LEO04]. Les affinements sont réalisés en considérant le groupe d'espace de symétrie hexagonale $P6_3/m$. La présence d'ions O^{2-} en excès dans les tunnels de type II (sites 2 a) a amené les auteurs à réaliser des essais avec une symétrie réduite ($P-3$) : la qualité des résultats est sensiblement équivalente à celle obtenue avec la symétrie $P6_3/m$. La phase apatitique a un domaine d'existence correspondant à $0,4 \leq x \leq 0,67$, ce qui revient à dire qu'il est possible d'insérer au maximum 0,4 ion O^{2-} supplémentaire par maille (formulation limite $La_{9,60}(SiO_4)_6O_{2,4}$). Le même type d'études effectuées sur des oxyapatites au germanate montre un taux limite d'incorporation de l'oxygène en excès de l'ordre de 0,6 ion par maille [LEO03]. La structure correspondant à la formulation $La_{9,55}(SiO_4)_6O_{2,32}$ a été

déterminée avec précision. L'existence d'un site interstitiel pour l'oxygène a été prouvée (figure I.12 (a) et (b)) et sa position située avec précision en $[-0.001(9) \ 0.224(8) \ 0.580(6)]$. Cette position est relativement proche de celle d'un des atomes d'oxygène des tétraèdres silicatés ($\sim 1,1 \text{ \AA}$) noté ici O(3) (ceci est même confirmé par le très fort paramètre d'agitation thermique de ce dernier, $U_{33} = 21,1 \text{ \AA}^2$). Le tétraèdre silicaté subit ainsi une légère translation / rotation. De plus, on peut voir sur la figure I.12 (b) que lors de sa diffusion selon un chemin « sinusoïdal », l'anion en position interstitielle se trouve obligé de passer très près des cations La^{3+} de type II.

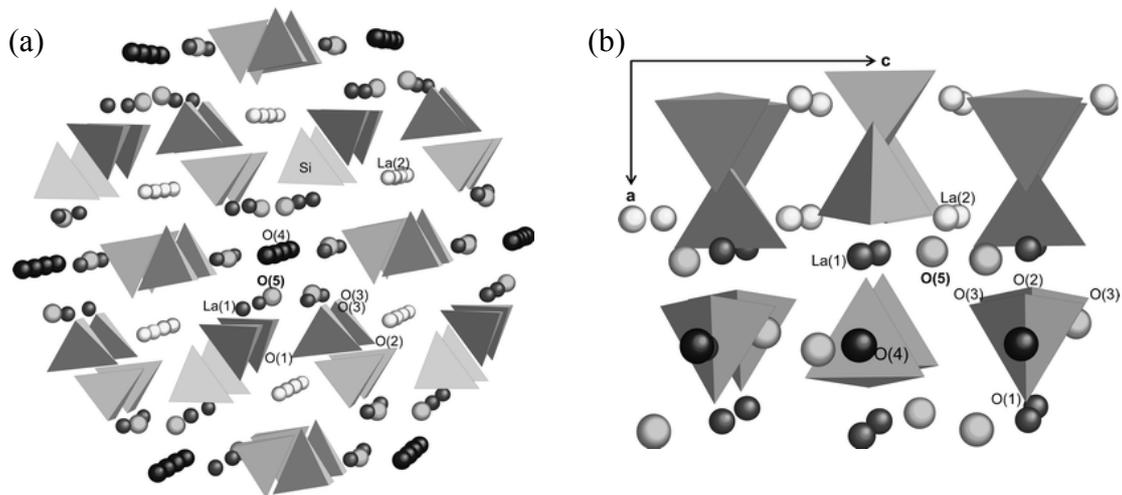


Figure I.12 (a) et (b) : Structure cristalline de $\text{La}_{9,55}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,32}$ dans le plan xOy (a) et dans le plan xOz (b) : La(2) représente les cations de type I, La(1) les cations de type II, O(4) les oxygènes au centre des tunnels de type II et O(5) les oxygènes en position interstitielle [LEO04]

Une étude structurale en température a également été menée et montre qu'à haute température, il y a une diminution de la quantité de lacunes d'oxygène au centre des tunnels (le taux d'occupation de 93,7% à 500°C passe à 98,1% à 900°C). La quantité d' O^{2-} en position interstitielle diminue aussi légèrement mais a toujours un taux d'occupation de 4,5% à 900°C. Ceci peut être confirmé par l'étude des propriétés électriques de ces formulations : en effet, les compositions contenant le plus d'oxygène en excès montrent des énergies d'activation différentes selon la gamme de température. Celle-ci est sensiblement plus faible à haute température. Il est supposé qu'à basse température la conduction est due à la coexistence des deux mécanismes : diffusion des lacunes d' O^{2-} situées au centre des tunnels selon un chemin linéaire et diffusion des anions en position interstitielle selon un chemin « sinusoïdal ». A haute température, seul ce deuxième type de conduction persisterait. Le mécanisme interstitiel demandant une énergie d'activation beaucoup plus faible que la

diffusion des lacunes, il est soupçonné que ceci peut expliquer le changement de pente des droites d'Arrhenius de ces échantillons. D'autres auteurs ont émis le même type d'hypothèse [TOL03] [ISL03].

I.2.2.5 La conductivité cationique dans les apatites

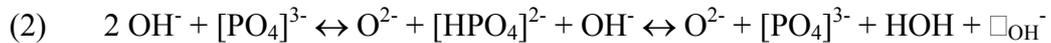
Comme nous l'avons vu au paragraphe I.1.4.4, l'utilisation d'un matériau en tant qu'électrolyte dans une SOFC implique qu'il puisse se plier à plusieurs contraintes : l'une d'entre elles exige que le matériau en question ait une conductivité cationique négligeable. Or, les apatites peuvent aussi présenter de bonnes propriétés de conduction des cations, et il est essentiel de rappeler ici quelles conditions peuvent favoriser ces dernières.

La littérature rapporte en général deux types de conduction cationique dans les apatites :

- Des cations de petite taille faiblement chargés peuvent circuler le long des tunnels de type I
- Dans le cas des hydroxyapatites, des protons peuvent circuler le long des tunnels de type II

La circulation de petits cations dans les tunnels de type I peut être observée dans des fluorapatites (formulations de type $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x\text{F}_2$ avec $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{Li}^+$ [LAG93] [LAG99]), dans des oxyapatites de type $\text{Li}_x\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x}$ [SAT96] ou dans des apatites totalement lacunaires en anions ($\text{Pb}_8\text{K}_{2-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6$ [LAG00] ou $\text{Pb}_6\text{Ca}_2\text{Li}_2(\text{PO}_4)_6$ [NAD02a]). Dans le cas des oxyapatites silicatées [SAT96], les cations sont préférentiellement localisés sur les sites de type I (*cf.* paragraphe I.2.2.3.3). Ce comportement n'est pas forcément vérifié dans le cas d'apatites à base de phosphates [LAG93] [LAG99] : pour des faibles taux de substitution, les cations monovalents sont aléatoirement répartis sur les sites de type I et II. Ils sont par contre quasi totalement situés sur les sites de type II pour de forts taux de substitution. Les meilleures conductivités sont observées dans le premier cas : les tunnels de type I semblent donc être favorables à la diffusion de petits cations monovalents. Les mécanismes de conduction semblent être dus à la création thermiquement activée de défauts de type Frenkel ou Schottky. De plus, des mécanismes de diffusion en trois dimensions sont souvent proposés pour la circulation des petits cations monovalents [LAG93] [LAG00] : parallèlement à l'axe c (de sites Me_I à sites Me_I ou de sites Me_{II} à sites Me_{II}) ou perpendiculairement à l'axe c (de sites Me_I à sites Me_{II}).

Un autre type de conduction cationique est possible notamment dans les hydroxyapatites [TAK78] [YAM88] [YAM90] [LAG01a]. Deux mécanismes semblent être alors envisageables :



Dans les deux cas, les molécules d'eau peuvent éventuellement être évacuées si les réactions se produisent en surface [LAG01a].

I.2.2.6 Conclusions

Les propriétés de conduction anionique des oxyapatites sont dues à leur structure cristallographique : la présence de grands tunnels au sein desquels sont situés les ions O^{2-} offre en effet des chemins de diffusion unidimensionnelle privilégiés. Cette conduction est cependant un phénomène relativement complexe et sensible à un grand nombre de paramètres. L'utilisation des oxyapatites en tant qu'électrolyte dans les SOFC est cependant digne d'intérêt : en prenant les précautions nécessaires (limitation des facteurs induisant une conduction cationique notamment), les ions O^{2-} sont les seuls porteurs de charges dans le réseau apatitique, et ce dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène. Un grand nombre de substituants peut s'intégrer en solution solide dans la structure apatitique et avoir une influence notable sur les mécanismes de conduction, et ce par l'intermédiaire des répercussions des substitutions sur la stoechiométrie et les paramètres de maille du cristal.

Malgré l'absence systématique de défauts ponctuels sur les sites tétraédriques, les anions s'y trouvant localisés ont une influence importante : plus ces anions sont gros et plus l'augmentation du volume de la maille améliore la conductivité du matériau. La stabilité de ces ions doit cependant être éprouvée en milieu réducteur : une destruction du réseau apatitique modifierait considérablement les propriétés de conduction du matériau et le rendrait ainsi caduque pour une utilisation dans les SOFC dans des conditions d'atmosphères extrêmes.

Les cations utilisés ont une influence sur les propriétés électriques de deux manières : leur taille influe sur les paramètres de maille, et leur nature influe sur les forces agissant sur les ions O^{2-} . La substitution par des cations de plus petite taille et de charge faible conduit à

leur localisation préférentielle sur les sites de type I et permet de jouer sur la quantité d'oxygène dans les tunnels de type II. Il faut cependant rester vigilant à ne pas utiliser des cations trop petits (Na^+ ou Li^+ notamment) qui peuvent facilement circuler dans les tunnels de type I et provoquer une conduction cationique parasite et indésirable dans le cas des SOFC.

Il apparaît que la présence de lacunes cationiques est un point essentiel dans les mécanismes régissant la diffusion des ions O^{2-} . Ces lacunes sont préférentiellement situées sur les sites de type I. Leur présence semble permettre le déplacement des tétraèdres autorisant la circulation « sinusoïdale » d'ions O^{2-} déplacés vers des sites interstitiels dans les tunnels. Ce mécanisme est moins « gourmand » en énergie et donne de meilleures conductivités qu'un mécanisme de diffusion linéaire de lacunes d' O^{2-} (dans le cas où il n'y a pas de lacunes cationiques). Il a de plus été mis en évidence qu'il existe un taux de lacune optimal donnant les meilleurs résultats en termes de conductivité.

Enfin, un dernier point important est la quantité de porteurs de charges (ions O^{2-} dans les tunnels). Dans le cas de la création de lacunes d'oxygène, les meilleurs résultats en conductivité sont obtenus pour un bon compromis entre un nombre suffisant de porteurs de charges et le désordre créé par l'existence des lacunes. Dans ce cas, il faut prendre soin cependant de vérifier qu'il n'y pas présence d'eau ou d'ions OH^- (par spectrométrie infrarouge par exemple), susceptibles d'autoriser la circulation de protons.

L'existence d'oxyapatites surstoechiométriques en oxygène a été plus récemment prouvée : une faible quantité d'ions O^{2-} semble pouvoir être incorporée dans des positions interstitielles. Ce sont ces derniers qui semblent être responsables d'améliorations très notables de la conductivité, notamment grâce au mécanisme de diffusion « sinusoïdal » prépondérant à haute température.

I.2.3 Les méthodes de synthèse des apatites

Les apatites synthétiques sont analogues aux apatites naturelles. Il est possible, dans le respect des règles d'électroneutralité, d'encombrement stérique et de polarisabilité, de synthétiser une très grande variété de composés apatitiques en jouant sur les substitutions.

La synthèse des apatites est en général délicate en raison des substitutions faciles auxquelles elles se prêtent. En effet, au cours de la réaction de synthèse, des réactions parasites dues à la présence d'impuretés dans le milieu réactionnel (même à l'état de traces)

peuvent se produire. La composition et les caractères structuraux des apatites dépendent donc, en conséquence, des éléments en présence au moment de leur formation ainsi que des conditions expérimentales.

La plupart des méthodes de synthèse évoquées par la littérature concernent essentiellement les hydroxyapatites et les fluorapatites étudiées depuis plusieurs dizaines d'années. Beaucoup de ces méthodes peuvent être qualifiées de chimie "douce", dans la mesure où elles permettent d'effectuer la synthèse d'apatites à des températures assez peu élevées :

- les réactions en phase aqueuse (par double décomposition d'un sel du cation Me en solution dans une autre solution d'un sel de l'anion XO_4 [HAY63] ou par neutralisation d'une solution de lait de chaux par ajout d'acide orthophosphorique) à température ambiante
- les réactions hydrothermales (entre de l'acétate de calcium et du triéthyl phosphate à 350°C sous 30MPa [TER99])
- la voie des ciments (réactions entre phosphates de calcium à caractère acide et phosphates de calcium à caractère basique) à température ambiante [LAC96] [HAT97]
- "floating zone method" : cette méthode permet de se rapprocher des conditions de synthèse de certaines apatites naturelles, conditions parfois extrêmes en termes de température et de pression [KEC54]. Cette méthode, particulièrement spécifique et délicate à mettre en œuvre, est le plus souvent utilisée pour préparer des monocristaux d'oxyapatite [NAK99] [HIG00] [NAK01].

Les oxyapatites silicatées, beaucoup moins présentes dans la littérature que leurs consoeurs phosphocalciques, sont essentiellement synthétisées selon deux méthodes développées ci-après (ces méthodes peuvent également être utilisées pour préparer des fluorapatites, des hydroxyapatites...)

I.2.3.1 Réactions solide-solide

Cette synthèse consiste à porter à haute température un mélange réactionnel composé de divers sels et/ou oxydes solides contenant les anions et les cations choisis en proportions telles que le rapport Me/X soit égal à la valeur désirée.

Le rendement de la réaction est difficilement contrôlable, notamment lorsque une quantité précise d'ions substituants est désirée. L'inconvénient majeur de cette méthode est l'hétérogénéité du mélange de réactifs, composé de nombreux grains de phases différentes. Cependant, cette méthode reste la plus facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel. La réaction est favorisée par la diffusion des éléments en phase solide à haute température.

I.2.3.2 Réactions sol-gel

Le procédé sol-gel est basé sur la polymérisation de précurseurs organo-métalliques de type alcoxyde $M(OR)_n$. Après une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo puis à un polymère oxyde. La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères puis des polymères en augmentant ainsi la viscosité. Ces solutions polymériques conduisent à des gels qui permettent une mise en forme aisée des matériaux (films denses et transparents, poudres ultra-fines...) avec de nombreuses applications technologiques.

Un protocole de synthèse par voie sol-gel de l'oxyapatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ mis au point par Célérier *et al.* [CEL05] est schématisé sur la figure I.13. Ces méthodes permettent d'obtenir des poudres de taille et de morphologie contrôlées. Les températures de cristallisation et de frittage sont de plus fortement réduites.

I.2.3.3 Conclusions

Dans le cas de la synthèse d'oxyapatites, deux voies de synthèse semblent se détacher : les réactions solide-solide et la voie sol-gel. La voie sol-gel permet d'avoir un contrôle relativement précis de la quantité de réactifs ajoutés et l'homogénéité des mélanges

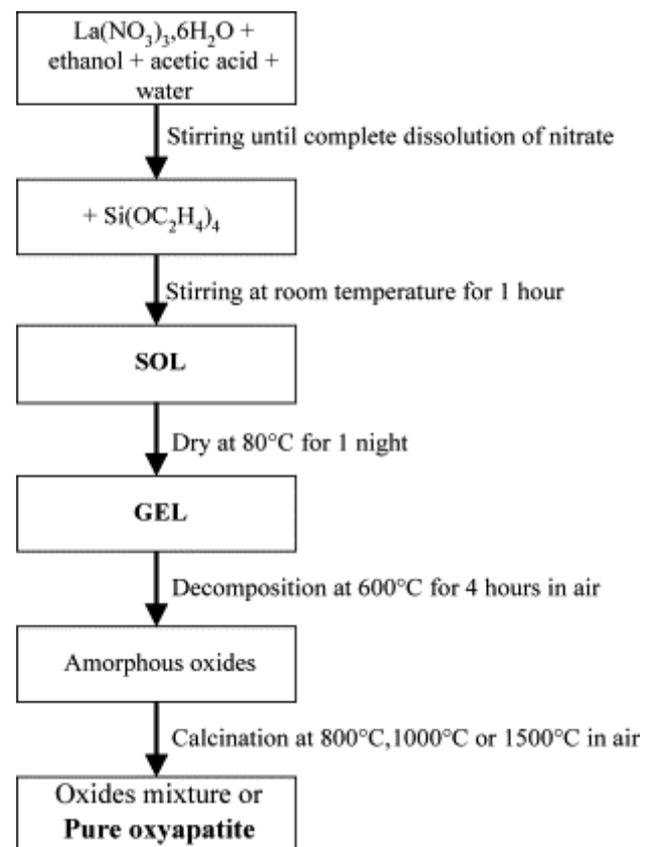


Figure I.13 : Protocole de synthèse d'une apatite silicatée au lanthane par une méthode sol-gel [CEL05]

est bien meilleure : les composés obtenus ont en conséquence une stoechiométrie relativement proche de celle désirée. Cependant, les réactions solide-solide sont moins lourdes à mettre en œuvre et les réactifs moins coûteux. Dans le cadre de ce travail où un grand nombre de formulations seront testées, l'utilisation de la voie solide sera privilégiée. L'étude et l'optimisation de cette méthode de synthèse seront abordées aux chapitres III et V.

Chapitre II

Matériels et réactifs

CHAPITRE II - Matériels et réactifs

Ce chapitre présente dans un premier temps brièvement chacune des techniques utilisées au cours de ce travail de recherche, que ce soit pour l'élaboration des matériaux ou leur caractérisation.

Puis, dans un second temps, les réactifs utilisés pour synthétiser les différentes formulations d'apatite sont décrits et caractérisés.

II.1 Matériels

II.1.1 Techniques de broyage

Deux techniques de broyage des poudres ont été utilisées : le broyage planétaire et le broyage par attrition. Le but essentiel du broyage est de réduire par voie mécanique la taille des grains constituant les poudres cristallines.

II.1.1.1 Broyage planétaire

Ce type de broyage a été essentiellement utilisé au cours des différentes synthèses par voie solide réalisées lors de cette étude. Le but est d'homogénéiser les différents mélanges tout en diminuant simultanément la taille des grains des différents réactifs utilisés.

L'appareillage utilisé ici est le Planetary Mono Mill "Pulverisette 6" de FRITSCH. Les broyages sont réalisés en milieu liquide (éthanol). Les proportions poudre/billes/solvant sont : 40 g de poudre pour 40 ml d'éthanol et 10 billes d'alumine ($\Phi = 20$ mm). L'ensemble est disposé dans une jarre en alumine de 225 ml de contenance maximale. La vitesse rotation de la jarre est modulable jusqu'à 600 tours par minute.

II.1.1.2 Broyage par attrition

Le broyage par attrition est utilisé en fin de synthèse (*cf.* chapitre III). Le but est de réduire et homogénéiser les tailles de grains des poudres synthétisées afin d'augmenter leur surface spécifique et ainsi améliorer le frittage des compacts.

L'appareillage utilisé est un attriteur de laboratoire 01-Lab Attritor de UNION PROCESS. Les proportions poudre/billes/solvant sont : 35 g de poudre pour 70 ml d'éthanol et 500 g de billes de zircone ($\Phi = 1$ et 2 mm). L'ensemble est disposé dans une jarre en téflon de 750 ml de contenance maximale. Le broyage est effectué à une vitesse de 450 tours par minute pendant 1 heure.

II.1.2 Frittage sous charge

Le frittage sous charge (ou sous pression) permet la densification d'un matériau par l'action combinée de la température et d'une pression extérieure, appliquée à l'aide d'un piston. L'application d'une pression uniaxiale sur l'échantillon provoque la mise en compression de la matière sur les joints de grains perpendiculaires à l'axe de la force appliquée. Compte tenu de la porosité de l'échantillon, la surface sur laquelle la pression s'exerce est plus petite que la surface extérieure de l'échantillon. Par conséquent, la pression réellement appliquée aux joints de grains est plus grande que la pression extérieure. Une meilleure densification est ainsi obtenue à une température plus basse [SEN99].

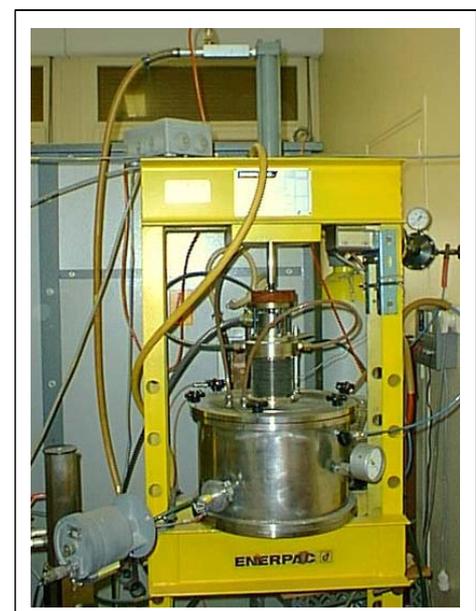


Figure II.1 : Dispositif de frittage sous charge [SEN99]

Le montage utilisé (figure II.1) permet de suivre le retrait de l'échantillon au cours du cycle thermique. Il comprend un four à haute fréquence alimenté par un générateur statique permettant un chauffage par induction, une pompe, une enceinte à double paroi refroidie par

de l'eau, un compresseur pour l'application de la pression, ainsi que les systèmes de mesure de température (thermocouple) et de la pression (capteur).

Le moule en graphite dans lequel est disposée la poudre est placé au centre de la spire parcourue par le courant haute fréquence. Il est entouré de plusieurs écrans thermiques : un feutre de zircone, un tube de silice, et au-dessus un chapeau en brique réfractaire, le tout afin d'éviter les pertes de chaleur par conduction. Un thermocouple Pt/Pt rhodié a été introduit par une fenêtre dans le moule préalablement percé. Une presse hydraulique ENERPAC, alimentée par un compresseur permet d'appliquer des pressions allant jusqu'à 40 MPa. Le moule de frittage étant en graphite, la pression ne peut excéder cette valeur : une pression plus élevée entraînerait la fissuration du moule. Un premier contrôle de la pression appliquée est effectué directement sur le circuit hydraulique. Il est suivi d'un deuxième contrôle, réalisé à l'aide d'un capteur de force placé entre le vérin hydraulique et le piston en graphite, qui assure la mesure de la pression appliquée au niveau de l'échantillon.

La poudre est introduite dans le moule en graphite (diamètre = 8 mm). L'intérieur du moule et les deux faces des pistons sont enduits de nitrure de bore afin de limiter toute réaction éventuelle entre le graphite du moule et la poudre. Une fois le moule placé dans l'enceinte, un vide primaire (10^{-2} torr) et un balayage d'argon sont alors réalisés. Avant le début du traitement thermique, la pression est appliquée à l'aide d'un ballon tampon préalablement gonflé.

Afin de suivre en continu le retrait de l'échantillon en fonction de la température, un capteur de déplacement solidaire du vérin est relié à la fois à un enregistreur et à un système d'acquisition informatique.

II.1.3 Techniques de caractérisations

II.1.3.1 Spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouge sont enregistrés en transmission par un spectromètre à transformée de Fourier (Perkin Elmer, Spectrum one) entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour ces mesures, 1,5 mg de poudre sont mélangés dans un mortier en agate à 300 mg de KBr, puis pressés dans un moule de 13 mm de diamètre.

II.1.3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) sur un diffractomètre Siemens D5000. Dans le cas d'une simple identification des phases, un domaine angulaire de 20 à 60° (en 2θ) est balayé par pas de $0,04^\circ$ (en 2θ) avec un temps de comptage de $2,8$ s par pas. Le temps d'acquisition des spectres est de 47 minutes.

Dans le cas où l'affinement des paramètres de maille d'un composé sera effectué, le domaine angulaire sera plus important : de 17 à 120° (en 2θ) par pas de $0,04^\circ$ (en 2θ) avec un temps de comptage de $2,8$ s. Le temps d'acquisition est alors de 2 heures. La détermination des paramètres de maille se fait à l'aide du programme FullProf [FUL] en mode « whole pattern fitting » à partir de ces diffractogrammes. Ce mode de fonctionnement permet d'effectuer un ajustement global du diagramme en contraignant la position des raies (par l'intermédiaire des paramètres de maille) mais sans contraindre les intensités. Cela permet de s'affranchir en partie du problème de superposition des raies de diffraction. Tous les pics de diffraction de l'apatite sont indexés par le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$. Lorsque le silicate de lanthane $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est présent en tant que phase secondaire, ses pics caractéristiques sont indexés par le groupe d'espace $\text{P21}/\text{c}$.

Tableau II.1 : Fiches d'indexation des différents composés analysés

Composés	n° PDF
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	049-0443
La_2O_3	005-0602
SiO_2 (cristobalite)	039-1425
$\text{La}(\text{OH})_3$	036-1481
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	082-0729
La_2SiO_5	040-0234
LaAlO_3	031-0022
BaCO_3	045-1471
SrCO_3	005-0418
CaCO_3	005-0586

Les phases sont identifiées par comparaison avec les références du fichier ICDD (International Center for Diffraction Data). Les fiches PDF (Powder Diffraction File) utilisées pour identifier les composants synthétisés sont reportées dans le tableau II.1.

II.1.3.3 Analyses thermiques

Les analyses thermiques trouvent ici leur utilité pour caractériser les différents réactifs utilisés, ainsi que pour déterminer entre autre les températures de réaction au cours des synthèses. L'appareillage utilisé est le SDT 2960 de TA INSTRUMENTS. Il permet d'avoir accès aux variations de masse des échantillons (analyse thermogravimétrique) ainsi qu'aux températures des réactions endothermiques et exothermiques (analyse thermique différentielle), et ce jusqu'à 1500°C. Les vitesses de montée et descente en température sont ajustables.

II.1.3.4 Mesures de densité

II.1.3.4.1 Mesures de densité de poudres

La densité des poudres est déterminée par pycnométrie à hélium. L'appareil est un AccuPyc 1330 V2.01 MICROMERITICS. Le pycnomètre permet de déterminer le volume d'une poudre donnée. Connaissant sa masse, il est simple d'en déduire la masse volumique.

II.1.3.4.2 Mesures de la densité de matériaux frittés

La densité des pastilles frittées est mesurée par deux méthodes. Dans les deux cas la masse est déterminée par pesée. Le volume est calculé soit à partir des mesures géométriques des pastilles considérées cylindriques, soit par la méthode dite de la poussée d'Archimède dans l'eau.

II.1.3.5 Mesures de surface spécifique

Les mesures de surface spécifique sont réalisées par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller), en 4 ou 8 points, à l'aide de l'appareillage MICROMERITICS ASAP 2010. La caractérisation est effectuée après dégazage de la poudre sous vide à 200°C pendant plusieurs heures. La valeur de la surface spécifique est obtenue à partir de l'isotherme d'absorption d'un gaz à la température de l'azote liquide (77 K). Le gaz employé pour ces analyses est l'azote.

II.1.3.6 Analyses granulométriques

II.1.3.6.1 Analyses granulométriques de poudres

Les répartitions granulométriques des poudres ont pu être établies par granulométrie laser (CILAS 1064). L'appareillage peut mesurer des tailles de grains allant de 0,04 à 500 μm . Les mesures sont effectuées en milieu liquide (eau additionnée d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant)) après désagglomération des poudres par ultrasons (30 secondes).

La granulométrie des poudres peut également être estimée par observation de leur morphologie par microscopie électronique à balayage (PHILIPS XL30). Les poudres doivent subir une métallisation à l'or afin de les rendre conductrices.

II.1.3.6.2 Analyses granulométriques de matériaux frittés

Les analyses microstructurales d'échantillons frittés sont effectuées après observation de leur surface par microscopie électronique à balayage (PHILIPS XL30).

L'observation d'échantillons frittés nécessite un polissage très poussé de la surface de ces derniers (poli miroir). Les grains sont mis en évidence par gravage thermique des échantillons (recuit pendant 30 minutes 50°C en dessous de la température de frittage). Comme pour les poudres, une métallisation préalable des échantillons est nécessaire.

Après numérisation des clichés MEB, le logiciel OptiLabTM/Pro-F2.1.6 donne accès aux caractéristiques microstructurales des échantillons frittés (taille moyenne des grains et distribution notamment).

II.1.3.7 Mesures d'impédance complexe

Les mesures d'impédance complexe sont réalisées sur des pastilles plus ou moins compactes dans le montage présenté sur la figure II.2.

Les faces de chaque pastille sont préalablement enduites d'une laque d'argent. L'échantillon est placé entre deux électrodes de platine. Ces dernières sont reliées à l'analyseur de réponse en fréquence (SOLARTRON SI 1260) par des fils également en platine. La gamme de fréquences utilisée est comprise entre 1 Hz et 5 MHz.

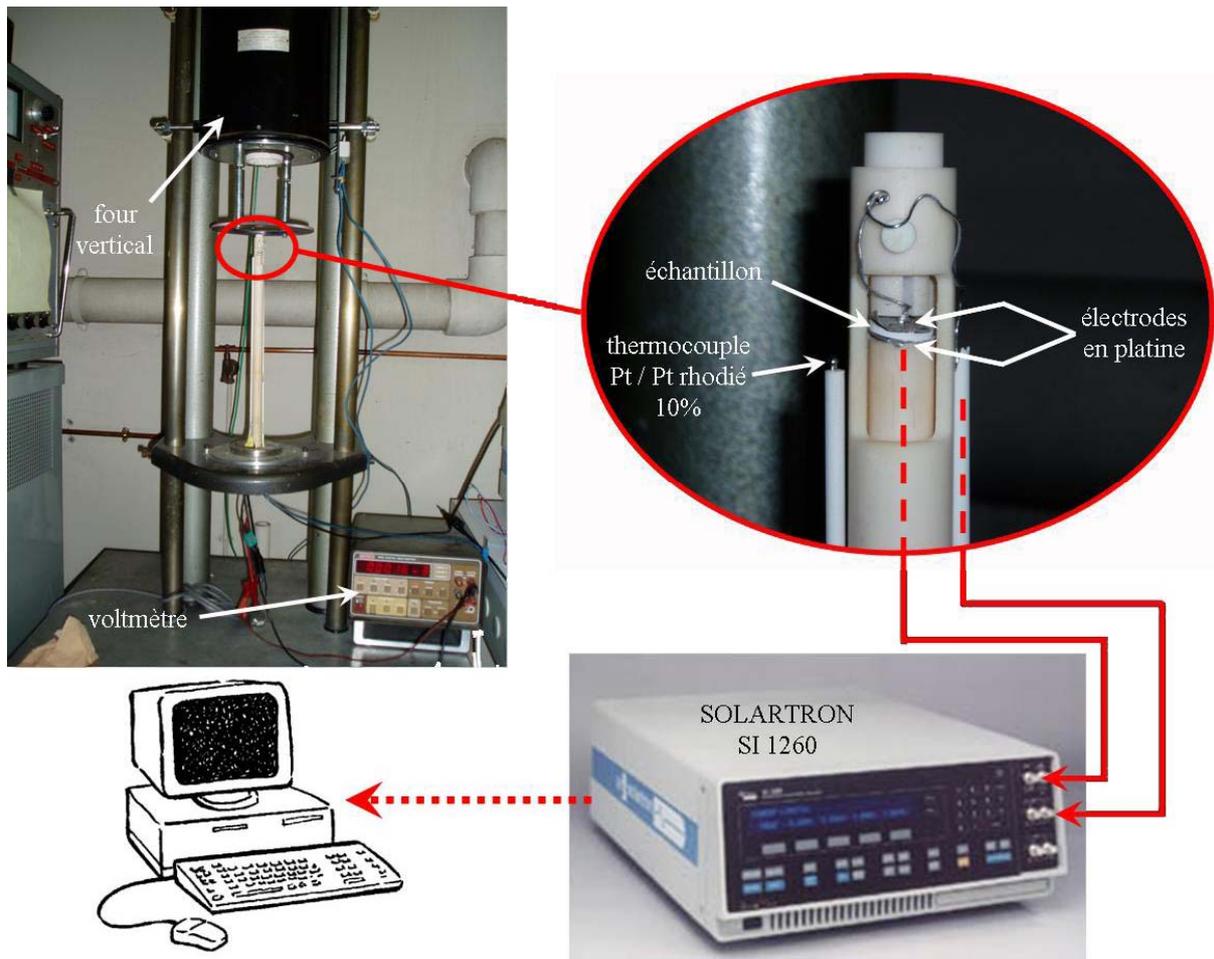


Figure II.2 : Ensemble de mesure d'impédance complexe

La température de l'échantillon est contrôlée grâce à un thermocouple platine/platine rhodié 10% relié à un voltmètre (précision de $0,1 \mu\text{V}$). Les mesures sont effectuées (après stabilisation en température du dispositif) tous les 20°C . Une interface permet une acquisition informatique des données.

La spectroscopie d'impédance complexe donne accès à un grand nombre d'informations quant aux mécanismes de conduction dans les solides. Un point sur les outils mathématiques utilisés pour modéliser le comportement électrique des matériaux céramiques est fait en annexe 2.

Les spectres d'impédance complexe sont tracés à partir de données brutes obtenues grâce à l'appareillage décrit ici. Un affinement de ces spectres s'avère nécessaire pour une exploitation pertinente : ceci est réalisé grâce au logiciel Z-Live développé par Samuel Georges [GEO03]. La procédure d'affinement est détaillée en annexe 3.

II.2 Réactifs

II.2.1 L'oxyde de lanthane La_2O_3

L'oxyde de lanthane La_2O_3 , fourni par Aldrich (pur à 99,9%, -325 mesh) est présenté comme étant très sensible à l'eau et au dioxyde de carbone. Sa masse molaire est de $325,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sa densité est de 6,51. La surface spécifique, déterminée par la méthode BET, est de $1,741 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Une analyse par granulométrie laser donne un diamètre moyen de $1,52 \mu\text{m}$.

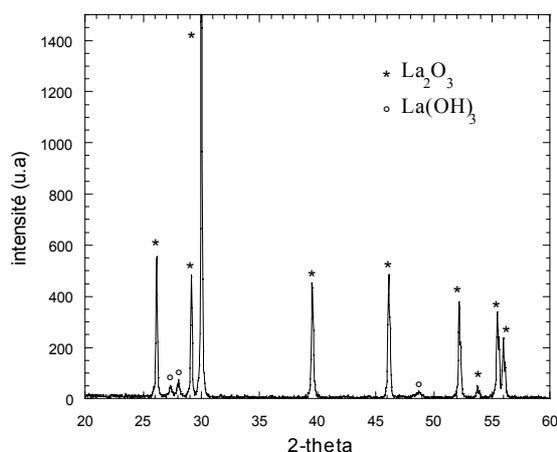


Figure II.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de lanthane

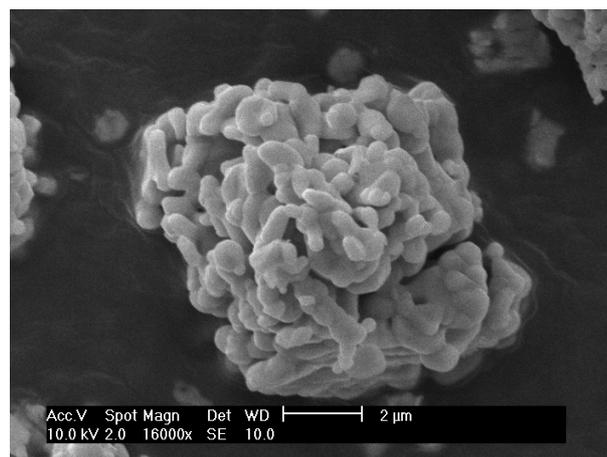


Figure II.4 : Micrographie MEB de la poudre d'oxyde de lanthane

Le diffractogramme de la poudre présenté sur la figure II.3 révèle la présence très majoritaire de l'oxyde La_2O_3 , ainsi que quelques traces de l'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$.

Une observation par microscopie électronique à balayage confirme la taille des grains mesurée par granulométrie laser (figure II.4). L'hydratation des grains d'oxyde de lanthane semble avoir mené à la formation de petits agglomérats.

Une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle a été réalisée à 1500°C avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (figure II.5). Trois pertes de masses successives sont observées, associées à trois pics endothermiques. Plusieurs auteurs expliquent ces pertes de masse de la même manière [TZV99a] [TZV99b] [BER83]. La poudre d'oxyde lanthane, très sensible à l'humidité et au dioxyde de carbone de l'air serait en fait un mélange d'oxyde La_2O_3 , de l'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$ et de l'hydroxycarbonate hydraté $\text{La}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorphe (donc indétectable par diffraction des rayons X). La

décomposition des deux dernières phases au cours de la montée en température peut expliquer les trois pertes de masse observées.

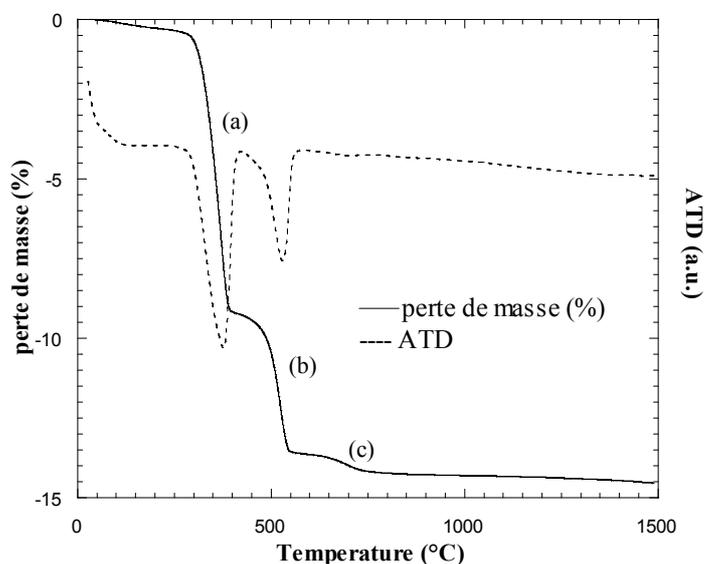


Figure II.5 : ATG/ATD de la poudre d'oxyde de lanthane

La première étape (a) correspondrait à deux réactions simultanées : perte d'une molécule d'eau par $\text{La}(\text{OH})_3$, ainsi que déshydratation de l'hydroxycarbonate selon :



La deuxième perte de masse (b) est associée au départ d'une deuxième molécule d'eau de LaOOH selon :



Enfin, la dernière étape (c) serait due à un départ de CO_2 de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ selon :



Les températures de chacune de ces réactions sont relativement variables selon les auteurs. Celles déterminées ici : 284°C pour la première perte de masse, 417°C pour la deuxième et 604°C pour la dernière, sont légèrement inférieures à celles citées dans la littérature. On peut résumer la décomposition de la poudre selon le schéma de la figure II.6.

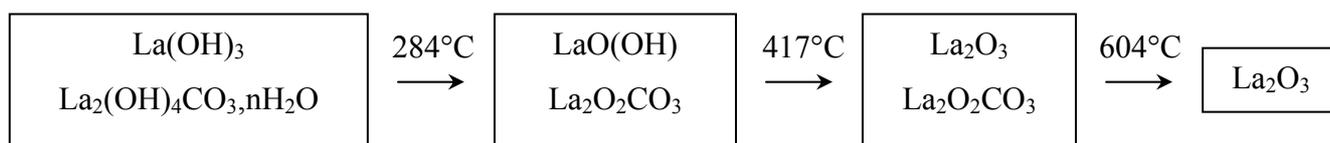


Figure II.6 : Décomposition de la poudre d'oxyde de lanthane au cours d'une montée en température [BER83]

N'ayant aucun accès aux proportions relatives des trois phases de départ, il est impossible de vérifier précisément par le calcul si les pertes de masse observées correspondent bien aux différentes réactions notées ci-dessus.

La littérature suggère que la phase La_2O_3 est complètement régénérée après traitement thermique à environ 1100 K (827°C). Cependant, étant donnée la très grande sensibilité de la poudre à l'humidité et au dioxyde de carbone de l'air, une autre analyse thermogravimétrique a été réalisée jusqu'à 1350°C avec un palier de 20 heures et enregistrement de la descente en température, afin de déterminer la perte de masse maximale que la poudre peut avoir, ainsi que l'éventuelle reprise de masse au cours de la descente en température (figure II.7).

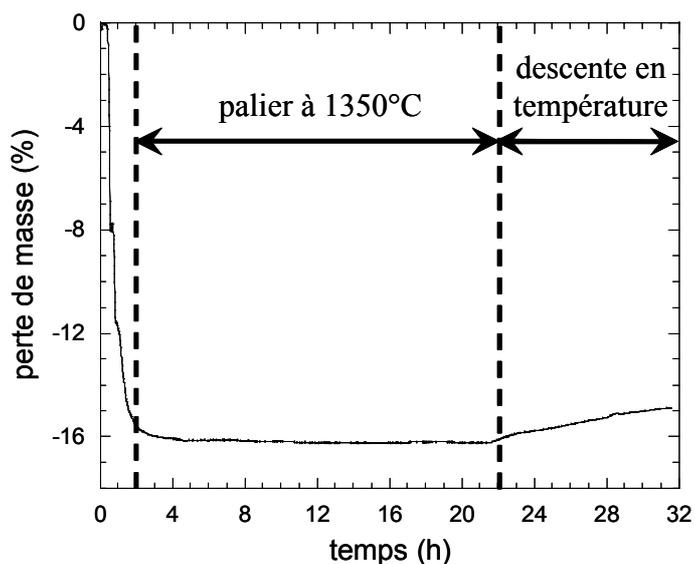


Figure II.7 : Variation de masse de la poudre d'oxyde de lanthane en fonction du temps lors d'une montée en température à 1350°C pendant 20 heures

La perte de masse semble stable sur toute la durée du palier à 1350°C. Cependant, dès le début de la redescente en température, la masse de l'échantillon augmente : il a donc tendance à se réhydrater très rapidement. Il est quasi impossible de déterminer avec précision quel est le taux d'hydratation de la poudre après son retour à température ambiante.

Le manque de contrôle de l'hydratation de l'oxyde de lanthane pose un problème lors de l'utilisation de celui-ci en quantité très précise : en effet, lors d'une pesée à température ambiante, la quantité d'oxyde de lanthane pur contenu dans la poudre est impossible à déterminer. Ceci sera plus largement développé dans le cadre de la synthèse d'apatites par voie solide dans le chapitre III.

II.2.2 La silice SiO_2

Une analyse par diffraction des rayons X de la silice utilisée (Prolabo, pureté 99% ; masse molaire $60,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; densité 2,144) montre qu'elle est totalement amorphe. Les analyses thermiques (ATD/TG) ne présentent aucun changement de phase et la perte de masse enregistrée est très faible ($< 0,5\%$).

La répartition granulométrique de cette poudre est dispersée entre quelques dixièmes et une quarantaine de microns avec une valeur moyenne de $10 \mu\text{m}$: il s'agit donc d'une poudre relativement grossière.

Cet aspect est confirmé par observation de la poudre par microscopie électronique à balayage (figure II.8) : les tailles de grains sont hétérogènes.

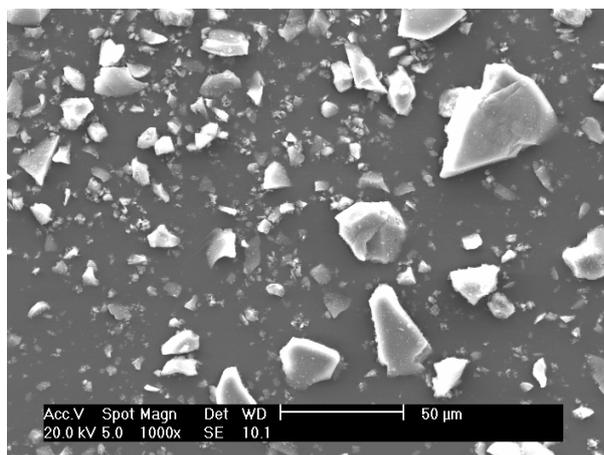


Figure II.8 : Micrographie MEB de la poudre de silice amorphe

II.2.3 Le carbonate de baryum BaCO_3

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de witherite (figure II.9) fournie par Aldrich (pureté 99,98% ; densité 4,42 ; masse molaire $197,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) correspond au diagramme théorique.

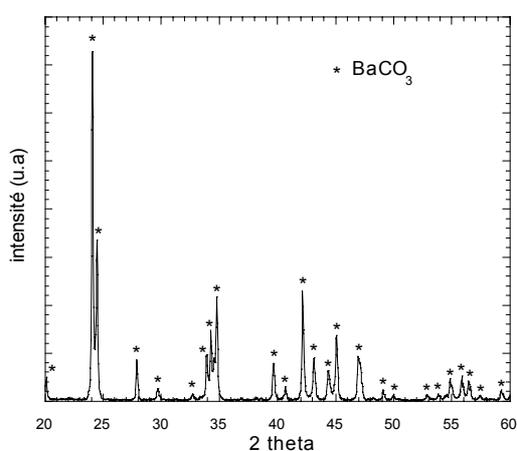


Figure II.9 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de carbonate de baryum

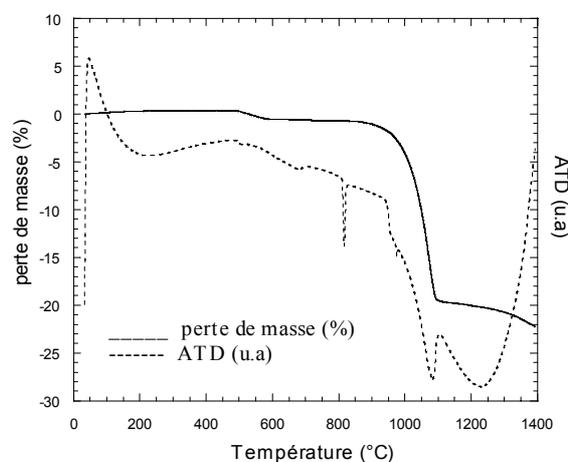


Figure II.10 : ATD/TG de la poudre de carbonate de baryum

L'analyse thermogravimétrique de la poudre (figure II.10) présente une perte de masse totale de 22,2%, proche de la valeur théorique (22,3%) correspondant à la décomposition suivante :



L'analyse thermique différentielle (figure II.10) présente plusieurs pics endothermiques correspondant à des changements de structure cristalline [TAKE00] [PAS01a] [PAS01b]. Le premier pic, initié à 809°C (température théorique 811-827°C) correspond à la transition rhomboédrique / hexagonale β . Le deuxième, initié à 971°C (température théorique 961-971°C) correspond à la transition hexagonale β / cubique α .

La morphologie de la poudre observée au MEB (figure II.11) révèle une structure en feuillets légèrement agglomérés : la plupart des agglomérats ont des tailles inférieures à 10 μm .

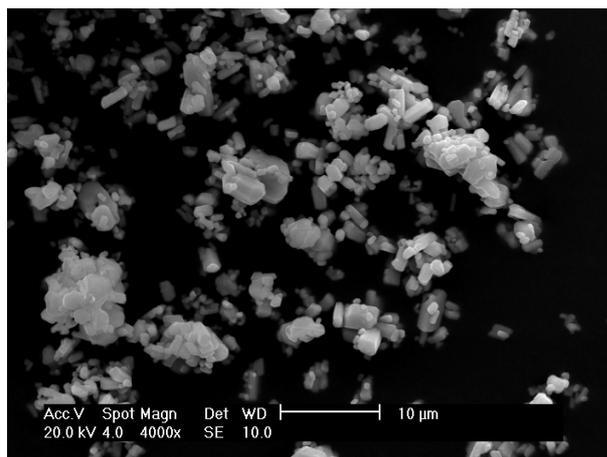


Figure II.11 : Micrographie MEB de la poudre de carbonate de baryum

II.2.4 Le carbonate de strontium SrCO_3

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de strontianite (figure II.12) fournie par Aldrich (pureté 99,9% ; densité 3,70 ; masse molaire 147,63 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) correspond au diagramme théorique. L'analyse thermogravimétrique (figure II.13) montre la

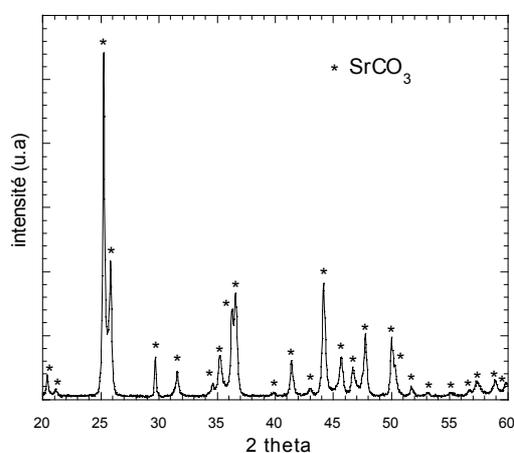


Figure II.12 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de carbonate de strontium

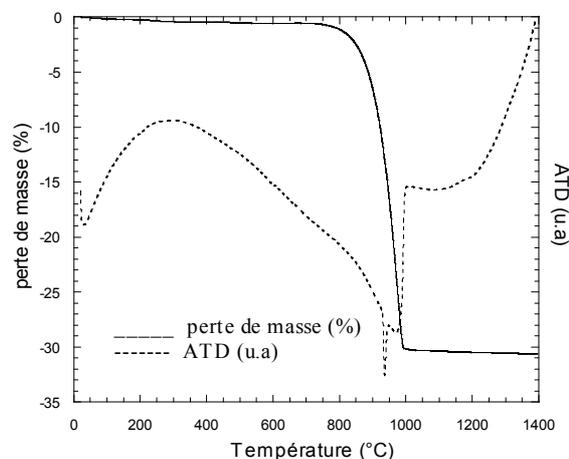


Figure II.13 : ATD/TG de la poudre de carbonate de strontium

décomposition de ce réactif selon la réaction :



La décomposition semble ici débuter aux alentours de 800°C : la perte de masse observée (30,2%) attribuée au départ du dioxyde de carbone est très proche de la perte de masse théorique (30%).

Un pic endothermique initié 930°C est observable : il correspond à la transition de phase rhomboédrique/hexagonale du carbonate de strontium [ROB95] [LI99], qui se superpose à sa décomposition.

Une observation au MEB de la poudre (figure II.14) révèle une structure en aiguilles dont la longueur excède rarement les 5 µm. Une légère agglomération de ces aiguilles est également relevée.

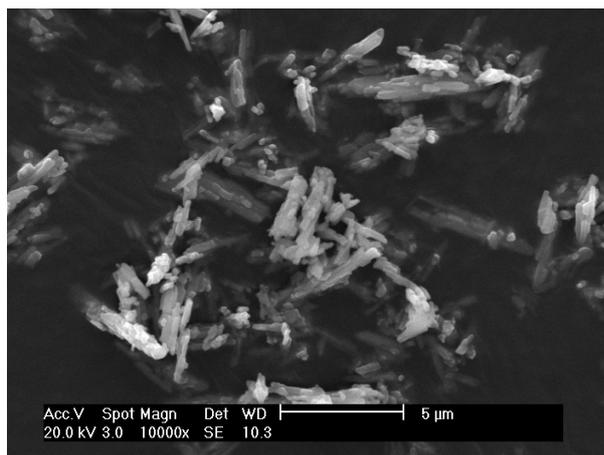


Figure II.14 : Micrographie MEB de la poudre de carbonate de strontium

II.2.5 Le carbonate de calcium CaCO_3

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de calcite (figure II.15) fournie par Aldrich (pureté 99,95% ; densité 2,93 ; masse molaire 100,09 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), correspond au diagramme théorique. L'analyse thermogravimétrique (figure II.16) montre la décomposition

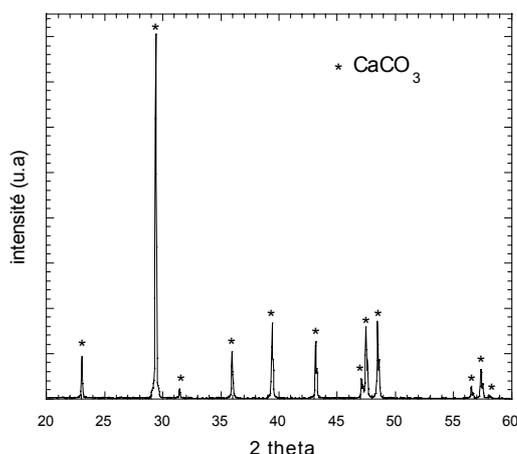


Figure II.15 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de carbonate de calcium

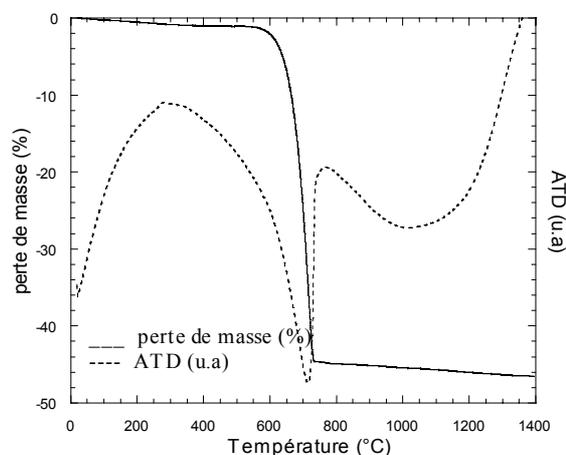
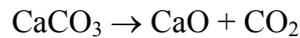


Figure II.16 : ATD/TG de la poudre de carbonate de calcium

de ce réactif selon la réaction :



Cette réaction se produit entre 600 et 800°C. La perte de masse observée (44,6 %) attribuée au départ du dioxyde de carbone correspond à la perte de masse théorique (44%).

Une observation par microscopie électronique à balayage de la poudre (figure II.17) montre une morphologie constituée de petits "cubes" agglomérés. Il s'agit en fait de rhomboédres de quelques microns, témoignant de la structure cristalline rhomboédrique du matériau. Les agglomérats ont des dimensions très variables. Les plus gros peuvent atteindre des tailles de l'ordre de 50 µm.

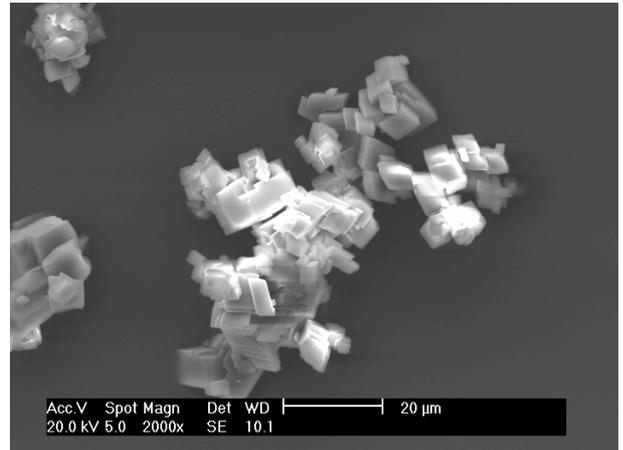


Figure II.17 : Micrographie MEB de la poudre de carbonate de calcium

II.3 Conclusion

Le matériel utilisé et les conditions opératoires mises en œuvre (que ce soit pour la synthèse, la densification ou la caractérisation des matériaux) sont spécifiés ici dans le but de permettre une meilleure lecture des différents résultats expérimentaux présentés dans la suite de ce mémoire.

Les poudres de réactifs caractérisées ici sont celles utilisées pour synthétiser les différentes formulations d'apatites nécessaires dans le cadre de ce travail. La connaissance de leurs caractéristiques physico-chimiques est essentielle dans la mesure où elles vont conditionner l'optimisation des protocoles de synthèse.

Chapitre III

Synthèse et frittage de l'oxyapatite



CHAPITRE III - Synthèse et frittage de l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Comme l'a montré l'étude bibliographique menée au cours du chapitre I, il existe un grand nombre de formulations d'apatites conductrices ioniques. La finalité de ce travail est certes d'étudier les différents facteurs influant sur les propriétés de conduction ionique de ce type de matériau, mais la première étape consistera à réaliser des synthèses d'une manière aussi reproductible que possible, tout en limitant au maximum la quantité d'éventuelles phases secondaires pouvant venir modifier les propriétés du matériau. La formulation retenue pour cette mise au point est celle qui a été le plus souvent étudiée dans la bibliographie et pour laquelle nous avons donc le plus de renseignements [ABR01] [NAK99] [KOL95] [SAN01] [CHR97] : il s'agit de la formulation $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Elle servira de référence pour toute la suite de ce travail.

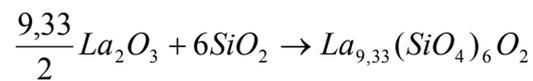
La méthode utilisée pour synthétiser ce matériau est la voie solide (cf. chapitre II). Cette méthode présente l'avantage d'être la moins lourde à mettre en œuvre : ceci trouvera tout son intérêt lors des chapitres suivants, où un grand nombre de formulations dérivées seront étudiées. L'optimisation de cette méthode de synthèse est présentée dans la première partie de ce chapitre.

Dans le cas d'une application en tant qu'électrolyte dans une SOFC, le taux de densification du matériau doit être maximal (100% dans le cas idéal). La densification du matériau a donc été réalisée par frittage naturel et par frittage sous charge uniaxiale (dans le but d'obtenir une densification maximale). L'étude de différents paramètres sur la qualité du frittage a été menée, ainsi que leurs répercussions sur la microstructure du matériau. Cette dernière est en effet susceptible d'avoir des répercussions sur les propriétés électriques, d'où l'importance de la maîtrise de l'élaboration d'une céramique dense.

III.1 Synthèse par voie solide

III.1.1 Essai préliminaire

La synthèse par voie solide de l'oxyapatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ s'effectue à partir d'oxyde de lanthane La_2O_3 et de silice SiO_2 selon la réaction :



Selon les références, le procédé reste globalement le même : les réactifs sont d'abord mélangés dans les proportions respectant la stoechiométrie donnée par l'équation précédente. Suivent ensuite une ou plusieurs calcinations à haute température visant à synthétiser le matériau. Cependant, la littérature reste floue sur un grand nombre de points :

- Sous quelle forme sont exactement utilisés les réactifs ?
 - Comment faut-il tenir compte de l'hydratation de l'oxyde de lanthane La_2O_3 ?
 - Quel type de silice est la plus adéquate : amorphe ? quartz ? cristobalite ?
- Comment ces mêmes réactifs sont-ils homogénéisés : un simple mélange est-il suffisant ou un broyage sera-t-il nécessaire ?
- La température de synthèse, la durée des paliers ainsi que le nombre de calcinations est très variable selon les auteurs (quelques exemples sont donnés dans le tableau III.1).

Tableau III.1 : Quelques conditions de synthèse de $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ données par la littérature

Référence biblio	1 ^{ère} calcination	2 ^{ème} calcination	Frittage (température/temps)
[ABR00]	1300°C / 1 nuit	1450°C / 1 Nuit	1700°C / ?
[NAK99]	1500°C / 2h	/	1650°C / 2h
[NAK98]	1200°C / 2h	/	1700°C / 2h
[KOL95]	1600°C / 15h		
[SAN01]	1300°C / 16h	1350°C / 16h	1500°C / 16h
[CHR97]	1400°C / 125h		

L'étude et l'optimisation de ces différents points constituent en conséquence la première partie de ce chapitre. Le but est ici d'obtenir des poudres dont la pureté sera

maximale (limitation de la quantité de phases secondaires) et dont la morphologie permettra un frittage de qualité.

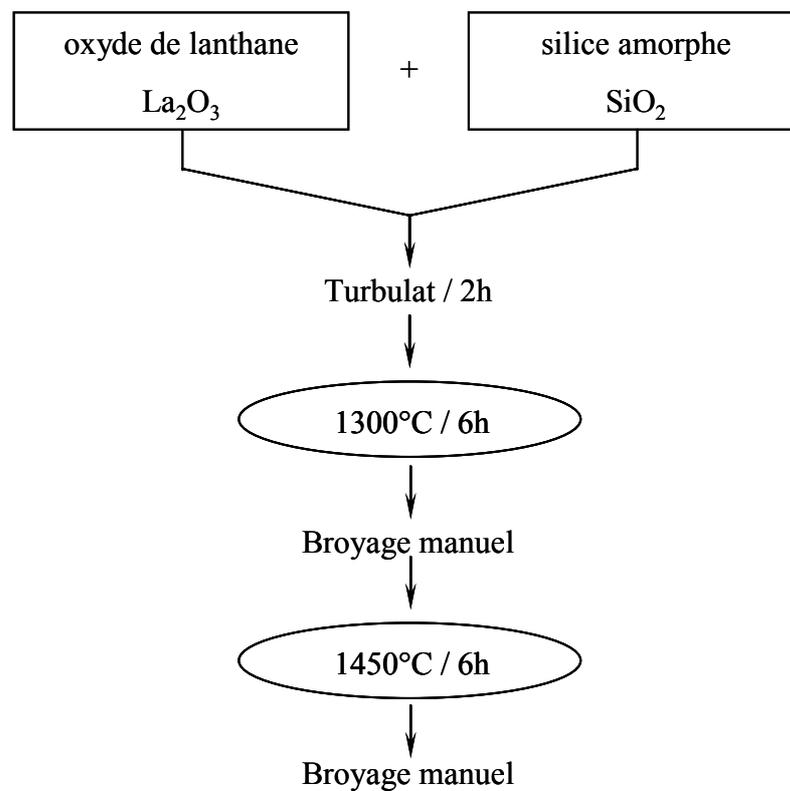


Figure III.1 : Essai d'un protocole de synthèse de l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Le protocole utilisé dans un premier temps est décrit dans la figure III.1 : il est inspiré de celui utilisé par Abram et al [ABR01] (cf. tableau III.1). L'oxyde de lanthane La_2O_3 est utilisé brut (sans calcination préalable) après analyse thermogravimétrique pour déterminer son taux d'hydratation. La silice utilisée est amorphe, comme le suggèrent quelques auteurs [KOL95] [TZV99a] [TZV99b]. Le mélange est préalablement homogénéisé au turbulat pendant 2 heures. Suivent deux calcinations à haute température (1300 et 1450°C pendant 6 heures respectivement). Un broyage manuel (mortier en agate) est intercalé entre ces deux calcinations dans le but de ré-homogénéiser les mélanges et de préserver leur réactivité. Ce protocole relativement simple permet d'appréhender les éventuels écueils de ce type de synthèse.

La figure III.2 présente les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques correspondant à chacune des calcinations présentées figure III.1. Dans le cas de la première calcination (1300°C), les pics endothermiques observés correspondent à la déshydratation de l'oxyde lanthane présent dans le mélange initial (cf. paragraphe II.2.1). La perte de masse observée en analyse thermogravimétrique (b) confirme ceci (allure en tout point comparable à

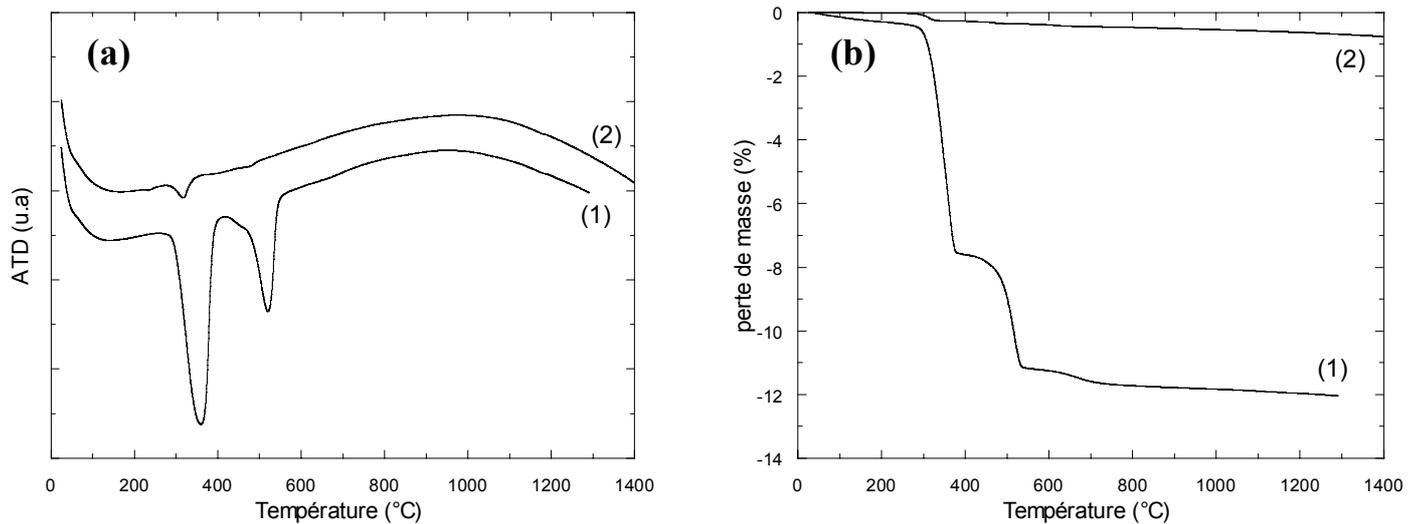


Figure III.2 : Analyses thermiques différentielles (a) et thermogravimétriques (b) à 1300°C (1) et 1450°C (2) du mélange $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$

celle de la courbe figure II.5, paragraphe II.2.1 enregistrée sur La_2O_3 seul). Aucun pic sur l'ATD ne semble révéler une réaction particulière correspondant à la formation d'une phase apatitique (ou autre). Le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur la poudre ainsi calcinée (figure III.3 (a)) montre cependant que l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ s'est pourtant bien formée, ainsi que deux phases secondaires : les silicates de lanthane La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Une grande quantité d'oxyde de lanthane est toujours présente dans la poudre, signe que la formation des différentes phases n'est pas complète.

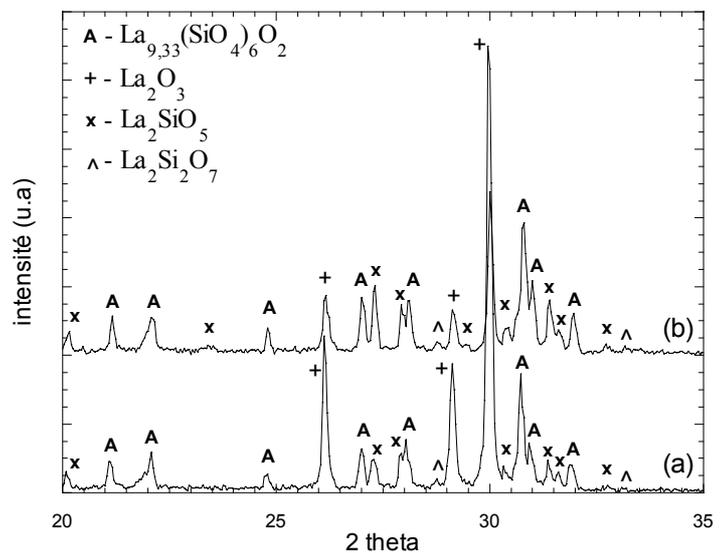


Figure III.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X après calcination à 1300°C (a) et 1450°C (b) du mélange $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$

Le même type d'analyse a été réalisé pour la calcination à 1450°C. L'ATD (figure III.2 (a)) présente la même allure que celle réalisée à 1300°C. Les pics endothermiques correspondant à la déshydratation de l'oxyde de lanthane sont cependant beaucoup moins marqués : celui-ci ayant été grandement consommé lors de la première calcination à 1300°C, la plus faible intensité de ces pics est facilement compréhensible. Aucun pic attribuable à une quelconque réaction de synthèse n'est détecté. L'analyse thermogravimétrique correspondante

(figure III.2 (b)) présente une perte de masse bien plus faible que lors de la première calcination à 1300°C : elle présente trois paliers successifs (difficiles à distinguer sur l'échelle choisie) et est attribuée à la déshydratation / décarbonatation de l'oxyde de lanthane non consommé lors de la première calcination à 1300°C. Comme précédemment, le spectre de diffraction des rayons X réalisé après cette deuxième calcination (figure III.3 (b)) montre bien que malgré tout, la synthèse des phases $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ s'est poursuivie : les pics caractéristiques de ces trois phases ont vu leur intensité augmenter au détriment de ceux de l'oxyde de lanthane. Ce dernier n'a pourtant pas été totalement consommé, une quantité non négligeable étant encore détectable par diffraction des rayons X. Aucune trace de silice n'est visible. Cette dernière, introduite dans le mélange sous forme amorphe n'est pas détectable par diffraction des rayons X. S'il en reste, (ce que l'on peut supposer étant données les quantités non négligeables d'oxyde de lanthane observées), les cycles thermiques n'ont donc pas contribué à la cristalliser (sous forme de quartz ou de cristobalite par exemple).

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ce premier essai :

1. Il est possible d'obtenir des silicates de lanthane par réaction solide-solide entre l'oxyde de lanthane et la silice. Cependant l'absence de pics caractéristiques de ces réactions sur les analyses thermiques différentielles réalisées pendant les montées en température montre que les produits se forment lentement pendant les paliers à haute température.
2. Il reste des quantités non négligeables de réactifs (oxyde de lanthane) après deux calcinations de 6 heures à haute température. Ceci semble être le signe d'un manque de réactivité du mélange de départ.
3. Enfin, malgré le respect des proportions stoechiométriques de l'apatite désirée lors du mélange des réactifs, on observe l'apparition de phases secondaires (La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) en grandes quantités. Ceci montre que ces proportions ne sont pas effectives localement (au niveau des grains) : la répartition statistique de chaque réactif au sein du mélange est donc à optimiser. Il ne faut pas négliger également d'éventuelles causes thermodynamiques : le calcul de l'enthalpie libre de formation de chacune des deux phases pourrait apporter des indications sur les réactions prioritaires au sein du mélange réactionnel.

III.1.2 Optimisation du mélange des réactifs

III.1.2.1 L'oxyde de lanthane La_2O_3

Comme nous l'avons vu au chapitre II (paragraphe II.2.1), l'utilisation de l'oxyde lanthane La_2O_3 présente un problème : cette poudre est particulièrement sensible à l'humidité de l'air, et ce de manière relativement aléatoire. Il est donc délicat de réaliser une pesée précise de ce réactif. Ceci peut se révéler particulièrement gênant dans le cas de synthèses par voie solide : le but étant d'obtenir des composés dont la stoechiométrie est aussi proche que possible de leur formulation théorique, la quantité d'ions La^{3+} apportés doit être précise. Le fait de négliger l'hydratation de la poudre revient à sous-estimer la quantité d'ions La^{3+} réellement présente : ceci peut alors être la cause d'écarts non négligeables par rapport à la stoechiométrie de l'apatite désirée. Afin de palier à ce problème, deux méthodes semblent envisageables :

1. Calciner le réactif à une température suffisamment élevée pour permettre une déshydratation et décarbonatation totale de la poudre, et utiliser ensuite cette dernière en considérant qu'elle est uniquement constituée de l'oxyde La_2O_3 .
2. Réaliser une analyse thermogravimétrique précise afin de connaître exactement le taux d'hydratation de la poudre, et utiliser immédiatement cette dernière en tenant compte de ce résultat.

La première méthode présente deux inconvénients majeurs :

- Le fait de calciner la poudre présente une assez fâcheuse tendance à diminuer la réactivité (diminution de la surface spécifique [ROS77]).
- De plus, comme nous l'avons vu au chapitre II (paragraphe II.2.1), la poudre a tendance à se réhydrater dès la descente en température, et ce de façon totalement aléatoire selon les conditions atmosphériques.

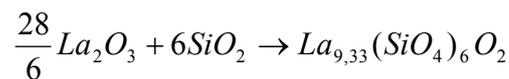
En conséquence, la deuxième méthode nous semble être la plus adaptée dans le cas où l'on souhaite avoir un maximum de précision à la pesée du réactif. Ainsi, pour chacune des synthèses réalisées au cours de ce travail, une analyse thermogravimétrique à haute température (1200°C) est effectuée sur la poudre d'oxyde de lanthane afin de connaître sa teneur exacte en lanthane. Le réactif est pesé dès que possible après la fin de l'analyse afin de limiter son évolution dans le temps.

III.1.2.2 La silice SiO_2

Au vu des conclusions de l'essai préliminaire, le premier point essentiel à optimiser est la qualité du mélange réactionnel initial, que ce soit en terme de réactivité (afin de favoriser la réaction de synthèse désirée), ou en terme d'homogénéité (afin de limiter la formation de phases secondaires de stoechiométrie différant de celle désirée).

Un broyage des réactifs permettrait d'atteindre ce double objectif. En effet, la taille des grains des réactifs (notamment la silice) semble être un premier point faible du mélange de départ. Les analyses granulométriques (*cf.* chapitre II) ont montré que la silice a une taille moyenne de grains à peu près 10 fois plus élevée que l'oxyde de lanthane. Ceci est probablement le premier facteur limitant la réactivité de l'ensemble.

De plus, cette différence de taille de grains peut expliquer l'apparition de phases secondaires. La synthèse de l'apatite désirée se fait selon la réaction :



Cela signifie que dans le cas de synthèses par voie solide le rapport molaire $\frac{n_{La_2O_3}}{n_{SiO_2}}$ doit être égal à 7/9 au niveau local dans l'intégralité du mélange. En considérant des particules parfaitement sphériques et connaissant les masses volumiques, masses molaires et diamètres moyens de chacune des poudres (tableau III.2), il est alors possible d'effectuer un calcul simple et rapide afin d'évaluer la taille idéale que devraient avoir les grains de silice par rapport aux grains d'oxyde de lanthane afin de respecter ces proportions.

Tableau III.2 : Caractéristiques des poudres d'oxyde de lanthane et de silice

	La_2O_3	SiO_2
masse volumique ($g \cdot cm^{-3}$)	6,51	2,21
masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	326	60
diamètre moyen (μm)	1,52	10,37

En partant de grains d'oxyde de lanthane de taille moyenne égale à 1,52 μm , il est possible de déduire un diamètre idéal des grains de silice de 1,35 μm . Ce calcul, certes très simpliste, permet de démontrer qu'à l'état brut, les grains de silice sont à peu près dix fois trop gros pour permettre de synthétiser l'apatite de manière optimale : ceci est aussi très

probablement la principale origine de la grande quantité de phases secondaires observées en fin de synthèse.

En conséquence, un broyage de la poudre de silice est impératif pour commencer à optimiser le protocole de synthèse. Celui-ci est réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire selon le protocole décrit au chapitre II (paragraphe II.1.1.1) à une vitesse de l'ordre de 600 rpm. Des prélèvements sont effectués toutes les deux heures et analysés par granulométrie laser afin d'observer l'évolution de la taille des grains de silice.

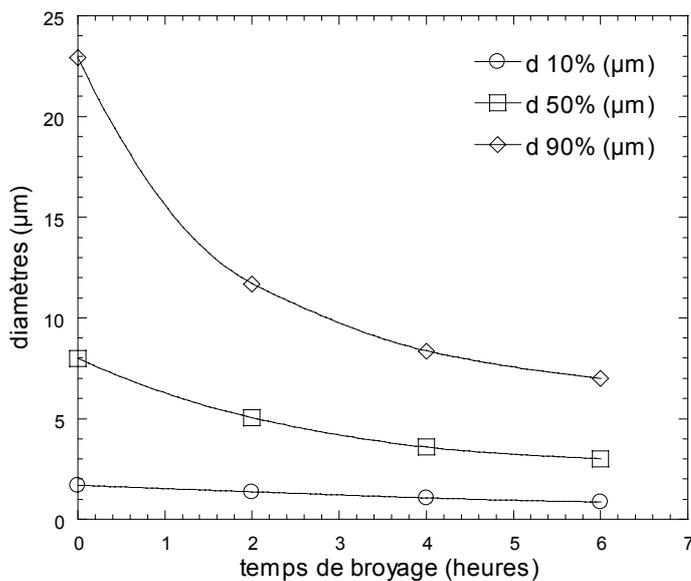


Figure III.4 : Evolution de la taille des grains de silice en fonction du temps de broyage

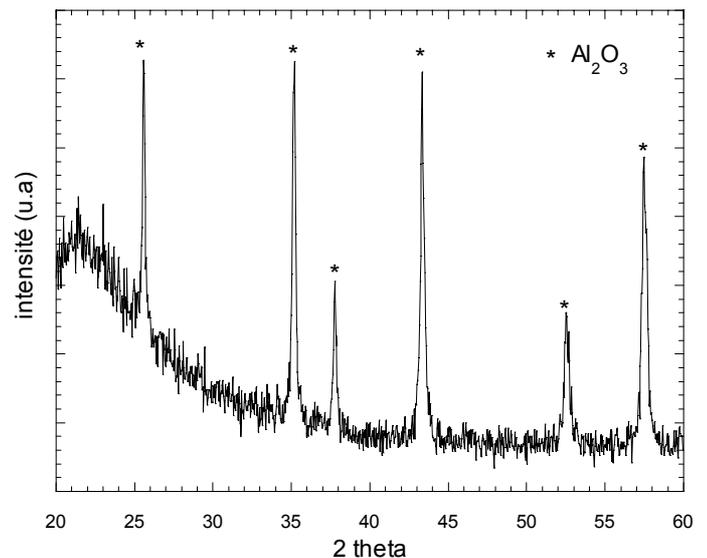


Figure III.5 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de silice broyée 6 heures

La figure III.4 présente l'évolution des diamètres à 10%, 50% et 90% (valeurs cumulées) de la taille des grains de silice en fonction du temps de broyage : il ressort de ceci que le broyage agit principalement sur les grains les plus gros, et ce surtout dans les premières heures du broyage. Le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur la poudre broyée 6 heures (figure III.5) indique que celle-ci est toujours amorphe, mais la très forte intensité des pics caractéristiques du corindon indique que la poudre a été fortement polluée par l'alumine des billes au cours du broyage. Ainsi, même si la taille idéale de grains calculée plus haut n'est pas encore atteinte, le broyage est arrêté au bout de 6 heures. Une pollution des poudres avant même le lancement d'une synthèse étant à exclure totalement, une autre voie est envisagée.

III.1.2.3 Cobroyage

Un broyage des réactifs est absolument nécessaire afin d'avoir un mélange suffisamment réactif, mais aussi pour maintenir au niveau local des proportions stoechiométriques aussi proches que possible de celles de l'apatite désirée. De plus, il serait relativement intéressant de donner au mélange une bonne homogénéité. Afin de jouer sur les deux tableaux, la meilleure solution semblerait être d'effectuer un cobroyage des réactifs. De plus, afin d'éviter une pollution par l'alumine des billes du broyeur, il ne faudra pas hésiter à sacrifier un peu de la qualité du broyage (en limitant sa durée et sa vitesse).

Ainsi, un nouveau mélange est réalisé. Cette fois-ci l'homogénéisation n'est pas réalisée au turbulot, mais les réactifs sont directement placés dans la jarre en alumine. La quantité de réactifs est calculée afin de donner 40 g d'apatite. Dix billes en alumine (diamètre 20 mm) sont ajoutées. Le solvant utilisé est là aussi de l'éthanol (40 ml). Le cobroyage est ensuite effectué pendant 30 minutes à une vitesse de 180 rpm. Un rapide contrôle du mélange cobroyé est effectué par diffraction des rayons X : aucune pollution par l'alumine n'est détectée par cette technique, ce qui signifie que si elle a eu lieu, elle reste toutefois très faible.

Le mélange subit ensuite un traitement thermique. Au vu des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques, la réaction de synthèse de l'apatite semble s'effectuer uniquement pendant un palier prolongé à haute température. Le mélange subit ici directement une calcination de 6 heures à 1450°C. La figure III.6 présente le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur la poudre ainsi préparée. La phase apatitique est cette fois-ci particulièrement prépondérante. Il ne reste aucune trace détectable des réactifs de départ. La phase secondaire La_2SiO_5 n'est pas détectée non plus. Par contre, même si la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est la seule phase secondaire détectée, elle semble s'être formée en quantité bien plus importante que lors des précédentes synthèses.

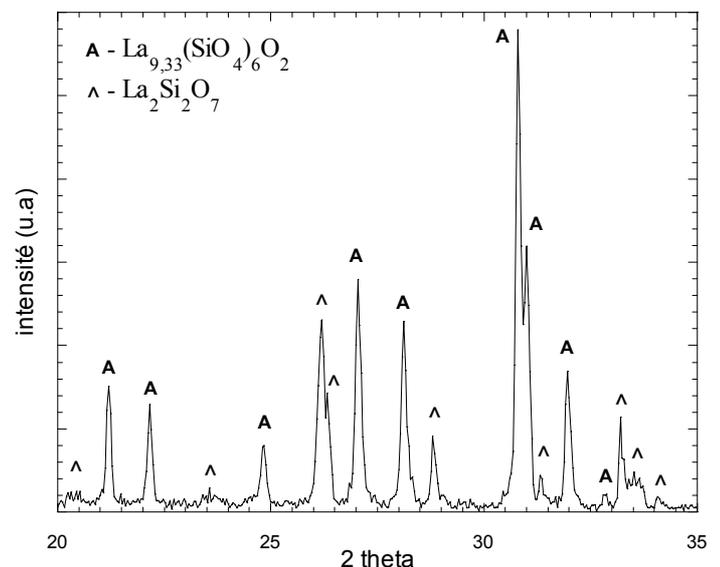


Figure III.6 : Diagramme de diffraction des rayons X réalisé après calcination à 1450°C pendant 6 heures d'un mélange cobroyé 30 minutes

Le cobroyage des réactifs semble donc avoir joué son rôle en termes de réactivité du mélange de départ. La disparition de la phase secondaire La_2SiO_5 et la persistance (voire l'accroissement) de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ semblent indiquer que La_2SiO_5 s'est formée la première au cours des essais précédents. En effet, soit le cobroyage des réactifs permettant ici une meilleure homogénéisation du mélange défavorise la formation de cette phase, soit cette phase formée aux premiers instants de la réaction tend à se décomposer en prolongeant le palier de calcination (comme c'est le cas ici). Cette deuxième hypothèse est développée au paragraphe III.1.3.2.

La durée du palier à 1450°C étant relativement longue (6 heures), c'est probablement à ce moment là que se forme la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

III.1.3 Optimisation des cycles thermiques

III.1.3.1 Température et durée des calcinations

Ainsi, 6 heures de calcination à 1450°C semblent suffire pour former l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. La dernière étape d'optimisation du protocole va consister à fractionner ces 6 heures de calcination en deux calcinations à 1450°C de 3 heures : un deuxième cobroyage (réalisé dans les mêmes conditions que le premier) sera intercalé afin de réhomogénéiser le mélange et d'augmenter sa réactivité (augmentation de la surface spécifique). La figure III.7 présente les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés après chacune de ces calcinations. Le tableau III.3 donne l'évolution des surfaces spécifiques ainsi que l'évolution de la répartition granulométrique de la poudre au fur et à mesure du protocole de synthèse.

Le tableau III.3 fait particulièrement bien ressortir l'utilité des deux cobroyages. Le mélange de départ possède une surface spécifique relativement intéressante pour permettre la synthèse de l'apatite dès la première

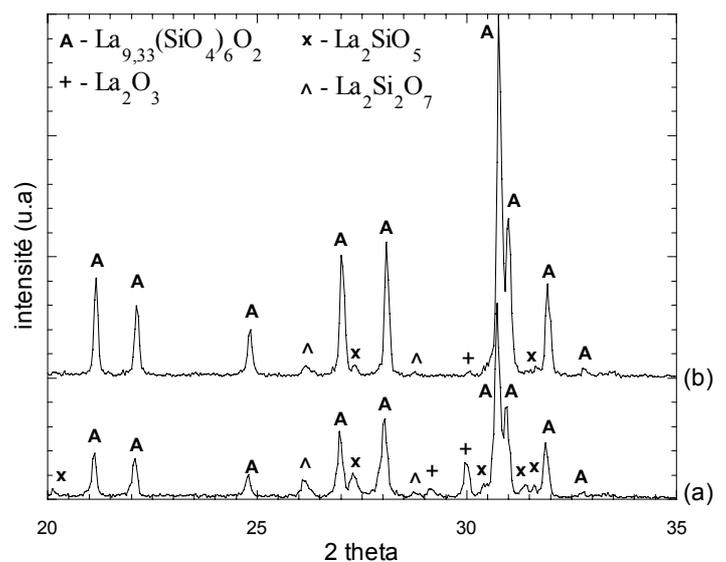


Figure III.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés après une calcination à 1450°C (a), et deux calcinations à 1450°C avec broyage intermédiaire (b)

calcination. Les deux tailles de grains de la répartition bimodale du mélange correspondent en fait aux valeurs moyennes des tailles des grains d'oxyde de lanthane et des grains de silice : la valeur de 8 μm pour les grains de silice montre bien que le broyage, même peu prolongé, a permis de réduire leur taille moyenne initiale (supérieure à 10 μm). Cependant, la première calcination à 1450°C fait chuter la surface spécifique à une valeur nettement inférieure à 1 m^2/g . De gros agglomérats sont apparus. Le deuxième broyage permet donc de faire disparaître ces agglomérats et redonne une surface spécifique plus favorable pour la suite de la synthèse. La deuxième calcination, quant à elle, donne les mêmes effets que la première : apparition d'agglomérats et chute dramatique de la surface spécifique.

Tableau III.3 : Evolutions de la morphologie de la poudre au cours du protocole de synthèse

	Surface spécifique (m^2/g)	Répartition granulométrique
1^{er} cobroyage	4,18	bimodale : $\Phi_1 \sim 2 \mu\text{m}$; $\Phi_2 \sim 8 \mu\text{m}$
1^{ère} calcination (1450°C/3h)	0,84	$\Phi_{\text{moy}} \sim 8,5 \mu\text{m}$ agglomérats > 10 μm
2^e cobroyage	1,14	$\Phi_{\text{moy}} \sim 4,35 \mu\text{m}$
2^e calcination (1450°C/3h)	0,62	$\Phi_{\text{moy}} \sim 8,6 \mu\text{m}$ agglomérats > 10 μm

Les diffractogrammes de la figure III.7 permettent de constater que la phase apatitique est prépondérante dès la fin du premier cycle thermique (a). Une petite quantité d'oxyde de lanthane est encore décelable. Les phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont également apparues en petites quantités. Lors de la deuxième calcination (b), les réactifs ont été consommés en quasi-totalité (seul le pic 100 de l'oxyde de lanthane semble légèrement se détacher du bruit de fond vers $2\theta = 30^\circ$). La_2SiO_5 a complètement disparu (signe que cette phase doit vraiment apparaître au début du premier traitement thermique). L'intensité des pics de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est parfaitement comparable à ceux issus de la première calcination et reste relativement faible. Enfin, il est important de noter que dans chacun des deux cas, aucun pic relatif à une quelconque pollution due à l'alumine du broyeur n'est remarquée.

Ainsi, le fait de fractionner les cycles thermiques et d'y inclure un broyage intermédiaire a bel et bien permis d'obtenir une apatite mieux définie, moins polluée par des phases secondaires. L'optimisation de ce protocole montre qu'il est possible d'obtenir la phase apatitique par voie solide, sous réserve de prendre certaines précautions afin de préserver la réactivité du mélange. La multiplication des alternances broyage/calcinage pourrait probablement améliorer encore la pureté et la morphologie de la poudre. La suite de ces travaux impliquant un grand nombre de synthèse, seules deux alternances seront conservées.

III.1.3.2 Les phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Comme l'ont montré les paragraphes précédents, la synthèse à haute température de l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ à partir d'oxyde de lanthane et de silice conduit à la formation de deux phases secondaires contenant du lanthane et du silicium, à savoir La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. D'après les caractérisations par diffraction des rayons X, réalisées lors des différents essais de synthèses précédents, La_2SiO_5 semble se former dans les premiers instants de la réaction, puis tend à disparaître si les calcinations à haute température (1450°C) se prolongent. Par contre, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se forme simultanément, mais reste présente quelle que soit la durée du cycle thermique. Ce paragraphe a pour but d'essayer de comprendre les phénomènes régissant la formation puis la disparition (ou la persistance) de ces phases.

Si on se réfère au diagramme de phases binaire $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de la figure III.8, le mélange correspondant à la stoechiométrie de la réaction de synthèse ($28/6 \text{La}_2\text{O}_3 + 6 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) implique des proportions en moles de 43,75% d'oxyde de lanthane et 56,25% de silice. A 1450°C , on se trouve dans le domaine noté $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (à savoir La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Ce diagramme datant de 1962, la phase apatitique n'y est pas répertoriée. Le rapport La/Si de l'apatite est égal à $14/9 = 1,556$. Celui de La_2SiO_5 est égal à 2, et celui de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est égal à 1. En conséquence, par rapport à l'apatite, La_2SiO_5 est une phase excédentaire en lanthane, et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est excédentaire en silicium. On peut donc

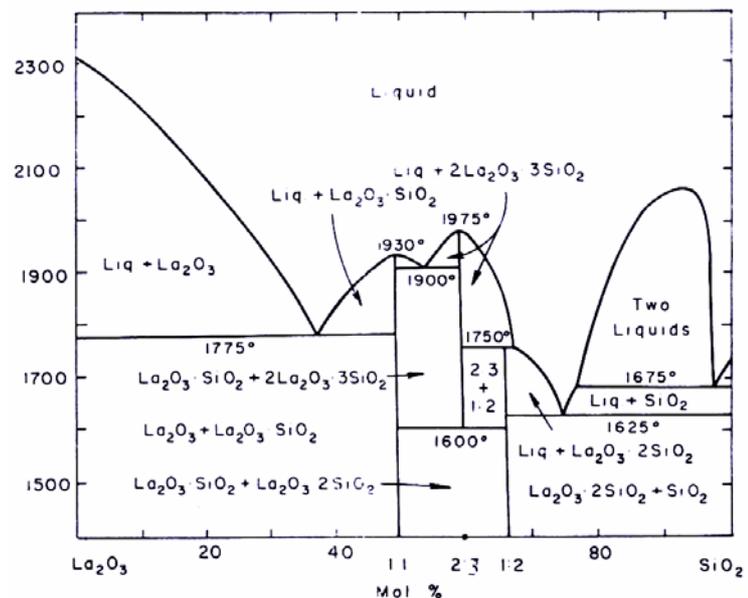


Figure III.8 : Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [TOR62]

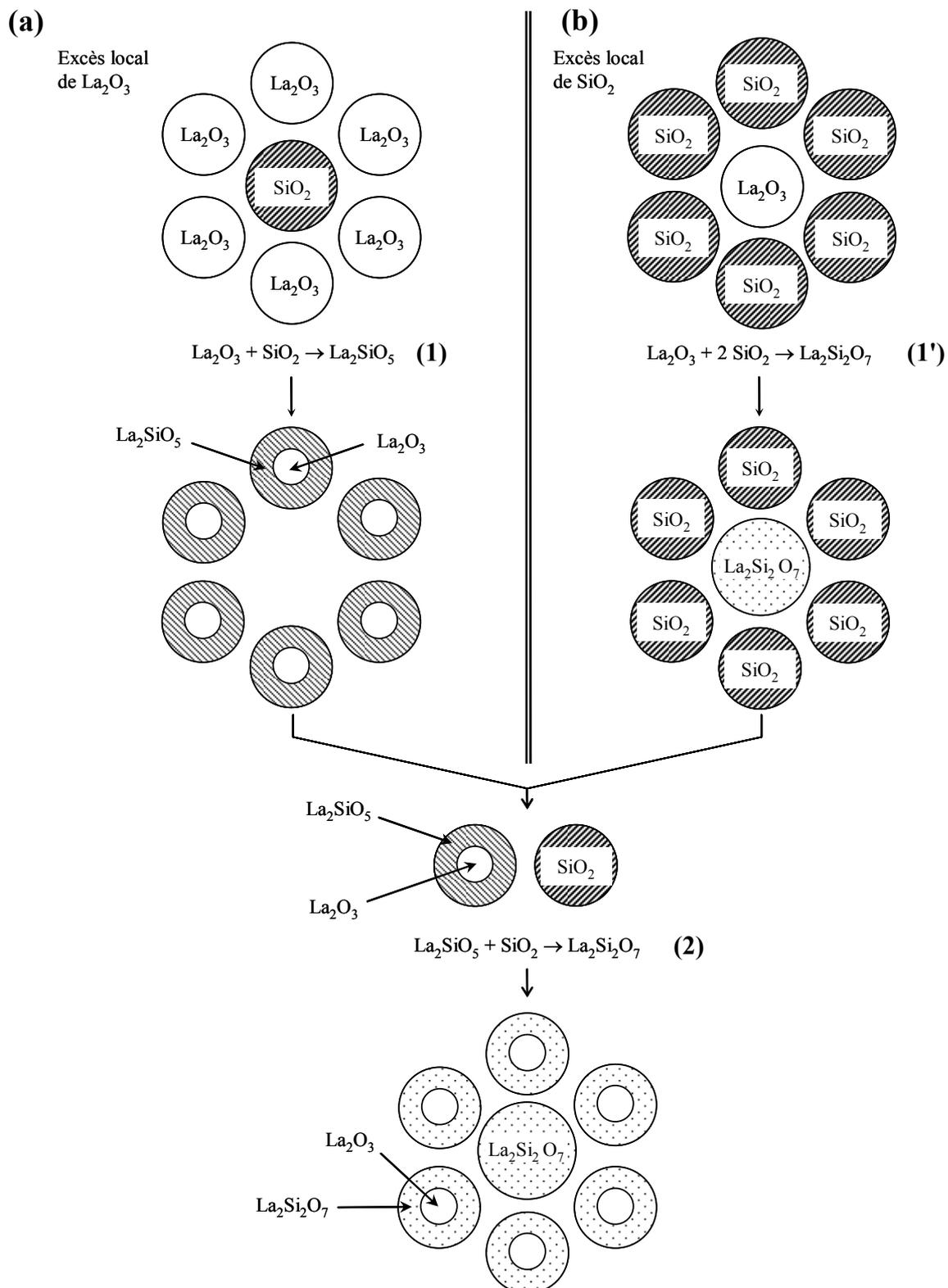


Figure III.9 : Mécanisme réactionnel proposé dans le cas d'un excès local de l'un et l'autre des réactifs penser que l'une ou l'autre de ces phases se formera si localement on se trouve avec un léger excès d'oxyde de lanthane ou de silice par rapport à la stoechiométrie censée donner l'apatite.

La figure III.9 illustre les mécanismes réactionnels possibles dans l'une ou l'autre de ces configurations. Considérons en première hypothèse que lorsque l'énergie apportée par la

température de calcination est suffisante, il y a réaction par dissolution de la silice dans l'oxyde de lanthane.

Dans le cas d'un excès local d'oxyde de lanthane (a), on a donc dissolution complète d'un grain de silice dans les grains d'oxyde de lanthane environnants selon la réaction (1) : $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{SiO}_5$. Le grain de silice se trouve donc entièrement consommé par la réaction et laisse un vide. Le silicate de lanthane formé est ainsi localisé à la surface des grains d'oxyde de lanthane, dont l'excès reste confiné au cœur des grains.

Si c'est la silice qui est en excès (b), la phase secondaire excédentaire en silicium se forme selon la réaction (1') : $\text{La}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Les grains de silice voient leur dimension réduite de par leur participation à la réaction. Le grain d'oxyde de lanthane est totalement converti en $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Ces deux réactions se passent simultanément, selon les hétérogénéités locales du mélange. On peut également imaginer que si le traitement thermique se prolonge, les produits des réactions précédentes (grains de La_2O_3 "enrobés" de La_2SiO_5 et grains de SiO_2 restant après consommation de l'oxyde de lanthane de la réaction (1')) sont susceptibles de se retrouver suffisamment proches les uns des autres pour permettre une réaction enrichissant la phase secondaire déficitaire en silicium selon la réaction (2) : $\text{La}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

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

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

Le mécanisme réactionnel décrit ici semble bien correspondre aux phénomènes observés par diffraction des rayons X, à savoir formation simultanée des deux phases secondaires pour les cycles thermiques les plus courts, puis disparition de l'une d'entre elles quand les cycles se prolongent. De plus, une autre conséquence de ce mécanisme est de laisser une petite quantité d'oxyde de lanthane au cœur de certains grains en fin de réaction. La

présence de quelques traces de ce réactif non consommé est mise en évidence un peu plus loin dans le paragraphe III.2.2 : lavage des poudres.

L'hypothèse de départ de ce raisonnement est de considérer que les réactions se font par dissolution de la silice dans l'oxyde de lanthane. Un schéma parallèle peut être suivi en supposant l'inverse (dissolution de l'oxyde de lanthane dans la silice). Dans ce cas, le résultat du mécanisme amènerait à l'inverse de ce qui est observé et détaillé ci-dessus : $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tendrait à disparaître au profit de La_2SiO_5 , donnant au final des grains de La_2SiO_5 et des grains constitués d'un cœur de silice "enrobé" dans La_2SiO_5 . Ceci ne correspond pas aux observations expérimentales décrites précédemment.

Quoiqu'il en soit, la formation de phases de stoechiométrie différant de celle désirée est avant tout due à des hétérogénéités du mélange réactionnel. Cet aspect est le premier inconvénient des synthèses par voie solide. La qualité du mélange de départ reste donc un paramètre essentiel, et le cobroyage des réactifs est donc obligatoire, malgré les risques de pollution des poudres encourus.

III.2 Frittage

III.2.1 Broyage attrition

L'optimisation du protocole de synthèse a permis d'obtenir une poudre d'apatite contenant une quantité limitée de phases secondaires. Cependant, le tableau III.3 (paragraphe III.1.3.1) montre que suite à la dernière calcination, la morphologie de la poudre est loin d'être optimale. La faible surface spécifique (de l'ordre de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$), ainsi que la répartition granulométrique (taille moyenne des grains supérieure à $8 \mu\text{m}$, présence de gros grains et/ou d'agglomérats) laissent augurer un mauvais comportement au frittage de la poudre.

La poudre précédemment synthétisée est donc broyée par attrition dans les conditions décrites au chapitre II (paragraphe II.1.1.2). La figure III.10 présente la répartition granulométrique de la poudre avant et après le broyage attrition. Le diamètre moyen des grains est passé de 8 à $1,5 \mu\text{m}$. Les agglomérats de diamètre supérieur à $10 \mu\text{m}$ ont disparu : les diamètres les plus grands n'excèdent pas $7 \mu\text{m}$. La répartition, tout en montrant une forte majorité de grains centrée autour de la moyenne, présente une faible population aux alentours de $6 \mu\text{m}$. De plus, des grains de diamètre inférieur à la moyenne sont également détectés

(jusqu'à environ 100 nm). Le fait d'avoir préservé un minimum de largeur dans la distribution granulométrique peut être un atout pour la densification à cru des pastilles, et ainsi permettre une amélioration du frittage.

Parallèlement, et de manière assez logique, le broyage par attrition a eu aussi une influence sur la surface spécifique de la poudre, qui passe de 0,62 à 2,21 m^2/g . Cette amélioration est aussi un autre atout pour assurer un frittage de meilleure qualité, même si une valeur plus élevée eut été souhaitable.

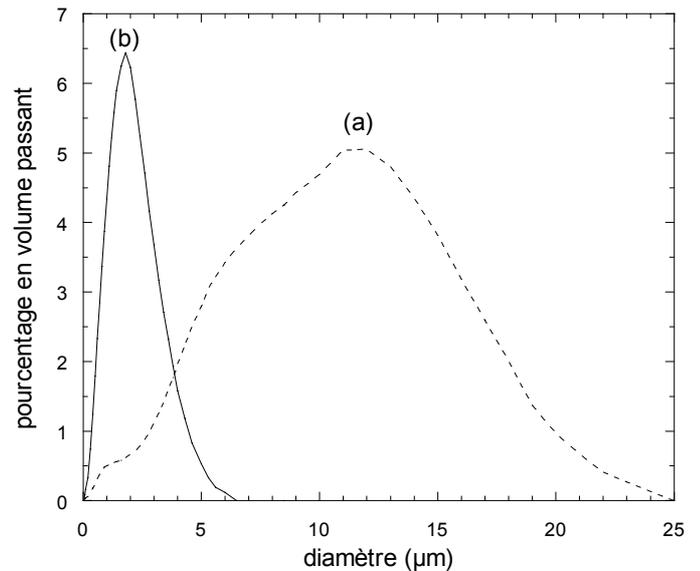


Figure III.10: Répartition granulométrique de la poudre non attritée (a) et attritée 1 heure (b)

Une analyse de la poudre attritée par diffraction des rayons X montre que celle-ci n'a pas subi de pollution au cours du broyage (du moins aucune pollution détectable par cette technique). Ce point présente en effet une certaine importance, car une pollution par la zirconite est à proscrire pour l'application visée. En effet, une telle pollution est susceptible de conduire au cours d'un traitement thermique (frittage par exemple) à l'apparition de la phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [LAB97] [LIU02] [LIU03] [RAO02] en réagissant avec le lanthane. Cette phase, particulièrement isolante, est connue pour poser des problèmes dans le cas des SOFC actuelles où elle a tendance à se former au niveau de l'interface entre la cathode (manganite de lanthane) et l'électrolyte (zirconite yttrée).

III.2.2 Lavage des poudres

Lors des premiers essais de frittage, les pastilles ont montré une fâcheuse tendance à retomber en poudre quelques jours (voire quelques heures !) après leur sortie du four, et ce malgré des taux de densifications parfois très corrects. Ce phénomène a été attribué aux traces résiduelles d'oxyde de lanthane hygroscopique : la poudre en fin de synthèse semble effectivement en contenir une très faible quantité (figure III.7 (a)). Ceci peut être corroboré par l'hypothèse présentée au paragraphe III.1.3.2. L'achèvement du mécanisme réactionnel proposé amène à des grains constitués d'un cœur d'oxyde de lanthane "enrobé" de la phase secondaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, détectée par diffraction des rayons X. La_2O_3 reste donc isolé du reste du milieu réactionnel. Sa présence au cœur des grains explique probablement les difficultés pour

le distinguer nettement par diffraction des rayons X. L'effondrement des pastilles serait donc la principale preuve de sa présence.

Afin d'éliminer ces éventuelles traces d'oxyde de lanthane résiduel, un "lavage" des poudres en fin de synthèse a été testé. Le but est de dissoudre l'oxyde de lanthane dans une solution acide sans pour autant détruire la matrice apatitique.

La poudre d'apatite synthétisée a donc été placée dans une solution d'acide nitrique diluée (pH \sim 3,4) sous agitation pendant 5 heures. La figure III.11 présente les diffractogrammes réalisés sur cette poudre avant et après lavage à l'acide. Les pics caractéristiques de la phase apatitique ne semblent pas avoir subi de modification : le pH utilisé est certes relativement faible, mais ne semble pas avoir atteint (ou alors très peu) l'intégrité de la matrice apatitique. Par contre, le pic 100 caractéristique de l'oxyde de lanthane (à 30° en 2 θ) a disparu après le lavage, ainsi que ceux de la phase La_2SiO_5 . Le silicate de lanthane $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est toujours détectable, et semble ne pas avoir été affecté par l'étape de lavage.

Le résultat le plus important de cet essai est que les pastilles frittées à partir de la poudre ainsi lavée présentent une parfaite tenue dans le temps : ceci peut confirmer l'hypothèse de départ accusant l'oxyde de lanthane résiduel (même en très faible quantité) d'être le responsable du délitement des pastilles.

La figure III.12 présente la morphologie de la poudre juste avant frittage, après broyage attrition et lavage. La taille des grains correspond bien à celle observée par

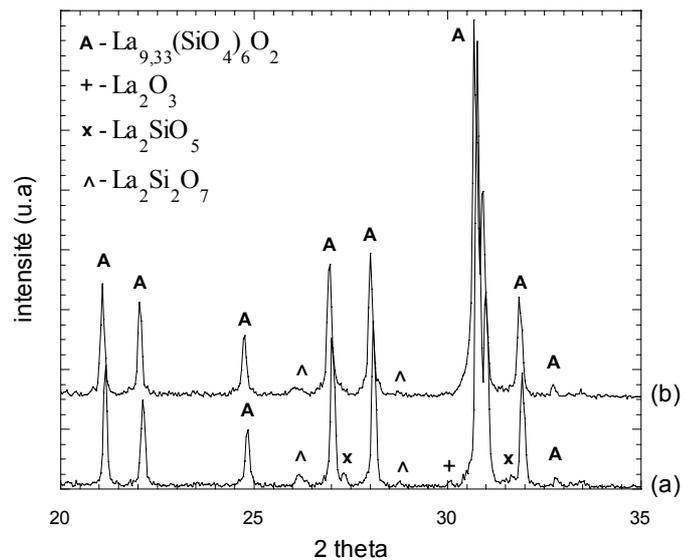


Figure III.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'une poudre d'apatite avant lavage (a) et après lavage (b)

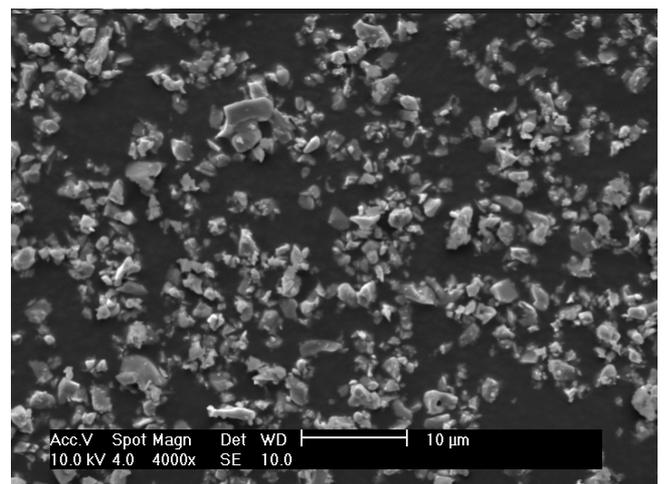


Figure III.12 : Micrographies MEB de l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ en fin de synthèse

granulométrie laser (figure III.10). L'absence d'agglomérats de taille importante associée à une certaine homogénéité des tailles de grains permet d'envisager un comportement favorable au frittage.

III.2.3 Frittage naturel

Dans l'optique d'une exploitation industrielle du matériau, la densification de celui-ci par frittage naturel sous air se révèle être la méthode la moins onéreuse. C'est pourquoi ce paragraphe propose l'optimisation des conditions de frittage, ainsi que leurs répercussions sur la microstructure du matériau.

Cette brève étude constitue en fait un préliminaire à l'observation de l'impact de la microstructure sur les propriétés électriques du matériau fritté (observation dont les résultats sont présentés au chapitre suivant).

Par souci de simplification, les échantillons sont mis sous la forme de pastilles par pressage uniaxial à l'aide d'une matrice en acier de diamètre 10 mm. La pression appliquée est de 100 MPa. Il est important de noter ici la relative imprécision de cette pression, due à des raisons matérielles. La densité géométrique à cru des pastilles varie de 55 à 60%. Ceci sera valable pour l'intégralité des échantillons de ce travail.

III.2.3.1 Optimisation des conditions de frittage

L'obtention d'une oxyapatite silicatée par voie solide nécessite des températures de synthèse relativement élevées (ici 1450°C). La température de frittage sera donc également élevée. La littérature est là encore relativement évasive quant au cycle de frittage à appliquer à ce type de composé. La plupart des auteurs préconisent des températures généralement supérieures à 1650°C [ABR01] [NAK98] [NAK99], avec des durées très variables [SAN01] [CHR97].

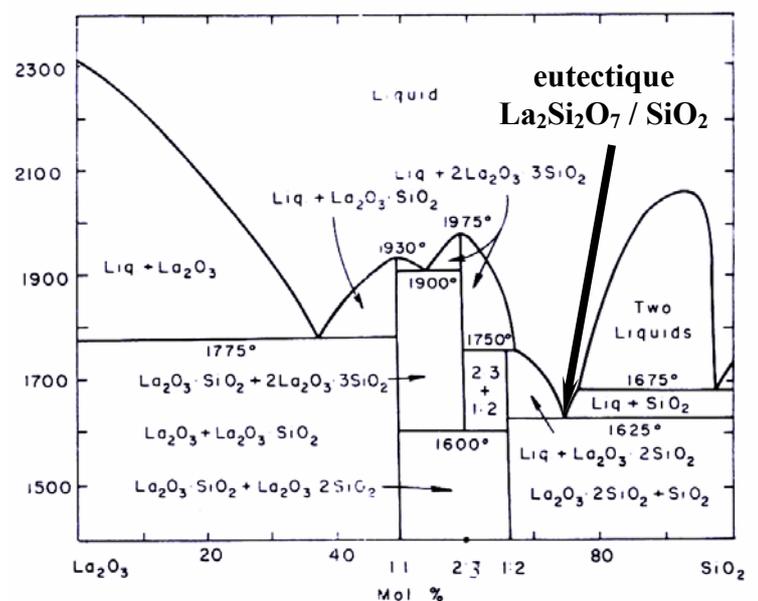


Figure III.13 : Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [TOR62]

Les premiers essais effectués à des températures supérieures ou égales à 1600°C pendant 3 heures sur des supports en alumine ont abouti dans tous les cas à une fusion des pastilles. Après observation du diagramme binaire $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (figure III.13), il apparaît que la phase secondaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est susceptible de former un eutectique avec la silice SiO_2 , et ce dès 1625°C . Par conséquent, un frittage pendant une durée prolongée à une température très proche de cet eutectique (ici 1600°C) devient inconcevable. Par sécurité, la température maximale retenue pour la densification du matériau sera donc de 1550°C .

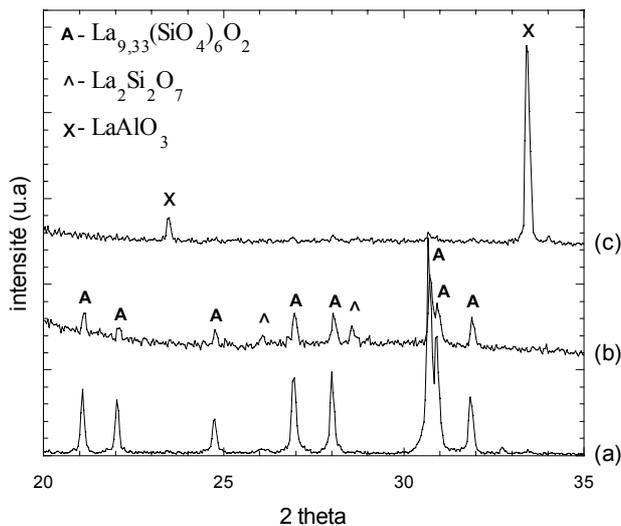


Figure III.14 : Diagrammes de diffraction des rayons X des deux faces d'une pastille frittée comparés à celui de la poudre avant frittage (a) : face en contact avec l'atmosphère du four (b) et face en contact avec le creuset en alumine (c)

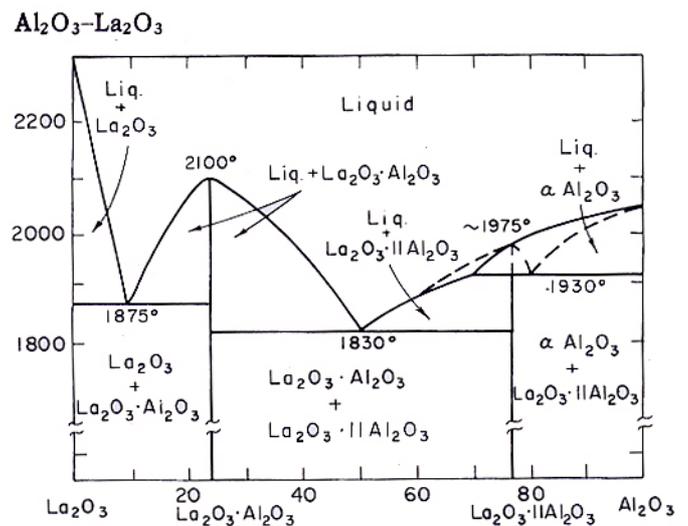


Figure III.15 : Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [BON64]

Les pastilles d'apatite densifiées dans ces conditions présentent des taux de densification variant de 67 à 76%. Cependant, l'utilisation d'un support classique en alumine ne semble pas être le plus adapté. En effet, une vérification par diffraction des rayons X (figure III.14) de la nature des phases sur chacune des faces de la pastille montre que si la face en contact avec l'atmosphère du four présente un spectre parfaitement comparable à celui de la poudre avant frittage (a), il y a par contre eu réaction entre la pastille d'apatite et le support en alumine. Cette réaction a généré la formation d'une phase contenant du lanthane et de l'aluminium (LaAlO_3). Cette phase n'est cependant pas apparue lors des étapes de calcination du processus de synthèse, pourtant réalisées à haute température (1450°C). La température encore plus élevée du cycle de frittage semble être le seul facteur ayant pu favoriser l'apparition de ce composé. Le diagramme binaire du système $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figure III.15)

montre que LaAlO_3 (notée $\text{La}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$) est tout à fait susceptible de se former lors d'un contact intime entre les deux réactifs.

III.2.3.2 Influence du cycle de frittage sur la microstructure

La porosité résiduelle et la taille des grains sont deux paramètres dépendant fortement du cycle de frittage. Afin de mieux cerner l'influence de la température et de la durée du palier

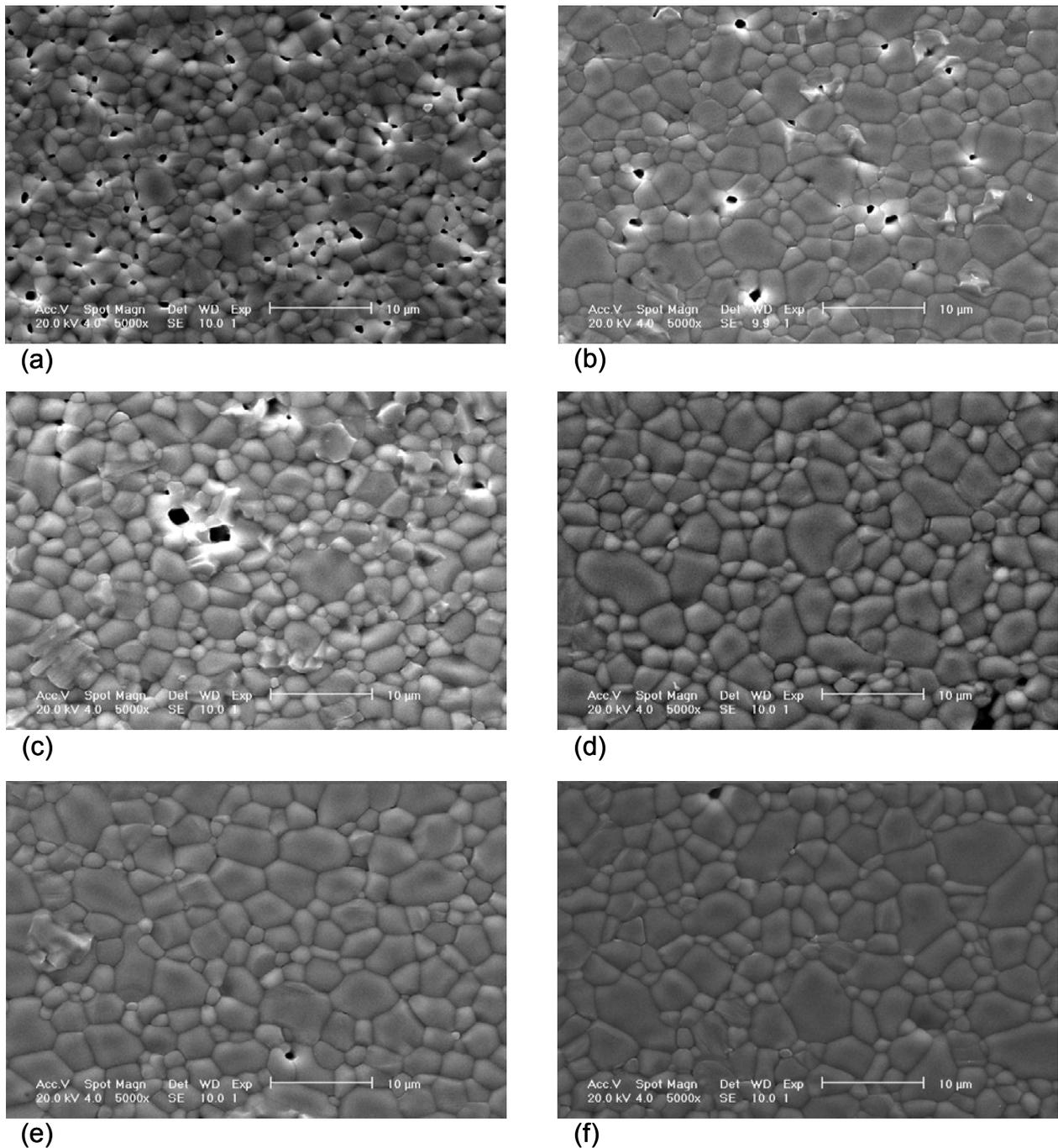


Figure III.16 : Micrographies MEB de l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ frittée à 1500°C pendant 5 minutes (a), 3 heures (b), et à 1550°C pendant 5 minutes (c), 1 heure (d), 2 heures (e) et 3 heures (f)

sur la microstructure, plusieurs échantillons ont subi divers cycles de frittage. Le choix des températures de frittage est relativement restreint. D'un côté, la température de synthèse des échantillons a été fixée à 1450°C . De l'autre, le paragraphe précédent montre la nécessité de limiter la température maximale sous peine de provoquer la fusion des pastilles. En conséquence, deux températures sont retenues pour cette étude : 1500°C (avec des paliers de 5 minutes et 3 heures), et 1550°C (avec des paliers, de 5 minutes, 1, 2 et 3 heures).

La surface de ces échantillons observée par microscopie électronique à balayage est représentée sur la figure III.16. Tous les clichés ont été réalisés avec le même grossissement pour permettre une comparaison optimale. Une analyse d'image effectuée sur ces mêmes clichés a permis d'établir les répartitions granulométriques en surface des pastilles (figure III.17).

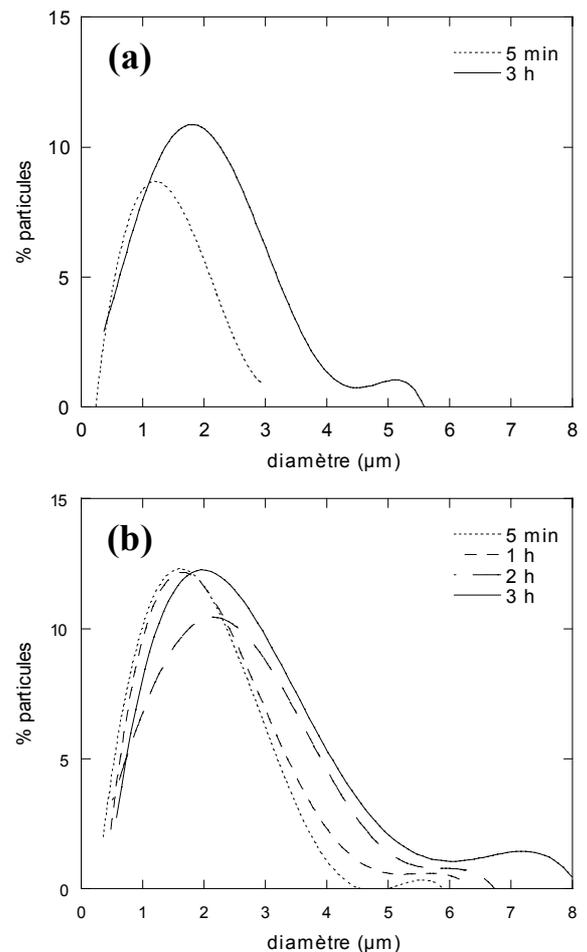


Figure III.17 : Répartitions granulométriques réalisées par analyse d'image des échantillons frittés à 1500°C (a) et 1550°C (b)

Les évolutions du taux de densification (déterminé géométriquement) et du diamètre moyen des grains (mesuré par analyse d'image) sont présentées figure III.18.

Les évolutions observées sur les graphes sont en parfait accord avec ce qui pourrait se déduire intuitivement des micrographies MEB. La répartition granulométrique d'une pastille frittée à 1500°C pendant 5 minutes est parfaitement comparable à celle de la poudre avant frittage (figure III.10). Le frittage est tout juste initié : seuls les joints de grains ont eu le temps de se former. La fermeture de la porosité a à peine débuté, et les grains n'ont pas eu le temps de grossir.

Une température de 1550°C améliore notablement la densification du matériau tout en provoquant un léger grossissement des grains. Taux de densification et diamètre moyen des grains augmentent avec le temps de palier de manière quasi parallèle pour les deux

températures étudiées, avec des valeurs plus élevées pour une température de frittage de 1550°C (figure III.18).

La répartition granulométrique de la poudre avant frittage (après broyage attrition, figure III.10) est relativement resserrée autour d'une moyenne de $1,50\ \mu\text{m}$ avec une très petite population autour de $5\text{-}6\ \mu\text{m}$. Les analyses d'image mettent en évidence le grossissement de ces deux populations (figure III.17). L'évolution du diamètre moyen de l'ensemble des grains perd ainsi de son sens. Les diamètres "moyens" de chacune des deux populations en fonction du temps de frittage à 1550°C sont donnés figure III.19 (notés d_1 et d_2) : ils sont estimés à partir des maximums de chacune des populations, repérés par le calcul des dérivées des répartitions.

L'évolution du grossissement des deux populations de grains est parallèle jusqu'à 2 heures de palier à 1550°C . Il y a donc un changement d'échelle de la microstructure, également visible sur les clichés MEB (figure III.16). Cet aspect témoigne du caractère "normal" du grossissement [BER93]. De plus, la localisation exclusive de la porosité aux joints de grains (notamment aux points triples) corrobore cette hypothèse. On se trouve donc en présence d'une évolution normale d'une distribution bimodale.

Pour 3 heures de palier, le diamètre de plus gros grains (d_2) augmente rapidement, alors que celui de la population majoritaire de petits grains (d_1) n'évolue plus. On s'éloigne donc des critères de "normalité" du grossissement. Le grossissement des gros grains au détriment des plus petits peut être interprété comme le signe d'un mécanisme de type

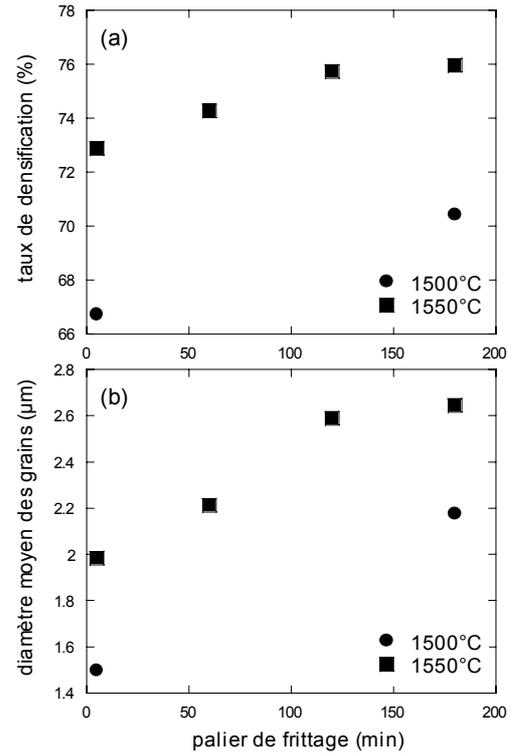


Figure III.18 : Evolutions du taux de densification (a) et de la taille moyenne des grains (b) en fonction du temps de palier de frittage à 1500 et 1550°C

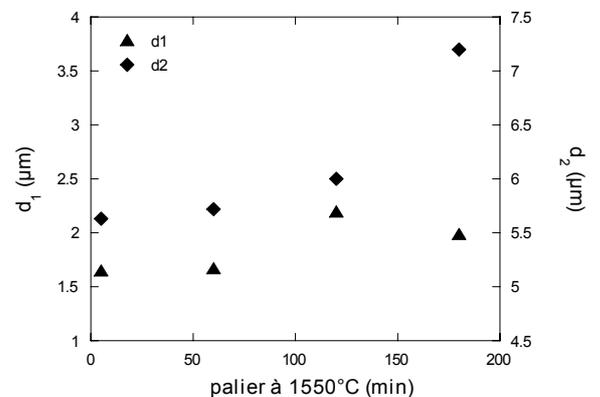


Figure III.19 : Evolutions des deux diamètres moyen de la répartition bimodale des grains en fonction du temps de palier de frittage à 1550°C

mûrissement d'Ostwald. Une croissance anormale est caractérisée par la présence de gros grains dont le rayon obéit au critère de Hillert : $r > 2 r_{\text{moyen}}$ [BER93]. Ce n'est pas encore le cas ici, mais le comportement observé tend à se rapprocher de cette tendance. Seule l'application de temps de palier plus longs permettrait de conclure définitivement.

Malgré tout, l'évolution quasi régulière de la densification du matériau, la diminution des porosités ouvertes à la surface des échantillons et leur localisation très préférentielle au niveau des joints de grains témoignent d'un bon déroulement du processus de frittage, du moins dans la fourchette de temps de palier étudiée. La densification du matériau reste cependant difficile : elle semble même ralentir quand le palier de frittage se prolonge (figure III.18 (a) à 1550°C).

Un frittage optimal serait probablement obtenu en appliquant des températures supérieures pour des temps de palier compris entre deux et trois heures : les échantillons pourraient ainsi présenter de meilleurs taux de densification avec un grossissement des grains relativement limité. Or, des températures plus élevées sont interdites pour les raisons de stabilité thermique des phases secondaires évoquées au paragraphe III.2.3.1.1.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'intérêt d'avoir un matériau aussi dense que possible pour constituer l'électrolyte d'une SOFC n'est pas anodin : c'est en effet l'électrolyte qui sert de barrière étanche entre l'atmosphère oxydante de la cathode et l'atmosphère réductrice de l'anode. C'est donc le fonctionnement même de la pile qui dépend de la qualité du matériau de l'électrolyte. Cependant, si la porosité n'est pas interconnectée à l'intérieur du matériau fritté, l'étanchéité du dispositif pourrait malgré tout être assurée. Des observations par microscopie d'une coupe des échantillons pourraient s'avérer nécessaires pour vérifier ce point.

III.2.4 Frittage sous charge

Les taux de densification obtenus par frittage naturel étant relativement décevants (76% de la densité théorique si on s'en réfère à la figure III.18), des essais de frittage sous charge uniaxiale ont été réalisés dans le but de les améliorer. Ces essais sont dignes d'intérêt pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il s'agit d'observer si un meilleur taux de densification peut permettre d'obtenir des conductivités plus intéressantes. De plus, l'application d'une charge pendant le processus de densification peut permettre de diminuer une température de

frittage relativement élevée (1550°C d'après le paragraphe précédent). Enfin, le but est d'obtenir plusieurs échantillons densifiés, à microstructures variables, pour une étude ultérieure des propriétés électriques. Le dispositif utilisé est détaillé au chapitre 2 (paragraphe II.1.2).

L'appareillage utilisé ici étant doté d'un capteur de déplacement, il est aisé d'avoir accès aux variations de dimensions de l'échantillon pendant l'intégralité du cycle de frittage : on peut par conséquent déduire le taux de densification du matériau en fonction de la montée en température puis du temps de palier. Les influences de trois paramètres sur le comportement au frittage du matériau sont développées au cours de ce paragraphe.

III.2.4.1 Influence de la surface spécifique de la poudre

L'influence du broyage attrition sur le comportement au frittage des poudres a pu être mise en évidence lors d'essais de frittage sous charge. La figure III.20 présente l'évolution du taux de densification d'une poudre attritée ($2,2 \text{ m}^2/\text{g}$) et d'une poudre non attritée ($0,3 \text{ m}^2/\text{g}$) en fonction de la montée en température puis du temps de palier, lors d'un frittage sous charge (30 MPa) à 1400°C pendant 1 heure (vitesse de montée en température de $40^\circ\text{C}/\text{min}$).

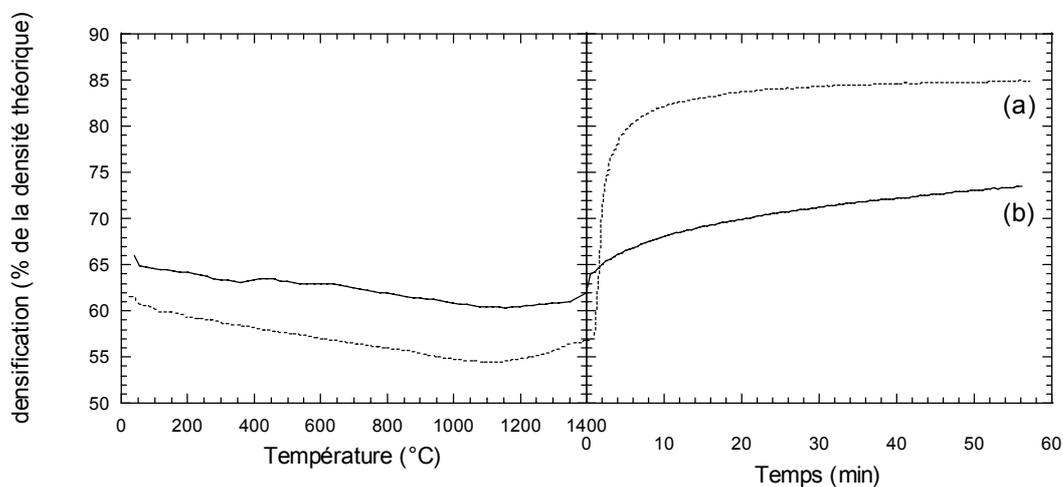


Figure III.20 : Evolution du taux de densification lors d'un frittage sous charge à 1400°C pendant 1 heure sous 30 MPa d'une poudre attritée (a) et d'une poudre non attritée (b)

Malgré un écart significatif de compaction au départ, la différence de comportement des poudres est particulièrement flagrante. La dédensification régulière observée pendant la montée en température est en fait attribuable à la dilatation du matériau cru. La poudre attritée commence à se densifier aux alentours de 1200°C . La vitesse de densification est ensuite

maximale dans les premières minutes du palier à 1400°C pour arriver assez rapidement à un taux de densification final de l'ordre de 85% de la densité théorique. La poudre non attritée semble ne commencer à se densifier qu'au début du palier à 1400°C. La densification augmente ensuite lentement et assez régulièrement pour finir à une valeur de l'ordre de 74% de la densité théorique. Le broyage par attrition permet donc d'obtenir une poudre qui peut se densifier non seulement beaucoup mieux, mais aussi beaucoup plus vite.

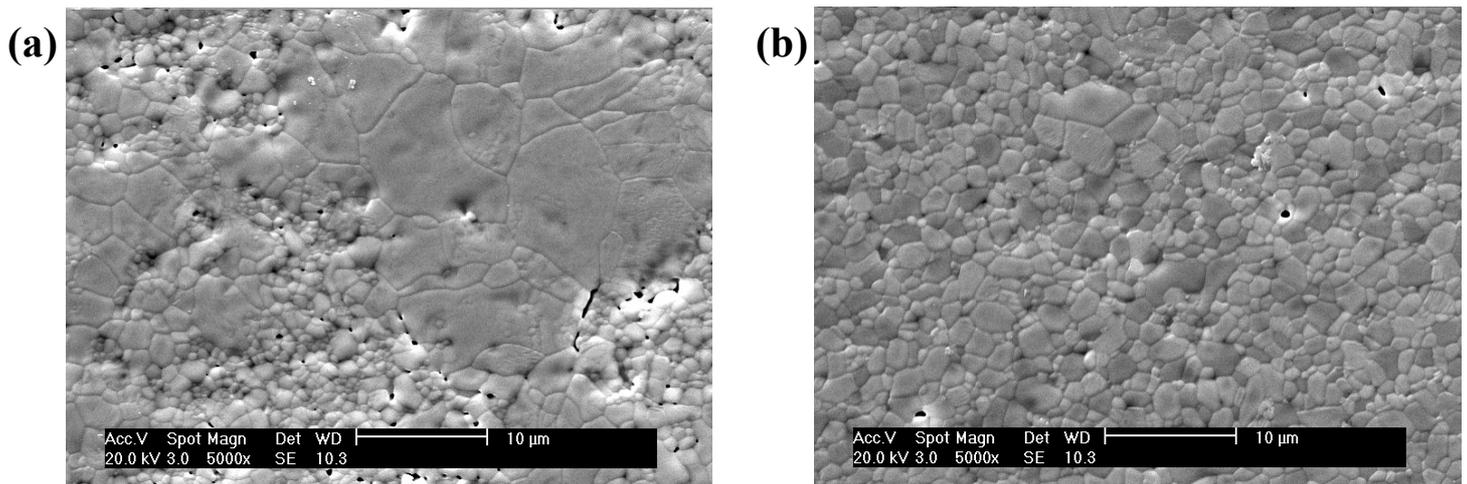


Figure III.21 : Micrographies MEB de pastilles frittées à 1400°C pendant une heure sous 30 MPa à partir d'une poudre non attritée (a), et à partir d'une poudre attritée (b)

La figure III.21 présente les micrographies MEB réalisées sur ces échantillons frittés. La différence de microstructure est particulièrement nette. A partir de la poudre non attritée, l'hétérogénéité des tailles de grains est évidente. La différence entre les plus gros grains et les plus petits est même tellement grande qu'une étude cohérente par analyse d'image se révèle impossible. La porosité ouverte observée est très importante, et peut être directement corrélée au mauvais taux de densification de cet échantillon. L'échantillon fritté à partir de la poudre attritée (b) présente quant à lui une microstructure beaucoup plus homogène. L'analyse d'image donne une taille moyenne de grains de l'ordre de 1,1 µm (de l'ordre de grandeur de la valeur moyenne de la poudre avant frittage) : le temps de palier relativement court n'a donc pas engendré de grossissement des grains. La porosité ouverte est là aussi observable, mais en bien moins grande quantité que pour l'échantillon précédent.

Le broyage par attrition avant frittage est donc bien une étape essentielle du protocole si l'on souhaite obtenir des échantillons présentant un taux de densification correct avec une microstructure la plus homogène possible.

III.2.4.2 Influence de la température

L'évolution du taux de densification en frittage sous charge (30 MPa) est suivie sur deux pastilles avec des températures de palier de 1350°C et 1400°C (figure III.22).

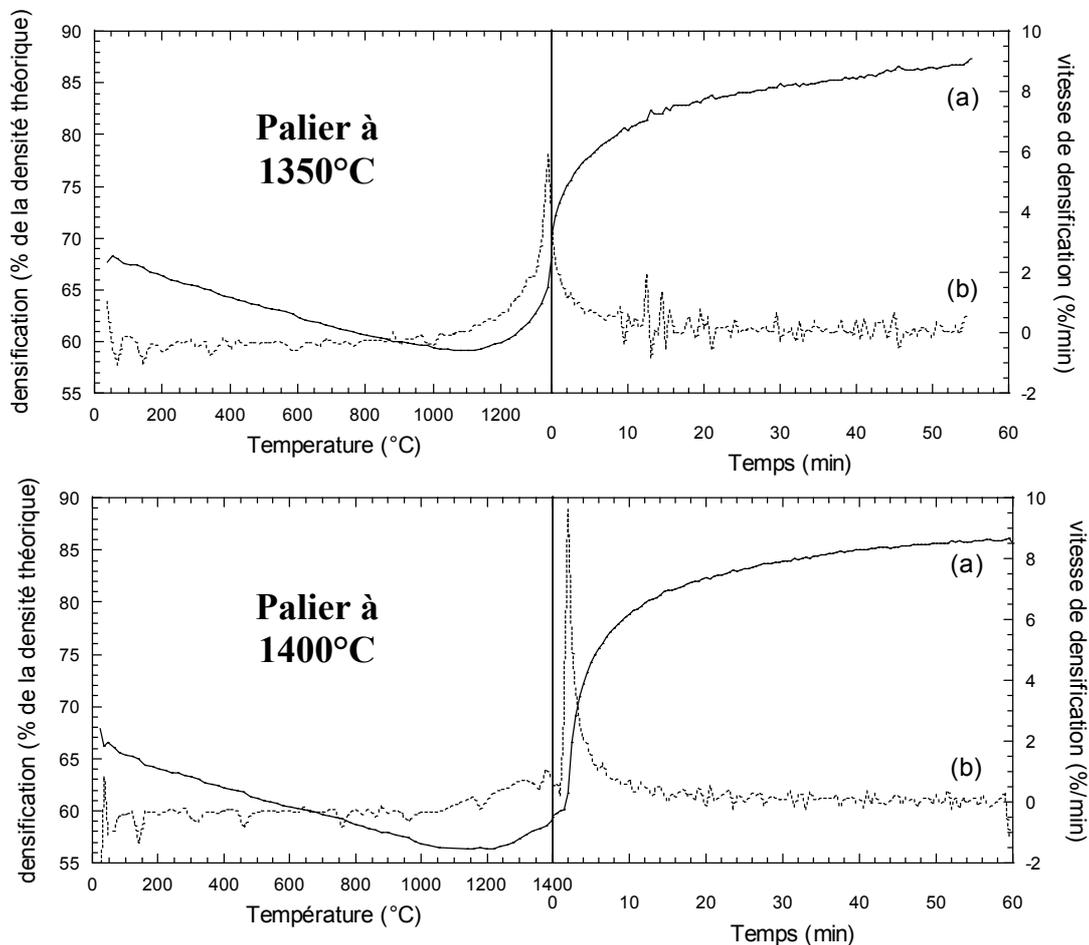


Figure III.22 : Evolution du taux de densification (a) et de la vitesse de densification (b) lors du frittage sous charge à 1350 et 1400°C pendant 1 heure sous 30 MPa d'une poudre d'apatite

Les pastilles ont ici des densifications à cru relativement comparables. La température de palier ne semble pas avoir d'influence notable sur le taux de densification final (de l'ordre de 86% dans les deux cas). On remarque cependant une différence de comportement au niveau du maximum de la vitesse de densification : celle-ci est en effet optimale à la fin de la montée à 1350°C, alors que le maximum apparaît au début du palier à 1400°C. Ce maximum est par ailleurs de manière assez prévisible beaucoup plus important quand la température de frittage est plus élevée. Ce décalage des deux maxima ne semble pas pouvoir être attribué à un meilleur contact entre les grains dans la pastille crue portée à 1350°C, étant donné la similarité des taux de densification à cru des deux échantillons, mais bien à des vitesses de diffusion améliorées par l'augmentation de température.

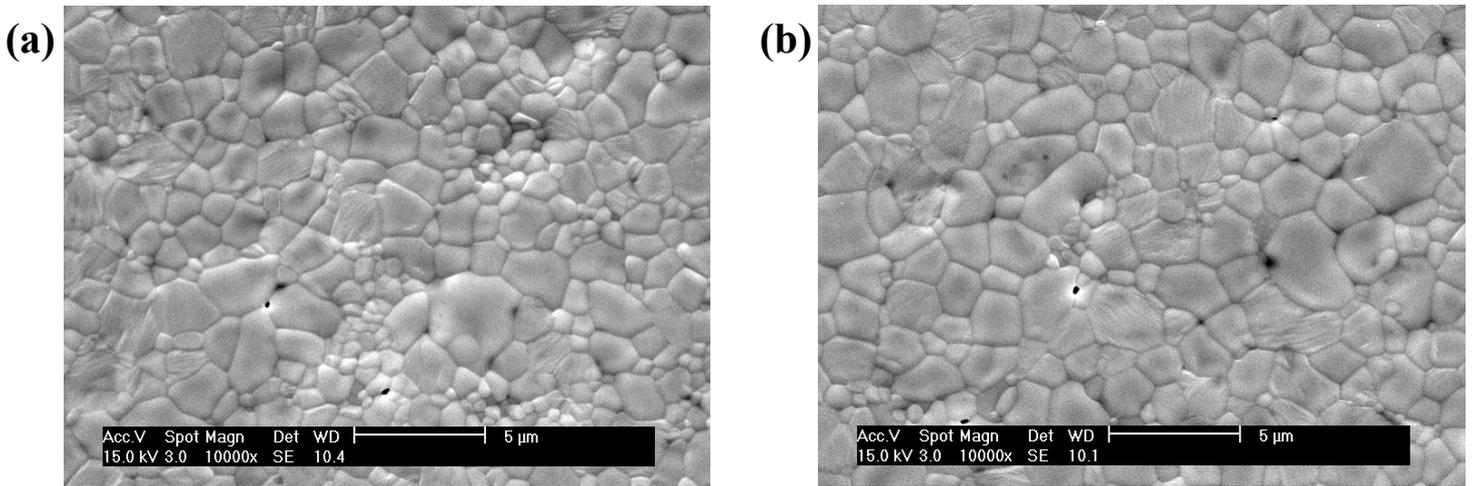


Figure III.23 : Micrographies MEB de pastilles d'apatite frittées sous 30 MPa à 1350°C (a), et à 1400°C (b)

Les micrographies de la figure III.23 réalisées sur les pastilles frittées confirment que la température aura principalement eu un effet sur la densification. Les grains ne semblent pas avoir particulièrement grossi dans les deux cas. Les tailles de grain sont comparables à celles de la poudre avant frittage (résultat confirmé par analyse d'image). De plus, aucune particule de taille "anormalement" grande n'est détectée.

Le but de l'application d'une charge est de diminuer la température de frittage. Il semblerait que ce soit effectivement le cas ici : la densification du produit final est dans les deux cas nettement meilleure que celles observées en frittage naturel à des températures supérieures à 1500°C. Le choix de la température semble avoir ici plus d'influence sur la vitesse de densification que sur la qualité de cette dernière ou sur la microstructure des échantillons.

III.2.4.3 Influence de la pression appliquée

Le comportement lors du frittage sous charge à 1400°C d'une poudre d'apatite sous trois pressions différentes est présenté figure III.24. De manière assez évidente, plus la pression appliquée est importante, plus la densification des poudres est grande et rapide. Il faut cependant remarquer que l'échantillon fritté sous la pression la plus élevée (35 MPa) présente une densité à cru légèrement plus importante que celle des deux autres échantillons.

Les microstructures des échantillons présentées sur les micrographies de la figure III.25 ne semblent pas vraiment influencées par la pression appliquée (résultat confirmé par analyse d'image), ce qui est cohérent avec le fait qu'en frittage sous charge le grossissement n'est pas censé être provoqué ou accentué [BER93]. Seule la quantité de porosité ouverte

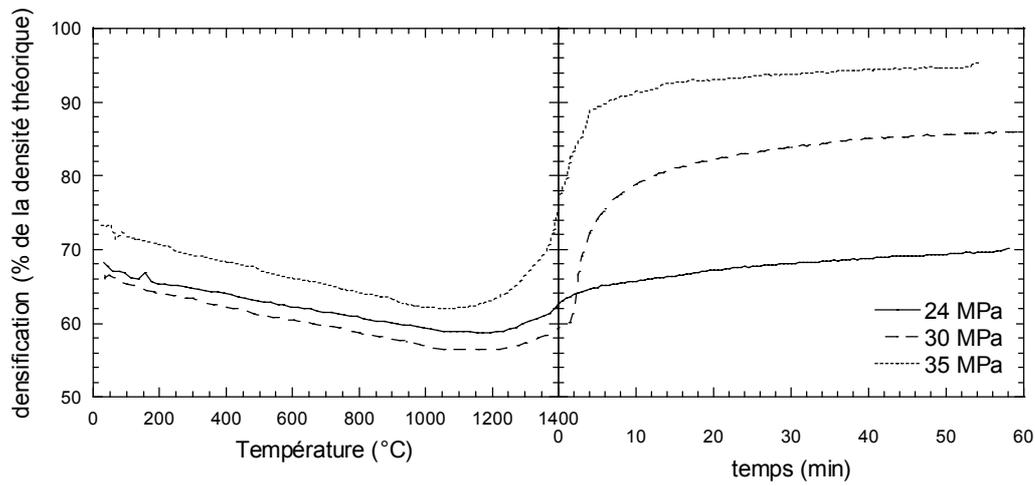


Figure III.24 : Evolution du taux de densification lors d'un frittage sous charge à 1400°C pendant 1 heure sous 24, 30 et 35 MPa d'une poudre d'apatite

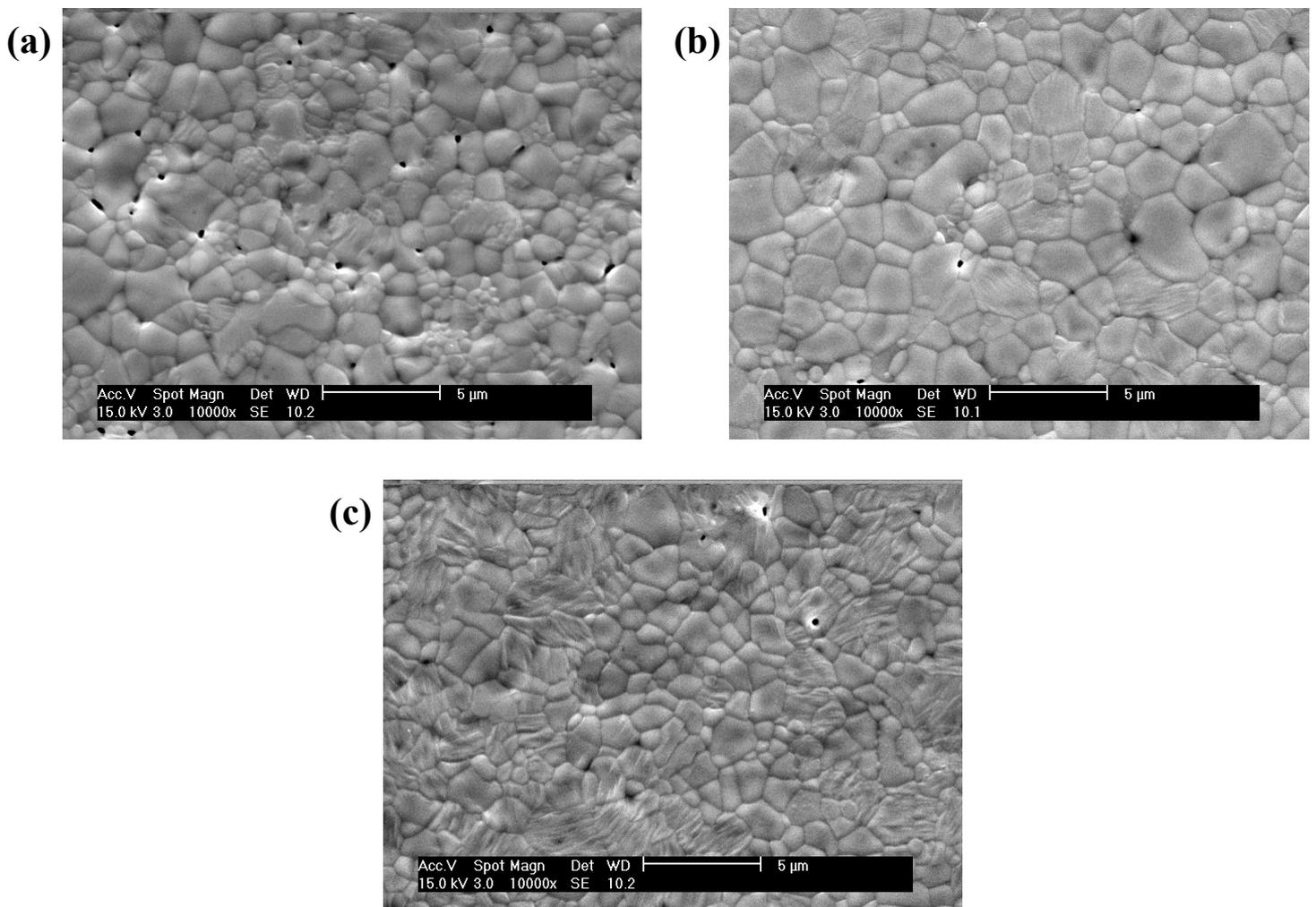


Figure III.25 : Micrographies MEB de pastilles d'apatite frittées à 1400°C sous 24 MPa (a), 30 MPa (b) et 35 MPa (c)

résiduelle décroissante indique que la densification des échantillons s'améliore quand la pression augmente.

La figure III.25 (c), correspondant au frittage sous la pression la plus forte (35 MPa) montre des grains qui ont subi de fortes déformations par rapport aux deux autres clichés. On peut ainsi soupçonner que le mécanisme de frittage est dans ce cas précis régi par des mécanismes de déformations plastiques, telles que des montées ou des glissements de dislocations. L'application de pressions plus fortes ou d'un plus grand nombre de pressions intermédiaires pourrait apporter des précisions sur ce point et notamment autoriser une étude cinétique plus approfondie : cependant, ceci est interdit par la fragilité du piston en carbone, susceptible de se briser si la pression appliquée est trop importante.

III.3 Bilan

III.3.1 Protocole de synthèse retenu

La voie solide a été choisie pour synthétiser des apatites silicatées telles $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$: cette méthode de synthèse simple et rapide demande cependant le respect de certaines précautions. Le but est ici d'obtenir des échantillons :

- dont la formulation réelle soit la plus proche possible de celle désirée
- dont la pureté soit la plus grande pour s'affranchir de l'influence des phases secondaires, notamment lors de l'étude des propriétés électriques
- dont la frittabilité soit la meilleure possible afin de densifier au mieux le matériau (l'électrolyte d'une SOFC est théoriquement parfaitement dense)

Chacune des étapes du protocole optimisé présenté figure III.26 vise à respecter ces quatre points.

L'utilisation de l'oxyde de lanthane brut permet de préserver sa réactivité. L'évaluation de son taux d'hydratation par thermogravimétrie semble être le meilleur moyen d'effectuer une pesée précise de ce réactif.

Le cobroyage des réactifs à vitesse relativement réduite pendant des durées limitées permet d'assurer une homogénéisation suffisamment efficace du mélange réactionnel tout en limitant la pollution de ce dernier. Le fractionnement de la calcination à haute température avec broyage intermédiaire permet de maintenir la réactivité des poudres en cours de synthèse. Une bonne homogénéisation associée à une réduction de la taille des grains permet aussi de limiter la formation de phases secondaires indésirables. L'utilisation de cycles

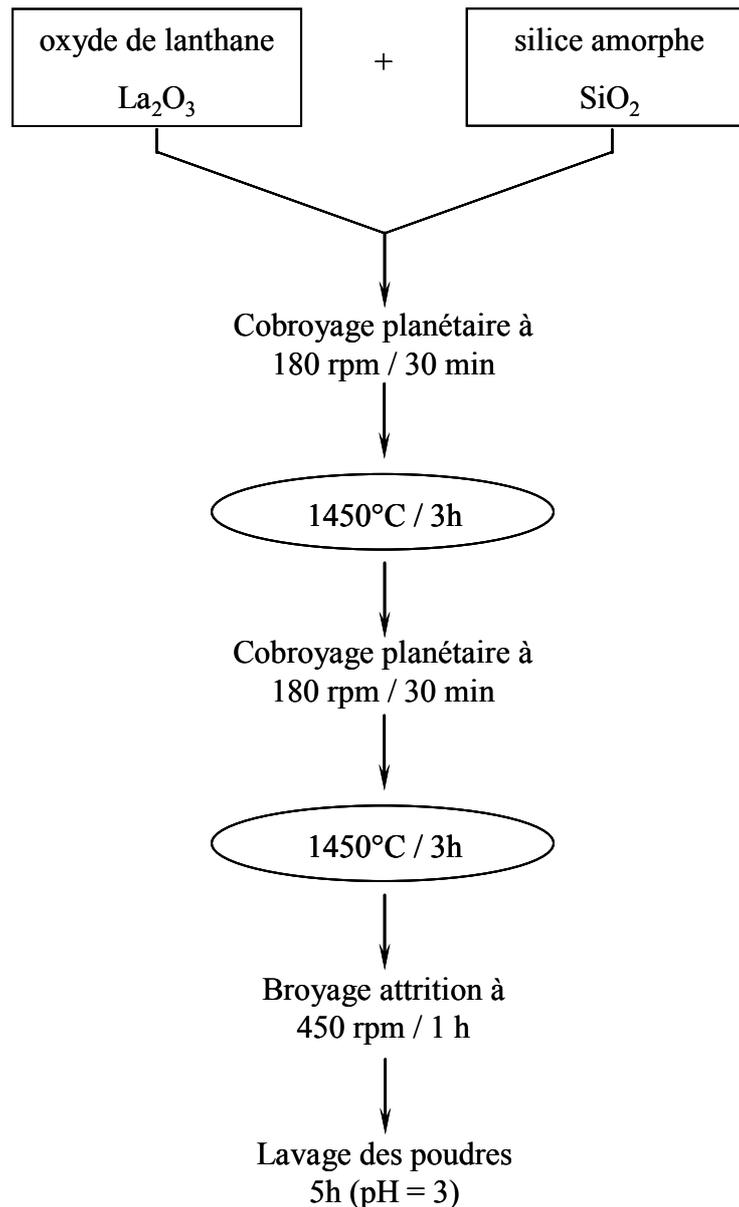


Figure III.26 : Protocole de synthèse de l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ optimisé

thermiques longs permet une transformation optimale des réactifs et des phases intermédiaires (La_2SiO_5) en apatite. Seul le silicate de lanthane $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ semble ne pouvoir être éliminé une fois formé.

Le broyage attrition en fin de synthèse confère à la poudre une meilleure frittabilité.

Le lavage en milieu acide, quant à lui, permet une bonne tenue dans le temps des échantillons frittés en éliminant les traces résiduelles de réactif hygroscopique.

Il faut toutefois noter le point suivant : la phase synthétisée doit correspondre à la formulation $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Cependant, la diffraction des rayons X a permis de révéler la présence d'une quantité certes limitée mais non négligeable de la phase secondaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. De plus, il reste quelques traces d'oxyde de lanthane n'ayant pas réagi (d'où la nécessité du lavage). Malgré le soin apporté quant à la quantité de réactifs pesée et l'optimisation de chaque étape du protocole de synthèse, la présence de ces phases secondaires et de réactifs résiduels, même en très faibles quantités peut laisser penser que l'apatite formée n'a pas exactement la stoechiométrie désirée. L'écart est probablement négligeable, mais il est quasi certain que le composé formé a une stoechiométrie un peu différente de la formule théorique.

III.3.2 Densification

La densification de l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est relativement délicate et nécessite l'utilisation de températures de frittage élevées.

Il faut dans un premier temps veiller à disposer d'une poudre morphologiquement adaptée au frittage, avec une surface spécifique la meilleure possible. Le broyage attrition est obligatoire si l'on désire conférer à la poudre une frittabilité correcte.

Les hautes températures nécessaires à la densification ont tendance à augmenter la réactivité du produit avec l'alumine : un support non réactif (en platine par exemple) est donc indispensable pour s'affranchir de l'apparition de nouvelles phases secondaires.

La présence de phases secondaires en fin de synthèse limite la température de frittage à 1600°C au grand maximum afin d'éviter une fusion des pastilles. 1550°C est le meilleur compromis pour obtenir une densification correcte du matériau sans provoquer sa fusion.

En frittage naturel, le grossissement des grains se déroule normalement dans la gamme de temps de paliers étudiée. Des temps trop prolongés sont cependant à proscrire, des signes de grossissement anormal commençant à apparaître pour les temps les plus longs, risquant ainsi altérer la qualité du frittage.

Le frittage sous charge, s'il n'est pas une fin en soi, a permis d'obtenir des matériaux plus denses à des températures inférieures. Dans ce type de processus, la température semble avoir surtout une influence sur la vitesse de densification. L'application de fortes charges

améliore sensiblement la qualité du frittage, mettant en évidence des mécanismes très probablement régis par des déformations plastiques.

L'application d'une pression uniaxiale pendant le frittage a surtout permis d'obtenir toute une série d'échantillons dont la porosité varie dans une gamme relativement large (de 7 à 33%). Des analyses d'image effectuées en surface des différentes pastilles montrent des répartitions granulométriques parfaitement comparables entre les divers échantillons : la porosité peut donc être considérée comme étant le seul paramètre microstructural variable (si on excepte l'essai réalisé avec une poudre non attritée). Ces échantillons sont donc particulièrement susceptibles de se prêter à une étude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques.

Chapitre IV

Propriétés électriques de l'oxyapatite



Influence de la porosité

CHAPITRE IV - Propriétés électriques de l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ / Influence de la porosité

Le chapitre précédent a montré comment obtenir des échantillons denses d'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Malgré les difficultés rencontrées pour obtenir des échantillons parfaitement densifiés, les méthodes utilisées (frittage naturel et frittage sous charge) avec des paramètres variables (température, temps de palier, pression appliquée) ont généré des échantillons dotés de caractéristiques microstructurales différentes (porosité, tailles des grains). La caractérisation de l'influence sur les propriétés électriques de la microstructure, et plus particulièrement de la porosité, a pu être développée grâce à la diversité des échantillons obtenus.

IV.1 Choix des échantillons

Les échantillons densifiés par frittage naturel ne se prêtent pas particulièrement bien à cette étude pour deux raisons :

- D'une part, la gamme de porosités obtenues pour ces échantillons est relativement restreinte. Les différents frittages ont donné des valeurs allant de 24 à 33% de porosité.
- D'autre part, le prolongement des cycles de frittage a provoqué un grossissement des grains (caractérisé au chapitre III). Ce grossissement est à la fois trop faible pour autoriser une quelconque étude de son influence sur les propriétés électriques, et aussi trop important pour que la porosité soit considérée comme étant le seul paramètre évoluant d'un échantillon à l'autre.

Par contre, les essais de frittage sous charge ont permis d'élaborer des pastilles de densités relatives variant dans une gamme assez large selon les conditions imposées (cycle thermique, pression appliquée). Le frittage sous charge uniaxiale présente théoriquement l'avantage de ne pas influencer sur la taille des grains de la poudre ainsi densifiée [BER93]. Les études par analyse d'image sur des micrographies MEB des échantillons confirment le respect de cette règle d'un point de vue expérimental : toutes les pastilles ainsi élaborées ont des tailles moyennes de grains autour de 1 μm , avec des répartitions relativement peu dispersées

(absence de gros grains). En conséquence, les pastilles élaborées par cette voie peuvent être utilisées afin d'étudier l'influence de la porosité sur les propriétés électriques d'un matériau : la porosité est le seul paramètre variant d'un échantillon à l'autre.

En conséquence, ce chapitre traite de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques en considérant uniquement les échantillons densifiés sous charge.

Une remarque, concernant la qualité des échantillons, doit en toute rigueur être évoquée ici. En effet, les échantillons préparés par frittage sous charge présentent une coloration noire d'autant plus prononcée qu'ils sont denses (figure IV.1). Les pastilles présentées ici ont été préalablement polies : il s'agit en fait de "coupes", permettant de visualiser l'intérieur.

La matrice utilisée lors des frittages sous charge est en graphite. Ainsi, l'hypothèse la

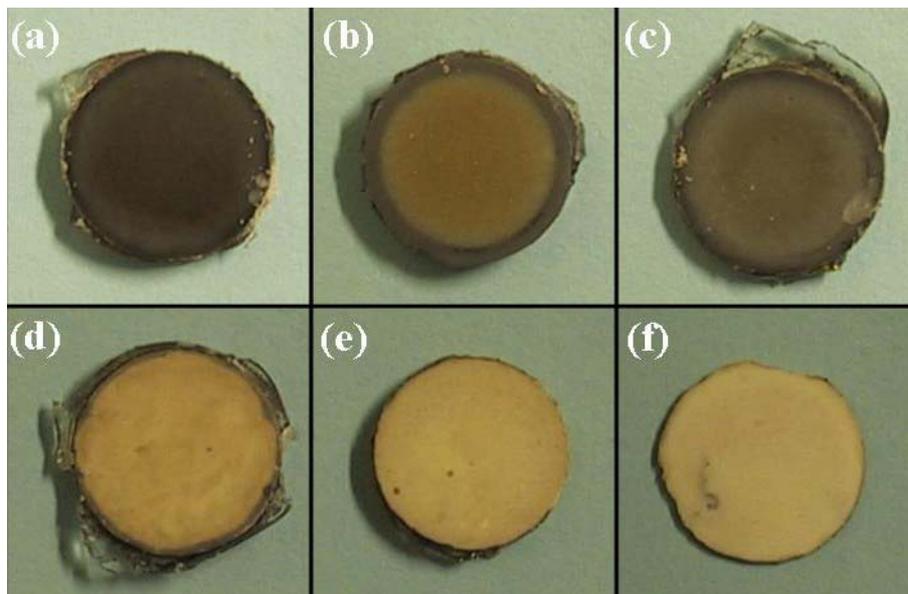


Figure IV.1 : Pastilles d'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ frittées sous charge de porosité variable : 7% (a), 8% (b), 14% (c), 19% (d), 22% (e) et 25% (f)

plus probable pour expliquer cette coloration consiste en une diffusion du carbone à l'intérieur des pastilles. Cette hypothèse peut être renforcée par le "gradient de coloration" observé sur certaines des pastilles les plus denses (notamment sur les figures IV.1 (b) et (c)) : la coloration est nettement plus prononcée sur le bord des échantillons qu'au centre. De plus le frittage étant réalisé sous balayage d'argon, l'atmosphère est réductrice, ce qui laisse penser que le carbone est resté sous forme libre. Des diagrammes de diffraction des rayons X ainsi que des analyses d'éléments chimiques réalisées au cours des observations des pastilles au MEB ne donnent pas d'information particulière quant à la formation d'une nouvelle phase ou l'apparition d'un

élément étranger. Le seul signe d'une éventuelle pollution des pastilles est donc leur aspect visuel. Le même type de phénomène avait été mis en évidence par Sandrine Lucas [LUC03] lors du frittage sous charge de monazite LaPO_4 . Différents mécanismes réactionnels ont été proposés. En milieu carboné, il y aurait eu carboréduction du phosphate de lanthane en oxyphosphate La_3PO_7 ou en oxydes simples La_2O_3 stoechiométriques ou non, sans que les produits des réactions aient pu être décelés. Les clichés de la figure IV.1 ont été réalisés après analyse des propriétés électriques jusqu'à des températures au-delà de 800°C : ce traitement thermique aurait dû favoriser le départ du carbone, contrairement à ce qui est observé. De plus, les pastilles ont également subi un traitement thermique à plus haute température (1350°C) nécessaire à la révélation des joints de grains avant observation au MEB : la coloration sombre a là encore persisté. La pollution carbonée est donc très certainement ancrée chimiquement dans le matériau.

La porosité n'est donc peut-être finalement pas le seul paramètre variable d'une pastille à l'autre. Cependant, considérant dans une première hypothèse que la contribution de cette "coloration" est négligeable, l'étude de l'influence de la porosité sur les propriétés de conduction ionique est engagée.

Sept échantillons ont été retenus : leur porosité varie de 7 à 33%. Leurs caractéristiques microstructurales sont relativement comparables avec des tailles moyennes de grains variant de $0,9$ à $1,1 \mu\text{m}$.

IV.2 Mesures expérimentales

IV.2.1 Remarques sur l'exploitation des résultats expérimentaux

L'étude des propriétés électriques des divers échantillons nécessite un affinement des spectres d'impédance complexe (Z -Live – cf. chapitre 2). Afin d'observer des évolutions pertinentes en fonction de la porosité des échantillons, il est nécessaire de fixer une température pour laquelle les spectres d'impédance complexe de tous les échantillons se prêtent à un affinement de qualité optimale. L'acquisition des données est effectuée dès que l'impédance totale des échantillons est suffisamment faible pour être mesurée par un multimètre fonctionnant en courant continu ($< 20 \text{ M}\Omega$), ce qui est généralement le cas entre 300 et 400°C . Il faut veiller ensuite à ne pas dépasser 900°C : en effet, la laque d'argent

utilisée pour collecter les charges en surface des échantillons présente un point de fusion à 960°C . Une large gamme de températures est donc disponible.

Les divers essais effectués au cours de cette étude ont montré qu'il est préférable de ne pas choisir une trop haute température si on désire obtenir des spectres faciles à exploiter. En effet, plusieurs phénomènes viennent nuire à la qualité des spectres enregistrés aux températures les plus élevées.

Globalement, les différents spectres acquis présentent plusieurs arcs de cercles : un premier à haute fréquence attribué au volume des grains, un deuxième à moyenne fréquence attribué aux joints de grains, et une troisième contribution à basse fréquence de forme plus ou moins compliquée liée aux phénomènes se produisant à l'interface électrode / électrolyte. Lorsque la température augmente, le cercle associé à la relaxation due aux phénomènes intergranulaires à moyenne fréquence devient très faible par rapport au cercle de la relaxation à haute fréquence (figure IV.2). Ceci est lié à l'activation thermique de la conductance des joints de grains qui est sensiblement plus élevée que celle du volume. Malgré sa faible amplitude, ce deuxième cercle ne peut être négligé pour réaliser un affinement correct du cercle à haute fréquence. S'il est assez aisé "d'ajuster" la somme des résistances des deux contributions, la proportion attribuée à chacune d'entre elles est beaucoup plus subjective : il est en effet possible d'obtenir des affinements de qualités relativement comparables avec des valeurs relativement variables pour chacune des deux résistances. Un compromis est le plus souvent trouvé, mais la part de subjectivité dans les résultats de l'affinement est plus grande que dans l'exploitation de spectres acquis à plus basse température.

De plus, la faible impédance des différents échantillons pour les plus hautes températures a pour autre conséquence l'impossibilité de mesurer tous les points à haute fréquence : la gamme de fréquences (1 Hz – 5 MHz) ne couvre plus la totalité du cercle associé aux phénomènes intragranulaires.

L'utilisation de plus haute fréquence de mesure pourrait permettre de palier à ce problème, mais une contribution inductive non négligeable vient se superposer aux propriétés du matériau. En effet, les divers cablagés reliant l'analyseur de réponse en fréquence

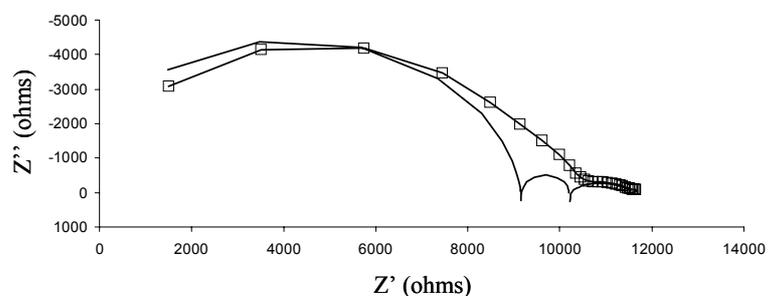


Figure IV.2 : Spectre d'impédance complexe affiné par Z-Live acquis à 800°C sur une pastille d'apatite contenant 33% de porosité

(SOLARTRON 1260) à la cellule de mesures apportent une contribution inductive qui devient non négligeable quand l'impédance globale de l'échantillon analysé est suffisamment faible. Cet effet a tendance à augmenter la partie imaginaire des impédances mesurées à très haute fréquence ($> 1\text{MHz}$). Z-Live permet d'affiner une valeur d'induction pour le circuit de mesures, mais le plus souvent, les points mesurés sont trop aberrants pour être affinés correctement. Ils sont donc supprimés, ce qui oblige à "tronquer" le cercle haute fréquence, le rendant d'autant plus difficile à caractériser avec certitude (figure IV.2).

A des températures moins élevées, la contribution intergranulaire est encore suffisamment forte pour être discernée du cercle haute fréquence, et ce dernier est mesurable dans sa totalité : le choix d'une température de 500°C pour comparer les propriétés des différents échantillons permet donc de limiter au maximum les sources d'erreurs évoquées dans ce paragraphe.

IV.2.2 Résultats expérimentaux

Les spectres d'impédance complexe des pastilles de 7 à 33% de porosité enregistrés à 500°C sont regroupés sur la figure IV.3 (a) et (b) dans des plans de Nyquist. L'évolution de la résistance globale selon la porosité est particulièrement remarquable. De nombreuses études ont déjà traité de l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques [AGR99] [BAD98] [BENK00] [BENK02] [CHIN03] [FLO99] [FON01] [GIB98] [HER01] [JOR01] [KEP02] [KHA02] [KLE97] [KUM05] [SOU99] [STE00] [TIA00]. Les spectres sont constitués d'un demi-cercle à haute fréquence superposé à un deuxième à plus basse fréquence. La proportion du deuxième cercle par rapport au premier semble être assez aléatoire.

Les graphiques (c) et (d) présentent l'évolution de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (représentation de Bode). Une courbe théorique du comportement d'un matériau homogène est également visualisée (figure IV.3 (c)). Elle est calculée à partir de la loi d'Ohm généralisée :

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad \text{avec } \tau = RC \text{ (constante de temps)}$$

La dépendance en fréquence de la partie imaginaire suit une loi de type Debye :

$$-\text{Im}(Z) = \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} = \frac{R}{(\omega\tau) + (\omega\tau)^{-1}}$$

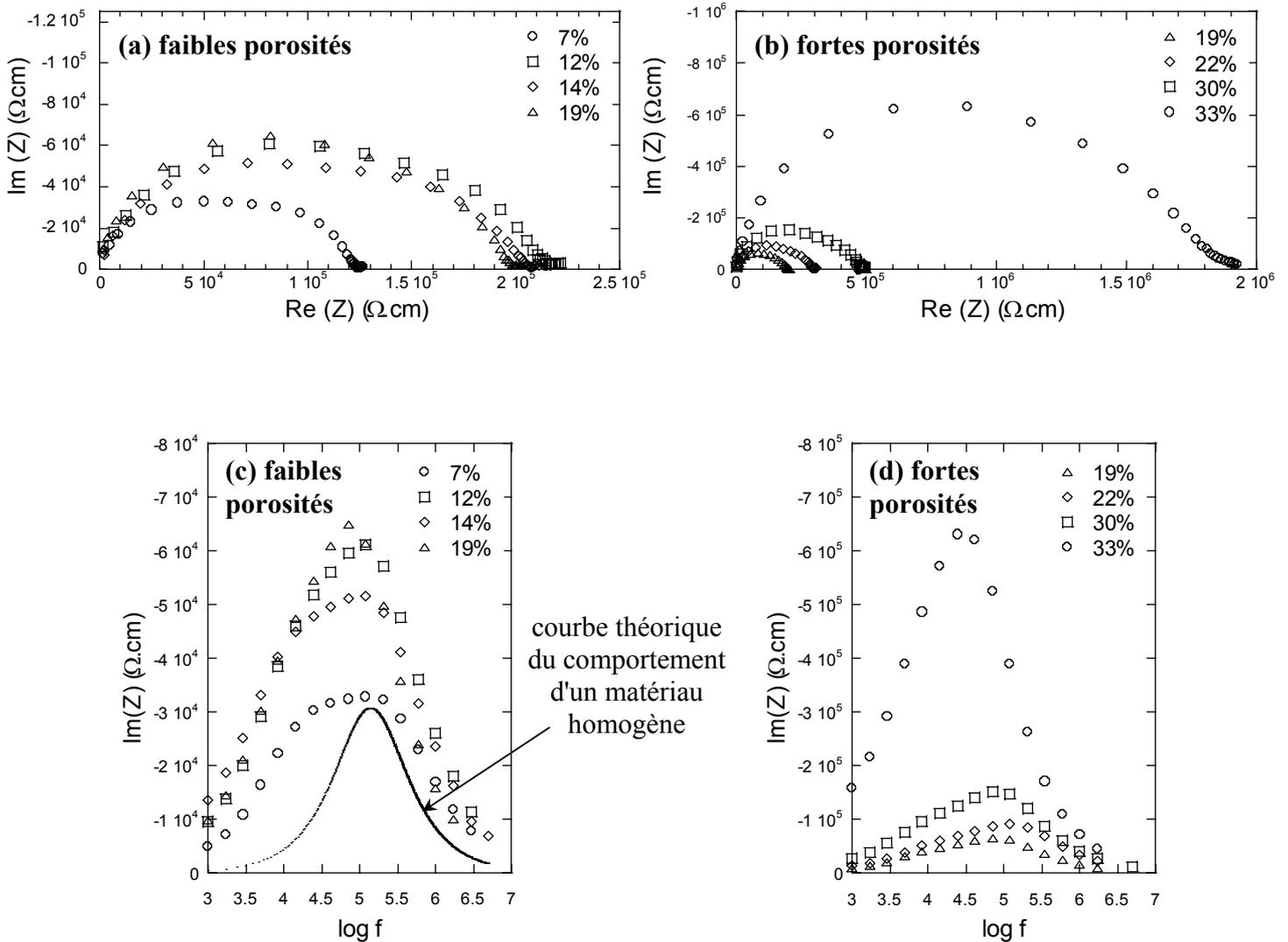


Figure IV.3 : (a) et (b) : Spectres d'impédance enregistrés à 500°C sur des pastilles d'apatite frittées sous charge et de différentes porosités ; (c) et (d) : Influence de la porosité sur les fréquences de relaxations

La position de cette courbe théorique permet de mettre en évidence la relaxation à haute fréquence, qui devient ainsi attribuable aux phénomènes se produisant dans le volume du matériau. Cette contribution est donc superposée à une deuxième à moyenne fréquence, qui se voit attribuée à la contribution des joints de grains. Ce phénomène est à corrélérer à la superposition des cercles des spectres (a) et (b).

La simple observation de résultats expérimentaux permet de voir un premier effet que peut avoir la présence de porosité sur les propriétés de conduction : son augmentation entraîne un accroissement remarquable de la résistance globale des échantillons : elle aurait donc un effet limitant sur la conductivité.

Il est donc intéressant de traiter ces données avec plus de précision afin d'observer l'évolution des grandeurs caractéristiques (conductivité, fréquence de relaxation, énergie d'activation...) avec la porosité. La modélisation des données expérimentales par des circuits électriques équivalents (*cf.* annexes 2 et 3) s'avère donc être un outil indispensable.

IV.3 Modélisation des résultats expérimentaux

Tous les spectres présentés sur la figure IV.3 présentent deux relaxations plus ou moins distinctes. Il paraît donc logique de modéliser le comportement électrique par l'association en série de deux cellules (R//C), correspondant respectivement aux contributions du volume et des joints de grains.

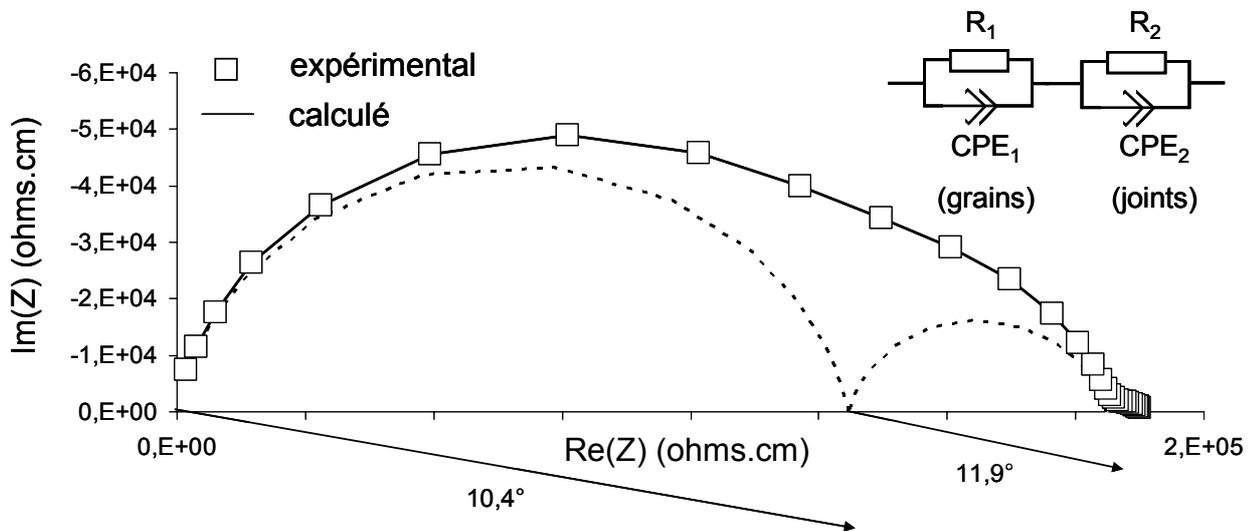


Figure IV.4 : Détail de la déconvolution du spectre d'impédance complexe enregistré à 500°C d'une pastille d'apatite frittée sous charge et de 19% de porosité

Un exemple d'affinement de spectre d'impédance complexe selon le modèle de deux cellules (R//C) en série est donné sur la figure IV.4 : l'affinement du modèle théorique révèle bien la présence de deux relaxations superposées. Un seul demi-cercle est défini à haute fréquence, conformément au modèle théorique.

Les paramètres affinés selon le modèle défini au-dessus sont présentés dans le tableau IV.1 pour des échantillons présentant de 7 à 33% de porosité et analysés à une température de 500°C.

Tableau IV.1 : Paramètres affinés des spectres réalisés à 500°C sur des pastilles d'apatite de porosité variable

porosité %P (%)		R (kΩ.cm)	CPE (F.cm ⁻¹)	p	dépression (°)	ω (rad.s ⁻¹)	ω ₀₁ /ω ₀₂
7	grains	61,4	118.10 ⁻¹²	0,828	15,48	16,01.10 ⁵	11,8
	joints	62,9	1,13.10 ⁻⁹	0,808	17,28	13,50.10 ⁴	
12	grains	140,1	82.10 ⁻¹²	0,824	15,84	9,85.10 ⁵	11,6
	joints	72,4	0,66.10 ⁻⁹	0,876	11,16	8,52.10 ⁴	
14	grains	107,6	92.10 ⁻¹²	0,832	15,12	10,34.10 ⁵	14,6
	joints	88,8	1,48.10 ⁻⁹	0,800	18,00	7,10.10 ⁴	
19	grains	141,9	61.10 ⁻¹²	0,884	10,44	5,29.10 ⁵	10,1
	joints	54,1	1,47.10 ⁻⁹	0,868	11,88	5,25.10 ⁴	
22	grains	222,6	50.10 ⁻¹²	0,840	14,40	7,94.10 ⁵	13,3
	joints	65,1	0,40.10 ⁻⁹	0,960	3,60	5,97.10 ⁴	
30	grains	316,1	20.10 ⁻¹²	0,896	9,36	6,19.10 ⁵	11,3
	joints	151,4	0,41.10 ⁻⁹	0,888	10,08	5,48.10 ⁴	
33	grains	1417,8	15.10 ⁻¹²	0,880	10,80	2,00.10 ⁵	6,4
	joints	343,5	0,66.10 ⁻⁹	0,812	16,92	3,13.10 ⁴	

NB : les données d'impédance sont systématiquement normalisées par le facteur géométrique des échantillons (= épaisseur/surface en cm⁻¹)

Ces résultats concordent avec les évolutions des résistances et des fréquences de relaxation observées sur la figure IV.3. Le rapport des deux fréquences de relaxation est globalement d'un ordre de grandeur : ceci est suffisant pour les distinguer lors de l'affinement, même si la forte superposition reste un handicap pour bien discerner les deux contributions. Les coefficients de corrélation r² entre spectres affinés et expérimentaux sont tous supérieurs à 0,9995 : les affinements sont donc de bonne qualité. L'élément CPE, avec l'exposant p censé rendre compte du décentrage des cercles par rapport à l'axe des réels, s'avère être indispensable pour obtenir des affinements corrects. Une valeur de p inférieure à 1 indique en général une certaine hétérogénéité des propriétés électriques au sein du matériau. Ils ont ici des valeurs relativement comparables d'un échantillon à l'autre.

L'observation des résistances normalisées n'est pas sans intérêt. Globalement, la porosité tend à augmenter la résistance associée au volume : en conséquence, la conductivité diminue (figure IV.5). La résistance attribuée aux joints de grains ne semble pas affectée jusqu'à 22% de porosité. Elle augmente par contre significativement lorsque la porosité atteint 30 et 33%. La porosité de ces échantillons est telle qu'il est raisonnable de penser qu'elle

correspond au seuil de percolation : les pores ne peuvent plus être considérés comme étant totalement isolés les uns des autres. Leur influence est ainsi grandement accrue. Le comportement de ces deux échantillons est donc à distinguer de ceux présentant moins de porosité. Ce point est confirmé par la diminution beaucoup plus forte (pratiquement un ordre de grandeur) de la conductivité dans le volume de l'échantillon poreux à 33% de porosité (figure IV.5).

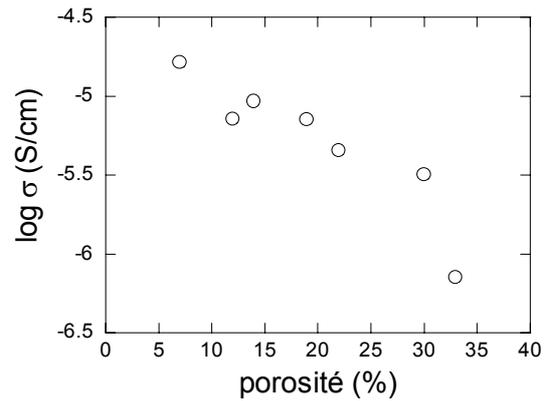


Figure IV.5 : Evolution de la conductivité à 500°C déduite des affinements avec la porosité

Les CPE normalisées associées à la relaxation à moyenne fréquence sont globalement de l'ordre du nF. Ce sont des valeurs classiquement rencontrées pour les contributions des joints de grains. Tout comme la résistance, elles évoluent peu avec la porosité, contrairement là encore aux valeurs associées aux grains qui diminuent régulièrement.

La relative invariance du cercle de joints de grains et l'évolution du cercle associé aux grains des échantillons contenant jusqu'à 22% de porosité est à priori étonnante : il a en effet été vu précédemment (*cf.* chapitre III) que la porosité des différents échantillons est préférentiellement intergranulaire, laissant supposer une influence prépondérante de sa part sur la réponse des joints de grains. Or, il se trouve qu'elle est également très majoritairement située aux points triples de la microstructure. Une hypothèse peut consister à considérer la porosité comme étant des inclusions d'une deuxième phase, en l'occurrence l'air. L'influence de la porosité sur les propriétés électriques sera donc abordée par la suite en assimilant le comportement du matériau à celui d'un composite apatite - air.

IV.4 Energie d'activation

IV.4.1 Méthode d'évaluation de l'énergie d'activation

L'évaluation de la conductivité peut amener à considérer son évolution avec la température. La dépendance thermique de la conductivité selon le modèle du saut activé est censée suivre une loi de type Arrhénius (*cf.* annexe 2, modèle du saut activé) :

$$\sigma.T = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right)$$

La pente de la droite obtenue lors du tracé de $\ln(\sigma.T) = f(1/T)$ donne alors accès à l'énergie d'activation du processus de conduction. Cependant, le tracé de $\log_{10}(\sigma) = f(1/T)$ peut également être intéressant (en tenant compte du facteur $\ln(10)$ pour les calculs d'énergie d'activation), dans la mesure où il donne une lecture directe de la conductivité des échantillons, sans avoir à corriger la valeur lue par le facteur T . Seule la valeur de l'énergie d'activation s'en trouve modifiée. De plus, l'utilisation du logarithme décimal permet d'avoir un accès plus direct à l'ordre de grandeur. Les deux représentations ($\log(\sigma.T)$ et $\log(\sigma)$) sont donc tracées. Les valeurs d'énergies d'activation déduites dans chaque cas sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Energie d'activation de la conductivité d'échantillons à porosité variable déduite de représentations graphiques différentes de la loi d'Arrhénius

porosité	Ea (eV) déduite de $\log(\sigma.T) = f(1/T)$	Ea (eV) déduite de $\log(\sigma) = f(1/T)$	différence (eV)
7%	0,69	0,76	0,07
12%	0,74	0,81	0,07
14%	0,69	0,76	0,07
19%	0,76	0,83	0,07
22%	0,78	0,85	0,07
30%	0,82	0,90	0,08
33%	0,83	0,90	0,07

La différence entre les énergies d'activation calculées à partir des deux représentations est relativement constante (0,07 eV). Cela signifie que $\log(T)$ en fonction de $(1/T)$ est assimilable à une droite dans l'intervalle de température considéré avec une pente de 0,07 eV. Les évolutions de l'énergie d'activation d'un échantillon à l'autre sont donc identiques, quel que soit le formalisme utilisé. Dans toute la suite de ce travail, des représentations selon $\log_{10}(\sigma) = f(1/T)$ sont donc systématiquement utilisées, dans le but de faciliter la lecture directe des conductivités.

Au moment où l'étude de l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques a été réalisée, le montage utilisé ne disposait pas d'un système d'acquisition des mesures par informatique. Les différents spectres d'impédance ont été relevés manuellement : il était donc impossible d'effectuer des mesures pour un très grand nombre de températures différentes. Les acquisitions de données d'impédance sont ainsi effectuées de 400 à 800°C tous les 100°C,

ce qui représente 5 spectres par échantillon. Ce nombre relativement restreint limite les études détaillées de la dépendance thermique des différentes propriétés, et notamment de l'énergie d'activation. Cependant, une bonne linéarité des droites d'Arrhénius est systématiquement observée dans le domaine de températures considéré ($r^2 > 0,995$ dans tous les cas) : l'énergie d'activation sera donc considérée indépendante de la température dans le cadre de cette étude.

IV.4.2 Evaluation expérimentale de l'énergie d'activation

La dépendance thermique de la conductivité de tous les échantillons est présentée figure IV.6 (a) : dans chaque cas, elle a été déterminée à partir de la résistance associée au cercle haute fréquence (contribution du composite grains / porosité). L'évolution de l'énergie d'activation (calculée à partir des pentes des droites d'Arrhénius) avec la porosité est donnée figure IV.6 (b). Elle augmente régulièrement avec la porosité.

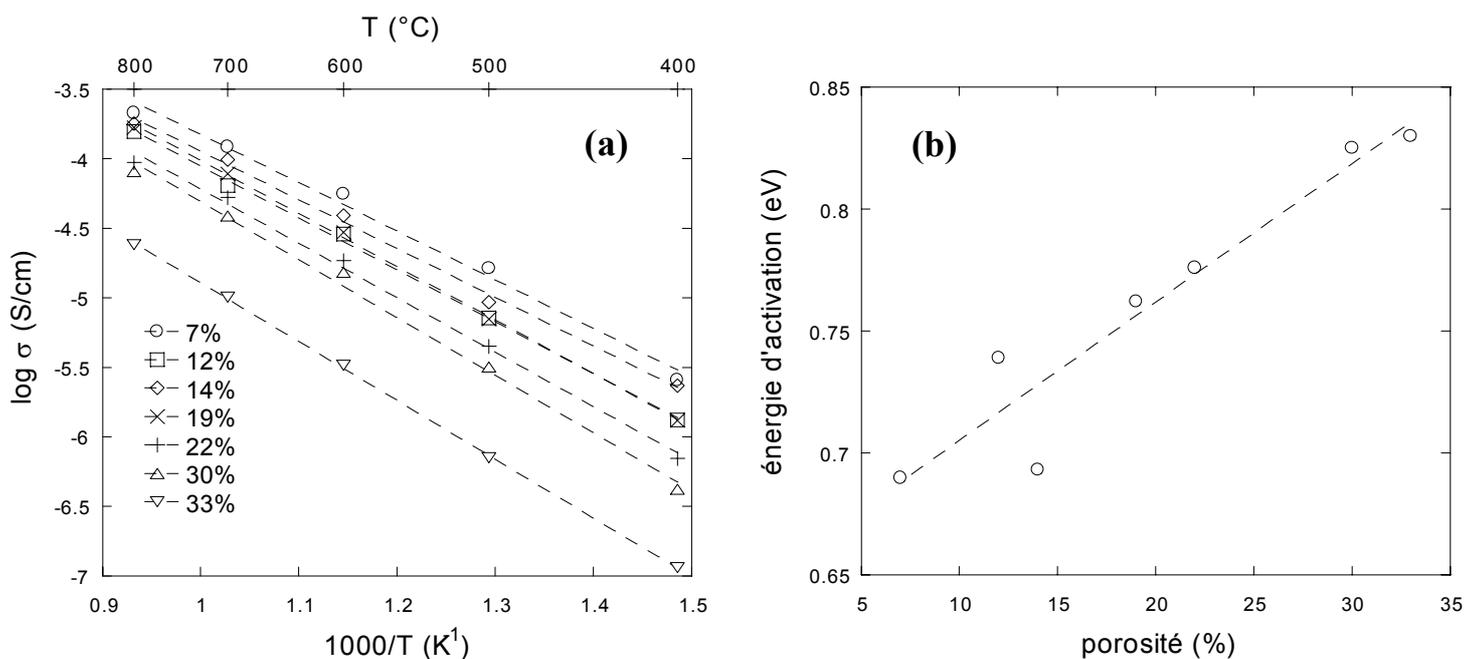


Figure IV.6 : (a) : Diagrammes d'Arrhénius des pastilles de différentes porosités dans le domaine de température 400-800°C ; (b) : Evolution de l'énergie d'activation avec la porosité

L'énergie d'activation est censée rendre compte uniquement de phénomènes microscopiques, à savoir le déplacement des ions O^{2-} au sein de la structure cristalline de l'oxyapatite. L'influence de la porosité (phénomène macroscopique) sur l'énergie d'activation peut donc sembler délicate à interpréter. L'hypothèse émise précédemment, autorisant à considérer le matériau comme un composite (apatite + inclusions d'air) implique qu'en fait,

toutes les propriétés associées aux relaxations à haute fréquence correspondent en fait à des grandeurs "apparentes". Les variations d'énergie d'activation sont donc à attribuer au composite.

Une explication très probable peut provenir d'une modification des lignes de courant au sein du matériau quand la porosité augmente. Les pores se trouvent être des obstacles à la diffusion du courant : les lignes de courant ne sont donc plus rigoureusement parallèles au champ électrique. Les chemins de diffusion deviennent nécessairement plus compliqués afin de "contourner" les pores isolants. Ainsi, plus il y a de porosité, plus les lignes de courant sont perturbées, expliquant l'augmentation de l'énergie d'activation apparente. Ce point confirme que le volume "mesuré" n'est pas le volume "réel" du matériau.

IV.5 Evolution de la conductivité : loi d'Archie

Divers travaux ont montré que la dépendance de la conductivité d'un échantillon par rapport à la porosité peut être abordée par le biais de la loi d'Archie [ARC42] [KLE97] [BENK02] [GEO03]. Cette loi relie directement la conductivité σ à la fraction volumique de matériau conducteur $\langle \text{vol} \rangle$ (= 1 – porosité) par :

$$\sigma = \sigma_0 \langle \text{vol} \rangle^n$$

σ_0 étant la conductivité intrinsèque du matériau extrapolée à 0% de porosité. Dans le cadre de cette étude, l'exposant n est considéré comme un paramètre phénoménologique caractérisant la conductivité du composite (apatite – air) représenté par la céramique frittée poreuse.

La figure IV.7 présente l'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de la fraction volumique d'apatite pour des températures de 400, 500, 600, 700 et 800°C. Les données expérimentales suivent approximativement la loi avec respectivement $n = 8,52 - 7,72 - 6,92 - 6,07$ et $5,61$ selon la température de mesure. L'évolution de n avec la température est montrée sur la figure IV.8. Malgré une corrélation relativement faible des droites de la figure IV.7, la décroissance de l'exposant n calculé avec la température semble suivre une loi linéaire dans la gamme de températures étudiée. Cette diminution indique que l'influence de la porosité s'affaiblit au fur et à mesure que la température augmente. Ce résultat est à corréler avec l'évolution de l'énergie d'activation observée au paragraphe précédent : le trajet des lignes de courant dépend de la température. Cet aspect a déjà été mis

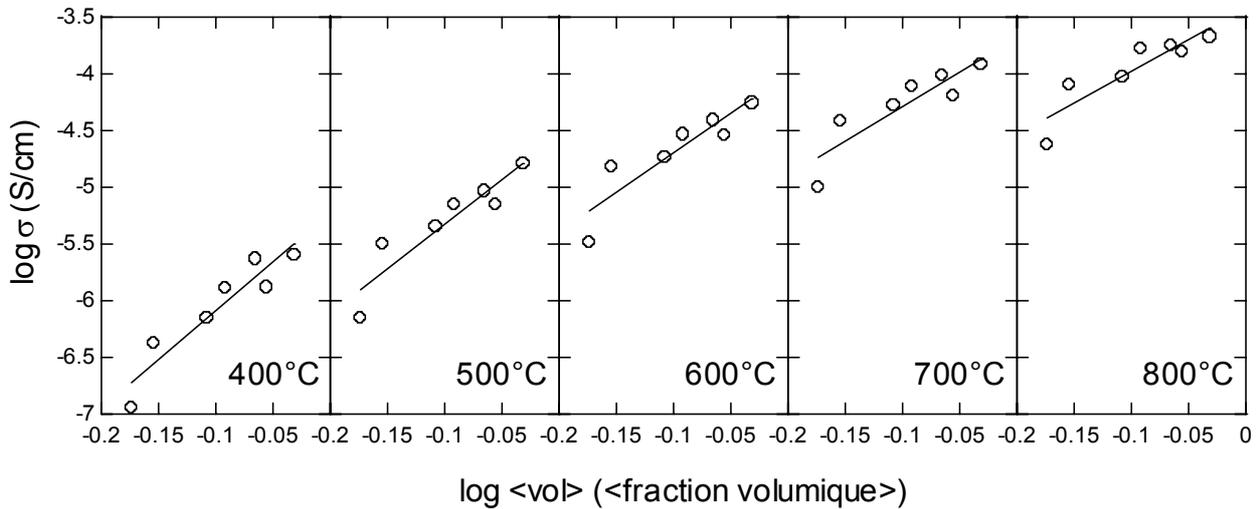


Figure IV.7 : Evolution de la conductivité avec la fraction volumique d'apatite pour différentes températures

en évidence par Kleitz et *al.*, qui ont pu en déduire le modèle de la conductance bloquée [KLE95] [KLE97].

En poussant le raisonnement un peu plus loin, il est possible de calculer une conductivité "intrinsèque" du matériau en extrapolant les droites de la figure IV.7 à 0% de porosité (c'est-à-dire $\langle \text{vol} \rangle = 1$) et donc $\log \langle \text{vol} \rangle = 0$). En réalisant cette opération pour chaque température étudiée, on peut alors tracer la droite d'Arrhénius "calculée" d'une pastille densifiée à 100% (figure IV.9). Il est alors aisé de déduire une énergie d'activation théorique du matériau parfaitement dense. Elle serait ici de 0,66 eV. Ce résultat est à comparer à ceux de la figure IV.6 (b) (évolution de l'énergie d'activation en fonction de la porosité). En supposant que cette évolution suive une loi linéaire, on peut extrapoler la droite obtenue à 0% de porosité et là aussi déduire une énergie d'activation du matériau dense à 100% : le résultat obtenu est de 0,65 eV.

Au vu de la corrélation assez moyenne des droites d'Archie de la figure IV.9 et de la droite

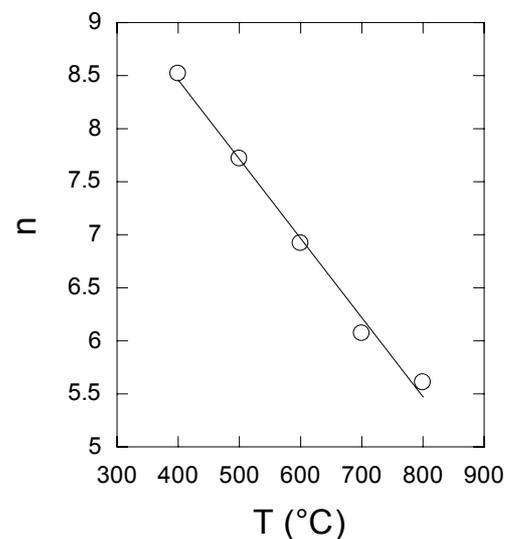


Figure IV.8 : Evolution de n avec la température

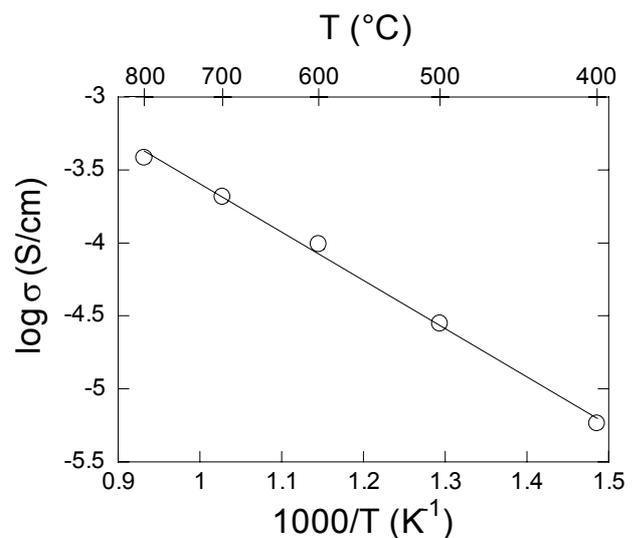


Figure IV.9 : Droite d'Arrhénius "calculée" d'une pastille d'apatite densifiée à 100% par frittage sous charge

($E_a = f(\text{porosité})$) : figure IV.6 (b)), on peut être surpris de trouver par ces deux voies des énergies d'activation "calculées" aussi proches. Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ce fait :

- L'énergie d'activation de la conductivité ionique des échantillons, dans la gamme de porosités étudiée, est proportionnelle à la porosité. Il est cependant nécessaire de discuter de la précision des résultats obtenus. En effet, parmi les points de la figure IV.6 (b), deux se détachent significativement de la linéarité observée (pour 12 et 14% de porosité). L'écart par rapport à la droite théorique est de l'ordre de 0,03 eV. Par rapport à la gamme d'énergies d'activation mesurées, cela représente un écart relatif de l'ordre de 5%. Cette différence, difficile à totalement négliger, reste suffisamment faible pour ne pas totalement décrédibiliser l'hypothèse de la linéarité de l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la porosité.
- La loi d'Archie est un modèle vraisemblablement adapté pour rendre compte de l'influence de la porosité sur la conductivité, et ce malgré des résultats d'une qualité très moyenne (figure IV.7). L'assimilation des céramiques poreuses à un composite apatite - air trouve ici une justification.

IV.6 Evolution de la permittivité diélectrique

Les spectres d'impédance complexe réalisés pour toute la gamme d'échantillons de diverses porosités ont été affinés à différentes températures. L'affinement du cercle haute fréquence associé aux contributions conjuguées des grains et de la porosité a permis de déduire les fréquences de relaxation dans chaque cas. Il est alors possible d'en déduire la capacité équivalente liée aux phénomènes de polarisation intragranulaire par la relation suivante :

$$2\pi f_0 = \frac{1}{(RC)^{1/p}}$$

Cette capacité, également obtenue après affinement des spectres par Z-Live, permet d'évaluer directement la permittivité diélectrique du matériau par la relation :

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 / k$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ($8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F.cm}^{-1}$), et k est le facteur géométrique de l'échantillon ($= e/S$ en cm^{-1}).

L'évolution de la permittivité diélectrique déduite des cercles à hautes fréquences en fonction de la porosité est présentée sur la figure IV.10 pour 4 températures d'analyse. Les résultats des affinements réalisés à 800°C montrant une trop grande dispersion des données, ils ne sont pas présentés ici.

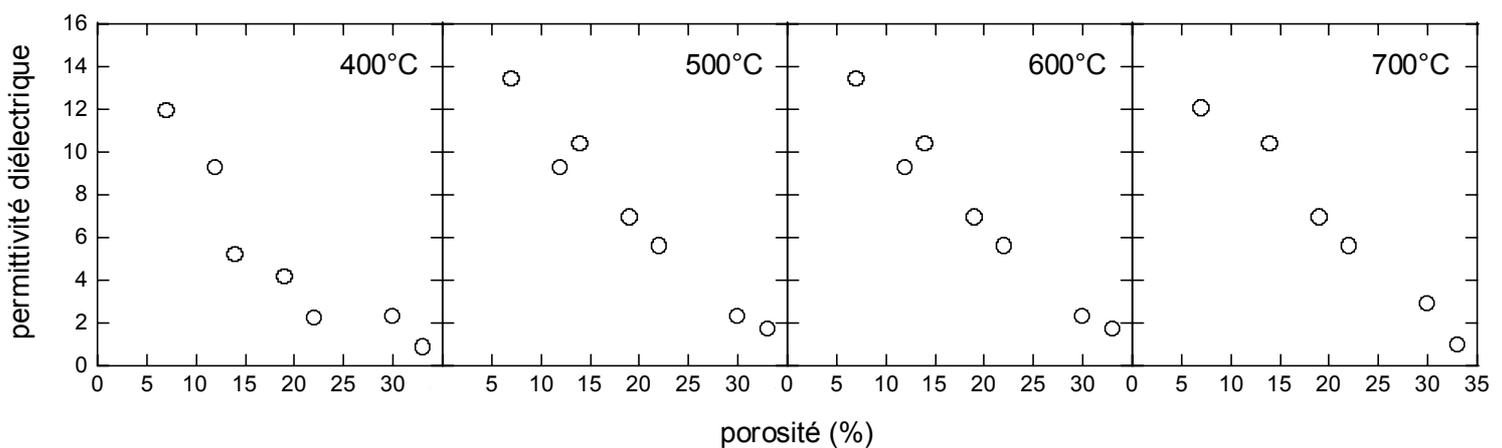


Figure IV.10 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ de l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ avec la porosité pour différentes températures

Pour chaque température étudiée, la permittivité diélectrique tend à diminuer avec la porosité. Dans tous les cas, cette diminution peut être linéarisée avec une corrélation de l'ordre de $r^2 = 0,97$ (sauf à 400°C , où les points sont trop dispersés). La porosité a donc une influence marquée sur les phénomènes de relaxation dipolaire au sein du matériau. Cette influence ne dépend pas de la température (du moins entre 400 et 800°C), ce qui n'est pas le cas de tous les conducteurs ioniques, comme par exemple la zircone [KLE95] ou des conducteurs de type BIMEVOX tels $\text{Bi}_{0,85}\text{Pr}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ [BENK02].

L'extrapolation à porosité nulle des droites tracées à 500 , 600 et 700°C peut donner une idée de la permittivité diélectrique intrinsèque du matériau densifié à 100% dans les conditions imposées par le frittage sous charge : elle serait ici comprise entre 15 et 16 . Cette valeur reste inférieure à celles mesurée par exemple sur la zircone stabilisée à l'yttrium [KLE97] (30 à température ambiante et 60 à 200°C) ou les BIMEVOX [BENK02] (42 à température ambiante et 100 à 200°C). Les phénomènes de polarisations sont donc moins sensibles dans l'oxyapatite étudiée ici.

Plusieurs modèles peuvent rendre compte de l'évolution de la permittivité apparente ϵ_{app} avec la proportion d'inclusions d'air dans le matériau assimilé à un composite. Tout d'abord, les lois d'association en série et en parallèle sont les plus simples. Il est possible de démontrer que les valeurs ainsi obtenues encadrent toute valeur donnée par un modèle plus réaliste [BOC01] :

$$\epsilon_{app,||} < \epsilon_{app} < \epsilon_{app,série}$$

Dans chacun des deux cas, les permittivités apparentes peuvent être calculées à partir des lois classiques d'associations. P est la proportion volumique de porosité ($0 < P < 1$), ϵ_s la permittivité de la phase apatitique (peu différente de 15 conformément au paragraphe précédent). La permittivité diélectrique de l'inclusion (ϵ_i), à savoir l'air, est égale à 1 :

$$\epsilon_{app,série} = P + (1-P) \cdot \epsilon_s$$

$$\frac{1}{\epsilon_{app,||}} = P + \frac{1-P}{\epsilon_s} \quad \text{et donc} \quad \epsilon_{app,||} = \frac{\epsilon_s}{P(\epsilon_s - 1) + 1}$$

Un autre modèle dérive du calcul de la conductivité apparente d'un matériau biphasé dans le cas où l'une des phases est continue et emprisonne l'autre : ceci est cohérent avec la morphologie de la porosité intergranulaire située aux points triples des échantillons. Il est alors possible de calculer la permittivité diélectrique apparente ϵ_{app} à partir d'une expression démontrée par Wagner [BOC01] :

$$\epsilon_{app} = \epsilon_s \frac{\epsilon_i - (1-D)(1-P)(\epsilon_i - \epsilon_s)}{\epsilon_s + D(1-P)(\epsilon_i - \epsilon_s)}$$

Le facteur D est appelé facteur de dépolarisation. Il vaut 1/3 dans le cas d'inclusions sphériques.

Toujours en assimilant la porosité à une seconde phase incluse dans l'apatite, le modèle de Lichtenecker permet de considérer la permittivité apparente ϵ_{app} en supposant que dans un échantillon céramique il existe autant d'associations série que parallèle. En adaptant ce modèle à la permittivité, on obtient [BOC01] :

$$\text{Log}(\epsilon_{app}) = (1-P)\text{Log}(\epsilon_s)$$

Du fait de la grande similitude de comportement de la permittivité diélectrique apparente pour les différentes températures étudiées, seuls les points calculés à 500°C sont superposés aux différents modèles précédents sur la figure IV.11. Les modèles théoriques présentés font en fait des hypothèses sur la topologie du matériau. La théorie de Wagner, assimilant la porosité à des inclusions fermées, est relativement proche du modèle d'associations en série : il se vérifie expérimentalement pour les plus faibles porosités. La théorie de

Lichtenecker est intermédiaire entre les deux cas extrêmes (série et parallèle) : cependant les valeurs expérimentales tendent beaucoup plus rapidement vers le modèle d'associations en parallèle quand la porosité augmente. Ceci met à nouveau en évidence les phénomènes de percolation apparaissant à partir de 30% de porosité. Une approche plus complexe tenant compte de l'existence d'un seuil de percolation, tel le modèle du milieu effectif, pourrait très probablement être plus adapté pour décrire le comportement réel des matériaux.

IV.7 Bilan

La densification de poudre d'apatite par le biais de divers cycles de frittage avec et sans pression appliquée a conduit à des pastilles présentant des microstructures variées que ce soit en terme de densité ou de caractéristiques granulométriques. L'utilisation d'un matériau céramique fritté en tant qu'électrolyte dans une pile à combustible nécessite de connaître l'influence de la microstructure sur le comportement électrique.

Du fait des difficultés rencontrées pour densifier parfaitement le matériau, le paramètre à étudier en priorité est la porosité. Les échantillons frittés sous charge, présentant des microstructures relativement homogènes et constantes d'un échantillon à l'autre avec des porosités variant dans une large gamme ont été retenus pour cette étude.

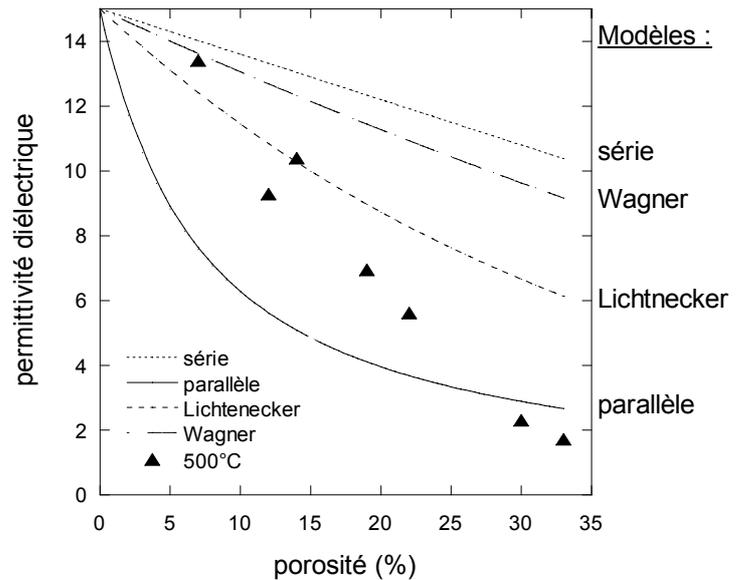


Figure IV.11 : Evolution de la permittivité diélectrique apparente de l'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ avec la porosité à 500°C superposée à différents modèles théoriques

L'étude des spectres d'impédance complexe a montré dans un premier temps que la porosité affecte beaucoup plus la réponse du volume que celle des joints de grains. Ce phénomène, à priori inhabituel, a tout d'abord été corrélé à la microstructure particulière des échantillons étudiés : la localisation préférentielle de la porosité aux points triples de la microstructure a amené en première hypothèse à assimiler la réponse en impédance complexe du volume à celle d'un composite "apatite - air". En conséquence, les différentes grandeurs caractéristiques de cette réponse ont été abordées comme étant les grandeurs apparentes du composite ainsi défini.

En toute logique, la résistivité apparente du matériau se trouve majorée par la porosité. L'évolution de la conductivité apparente (déduite de la résistivité) avec la porosité a pu être modélisée par une loi empirique (loi d'Archie), justifiant ainsi l'hypothèse du composite apatite - air.

La diminution de la conductivité apparente se répercute non seulement sur le terme pré-exponentiel σ_0 de la loi d'Arrhénius ($\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/(kT))$), mais également sur l'énergie d'activation. L'augmentation régulière de cette dernière avec la porosité met en évidence ce qui semble être l'effet physique de la porosité, à savoir son influence sur les lignes de courant au sein du matériau. Elles sont en effet de plus en plus fortement modifiées au même titre que la topologie interne du matériau lorsque la porosité augmente. Elles semblent de plus dépendre de la température, hypothèse corroborée par la décroissance avec la température de l'exposant "n" de la loi d'Archie.

La porosité amène également à sous estimer la permittivité du matériau. Divers modèles théoriques peuvent rendre compte de l'évolution de la permittivité apparente. L'essai de plusieurs d'entre eux fait ressortir que le comportement du matériau réel est complexe : des phénomènes de percolation apparaissent pour des porosités supérieures à 30%. Ces phénomènes sont par ailleurs remarquables dans la réponse des joints de grains des échantillons de forte porosité.

L'étude menée ici est en quelque sorte préalable à celle portant sur l'influence de la stoechiométrie des oxyapatites sur les propriétés électriques (chapitre VI). La stoechiométrie du matériau ayant un effet uniquement sur la relaxation à haute fréquence, seule cette dernière sera considérée : d'après les conclusions établies ici, les résultats seront donc plus ou moins "parasités" par la porosité. Cependant, dans la mesure où cette dernière reste limitée (< 10%),

il sera possible de négliger son influence. La comparaison entre la droite d'Arrhénius théorique d'un matériau parfaitement dense (calculée à partir de la loi d'Archie) et celle du matériau contenant 7% de porosité (figure IV.12) montre que la différence de conductivité reste relativement faible dans une représentation logarithmique. L'énergie d'activation sera également peu affectée si la porosité reste faible : la figure IV.6 (cf. paragraphe IV.4.2) montre qu'en deçà de 10% de porosité, l'énergie d'activation se voit majorée d'un peu moins de 0,05 eV.

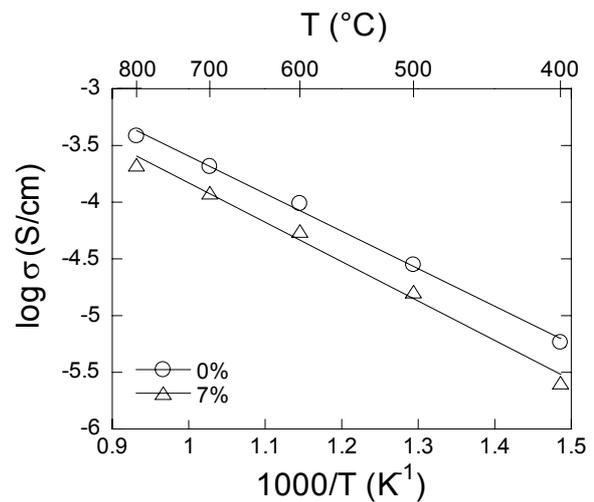


Figure IV.12 : Droite d'Arrhénius théorique d'une apatite parfaitement dense comparée avec une droite d'Arrhénius expérimentale d'une apatite contenant 7% de porosité

La porosité est donc un paramètre microstructural handicapant les performances du matériau, notamment lorsqu'elle devient très importante (phénomènes de percolation au-delà de 30%). Il convient donc d'en limiter au maximum la quantité résiduelle après frittage. De plus, l'étanchéité entre atmosphères oxydantes et réductrices régnant à chacune des électrodes n'en serait que mieux assurée.

Les joints de grains sont un autre paramètre microstructural présentant un caractère limitant sur la conductivité globale : ils présentent une relaxation à moyenne fréquence relativement discernable de celle du volume, majorant ainsi la résistance globale du matériau. Cependant, la "quantité" de joints de grains d'un échantillon dépend en premier lieu de la taille des grains : ce paramètre étant constant pour les différentes pastilles étudiées ici, il n'a pas été possible de mener une étude rigoureuse de leur influence.

Enfin, la cohérence globale des résultats présentés ici suggère que la pollution relevée visuellement sur les échantillons (attribuée au carbone de la matrice utilisée en frittage sous charge) n'a eu que peu d'influence sur les propriétés électriques. Le frittage sous charge ayant été le seul moyen de balayer une gamme suffisamment large de porosités, l'étude a malgré tout été menée, mettant en évidence des comportements parfaitement comparables à ceux d'autres conducteurs ioniques.

Chapitre V

*Synthèse et frittage d'oxyapatites à
stoéchiométrie contrôlée*

CHAPITRE V - Synthèse et frittage d'oxyapatites à stoechiométrie contrôlée

A ce stade de l'étude, l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ a été synthétisée par voie solide. La caractérisation des propriétés électriques de la céramique densifiée a apporté de nombreux renseignements sur l'influence des divers paramètres microstructuraux d'un matériau fritté. La conductivité intrinsèque de l'apatite est loin d'être négligeable (quelques $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700-800°C), mais si l'objectif est d'obtenir un matériau aussi performant que la zircone yttrée dans la même gamme de température, deux ordres de grandeurs restent encore à franchir. La substitution du matériau étudié jusqu'ici s'avère donc être obligatoire afin d'améliorer de manière notable la conduction des ions O^{2-} .

L'étude bibliographique de l'influence des substitutions au sein de la structure apatitique sur les propriétés électriques a montré que deux paramètres essentiels sont la quantité de porteurs de charges (ions O^{2-}) au centre des tunnels de conduction de l'oxyapatite, ainsi que la quantité de lacunes cationiques au sein de la structure (*cf.* chapitre I). Ce chapitre propose donc une étude systématique de ces deux points à travers la synthèse d'oxyapatites à stoechiométrie contrôlée.

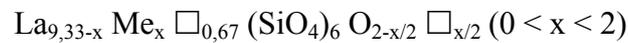
V.1 Choix des formulations d'oxyapatites à stoechiométrie contrôlée

V.1.1 Contrôle des lacunes d'oxygène

V.1.1.1 Méthode retenue pour contrôler le taux de lacunes d'oxygène

Le chapitre I (paragraphe I.2.2.4) a montré qu'il existe plusieurs manières de jouer sur la stoechiométrie de l'oxygène dans les tunnels de type II. Cependant, chaque méthode vise à jouer sur le nombre et/ou la charge des cations : l'équilibre des charges électriques implique un ajustement de la quantité d'ions O^{2-} en fonction de la quantité de charges positives apportées par les cations.

La formulation de référence tout au long de cette étude est celle déjà étudiée jusqu'ici, à savoir l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, stoechiométrique en oxygène et contenant 0,67 lacune cationique par maille. La méthode retenue afin de créer des lacunes d'oxygène consiste à substituer des cations divalents Me^{2+} sur les sites des ions La^{3+} selon la formulation :



Pour x cations divalents substitués, $x/2$ lacunes d'oxygène sont créées. La quantité de cations divalents apportés permet ainsi de contrôler la quantité de porteurs de charges au sein du matériau.

Il est également essentiel de noter que quelle que soit la quantité de cations substitués, le nombre total de cations reste constant (28/3 ou 9,33) : ce point est particulièrement important dans la mesure où les lacunes cationiques ont très probablement elles aussi une influence sur les mécanismes de conduction ionique.

V.1.1.2 Choix des cations substituants

Le contrôle de la quantité de porteurs de charges se fait donc ici par modulation de la quantité de cations substituants. Or, l'insertion en solution solide dans la matrice apatitique de cations d'éléments autres que le lanthane a nécessairement plusieurs répercussions. Tout d'abord, le paragraphe I.2.2.3 a déjà montré que les paramètres de maille a et c sont censés varier, et ce dans le même sens que celui induit par le rayon ionique du cation substituant. De plus, la nature du cation a une grande importance du fait de l'influence qu'elle peut avoir sur les forces électrostatiques liant l'oxygène mobile au reste de la structure cristalline. Ainsi, dans les formulations retenues ici, plusieurs paramètres varient en même temps avec le taux de substitution :

- la quantité d'oxygène dans les tunnels
- les paramètres de maille de l'apatite (et donc la taille des tunnels)
- l'intensité des forces électrostatiques dans les interactions entre les ions O^{2-} au centre des tunnels de conduction et leurs plus proches voisins de charges différentes

Le chapitre I a montré que ces trois paramètres régissent grandement les mécanismes de diffusion des anions au sein d'une structure apatitique. De plus, il est impératif de veiller à ne pas choisir un cation substituant de trop petite taille : il a également été montré que des

cations de taille limitée (Na^+ , Li^+ par exemple) peuvent circuler assez facilement dans les tunnels de type I, provoquant ainsi une conduction cationique venant se superposer à celle des ions O^{2-} . Il est évident que ce type de phénomène est totalement indésirable dans le cadre d'une étude de la conduction par les anions et pour l'application visée.

Ainsi, afin d'essayer de mieux discerner chacune des influences des substitutions envisagées, plusieurs cations divalents sont utilisés. Le choix de ces cations divalents est guidé par la valeur de leur rayon ionique par rapport à celui de La^{3+} . Trois cations sont donc retenus : Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} , dont les rayons ioniques figurent dans le tableau V.1. Le diagramme de la figure V.1 permet de les comparer.

Tableau V.1 : Comparaison des rayons ioniques de La^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}

cation	rayon donné par la classification périodique (Å)	rayon en coordination 7 (sites 6h) mesuré par IR (Å) [SHA76]	rayon en coordination 9 (sites 4f) mesuré par IR (Å) [SHA76]
La^{3+}	1,15	1,1	1,216
Ca^{2+}	0,99	1,06	1,18
Sr^{2+}	1,13	1,21	1,31
Ba^{2+}	1,35	1,38	1,47

La coordinence des cations est un paramètre à ne pas négliger : les cations envisagés ici voient leur rayon augmenter d'au moins 0,1 Å lorsqu'ils passent d'une coordinence 7 à une coordinence 9. L'étude bibliographique du chapitre I a montré que des cations divalents insérés dans une matrice d'oxyapatite vont préférentiellement se loger en sites 4f, où ils sont entourés de 9 atomes d'oxygène appartenant à des tétraèdres silicatés. Ce sont donc les rayons ioniques en coordinence 9 qu'il faut plutôt considérer.

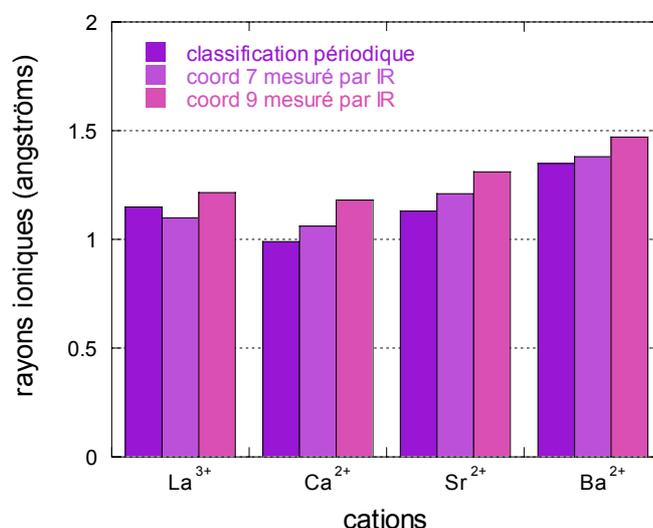


Figure V.1 : Comparaison des rayons ioniques de La^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}

Les trois cations retenus doivent donc avoir théoriquement les effets suivants sur les paramètres de maille de l'oxyapatite :

- Ca^{2+} , légèrement plus petit que La^{3+} est censé diminuer faiblement les paramètres de maille

- Sr^{2+} , légèrement plus gros, est censé augmenter faiblement les paramètres de maille
- Ba^{2+} , beaucoup plus gros, est censé augmenter fortement les paramètres de maille

Ainsi, une gamme de compositions de $\text{La}_{9,33-x}\text{Me}_x\text{□}_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}\text{□}_{x/2}$ est synthétisée avec $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} et Ba^{2+} et $x = 0 - 0,1 - 0,25 - 0,50 - 0,75$ (et 1 pour la série au calcium). La caractérisation des propriétés électriques de ces composés devrait permettre d'observer l'influence conjuguée du taux de lacunes d'oxygène, des paramètres de maille et des forces exercées sur l'oxygène des tunnels, et éventuellement de conclure quant à l'éventuelle prépondérance d'un de ces trois points par rapport aux autres.

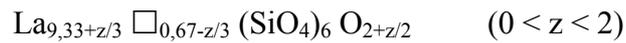
V.1.2 Contrôle des lacunes cationiques

V.1.2.1 Méthode retenue pour contrôler le taux de lacunes cationiques

Les formulations précédentes ont été réalisées en maintenant constante la quantité de lacunes cationiques par rapport à $\text{La}_{9,33}\text{□}_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. L'étude bibliographique du chapitre I a mis en évidence l'importance de l'existence de ces lacunes dans les processus de conduction (paragraphe I.2.2.3). Certains auteurs rapportent même des améliorations significatives de conductivité en diminuant légèrement ce taux de lacunes [ABR01] [SAN04].

Plusieurs approches sont envisageables pour jouer sur le nombre de lacunes cationiques. L'augmentation du nombre de cations par maille (et donc la diminution du nombre de lacunes cationiques) peut s'effectuer par compensation d'une augmentation du nombre de charges négatives apportées par les O^{2-} . Si on considère dans un premier temps que l'on ne veut pas jouer sur le nombre d'ions O^{2-} par maille (par souci de ne pouvoir contrôler un paramètre supplémentaire), il faut donc augmenter la charge apportée par les anions des sites tétraédriques, car ces sites ne peuvent comporter de défauts ponctuels (lacunes ou interstitiels) [ELL94]. Il faut donc substituer les silicates (SiO_4^{4-}) par des anions de valence supérieure, comme par exemples des aluminates (AlO_4^{5-}).

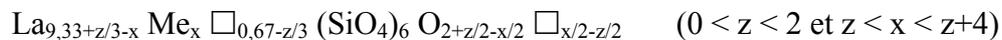
Une autre approche pour contrôler la quantité de lacunes cationiques consiste à jouer uniquement sur les cations. Une augmentation de la quantité d'ions La^{3+} par maille implique automatiquement une diminution du nombre de lacunes cationiques. Or, la compensation des charges positives supplémentaires apportées ainsi ne peut se faire qu'en augmentant le nombre d'anions dans les tunnels. Si "z" est le nombre de charges positives supplémentaires, la formulation du composé peut se noter ainsi :



Il y a donc un excès de porteurs de charges. Le seul moyen de retrouver la stoechiométrie en oxyde consiste à procéder à l'insertion de x cations divalents Me^{2+} à la place de La^{3+} . La formulation devient donc :



La stoechiométrie en oxygène se retrouve ainsi réajustée par substitution de cations divalents. En augmentant la valeur de x une fois le nombre total de cation fixé par "z", il devient même possible d'introduire des lacunes d'oxygène selon :



L'intérêt de telles formulations est de caractériser les propriétés électriques de compositions à taux de lacunes cationiques et anioniques variables. De plus, en ne jouant pas sur des substitutions sur les tétraèdres silicatés, on évite l'apport de nouvelles espèces étrangères (aluminates par exemple). Les seules espèces apportées sont de la même nature que pour l'étude de l'influence des lacunes cationiques (cations divalents). Les synthèses étant effectuées par voie solide, aucun "ingrédient" supplémentaire ne vient s'ajouter et poser le risque éventuel de la formation de nouvelles phases secondaires.

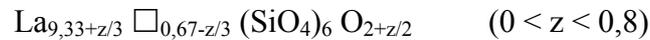
V.1.2.2 Choix du cation substituant

Afin de limiter l'effet d'évolution des paramètres de maille, le cation utilisé pour compenser l'excès de charges positives est Sr^{2+} , dont le rayon ionique est relativement proche de celui du lanthane.

V.1.3 Contrôle de la surstoechiométrie en oxygène

La méthode envisagée au paragraphe précédent permet de contrôler le taux de lacunes cationiques. Sans l'insertion de cations divalents, l'augmentation du nombre de charges positives apportées par les cations La^{3+} entraînerait une surstoechiométrie en oxygène. Or, la littérature rapporte qu'il est possible d'augmenter légèrement au-dessus de 2 le nombre d'ions O^{2-} par maille (*cf.* chapitre I, paragraphe I.2.2.4). Les oxyapatites à charpente silicatée pourraient contenir jusqu'à $0,4 \text{ O}^{2-}$ supplémentaire par maille [LEO04].

L'amélioration substantielle de conductivité relevée sur ces matériaux excédentaires en oxygène donne un certain intérêt à l'investigation de formulations de ce type. Si on reprend donc les formulations précédentes sans y incorporer de cation divalent, on obtient :

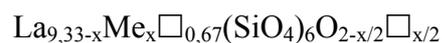


Dans cette formulation, aucune espèce étrangère n'est apportée par rapport à l'apatite non substituée. Le taux de lacunes cationiques diminue. L'intérêt sera de comparer les propriétés électriques des apatites de cette série avec celles de la série précédente présentant également un taux de lacunes cationiques diminué tout en étant stoechiométriques en oxygène.

V.1.4 Résumé des compositions retenues

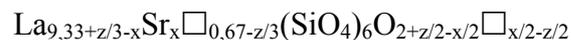
Trois séries d'apatites différentes sont donc synthétisées dans l'optique de caractériser l'influence de divers paramètres sur les propriétés électriques. Chaque composition étant synthétisée par voie solide avec un protocole relativement long, il est nécessaire de limiter le nombre d'échantillons. Les formulations retenues sont donc les suivantes (résumées dans le tableau V.2) :

- Contrôle des lacunes anioniques par substitutions cationiques :



avec $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} et Ba^{2+} et $x = 0 - 0,1 - 0,25 - 0,5 - 0,75$ et 1 uniquement pour la série substituée au calcium.

- Contrôle simultané des lacunes anioniques et cationiques par substitutions cationiques :



Une première "sous série" de formulations stoechiométriques en oxygène est obtenue en associant aux valeurs de x les valeurs de z = x = 0 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2. La formulation de ces apatites peut être simplifiée ainsi :

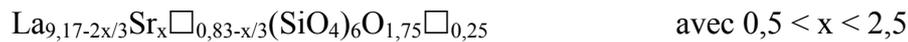


Tableau V.2 : Résumé des différentes formulations d'apatites retenues

	Me ²⁺	x	z	formulation	V _O [°] / maille	V _{Me} ^{''} / maille	O _i ^{'''} / maille	
contrôle des lacunes anioniques par substitutions cationiques $La_{9,33-x}Me_x□_{0,67}(SiO_4)_6O_{2-x/2}□_{x/2}$	Ca ²⁺	0	-	La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	0	0,67	0	
		0,10	-	La _{9,23} Ca _{0,1} (SiO ₄) ₆ O _{1,95}	0,05	0,67	0	
		0,25	-	La _{9,08} Ca _{0,25} (SiO ₄) ₆ O _{1,875}	0,125	0,67	0	
		0,50	-	La _{8,83} Ca _{0,5} (SiO ₄) ₆ O _{1,75}	0,25	0,67	0	
		0,75	-	La _{8,58} Ca _{0,75} (SiO ₄) ₆ O _{1,625}	0,375	0,67	0	
		1	-	La _{8,33} Ca ₁ (SiO ₄) ₆ O _{1,5}	0,50	0,67	0	
	Sr ²⁺	0	-	La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	0	0,67	0	
		0,10	-	La _{9,23} Sr _{0,1} (SiO ₄) ₆ O _{1,95}	0,05	0,67	0	
		0,25	-	La _{9,08} Sr _{0,25} (SiO ₄) ₆ O _{1,875}	0,125	0,67	0	
		0,50	-	La _{8,83} Sr _{0,5} (SiO ₄) ₆ O _{1,75}	0,25	0,67	0	
		0,75	-	La _{8,58} Sr _{0,75} (SiO ₄) ₆ O _{1,625}	0,375	0,67	0	
	Ba ²⁺	0	-	La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	0	0,67	0	
		0,10	-	La _{9,23} Ba _{0,1} (SiO ₄) ₆ O _{1,95}	0,05	0,67	0	
		0,25	-	La _{9,08} Ba _{0,25} (SiO ₄) ₆ O _{1,875}	0,125	0,67	0	
		0,50	-	La _{8,83} Ba _{0,5} (SiO ₄) ₆ O _{1,75}	0,25	0,67	0	
		0,75	-	La _{8,58} Ba _{0,75} (SiO ₄) ₆ O _{1,625}	0,375	0,67	0	
	contrôle des lacunes anioniques et cationiques par substitutions cationiques $La_{9,33+z/3-x}Sr_x□_{0,67-z/3}(SiO_4)_6O_{2+z/2-x/2}□_{x/2-z/2}$	Sr ²⁺	0	0	La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	0	0,67	0
			0,50	0,50	La ₉ Sr _{0,5} (SiO ₄) ₆ O ₂	0	0,50	0
1			1	La _{8,67} Sr ₁ (SiO ₄) ₆ O ₂	0	0,33	0	
1,50			1,50	La _{8,33} Sr _{1,5} (SiO ₄) ₆ O ₂	0	0,17	0	
2			2	La ₈ Sr ₂ (SiO ₄) ₆ O ₂	0	0	0	
Sr ²⁺		0,50	0	La _{8,83} Sr _{0,5} (SiO ₄) ₆ O _{1,75}	0,25	0,67	0	
		1	0,50	La _{8,5} Sr ₁ (SiO ₄) ₆ O _{1,75}	0,25	0,50	0	
		1,50	1	La _{8,17} Sr _{1,5} (SiO ₄) ₆ O _{1,75}	0,25	0,33	0	
		2	1,50	La _{7,83} Sr ₂ (SiO ₄) ₆ O _{1,75}	0,25	0,17	0	
		2,50	2	La _{7,5} Sr _{2,5} (SiO ₄) ₆ O _{1,75}	0,25	0	0	
contrôle de l'excès d'oxygène $La_{9,33+z/3}□_{0,67-z/3}(SiO_4)_6O_{2+z/2}$	-	-	0	La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	0	0	0	
		-	0,50	La _{9,44} (SiO ₄) ₆ O _{2,17}	0	0,555	0,17	
		-	0,67	La _{9,56} (SiO ₄) ₆ O _{2,33}	0	0,444	0,33	

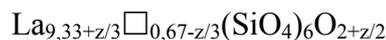
Le nombre de lacunes cationiques varie de 0,67 ($x = 0$) à 0 ($x = 2$) par maille. L'apatite de référence est $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (0,67 lacunes cationiques par maille).

Une deuxième "sous série" contenant systématiquement 0,25 lacunes d'oxygène par maille est également préparée, le nombre de lacunes cationiques évoluant de la même manière que pour la première "sous série". On a alors $z = x - 1/2$. La formulation se simplifie ainsi :



Dans ce cas, l'apatite de référence est alors $\text{La}_{8,83}\text{Sr}_{0,5}\text{O}_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,75}\text{O}_{0,25}$. L'intérêt est ici de comparer l'influence des lacunes anioniques ajoutées par rapport à la première "sous série" stoechiométrique en oxygène.

- Contrôle de l'excès d'oxygène :



Comme cela a déjà été précisé, seul un petit nombre d'ions O^{2-} excédentaires semble pouvoir être admis dans une maille d'oxyapatite silicatée. Seules deux formulations sont retenues, contenant 0,17 et 0,33 ions O^{2-} supplémentaires par maille. Le taux de lacunes cationiques diminue avec l'augmentation du nombre d'ions O^{2-} excédentaires.

V.2 Synthèse d'oxyapatites à stoechiométrie contrôlée

V.2.1 Protocole de synthèse

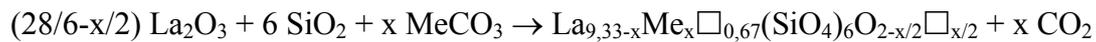
La méthode de synthèse retenue pour la préparation des poudres d'apatites substituées est identique à celle présentée au chapitre III pour la synthèse de l'apatite de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Etant donné le nombre de compositions étudiées, la voie solide présente le meilleur compromis en terme de simplicité de mise en oeuvre.

Le lanthane et le silicium sont toujours apportés par l'oxyde de lanthane et la silice amorphe tous deux sous forme pulvérulente. Dans le cas des synthèses par voie solide, la littérature suggère le plus souvent d'apporter les cations divalents par leurs carbonates [SLA98] [BENM99] [TAK00] [CARP01] [SAN01] [ZHA01] [NAD02a] [SER00] [SKE02] [KIZ03]. Ils seront donc apportés de la même manière dans les synthèses effectuées ici. Les poudres des divers carbonates caractérisées au chapitre II présentent toutes une agglomération

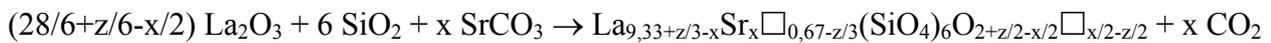
plus ou moins prononcée. Les alternances cobroyage / calcination du protocole de synthèse optimisé au chapitre III sont donc maintenues dans le but de diviser un maximum d'agglomérats et de conférer ainsi un maximum de réactivité aux poudres apportant les cations substituants.

Pour chacune des trois grandes séries de formulations, les réactions de synthèse sont par conséquent les suivantes :

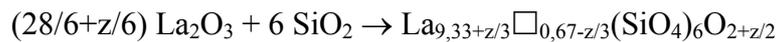
- Contrôle des lacunes anioniques :



- Contrôle simultané des lacunes anioniques et cationiques :



- Contrôle de l'excès d'oxygène :



Les réactifs sont pesés dans les proportions dictées par les équations ci-dessus. Comme pour la synthèse de l'apatite de référence, une analyse thermogravimétrique est réalisée sur l'oxyde de lanthane avant pesée afin de déterminer son taux d'hydratation. Le reste du protocole est en tout point identique à celui détaillé au chapitre III (figure III.26). Cependant, les premiers tests de frittage ayant donné des pastilles ayant une parfaite tenue mécanique dans le temps (aucun effondrement des échantillons n'a été remarqué), l'étape de lavage a été exclue du protocole. Ainsi, seule l'apatite non substituée de référence a subi une étape de lavage.

V.2.2 Caractérisation des poudres brutes de synthèse

V.2.2.1 Analyse qualitative des phases en présence par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des différentes poudres en fin de synthèse sont présentés sur les figures V.2, V.3 et V.4. Dans tous les cas, la phase majoritaire a une structure apatitique et peut être indexée avec la fiche PDF de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Cependant, la présence des deux phases secondaires $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 est décelée dans de nombreuses poudres :

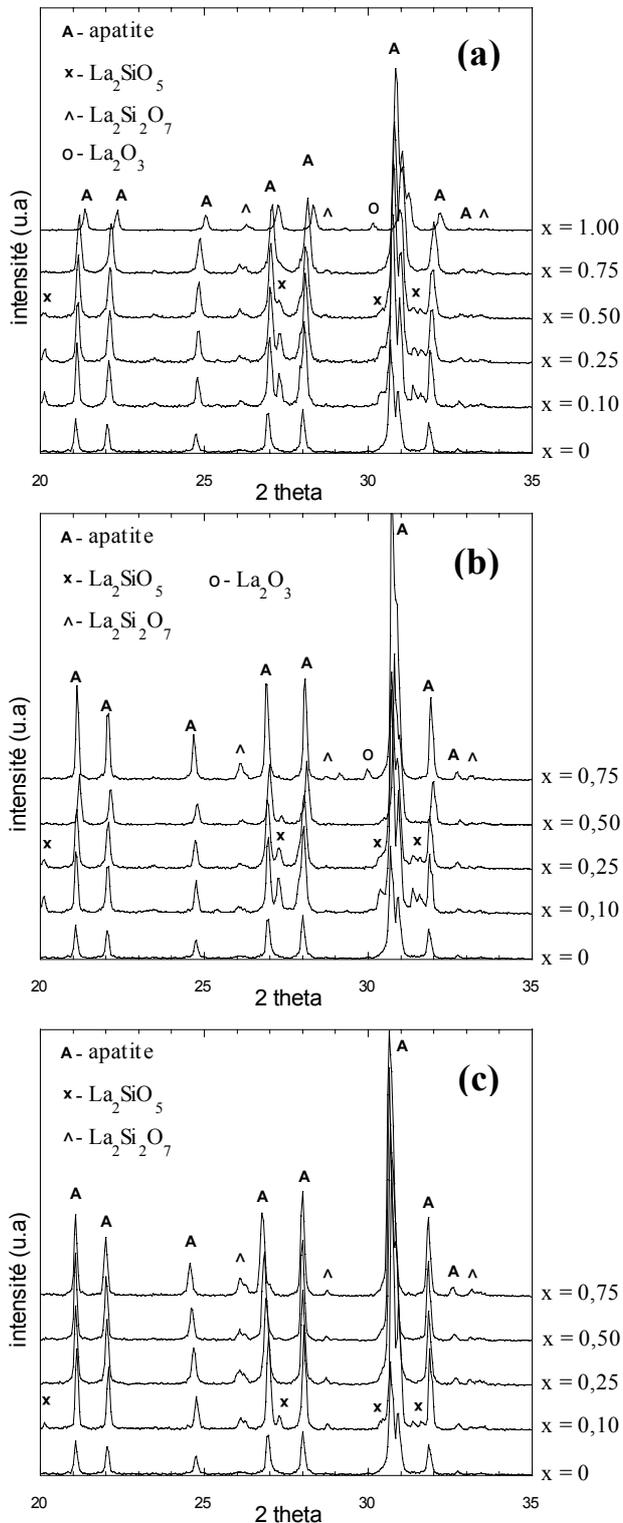


Figure V.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres de $La_{9,33-x}Me_x(SiO_4)_6O_{2-x/2}$ synthétisées, avec $Me = Ca$ (a), Sr (b) et Ba (c)

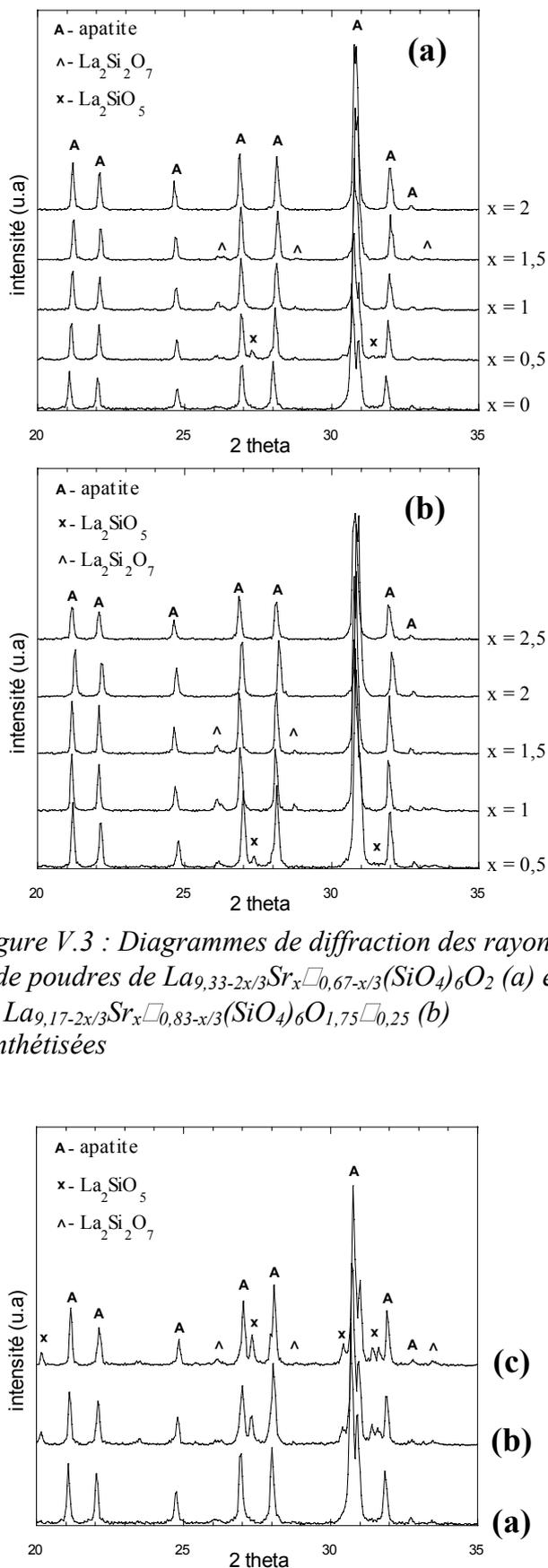


Figure V.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres de $La_{9,33-2x/3}Sr_x□_{0,67-x/3}(SiO_4)_6O_2$ (a) et de $La_{9,17-2x/3}Sr_x□_{0,83-x/3}(SiO_4)_6O_{1,75}□_{0,25}$ (b) synthétisées

Figure V.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres de $La_{9,33+z/3}□_{0,67-z/3}(SiO_4)_6O_{2+z/2}$ synthétisées contenant 0 (a), 0,17 (b) et 0,33 (c) atomes d'oxygène en excès

- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est présente dans la plupart des cas en faible quantité. On peut cependant relever que les apatites contenant 2 atomes de strontium ou plus (figure V.3) sont exemptes de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.
- La_2SiO_5 se manifeste quasi systématiquement. Notons le cas particulier des apatites surstoechiométriques en oxygène (figure V.4), qui présentent quant à elles une quantité conséquente de cette phase secondaire.

Contrairement au cas de l'apatite de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, les deux calcinations successives n'ont pas suffi à faire disparaître les phases secondaires dans toutes les compositions.

La quantité de phases secondaires résiduelles semble dépendre de la quantité de cations substituants. De forts taux de substitutions tendent à limiter leur formation (ou accélérer leur disparition). Cette tendance est surtout marquée pour La_2SiO_5 , qui n'est rapidement plus détectée, notamment dans le cas des substitutions au baryum. La pureté des apatites les plus fortement dopées au strontium ($x \geq 2$ sur la figure V.3) est par ailleurs particulièrement remarquable.

Dans le cas des apatites les plus substituées au calcium et strontium (figures V.2 (a) 1 calcium et V.2 (b) 0,75 strontium), une très faible quantité d'oxyde de lanthane est détectée (pic 100 vers $2\text{-theta} = 30^\circ$), témoignant du fait que la réaction de synthèse de l'apatite n'est pas parfaitement achevée. Ce pic n'apparaît dans aucune des apatites au baryum. Là encore, la nature et la quantité de substituant semble avoir une influence sur les mécanismes et plus probablement les cinétiques réactionnelles. Pourtant ces poudres ont systématiquement donné des pastilles qui n'ont jamais eu à subir les affres d'un effondrement. Le frittage a donc probablement permis d'achever les réactions consommant l'oxyde de lanthane. C'est la raison pour laquelle le lavage des poudres en fin de synthèse ne s'est pas révélé nécessaire.

Il est enfin important de relever qu'aucune phase secondaire contenant l'un des cations substituants n'est détectée. En effet, d'après la littérature, dans certains cas de synthèse d'oxyapatites substituées par des cations divalents, il est observé l'apparition de phases de type Me_2SiO_4 pour les plus forts taux de substitution [KIZ03]. Les taux de substitution en question sont de l'ordre de 3 cations par maille d'apatite. La présence de telles phases révélerait que la limite maximale de solubilité dans l'apatite est dépassée : cela n'est vraisemblablement pas le

cas ici, même pour la composition la plus riche en cations divalents censée contenir un atome de calcium par maille.

V.2.2.2 Morphologie des poudres

La morphologie des poudres synthétisées a été brièvement étudiée afin d'avoir une idée du comportement au frittage. Les résultats présentés ici ne concernent que la série au calcium. De grandes similitudes ont été remarquées entre les trois séries, et seules les observations faites sur les compositions au calcium sont reportées ici.

Le tableau V.3 présente les surfaces spécifiques et granulométries des poudres substituées par du calcium. La composition notée $x = 0$ est en fait l'apatite non substituée déjà détaillée au chapitre III.

Tableau V.3 : Morphologies des poudres substituées par du calcium $La_{9,33-x}Ca_x(SiO_4)_6O_{2-x/2}$

Ca / maille	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	granulométrie (μm)			
		$d_{10\%}$	$d_{50\%}$	$d_{90\%}$	d_{moyen}
$x = 0,00$	2,21	0,41	1,36	2,89	1,53
$x = 0,10$	1,21	0,52	1,84	7,32	2,78
$x = 0,25$	1,26	0,36	1,82	6,78	2,57
$x = 0,50$	1,36	0,42	1,82	7,88	2,83
$x = 0,75$	1,30	0,35	2,10	9,73	3,52
$x = 1,00$	0,78	0,54	3,92	11,99	5,35

Rappelons que toutes les poudres ont été synthétisées selon le même protocole : deux calcinations à 1450°C pendant 3 heures (avec broyage intermédiaire) et broyage attrition pendant 1 heure (450 rpm). Ce broyage attrition avait été relativement efficace dans le cas de l'apatite non substituée de référence dans la mesure où il avait permis d'augmenter la surface spécifique (de 0,62 à 2,21 $m^2 \cdot g^{-1}$), et d'éliminer les agglomérats en donnant une répartition granulométrique monomodale. Tout ceci avait notamment permis d'améliorer notablement la frittabilité de la poudre.

Le broyage par attrition ne semble pas avoir eu la même efficacité sur les apatites substituées au calcium : les surfaces spécifiques sont plus faibles (allant globalement de 0,8 à 1,3 $m^2 \cdot g^{-1}$). Les répartitions granulométriques sont globalement bimodales (figure V.5), voire trimodales ($x = 0,75$). Une partie des grains est centrée autour de 1 à 2 μm (voir $d_{50\%}$), et un grand nombre d'agglomérats n'a pas été détruit par le broyage (expliquant les valeurs élevées de $d_{90\%}$ et une différence relativement importante entre $d_{50\%}$ et d_{moyen}). Une observation au MEB de la poudre contenant 0,5 cations par maille (figure V.6 (a)) confirme ces mesures : les

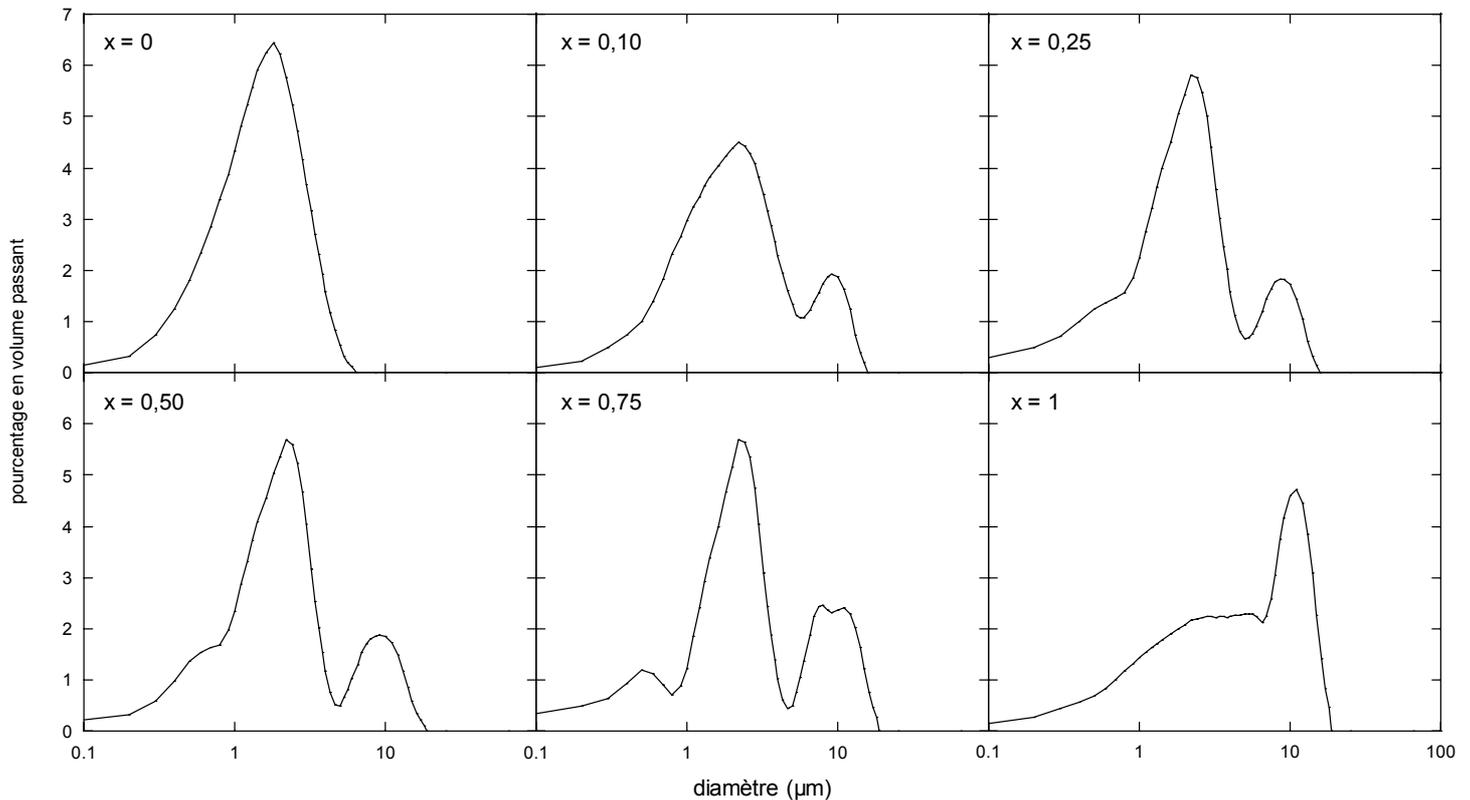


Figure V.5 : Répartitions granulométriques des poudres de $La_{9,33-x}Ca_x(SiO_4)_6O_{2-x/2}$ brutes de synthèse

plus fortes tailles de grains sont bel et bien dues à une mauvaise désagglomération des poudres lors du broyage attrition. L'observation plus approfondie des agglomérats (figure V.6 (b)) montre qu'en fait le frittage des grains a commencé au cours des calcinations censées provoquer la synthèse de l'apatite. En effet, les grains des agglomérats semblent être reliés par des joints de grains. Le manque d'efficacité du broyage attrition trouve ainsi son explication. Les agglomérats étant en fait des parcelles de matériau fritté, seul un broyage plus violent et/ou plus prolongé pourrait permettre une désagglomération efficace. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, cette solution n'est pas envisageable si on souhaite éviter la pollution des poudres par la zircone des billes d'attrition.

Enfin, il serait probablement possible de limiter voire de ne pas initier le processus de frittage

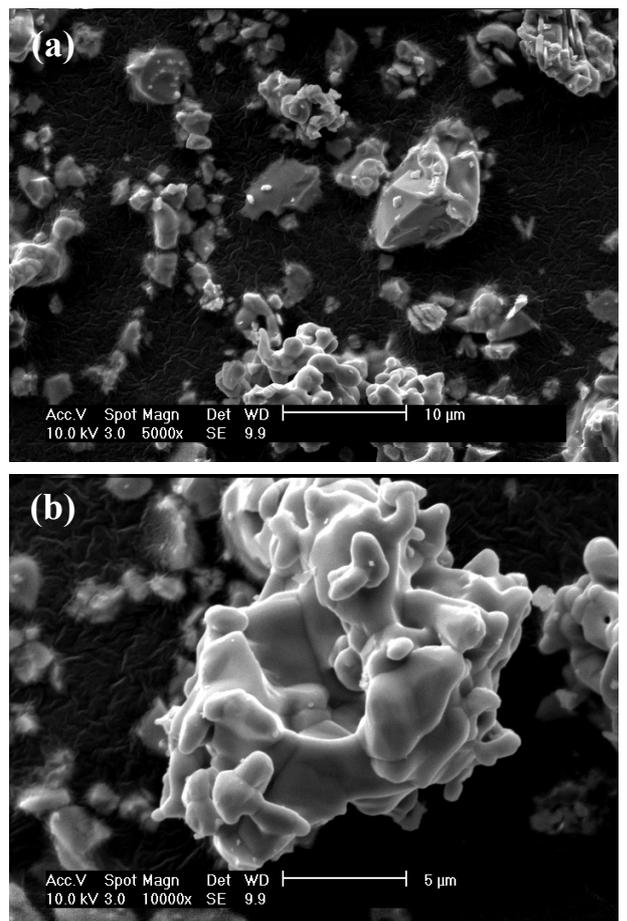


Figure V.6 : Micrographies MEB de l'apatite $La_{8,83}Ca_{0,5}(SiO_4)_6O_{1,75}$ en fin de synthèse

entre les grains en synthétisant les poudres à des températures moins élevées ou en raccourcissant les temps de palier à 1450°C. Or, l'étude qualitative des poudres par diffraction des rayons X (paragraphe V.2.2.1) a montré que les cycles utilisés sont déjà presque insuffisants pour permettre un rendement optimal de la réaction de synthèse. Des paliers à haute température suffisamment longs sont donc nécessaires pour optimiser la pureté des poudres.

Il serait ainsi probablement possible d'optimiser le protocole de synthèse en multipliant les alternances broyage / calcination à 1450°C : en effectuant un grand nombre d'alternances avec des paliers assez courts, on pourrait ainsi conserver une durée totale de traitement thermique relativement longue, tout en limitant l'apparition d'agglomérats frittés par broyage. Un tel protocole serait par contre relativement long, et la pollution des poudres par les broyages multiples nuirait rapidement à la pureté des échantillons.

Toutes ces observations ont pu mettre en évidence l'influence des substitutions des poudres sur leur comportement à haute température. Les phénomènes de diffusion entre les grains des différents réactifs donnant lieu à la réaction de synthèse de l'apatite (et à l'évolution des phases secondaires) semblent ralentis par l'ajout d'un substituant. Cependant, l'apatite une fois formée a tendance à plus facilement se densifier. Les apatites formées ici étant pour la plupart lacunaires en oxygène, les phénomènes de diffusion de matière initiant la densification sont donc favorisés. Ce frittage "précoce" des poudres peut éventuellement être interprété comme un indice de la présence des lacunes désirées au sein des différentes apatites synthétisées.

Enfin, et c'était le premier but de ces caractérisations, d'un point de vue morphologique (surfaces spécifiques faibles, agglomérations prononcées), les différentes poudres synthétisées peuvent difficilement se prêter à une densification optimale du matériau.

V.2.2.3 Contrôle de la non hydratation des échantillons

Certaines des oxyapatites synthétisées ici sont lacunaires en oxygène dans les tunnels de type II. Les différentes synthèses ayant ici été réalisées sous air, il ne faut pas négliger de prendre en compte une éventuelle sensibilité des poudres vis-à-vis de l'humidité de l'air. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre I, un grand nombre d'entités chimiques sont susceptibles de se loger dans les tunnels de type II [ELL94]. Ainsi, il est parfaitement possible d'imaginer la présence de molécules d'eau, voire d'ions hydroxydes (OH⁻) : on parle dans ce

dernier cas d'oxy-hydroxyapatite. La présence d'entités autres que l'oxygène sous forme O^{2-} dans les tunnels de conduction pourrait ainsi venir modifier les mécanismes de diffusion des ions oxydes, et par là même contrarier la validité des interprétations des mesures de propriétés électriques. Il est donc essentiel de vérifier que les ions O^{2-} sont bien les seules espèces présentes dans les sites 2a.

La spectrométrie infrarouge s'avère être une méthode intéressante ici. La présence d'eau ou d'ions hydroxydes dans les tunnels doit être détectable par la bande associée à la vibration de la liaison O-H aux alentours de 3600 cm^{-1} . Aucune bande d'absorption n'est détectée dans ce domaine, confirmant l'absence de liaisons O-H au sein des différents composés.

Enfin des analyses thermogravimétriques réalisées sur les poudres jusqu'à 1200°C ne montrent aucune perte de masse, et les analyses thermiques différentielles réalisées simultanément ne présentent aucun pic caractéristique d'une quelconque déshydratation des échantillons.

V.3 Densification

V.3.1 Protocole de frittage et taux de densification

Le frittage des poudres synthétisées est effectué dans le but d'une caractérisation des propriétés électriques des matériaux densifiés. Le cycle de frittage est fixé à 1550°C pendant 3 heures. La mise en forme est effectuée par pressage uniaxial (100 MPa) : la densité des échantillons à cru souffre d'un manque de reproductibilité dû à l'imprécision de la presse utilisée. Considérant ceci, l'évolution des densités des échantillons frittés (tableaux V.4, V.6 et V.6) présente un intérêt limité. Les valeurs données ici sont calculées en faisant le rapport de la densité des pastilles mesurée par poussée d'Archimède et de la densité de chaque poudre mesurée par pycnométrie à hélium.

Notons cependant dans un premier temps la densification étrangement améliorée (93%) de l'apatite non substituée ($x = 0$) par rapport aux valeurs trouvées au chapitre III (amélioration constatée sur plusieurs essais donnant systématiquement des taux de densification supérieurs à 90%). La poudre ayant été synthétisée plusieurs mois auparavant, on peut supposer un changement de certaines caractéristiques de la poudre, qui pourraient

indiquer un vieillissement des poudres (les diagrammes RX restent pourtant inchangés). La seule imprécision sur la pression appliquée lors de la mise en forme des échantillons à cru ne semble pas pouvoir expliquer ce phénomène.

Tableau V.4 : Taux de densification des pastilles d'apatite $La_{9,33-x}Me_x(SiO_4)_6O_{2-x/2}$

nombre de cations par maille	apatites au Ca	apatites au Sr	apatites au Ba
0,00	93%	93%	93%
0,10	84%	-	98%
0,25	86%	100%	100%
0,50	91%	97%	99%
0,75	96%	97%	100%
1,00	96%	-	-

Tableau V.5 : Taux de densification des pastilles d'apatite $La_{9,33+z/3-x}Me_x(SiO_4)_6O_{2+z/2-x/2}$

nombre d'atomes de Sr par maille	0 lacune anionique par maille	0,25 lacune anionique par maille
0,00	93%	-
0,50	68%	97%
1,00	89%	91%
1,50	91%	92%
2,00	89%	92%
2,50	-	93%

Tableau V.6 : Taux de densification des pastilles d'apatite $La_{9,33+z/3}(SiO_4)_6O_{2+z/2}$

nombre d'atomes d'oxygène en excès par maille	
0,00	93%
0,17	87%
0,33	68%

On peut également relever les taux de densification parfois excellents des apatites du tableau V.4, substituées avec trois cations différents et contenant des quantités variables de lacunes anioniques. Seules celles substituées au calcium présentent des valeurs plus faibles (du moins pour les échantillons les moins dopés). Rappelons que les surfaces spécifiques et répartitions granulométriques mesurées avant frittage sont particulièrement défavorables à une bonne densification des pastilles, le frittage ayant partiellement commencé lors des traitements thermiques censés synthétiser les différentes apatites. Les taux de densification relativement élevés (100% pour certaines pastilles) obtenus ici peuvent donc être très

probablement attribués à une frittabilité grandement améliorée par substitution par des cations divalents avec création de lacunes d'oxygène.

Les taux de densification de la série permettant le contrôle des lacunes cationiques par substitution au strontium (tableau V.5) sont globalement meilleurs quand des lacunes anioniques sont présentes dans la formule théorique : l'hypothèse d'une frittabilité améliorée par la présence de lacunes dans les tunnels de conduction se trouve donc renforcée. La diminution du nombre théorique du taux de lacunes cationiques ne semble pas avoir d'effet particulier sur la densification. Les phénomènes de diffusion de matière régissant le frittage dépendraient donc avant tout des défauts présents dans les tunnels de type II (sites 2a) plutôt que dans les tunnels de type I (sites 4f). Ceci confirme l'analyse du frittage de l'hydroxyapatite déjà reportée dans une étude précédente [BER03].

Les apatites surstoechiométriques en oxygène (tableau V.4) ont un taux de densification qui diminue fortement avec le nombre d'atomes d'oxygène en excès. Si la surstoechiométrie en oxygène est effective au sein des tunnels de conduction, le comportement au frittage de cette série peut compléter l'hypothèse de la frittabilité améliorée par la présence de lacune : une trop grande quantité d'atomes d'oxygène dans les tunnels serait donc un facteur limitant la frittabilité.

Les diverses substitutions effectuées semblent donc avoir un effet sur le comportement au frittage. L'observation d'échantillons substitués par microscopie électronique à balayage peut apporter quelques informations supplémentaires. Les surfaces des échantillons substitués au calcium révèlent certaines disparités microstructurales (figure V.7). Il ressort de manière assez évidente qu'un grossissement des grains s'est produit dans les apatites substituées. Les analyses d'image n'ayant pas été effectuées ici, il est délicat de corréler l'importance du grossissement avec la quantité de substituant. Il est cependant intéressant de noter la présence de quelques porosités intragranulaires sur certaines pastilles (figure V.7 (f) notamment). La séparation des pores et des joints de grains est généralement le signe d'un grossissement "anormal" des grains, qui n'a en outre pas été observé lors de l'étude du frittage naturel de l'apatite non substituée. Les substituants auraient donc bel et bien une influence sur les mécanismes de diffusion de matière menant à la densification en accélérant notamment la vitesse de déplacement des joints de grains. Une étude plus approfondie pourrait éclaircir les répercussions des substitutions sur les mécanismes de frittage.

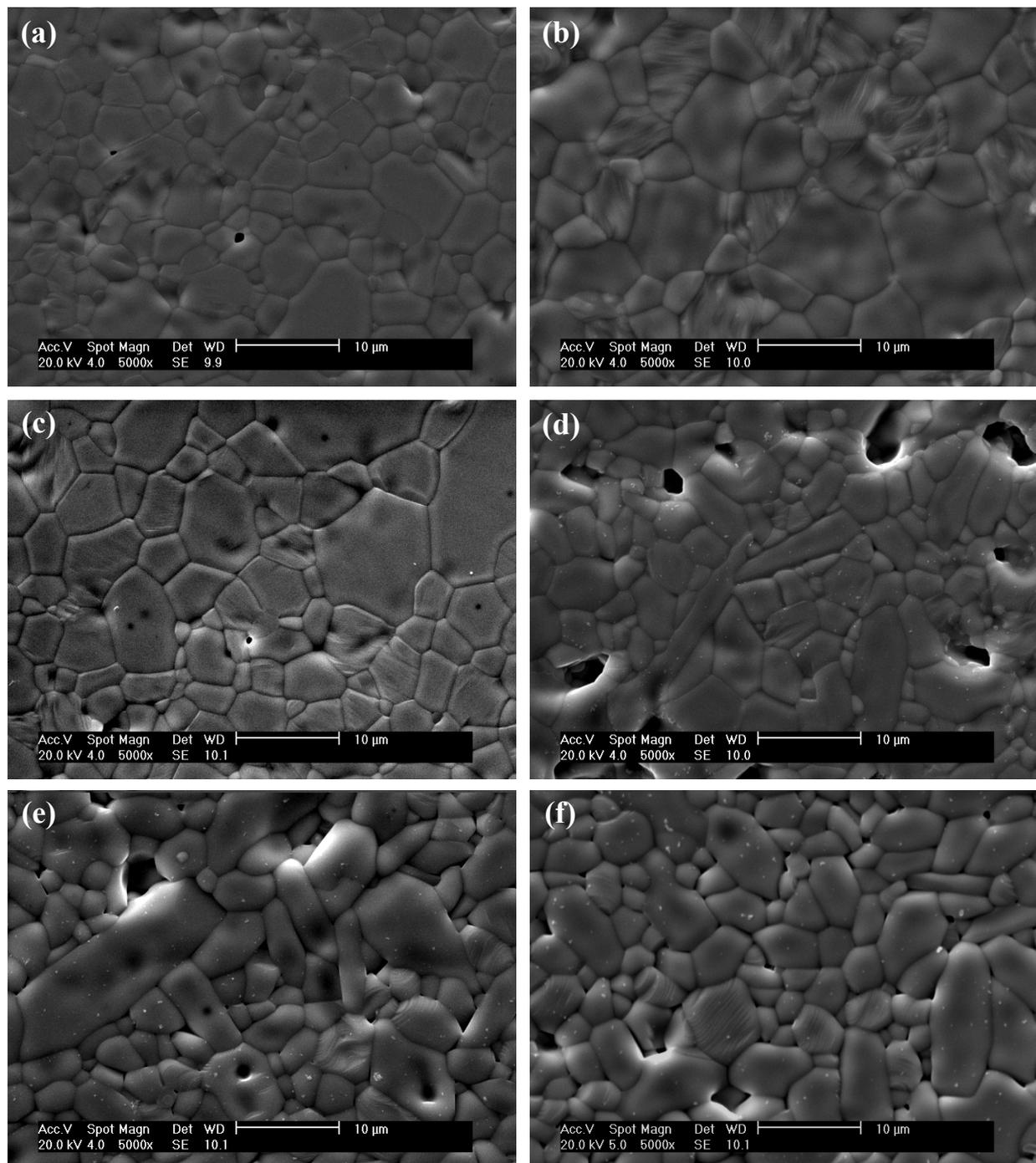


Figure V.7 : Micrographies MEB des pastilles d'apatite $La_{9,33-x}Ca_x(SiO_4)_6O_{2-x/2}$ frittées à 1550°C pendant 3 heures avec $x=0$ (a), 0,1 (b), 0,25 (c), 0,5 (d), 0,75 (e) et 1 (f)

Ce grossissement visiblement exagéré des grains semble également être à l'origine d'une certaine fragilité mécanique des pastilles obtenues. En effet, la surface de certains échantillons présente des vides à priori attribuables à des arrachements de grains, très probablement survenus lors du polissage des échantillons avant leur observation au MEB.

L'amélioration de la densification des échantillons présente ici un avantage particulièrement intéressant. Le chapitre précédent a montré l'influence de la porosité sur les

propriétés électriques de l'apatite de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, et notamment sa contribution dans la relaxation associée aux grains sur les diagrammes de Nyquist. Sa contribution se trouvera donc limitée pour les échantillons substitués, de par sa présence en relativement faible quantité. Le grossissement des grains est censé n'avoir une influence que sur la contribution des joints de grains : plus les grains sont gros, plus la "concentration de joints de grains" de l'échantillon est faible. Seul l'effet bloquant des joints de grains devrait donc être affecté.

V.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons frittés

Les diagrammes de diffraction enregistrés sur la poudre brute de synthèse (*cf.* paragraphe V.2.2.1) témoignent du non achèvement des réactions. Des évolutions de compositions peuvent donc apparaître au cours du dernier traitement thermique de frittage. De plus, l'introduction en solution solide de cations de rayons ioniques différents de celui du lanthane au sein de la matrice de l'oxyapatite est censée avoir une influence sur les paramètres de maille. L'affinement de ces paramètres pour chacune des compositions synthétisées ici peut être un excellent indice de la qualité de l'incorporation des cations dans l'apatite.

V.3.2.1 Acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X

L'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X sur les pastilles frittées donne des résultats peu satisfaisants : les pastilles ont un diamètre inférieur à 10 mm (pour permettre ensuite leur caractérisation en impédance complexe). Le faisceau de rayons X "déborde" donc de la pastille, ajoutant ainsi un bruit de fond au signal. Ce bruit de fond peut nuire à la qualité de l'analyse des diagrammes de diffraction et à l'affinement des paramètres de maille, les pics de faible intensité étant beaucoup moins discernables. Ainsi, les poudres synthétisées déjà caractérisées au paragraphe précédent subissent un traitement thermique strictement identique à celui utilisé pour la densification des pastilles crues (1550°C pendant 3 heures) sans compaction préalable : les poudres ainsi obtenues ont donc vécu la même "histoire thermique" que les pastilles frittées. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont reportés figures V.8, V.9 et V.10.

V.3.2.2 Analyse qualitative des phases en présence

Sur chaque série d'échantillons, toute trace de La_2SiO_5 ou d'oxyde de lanthane a disparu. On se retrouve donc avec des poudres contenant uniquement la phase apatitique et

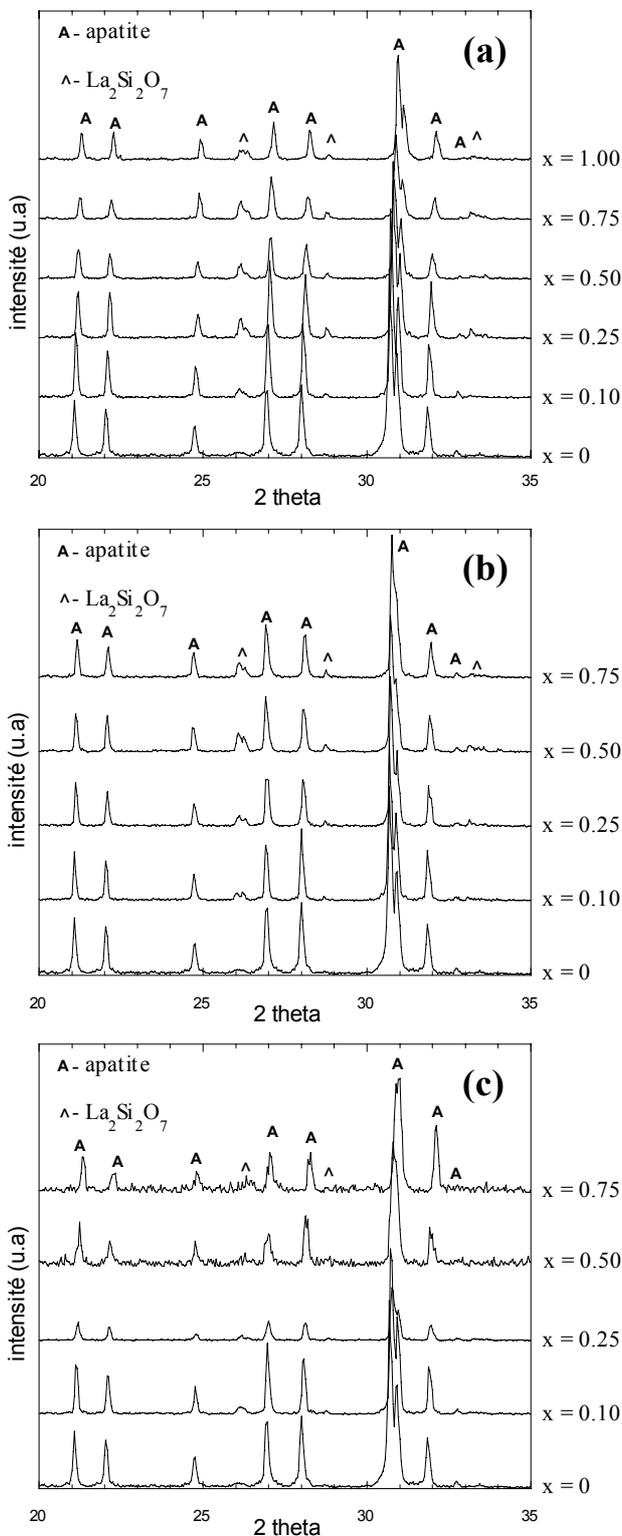


Figure V.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres de $La_{9,33-x}Me_x(SiO_4)_6O_{2-x/2}$ calcinées à 1550°C pendant 3 heures, avec Me = Ca (a), Sr (b) et Ba (c)

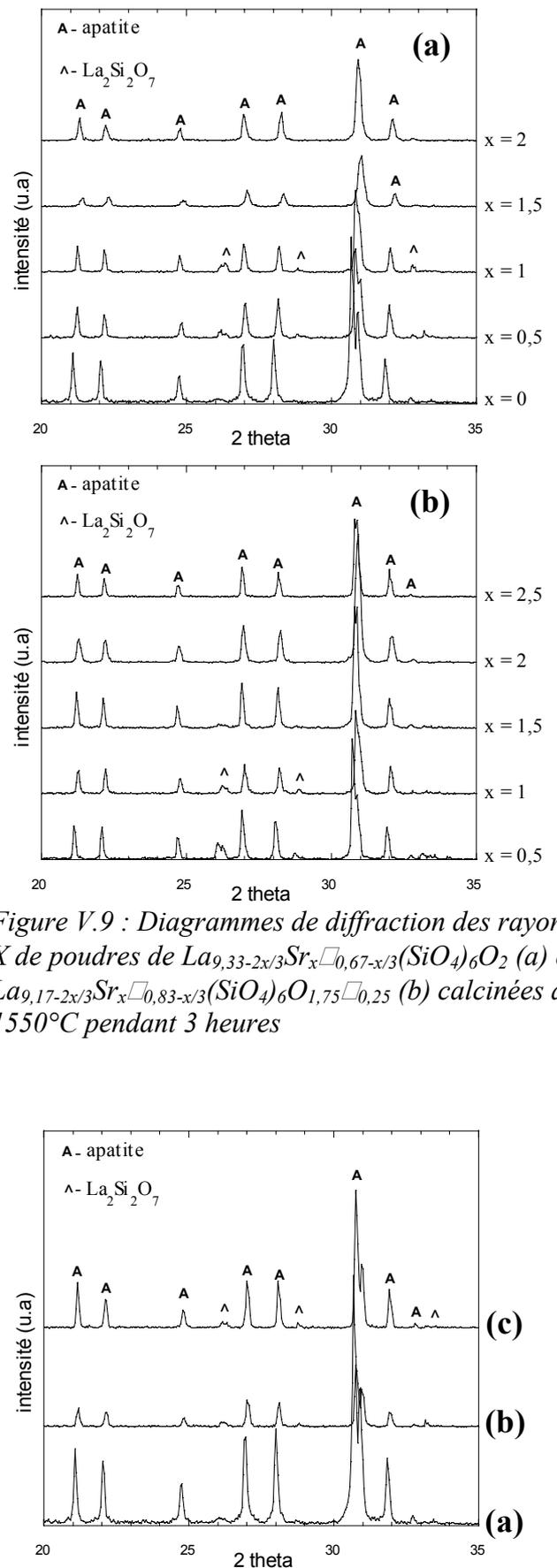


Figure V.9 : Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres de $La_{9,33-2x/3}Sr_x\Box_{0,67-x/3}(SiO_4)_6O_2$ (a) et $La_{9,17-2x/3}Sr_x\Box_{0,83-x/3}(SiO_4)_6O_{1,75}\Box_{0,25}$ (b) calcinées à 1550°C pendant 3 heures

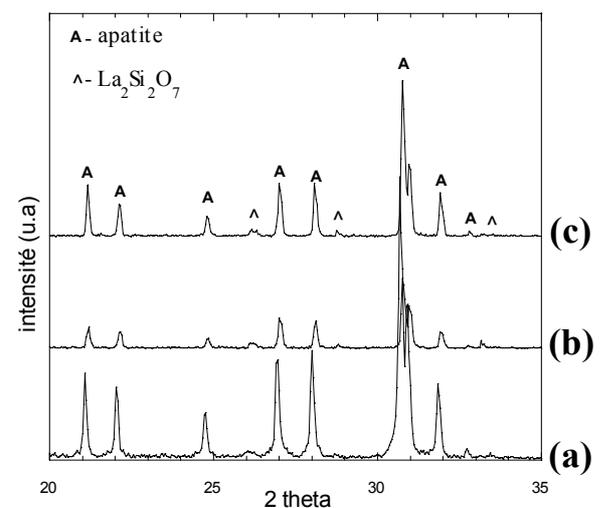


Figure V.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres de $La_{9,33+z/3}\Box_{0,67-z/3}(SiO_4)_6O_{2+z/2}$ calcinées à 1550°C pendant 3 heures contenant 0 (a), 0,17 (b) et 0,33 (c) atomes d'oxygène en excès

parfois la phase secondaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, dont il semble définitivement impossible de se débarrasser : en termes de pureté, les spectres sont en tout point comparables à ceux de l'apatite non substituée ($x = 0$), synthétisée lors des études précédentes. Là encore, les séries les plus fortement substituées par le strontium ($x \geq 2$ figure V.9) sont parfaitement pures.

Les réactions de synthèse sont donc achevées simultanément à la densification des pastilles. La phase La_2SiO_5 a disparu dans tous les cas, même s'il a fallu un cycle thermique supplémentaire pour l'éliminer : la présence d'éléments divalents en petites quantités semble donc ralentir le processus réactionnel, alors que de grandes quantités ont plutôt tendance à l'accélérer (fortes substitutions au strontium). Comme lors de la synthèse de l'apatite non substituée (*cf.* chapitre III), la quantité de phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ n'évolue plus une fois qu'elle est apparue.

En conséquence de ces observations, le mécanisme de (formation – disparition / rémanence) des deux phases secondaires est probablement comparable à celui développé au chapitre III, avec une cinétique dépendant de la quantité de cations divalents présents dans le mélange réactionnel.

V.3.2.3 Affinement des paramètres de maille

V.3.2.3.1 Formulations à taux de lacunes anioniques contrôlé

Les affinements de paramètres de maille sont donc réalisés par une méthode "whole pattern fitting" (*cf.* chapitre II), et les évolutions du volume v et des paramètres a et c de la maille apatitique en fonction de la quantité de substituants sont présentées respectivement sur les figures V.11 et V.12 pour chacun des trois cations utilisés. L'impureté $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, détectée sur les spectres, est prise en compte dans les affinements.

Les évolutions observées correspondent assez bien à celles qui

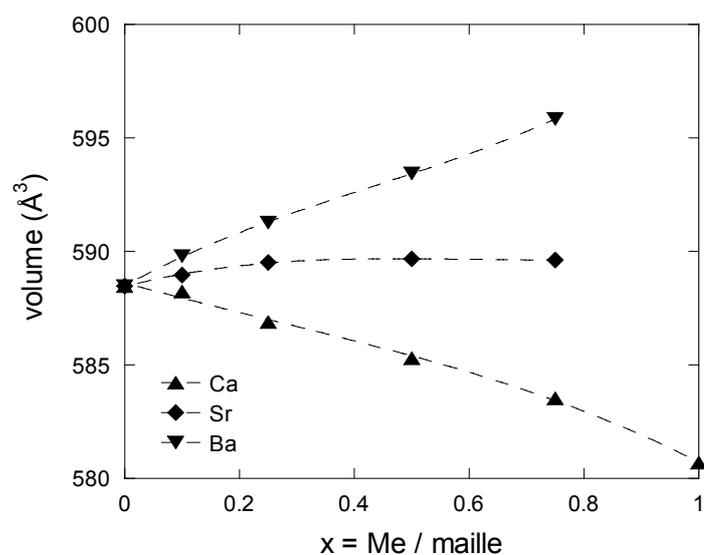


Figure V.11 : Evolution du volume de maille d'apatites de formulations $\text{La}_{9,33-x}\text{Me}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}$ en fonction de la quantité de cations introduite (x), avec $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba

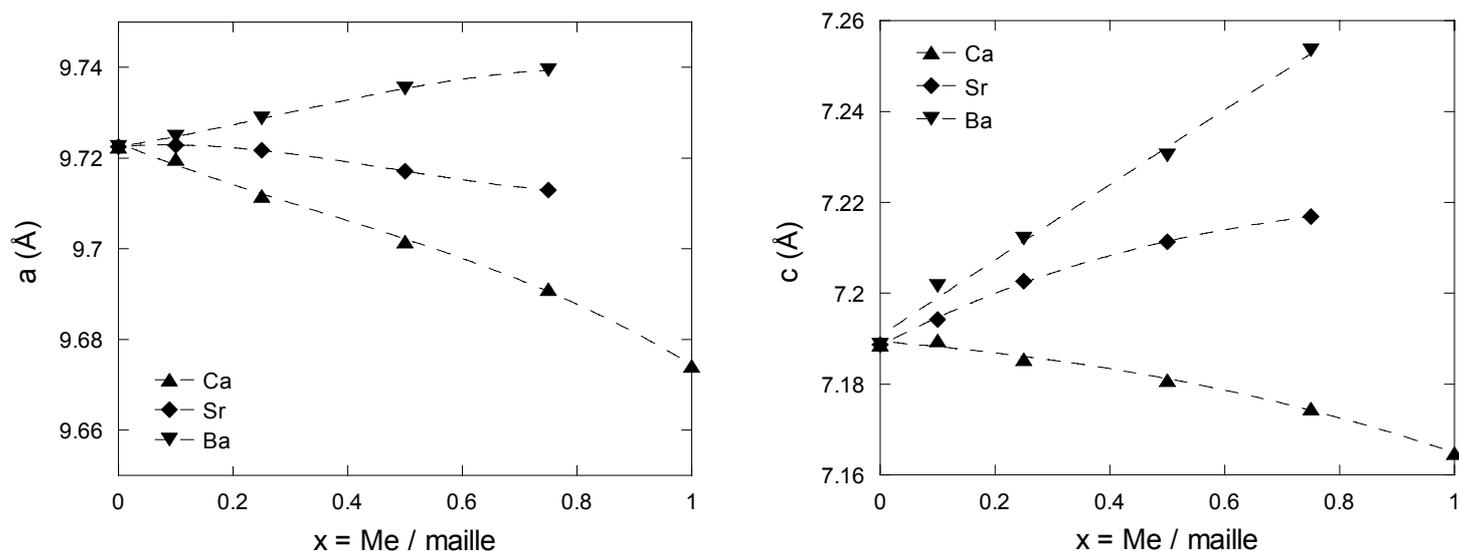


Figure V.12 : Evolution des paramètres de maille d'apatites de formulations $La_{9,33-x}Me_x(SiO_4)_6O_{2-x/2}$ en fonction de la quantité de cations introduite (x), avec $Me = Ca, Sr$ et Ba

avaient été envisagées en comparant les rayons ioniques des différents cations. L'insertion de calcium (de rayon ionique légèrement inférieur à celui du lanthane) provoque logiquement une diminution du volume de la maille avec la quantité x de cations insérés. Cette diminution est associée à une décroissance simultanée des paramètres de maille a et c , l'évolution de a étant toutefois beaucoup plus marquée que celle de c .

L'insertion de baryum (de rayon ionique bien supérieur à celui du lanthane) conduit à une augmentation très marquée du volume de la maille avec le taux x de substituant. Cette augmentation est due à la croissance simultanée des paramètres a et c , l'évolution de c étant cette fois-ci beaucoup plus marquée que celle de a .

L'évolution des paramètres a et c dans le même sens que celui induit par le rayon ionique du substituant a déjà été observée par un grand nombre d'auteurs [ELL94] [NAK95] [NAK98] [NAK01b] [FEL72] [BENM99]. Ces évolutions monotones avec le taux de substitution sont donc révélatrices d'une incorporation systématique des cations divalents dans la maille apatitique. L'absence de phase secondaire contenant ces mêmes cations (du moins constatée par diffraction des rayons X) peut laisser penser que l'intégralité des cations divalents apportés se retrouve inclus en solution solide dans l'apatite.

Quant à l'insertion du strontium (de taille proche de celle du lanthane), son effet sur le volume est quasi-négligeable. Cependant, l'observation plus approfondie de l'évolution des paramètres de maille montre des variations en sens inverse de ces deux grandeurs. En effet, c augmente alors que a diminue. Bien que n'ayant globalement pas d'effet sur l'évolution du

volume de la maille, les substitutions par le strontium amènent des modifications notables au niveau de la maille : lorsque x augmente, le taux de lacunes anioniques augmente, vidant en quelques sortes progressivement les tunnels de type II. Simultanément, des Sr^{2+} se substituent à des La^{3+} de taille quasi-équivalente mais de charge différente. Selon la localisation des ions Sr^{2+} en sites 4f (centre des petits tunnels) ou en sites 6h (pourtour des grands tunnels), l'effet sur l'environnement atomique, et par conséquent sur les paramètres de maille, sera différent [ELL94]. L'évolution en sens inverse de a et c est donc vraisemblablement liée à une redistribution des ions.

V.3.2.3.2 Formulations à taux de lacunes cationiques et anioniques contrôlés

Les évolutions du volume v et des paramètres a et c déduits des affinements sont présentés figures V.13 et V.14. Les formulations contenant 2 atomes de strontium ou plus par maille étant parfaitement pures, la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ n'est pas prise en compte lors des affinements.

Dans ces formulations, le taux de lacunes cationiques décroît avec le taux de strontium, et ce, pour deux taux de lacunes d'oxygène constants et fixés à 0 pour une première série puis 0,25 pour une seconde. Les apatites contenant 0,25 lacune d'oxygène par maille contiennent également 0,5 atomes de strontium par maille supplémentaire par rapport aux apatites sans lacune anionique, d'où le décalage en x des deux courbes l'une par rapport à l'autre (voir échelle sur les graphiques figures V.13 et V.14). Afin d'offrir une meilleure lecture des résultats, les mêmes échelles que sur les figures V.11 et V.12 précédentes ont été prises.

Les évolutions des deux séries sont relativement similaires. Si l'on s'intéresse dans un premier temps à l'évolution du volume de la maille lorsque le nombre de Sr^{2+} par maille x augmente (c'est-à-dire lorsque le taux de lacunes cationiques diminue), on observe deux domaines de variation :

- Pour les faibles taux de strontium, le volume n'évolue pas malgré la diminution du nombre de lacunes cationiques par maille.
- Pour les plus forts taux de strontium, lorsque le taux de lacunes cationiques devient égal à 0,17 par maille, le volume augmente brusquement.

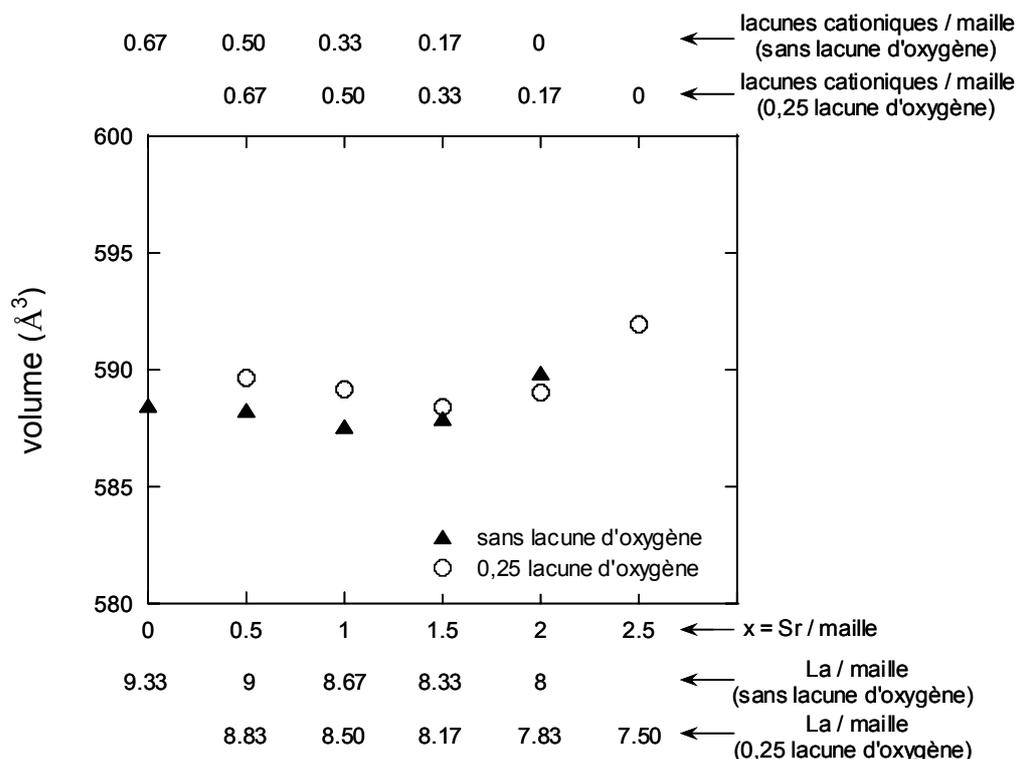


Figure V.13 : Evolution du volume de maille d'apatites de formulations $La_{9,33+z/3}Sr_x(SiO_4)_6O_{2+z/2-x/2}$ en fonction de la quantité de Sr^{2+} (x), de La^{3+} et de lacunes cationiques

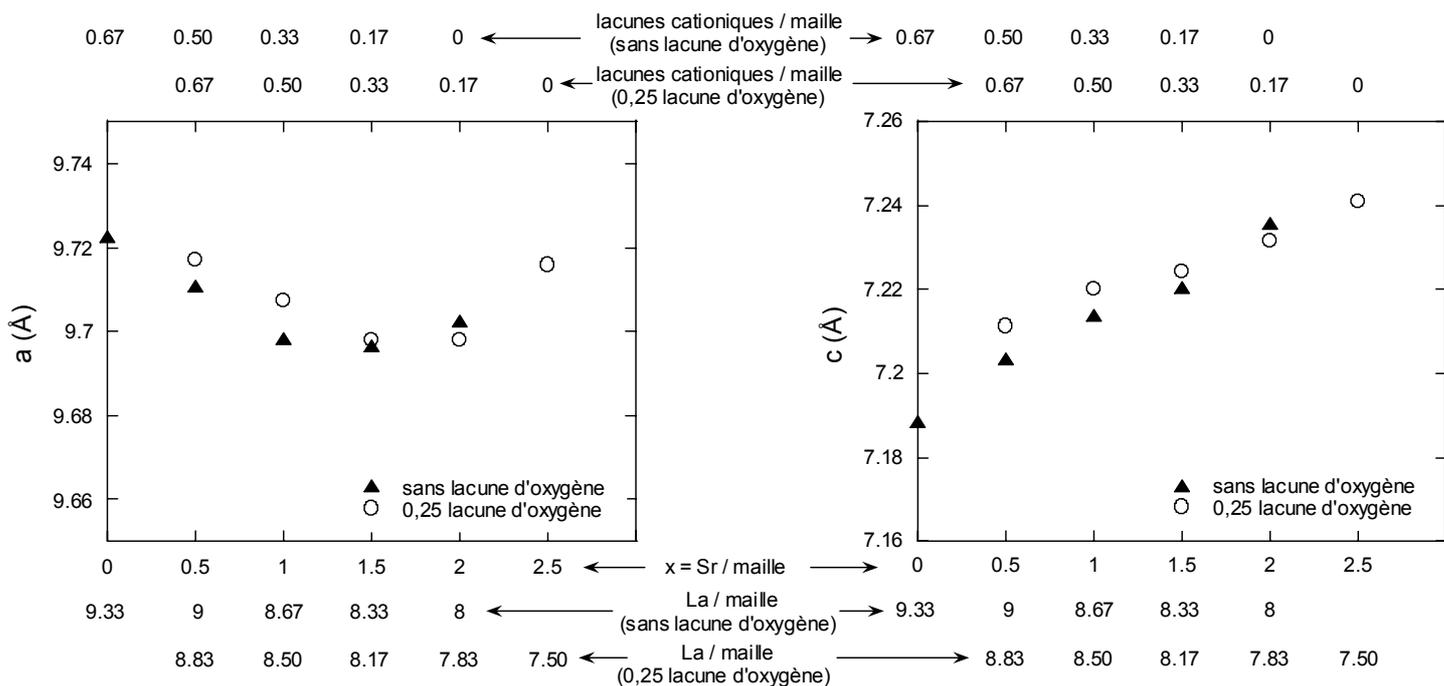


Figure V.14 : Evolution des paramètres de maille d'apatites de formulations $La_{9,33+z/3}Sr_x(SiO_4)_6O_{2+z/2-x/2}$ en fonction de la quantité de Sr^{2+} (x), de La^{3+} et de lacunes cationiques

Ce comportement peut s'expliquer plus précisément en observant l'évolution des paramètres de maille. On observe cette fois-ci une augmentation régulière du paramètre c, alors que le paramètre a diminue dans un premier temps, puis passe par un minimum lorsque le nombre de lacunes cationiques par maille atteint la valeur de 0,17 avant d'augmenter.

D'après la formulation théorique $(\text{La}_{9,33+z/3-x}\text{Me}_x\text{□}_{0,67-z/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+z/2-x/2}\text{□}_{x/2-z/2})$, l'insertion du strontium se fait en même temps qu'une diminution de la quantité de lanthane, et donc du nombre de lacunes cationiques dans les proportions suivantes : 1 Sr^{2+} se substitue à 0,66 La^{3+} et 0,33 lacune cationique, le tout à taux d'oxygène constant. Globalement, le nombre d'ions par maille augmente avec le taux de substitution. L'augmentation du paramètre c est donc tout à fait logique. Par contre, l'évolution de a est plus inattendue.

Les diagrammes de diffraction des rayons RX ayant servi pour réaliser les affinements (figure V.9) montrent que les apatites des deux séries sont relativement pures (seule une très petite quantité de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est détectée pour les formulations les moins substituées) et sont surtout exemptes d'une quelconque phase secondaire contenant du strontium : ce dernier serait donc complètement intégré en solution solide dans l'apatite. Les évolutions inattendues des paramètres de maille ne sont donc pas attribuables à une insertion aléatoire du strontium dans l'apatite ou à des écarts importants de la stoechiométrie réelle par rapport à la stoechiométrie théorique.

Il est donc fort probable que les évolutions observées sur les figures V.13 et V.14 soient avant tout dues à des interactions électrostatiques entre les différents défauts présents dans la maille apatitique : les effets dus à l'insertion d'un cation de rayon ionique très proche de celui du lanthane seraient donc supplantés par ces interactions. Les différents défauts variables d'une composition à l'autre sont les suivants :

- des lacunes cationiques (chargées négativement)
- des lacunes anioniques (chargées positivement)
- des cations divalents à la place de cations trivalents (chargés négativement)

Les lacunes anioniques sont dans tous les cas situées dans les tunnels de type II (sites 2a). Les lacunes cationiques et les cations divalents peuvent être situés dans les tunnels de type I (sites 4f) ou à la périphérie des tunnels de type II (sites 6h). La littérature suggère que ces deux types de défauts soient préférentiellement situés en 4f (*cf.* chapitre I paragraphe I.2.2.3) pour de faibles taux de substitution. Or, il est possible que leur répartition évolue avec le taux de substitution, et qu'un certain nombre de ces défauts viennent en 6h pour des taux de substitution croissants. Seul un affinement complet de la structure de toutes les apatites des deux séries pourrait permettre d'être formel sur ce point, et par conséquent apporter des éléments de réponse quant aux évolutions des paramètres de maille observés ici.

Malgré tout, la croissance régulière du paramètre c peut indiquer que l'insertion du strontium se fait de manière régulière au sein du réseau.

V.3.2.3.3 Formulations en excès d'oxygène

Les évolutions du volume et des paramètres de maille des apatites de formulation $\text{La}_{9,33+z/3}\text{Ca}_{0,67-z/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+z/2}$ sont présentées figures V.15 et V.16. Les résultats sont présentés en fonction de la quantité d'atomes d'oxygène en excès par maille. Cette augmentation du nombre d' O^{2-} étant directement liée à une plus grande quantité d'ions La^{3+} par maille, les figures V.14 et V.15 sont représentées avec les deux échelles proportionnelles.

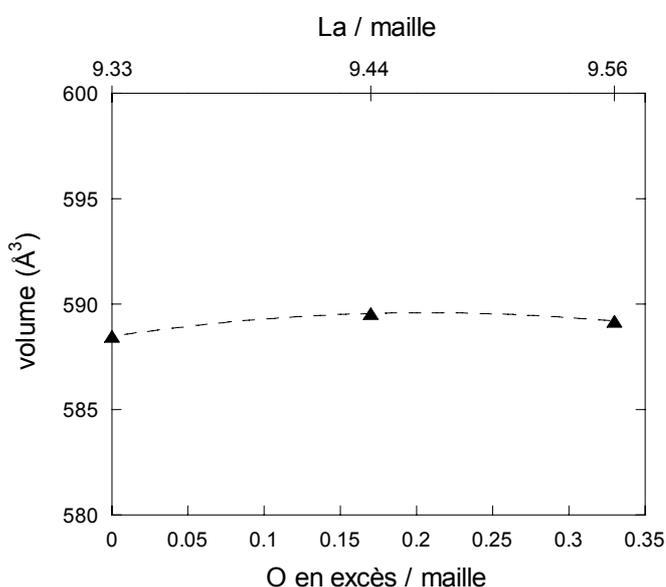


Figure V.15 : Evolution du volume de maille d'apatites de formulations $\text{La}_{9,33+z/3}\text{Ca}_{0,67-z/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+z/2}$ en fonction d' O^{2-} en excès et de La^{3+}

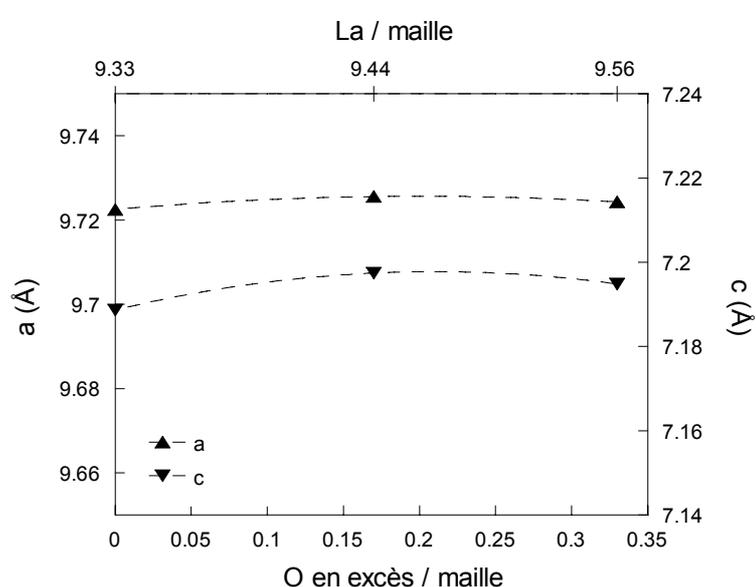


Figure V.16 : Evolution des paramètres de maille d'apatites de formulations $\text{La}_{9,33+z/3}\text{Ca}_{0,67-z/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+z/2}$ en fonction d' O^{2-} en excès et de La^{3+}

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres (figure V.10) présentent une très faible quantité de l'impureté $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: les pics sont mêmes légèrement moins intenses que pour l'apatite stoechiométrique en oxygène. Les cations La^{3+} apportés en supplément sont donc très probablement inclus dans la matrice apatitique, entraînant ainsi l'excès d'oxygène désiré.

Une augmentation du nombre d'ions dans la structure est censée provoquer une augmentation des paramètres de maille. De plus, l'inclusion d'ions O^{2-} dans des sites interstitiels des tunnels de type II devrait d'après la littérature [ELL94] induire une augmentation du paramètre a et une diminution de c.

Les figures V.15 et V.16 montrent que l'évolution du volume et des paramètres de maille est négligeable. Il est donc peu évident de conclure quant à la réelle stoechiométrie des composés sans avoir recours à un dosage précis de la quantité d'oxygène présente. Cependant, des variations très significatives des propriétés électriques de ces matériaux sont montrées au chapitre VI. Une étude structurale poussée apporterait vraisemblablement des renseignements précieux quant à l'évolution de ces structures avec le taux d'oxygène croissant.

V.4 Conclusion

Dans l'optique d'effectuer une étude de l'influence de la stoechiométrie sur les propriétés électriques des apatites aussi pertinente que possible, trois grandes séries d'échantillons ont été élaborées. Les formulations retenues permettent de jouer sur les différents défauts du solide par le biais de substitutions cationiques.

Devant la grande quantité d'échantillons à synthétiser, la méthode de synthèse retenue est la voie solide. Le protocole est le même que celui optimisé au chapitre III, les cations étant apportés sous forme de carbonates. Les caractérisations réalisées sur les poudres obtenues ont prouvé la pureté correcte des phases apatitiques : seule une faible quantité de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est détectée sur les poudres synthétisées ayant subi un traitement thermique équivalent à celui du frittage. La phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, présente en quantités variables sur les poudres avant frittage, disparaît lors du traitement thermique : l'ajout d'un troisième réactif semble avoir joué sur les cinétiques réactionnelles. Les poudres à taux de lacunes cationiques variables sont exemptes de toute impureté dans les cas de fortes substitutions par le strontium.

La bonne insertion des cations divalents dans le réseau apatitique est confirmée par la cohérence des évolutions du volume et des paramètres de maille, tout du moins dans la série permettant le contrôle des lacunes anioniques par les cations. La série à taux de lacunes cationiques variable présente des évolutions du paramètre a inattendues : cependant, la croissance légère mais régulière du paramètre c semble indiquer une insertion du strontium en accord avec les stoechiométries désirées. Il est beaucoup plus délicat de conclure sur la série en excès d'oxygène : les évolutions observées sont trop peu significatives.

L'absence d'eau ou d'ions hydroxydes dans les tunnels de conduction a été vérifiée par spectrométrie infrarouge.

Une agglomération des poudres en fin de synthèse est observée et attribuée à un frittage précoce lors des traitements thermiques appliqués pour les synthèses de phases apatitiques : le frittage semble en effet être favorisé par la présence de lacunes dans les tunnels de conduction. Cet aspect est confirmé par les taux de densifications des pastilles frittées correspondantes, qui sont globalement très bons malgré des surfaces spécifiques avant frittage particulièrement défavorables. La densification est par contre moins bonne pour les apatites surstoechiométriques en oxygène. La diminution du taux de lacunes cationiques ne semble pas avoir d'effet particulier. Une étude plus approfondie et plus rigoureuse s'avère nécessaire pour conclure définitivement.

L'étude des propriétés électriques de tous ces échantillons est maintenant envisageable. Les divers substituants semblent bien insérés en solution solide dans le réseau apatitique. Les phases secondaires présentes en faibles quantités (parfois inexistantes), les évolutions de paramètres de maille laissent penser que les stoechiométries effectives sont proches de celles désirées. La série à taux de lacunes cationiques contrôlé et celle en excès d'oxygène, malgré des puretés correctes (du moins après caractérisation par diffractions des rayons X), ont présenté des évolutions de paramètres de maille délicates à interpréter : il ne faudra pas oublier d'en tenir compte lors des discussions sur les résultats des caractérisations de propriétés électriques.

Chapitre VI

*Propriétés électriques des oxyapatites à
stoéchiométrie contrôlée*

CHAPITRE VI - Propriétés électriques des oxyapatites à stoechiométrie contrôlée

Un certain nombre d'échantillons d'oxyapatites à stoechiométrie variable ont été synthétisés et densifiés. Le choix des compositions a pour vocation d'essayer de mieux cerner les paramètres les plus influents sur les mécanismes de conduction au sein d'une structure apatitique à charpente silicatée. Les paramètres de maille, la concentration de porteurs de charges et la stoechiométrie globale du matériau sont autant de paramètres qu'il peut être intéressant de moduler si l'on souhaite améliorer la conductivité du matériau et en faire un candidat sérieux pour une application concrète dans le domaine des piles à combustible.

Les trois grandes séries préparées au chapitre précédent sont donc caractérisées ici en impédance complexe. Le recoupement des résultats de chaque série est susceptible d'aider à trouver un compromis entre les diverses possibilités de stoechiométrie des oxyapatites afin d'optimiser leur conductivité.

VI.1 Remarques sur l'exploitation et la précision des résultats expérimentaux

Les données d'impédance complexe de tous les échantillons sont acquises dans une plage de température allant de 280 à 600°C tous les 20°C.

Les spectres acquis ont globalement la même allure pour tous les échantillons. Comme pour l'apatite non substituée étudiée au chapitre IV, deux demi-cercles plus ou moins superposés sont discernables. L'étude menée ici s'intéresse aux répercussions de la stoechiométrie des différentes formulations d'apatites sur les propriétés de conduction. C'est donc la réponse du matériau qu'il faut tout particulièrement discerner. L'arc de cercle relevé à haute fréquence se transforme de façon homothétique lorsque le facteur géométrique des pastilles varie (figure VI.1) [ABE83] : il est donc associé aux propriétés volumiques du matériau. L'étude de la réponse en impédance complexe de l'apatite non substituée a montré que d'autres contributions pouvaient se manifester dans la réponse à haute fréquence, et en particulier la porosité. Les échantillons étudiés ici sont pour la plupart très bien densifiés (90 à

100% de la densité théorique). Conformément aux conclusions du chapitre IV, la minoration de la conductivité due à la porosité pourra être négligée, les évolutions observées au cours de ce chapitre étant relativement significatives. De même, les énergies d'activation évaluées ici seront relativement peu affectées (majoration inférieure à 0,05 eV).

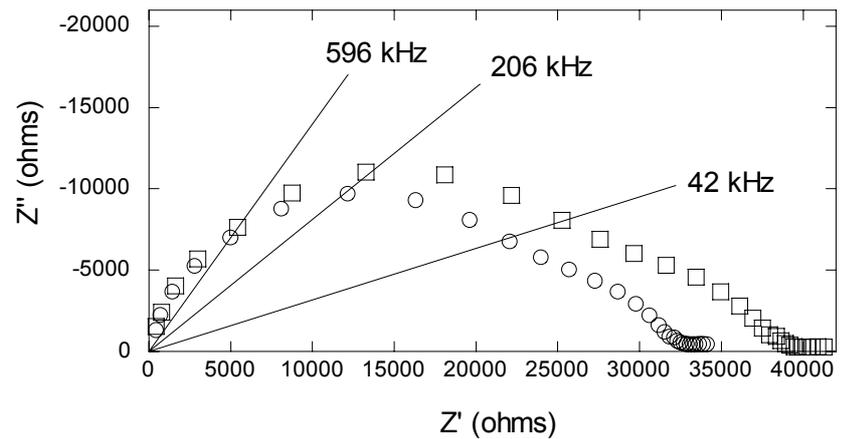


Figure VI.1 : Spectres d'impédance enregistrés à 400°C sur deux pastilles d'apatite de formulation $La_{9,08}Sr_{0,25}(SiO_4)_6O_2$ de facteurs géométriques différents

Les différents spectres sont affinés, en attribuant le cercle haute fréquence aux propriétés électriques du massif, et le cercle à plus basse fréquence à la réponse des joints de grains. Une troisième contribution est parfois discernable à très basse fréquence. Elle est liée à des contributions que l'on peut regrouper sous le terme de "phénomènes d'électrode".

L'étude détaillée de la réponse à haute fréquence sera donc révélatrice des phénomènes imposés par les substitutions au sein de matériaux de stoechiométrie variable.

L'installation d'un système d'acquisition informatique des données sur le montage d'impédance complexe a permis de réaliser des spectres à un plus grand nombre de températures (tous les 20°C) que pour les essais reportés au chapitre IV (tous les 100°C). On peut malgré tout s'interroger sur la qualité et la précision des résultats.

Il est assez délicat d'évaluer l'erreur faite sur la détermination de l'énergie d'activation : elle dépend en effet de l'erreur commise à la fois sur la température et sur la résistance qui permet de calculer la conductivité (par l'intermédiaire d'une correction par le facteur géométrique de la pastille considérée). L'erreur sur la température est minimale : l'acquisition des spectres est en effet effectuée après stabilisation de la température donnée par le thermocouple placé près de l'échantillon à 0,5°C près (quelques minutes). L'utilisation d'une échelle en $1000/T$ dans une représentation de type Arrhénius a tendance à minimiser cette erreur : par exemple, une erreur de 0,5°C sur une température mesurée de 500°C implique une incertitude de l'ordre de 10^{-3} lorsqu'on passe en $1000/T$. L'erreur sur le facteur géométrique est elle aussi minimale, les dimensions de l'échantillon étant évaluées à 0,01 mm près. Le

parallélisme des deux faces des pastilles est confirmé par vérification de la constance de l'épaisseur mesurée sur plusieurs zones.

Par contre, l'erreur sur la résistance associée au cercle à haute fréquence est beaucoup moins négligeable et surtout beaucoup plus difficile à évaluer. En effet, la précision sur les valeurs dépend avant tout de la qualité des affinements des spectres. Ce point est plus particulièrement développé dans les paragraphes suivants.

VI.1.1 Erreurs dues à la contribution de la réponse des joints de grains

Quelle que soit la température considérée, la superposition plus ou moins marquée du cercle associé aux phénomènes intergranulaires avec le cercle à haute fréquence est une première source d'imprécisions. Ce problème est déjà évoqué au chapitre IV (paragraphe IV.2.1). Ici, pour une même température de mesure, la superposition des deux cercles peut différer d'un échantillon à l'autre.

Deux cas extrêmes sont illustrés sur la figure VI.2. Dans un cas (a), les cercles des contributions intra et intergranulaires sont fortement superposés ($\omega_1/\omega_2 = 12,7$). Dans le deuxième cas (b), le rapport des deux fréquences de relaxations est supérieur d'un peu plus d'un ordre de grandeur ($\omega_1/\omega_2 = 154$) : la procédure d'affinement s'en trouve non seulement grandement facilitée, mais il y a surtout beaucoup moins de subjectivité quant à l'ajustement des valeurs de résistance de chacune

des contributions. Dans les deux cas, les modélisations semblent de bonne qualité ($r^2 > 0,990$). En conséquence, tous les échantillons ne peuvent pas être affinés avec la même précision, du fait de la plus ou moins forte superposition des contributions inter et intragranulaires.

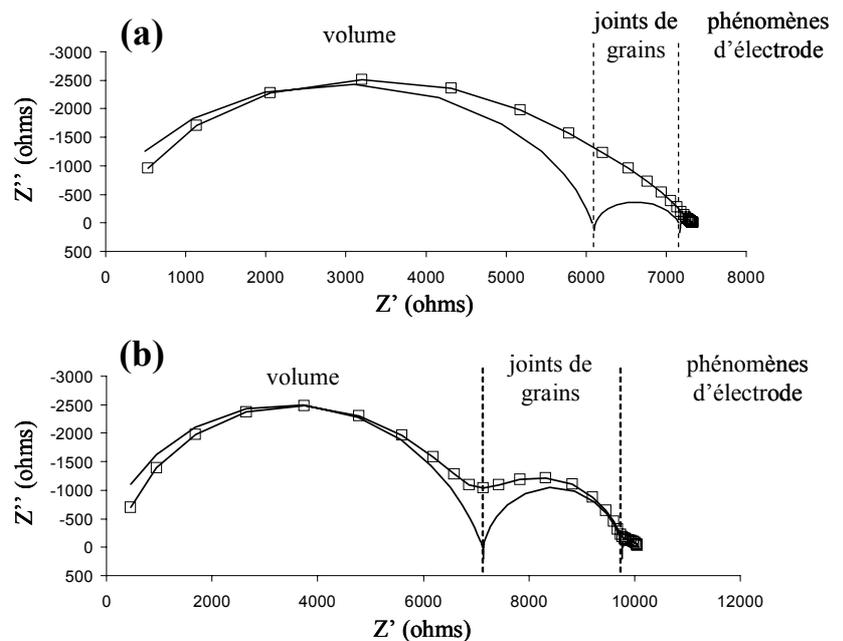


Figure VI.2 : Spectres d'impédance complexe affinés par Z-Live acquis à 500°C sur des pastilles d'apatite Ca01Ap ($\omega_1/\omega_2 = 12,7$) (a), et Ba075Ap ($\omega_1/\omega_2 = 154$) (b)

VI.1.2 Erreurs systématiques

Une autre source d'erreur, quasi systématique, concerne les spectres acquis aux températures extrêmes de l'intervalle d'analyse. La figure VI.3 illustre là encore deux cas extrêmes.

Les premières acquisitions sont généralement effectuées à des températures de l'ordre de 280-300°C. Le plus souvent, les premiers spectres présentent une forte contribution de la part de l'interface électrode/électrolyte à basse fréquence (figure VI.3 (a)). Z-Live propose deux manières de modéliser la contribution basse fréquence : soit un demi-cercle dont la résistance, la capacité et le décentrage (p) sont ajustables, soit une résistance de Warburg. Les meilleurs résultats sont obtenus le plus souvent en utilisant simultanément les deux possibilités. Le dosage de cette contribution "double" peut avoir des répercussions conséquentes sur l'affinement des contributions à haute et moyenne fréquence, notamment sur les valeurs de résistance. Un compromis est le plus souvent trouvé, donnant des modélisations de qualité satisfaisante, mais là encore sans vraiment pouvoir évaluer avec précision les erreurs commises. Cette forte contribution à basse fréquence est surtout remarquable jusqu'à 320-340°C : elle devient ensuite beaucoup plus faible, et par conséquent moins "gênante" pour les affinements.

La figure VI.3 (b) présente un spectre caractéristique enregistré à haute température (ici 600°C) quand l'impédance globale des échantillons devient faible. On se retrouve dans la configuration déjà décrite au paragraphe IV.2.1, avec l'apparition du problème des données haute fréquence parasitées par l'inductance du circuit de mesure. C'est pourquoi dans la

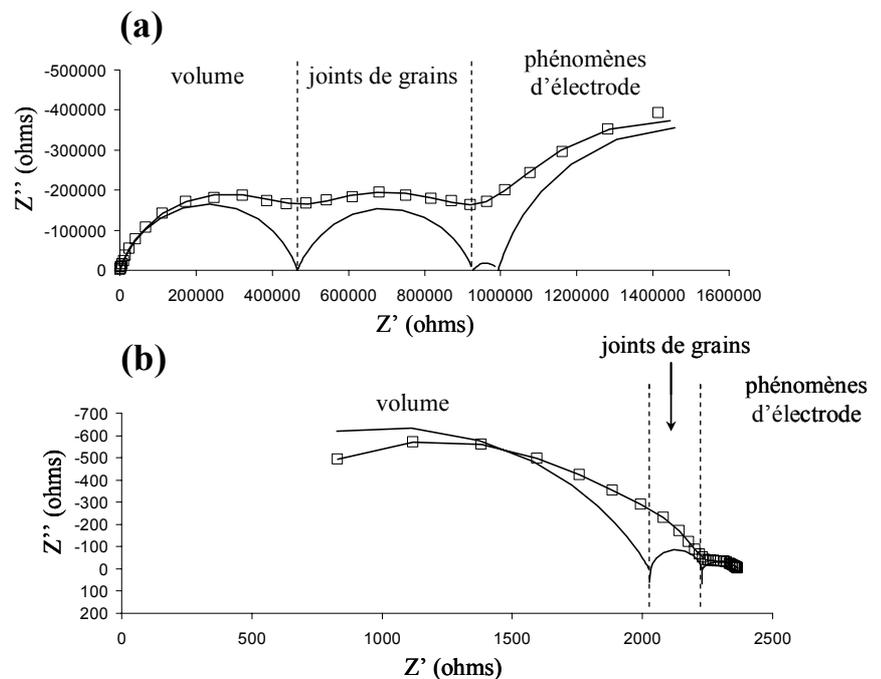


Figure VI.3 : Spectres d'impédance complexe affinés par Z-Live acquis sur une pastille d'apatite Ba075Ap à 300°C (a), et 600°C (b)

plupart des cas, il est inutile d'effectuer des mesures au-delà de 600-620°C, les spectres ne pouvant pas permettre des affinements exploitables.

Ainsi, les meilleurs résultats sont systématiquement obtenus quand les spectres ne sont parasités ni par la contribution électrode/électrolyte à basse température, ni par les effets inductifs inhérents au circuit de mesure à haute température. Il existe donc un domaine de température optimal à l'intérieur duquel les mesures sont généralement les plus fiables. Ce domaine couvre une gamme de températures comprises entre 320-340°C et 560-580°C. Le choix d'une température de 500°C pour comparer les évolutions de la conductivité des échantillons à stoechiométrie variable est donc le meilleur compromis.

VI.2 Conductivité et énergie d'activation

VI.2.1 Influence des lacunes d'oxygène

Comme il a été montré au chapitre précédent, l'utilisation de trois cations divalents différents dans des apatites de formulation $\text{La}_{9,33-x}\text{Me}_x\text{□}_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}\text{□}_{x/2}$ permet d'aborder l'étude de l'influence de la quantité de lacunes d'ions O^{2-} sur la mobilité des porteurs de charges, tout en la corrélant à l'influence de l'environnement de ces derniers.

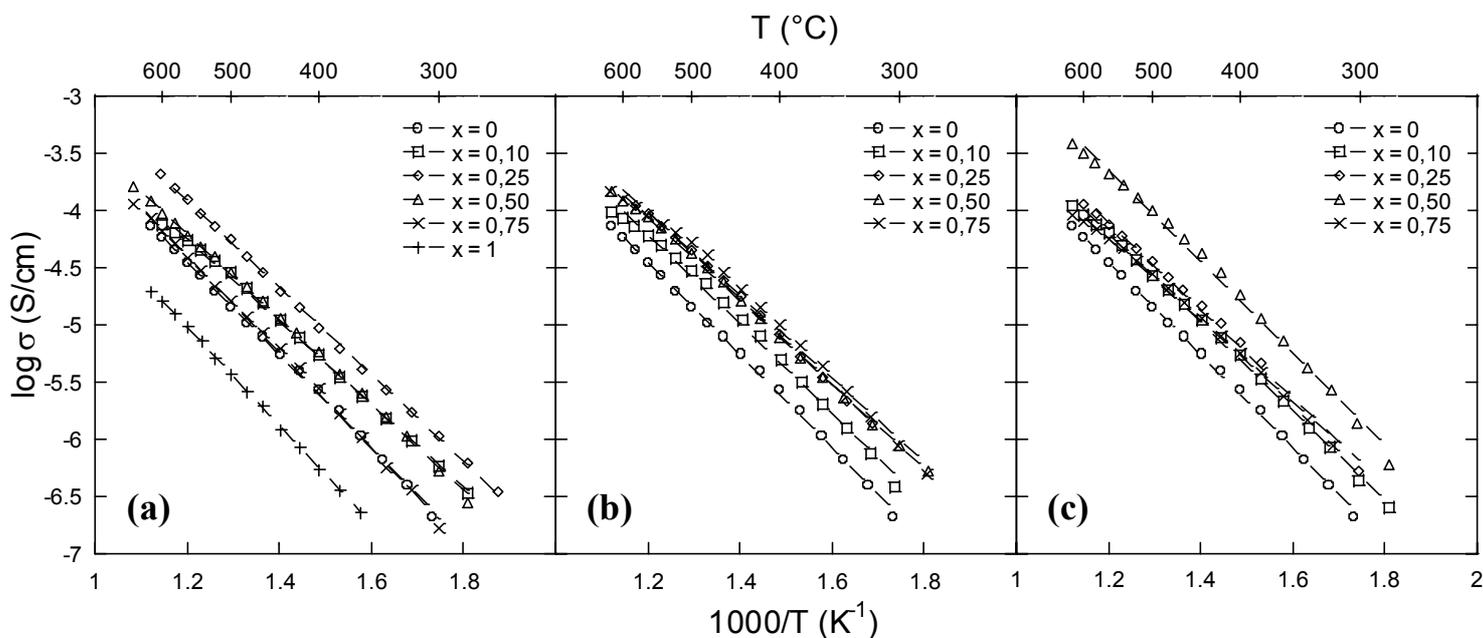


Figure VI.4 : Diagrammes d'Arrhénius de la conductivité granulaire de pastilles de composition $\text{La}_{9,33-x}\text{Me}_x\text{□}_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}\text{□}_{x/2}$, avec $\text{Me} = \text{Ca}$ (a), Sr (b) et Ba (c)

Les évolutions thermiques de la conductivité des trois séries substituées avec chacun des trois cations divalents, Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} , sont présentées figure VI.4 dans un diagramme de type Arrhénius.

Une fois prises les précautions de rigueur, l'étude de l'influence de la stoechiométrie des échantillons sur la conductivité et l'énergie d'activation présente un minimum de pertinence. Les évolutions de ces deux grandeurs en fonction de la quantité de cations substitués sont présentées figure VI.5 après évaluation à 500°C .

Dans tous les cas, la conductivité augmente pour les faibles taux de substitution, avant de passer par un maximum plus ou moins marqué selon la nature des cations substituants. Puis elle diminue régulièrement. L'évolution de l'énergie d'activation est quasi symétrique avec passage par un minimum. Les extremums ne se manifestent pas nécessairement pour les mêmes taux de substitution selon le cation substituant considéré. On peut toutefois distinguer le cas des apatites au strontium qui ont un comportement légèrement différent : pour les plus forts taux de substitution, la conductivité et l'énergie d'activation varient très peu. Des taux de substitution plus importants pourraient éventuellement confirmer un comportement similaire à celui observé pour les deux autres cations.

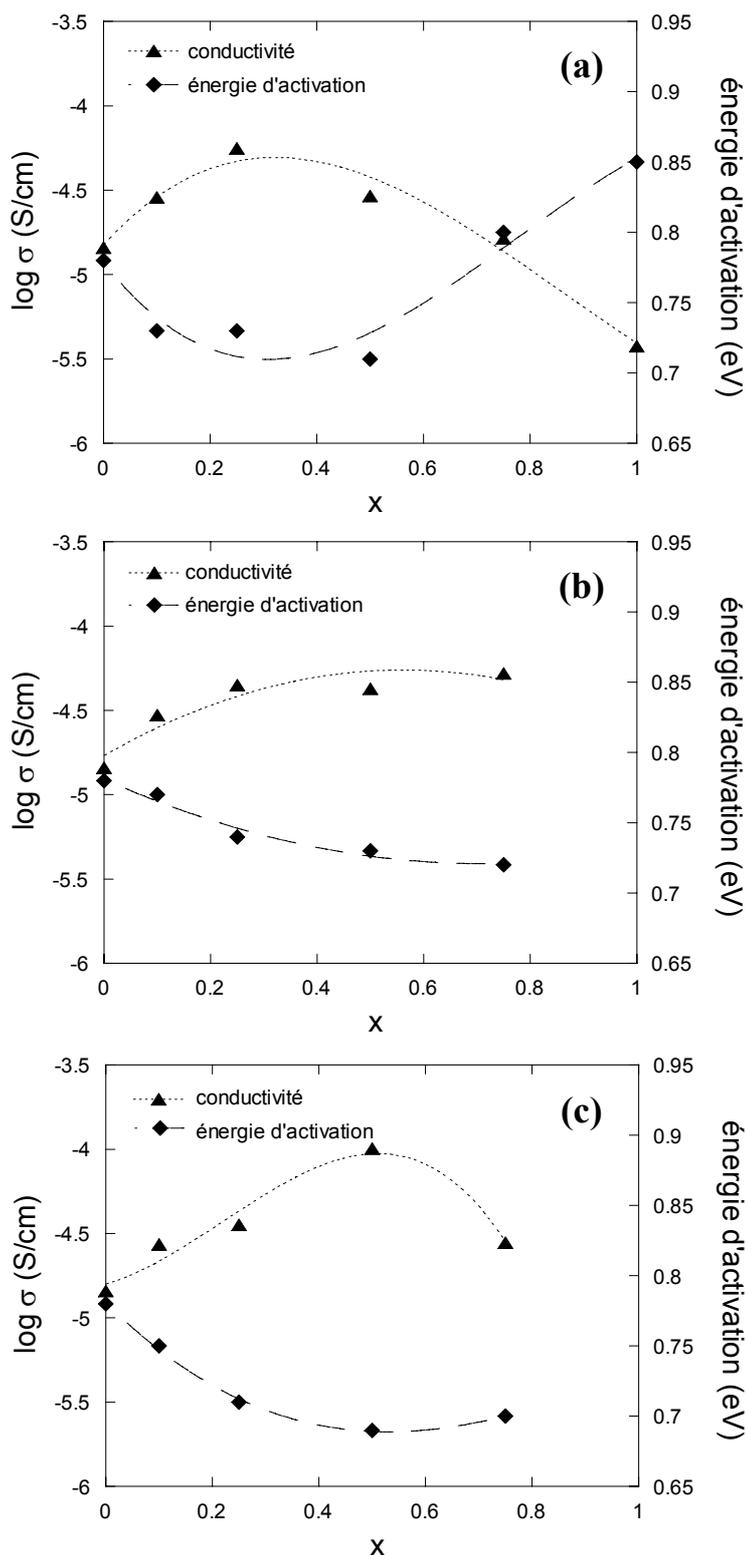


Figure VI.5 : Evolution de la conductivité et de l'énergie d'activation à 500°C d'apatites de formulation $\text{La}_{9,33-x}\text{Me}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}$ avec $\text{Me} = \text{Ca}$ (a), Sr (b) et Ba (c)

Les variations de conductivité se trouvent atténuées graphiquement par l'utilisation d'une échelle logarithmique. L'erreur commise sur l'évaluation de σ devient donc négligeable sur ce type de représentation. Par contre, les évolutions observées lorsque x varie sont tout à fait significatives. On assiste par exemple à des évolutions atteignant jusqu'à un ordre de grandeur dans le cas de substitutions par le baryum.

Cependant, il convient d'être plus prudent à propos de l'énergie d'activation : les fluctuations observées sont relativement fines. Elles se situent dans une fourchette de l'ordre de 0,1 eV. Or, la symétrie ici relativement évidente entre conductivité et énergie d'activation suggère que l'évolution de cette dernière n'est pas totalement dénuée de signification.

La présence de quelques lacunes d'oxygène semble donc être favorable à la conduction. Pourtant, l'apatite non substituée de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (correspondant à la valeur $x = 0$ dans chacune des trois séries) présente une conductivité toutefois significative (quelques $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C), et ce malgré l'absence de lacunes d'oxygène (du moins dans la formulation théorique). Comme il a été montré dans la bibliographie (*cf.* chapitre I, paragraphe I.2.2.3.4), des études relativement récentes [SAN01] [TOL03] ont mis en évidence que la présence de lacunes cationiques (préférentiellement situées dans les tunnels de type I) rend possible un léger déplacement des tétraèdres silicatés, libérant ainsi un chemin de diffusion "interstitiel" sinusoïdal des ions O^{2-} au sein des tunnels de type II. L'énergie d'activation mesurée (0,78 eV) est relativement faible par rapport aux autres cas de conducteurs ioniques lacunaires tels que la zircone yttrée ($E_a \sim 1 \text{ eV}$ [YAM00]), confirmant l'aspect "interstitiel" des chemins de diffusion de l'oxyapatite non substituée.

La création d'un petit nombre de lacunes ($x = 0,1$ et $0,25$) permet de gagner dans les trois cas un demi ordre de grandeur en conductivité avec une légère diminution de l'énergie d'activation (un peu moins de 0,1 eV). L'apparition de lacunes d' O^{2-} semble donc faciliter quelque peu la diffusion d'oxygène, sans pour autant la révolutionner. Il est délicat de conclure quant à la réelle nature des chemins de diffusion empruntés par les porteurs de charges (lacunes ou interstitiels). En effet, d'après les formulations théoriques, toutes les apatites étudiées ici ont le même taux de lacunes cationiques (0,67 par maille), autorisant ainsi le déplacement éventuel des tétraèdres silicatés nécessaire à la diffusion d'oxygène par voie interstitielle. La création de lacunes d'oxygène dans les tunnels de type II doit très probablement modifier le profil des chemins de diffusion. Les évolutions de la conductivité et

de l'énergie d'activation permettent juste de conclure que ces nouveaux chemins de diffusion sont plus favorables au déplacement de l'oxygène.

Les oxyapatites présentant les évolutions les plus sensibles appartiennent à la série substituée par le baryum : ce sont ces oxyapatites qui présentent les plus grands paramètres de maille. Il n'est pas forcément évident de corréliser les dimensions des tunnels de conduction aux paramètres de maille, mais on peut supposer que la meilleure conductivité et l'énergie d'activation la plus faible (relevées pour $x = 0,5$ atomes de baryum par maille) sont dues à un élargissement des tunnels, favorisant ainsi la diffusion des ions O^{2-} .

Les plus forts taux de substitution montrent une diminution notable de la conductivité avec une augmentation de l'énergie d'activation. Cette tendance est confirmée dans la série au calcium où le taux de substitution a été augmenté jusqu'à $x = 1$ atome de calcium par maille. La valence des cations substituants Me^{2+} étant inférieure à celle de La^{3+} , il existe une interaction coulombienne attractive entre les lacunes d'oxygène (chargées positivement) et les cations substituants (chargés négativement du fait de leur valence inférieure à celle de La^{3+}), interaction de moins en moins négligeable au fur et à mesure que le taux de substitution augmente. Le nombre de porteurs de charges diminue et leur déplacement se trouve ainsi plus limité par la nécessité d'une énergie plus importante pour être réalisé. Ce comportement des matériaux fortement substitués peut également être interprété comme un signe du caractère lacunaire de la conductivité dans les apatites substituées.

Dans le cas des apatites substituées par le calcium (notamment $x = 1$), la diminution de conductivité pourrait aussi être attribuée à la forte diminution des paramètres de maille, pouvant impliquer une contraction des tunnels de conduction. Or, le même comportement est observé pour les apatites substituées au baryum, dont les paramètres de maille sont les plus grands. La conductivité des apatites fortement substituées est donc dominée par les interactions entre défauts et non par les variations des paramètres de maille.

Enfin, la localisation des cations substituants au sein de la structure cristalline de l'apatite est un dernier point à prendre en compte. En effet, la littérature (*cf.* chapitre I paragraphe I.2.2.3.2) montre que dans des compositions d'oxyapatites analogues à celles étudiées ici, les cations divalents substituants se placent préférentiellement dans les tunnels de type I (sites 4f). Les études en question concernent le plus souvent de faibles taux de substitution. Or, rien ne dit que pour de plus forts taux de substitution une certaine quantité de

cations divalents ne se placerait pas à la périphérie des tunnels de type II (sites 6h). Les interactions entre cations divalents et porteurs de charge s'en trouveraient ainsi modifiées. Il en est de même pour les lacunes cationiques. Le taux est censé rester constant pour toutes les formulations (0,67 par maille) avec une répartition statistique sur les sites 4f (tunnels de type I) [FEL72] [SAN01] [LEO04]. Si les substitutions provoquent un déplacement de certaines de ces lacunes en sites 6h, elles peuvent également apporter une contribution dans les diverses interactions entre défauts. Tout ceci pourrait éventuellement expliquer le comportement de la série strontium (dont la conductivité reste constante pour les plus forts taux de substitution). Un affinement complet de la structure cristalline des apatites étudiées ici pourrait apporter beaucoup d'informations supplémentaires sur les interactions à prendre en compte au sein de la structure cristalline.

Quoiqu'il en soit, il est assez délicat de raisonner uniquement par rapport aux défauts ponctuels. Le déplacement des porteurs de charges semble dépendre d'un problème de dynamique de réseau : du fait du très grand nombre de défauts, les mouvements des ions sont très probablement corrélés entre eux, compliquant considérablement l'approche du phénomène de diffusion.

VI.2.2 Influence des lacunes cationiques

La synthèse d'apatites de formulation $\text{La}_{9,33+z/3-x}\text{Sr}_x\text{O}_{0,67-z/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+z/2-x/2}\text{O}_{x/2-z/2}$ a pour objectif de permettre un contrôle du taux de lacunes cationiques pour un taux de lacunes anioniques fixé. En effet, les valeurs choisies pour z sont telles qu'elles permettent d'obtenir deux "sous séries" :

- l'une stoechiométrique en oxygène : $\text{La}_{9,33-2x/3}\text{Sr}_x\text{O}_{0,67-x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
- l'autre déficitaire en oxygène : $\text{La}_{9,17-2x/3}\text{Sr}_x\text{O}_{0,83-x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,75}\text{O}_{0,25}$

La variation de x permet dans chacune des sous séries le contrôle des taux de lacunes cationiques de 0,67 à 0 par maille.

La dépendance thermique de la conductivité des deux sous séries est donnée figure VI.6 : la première sous série est exempte de lacunes anioniques (a), la deuxième en contient 0,25 par maille (b).

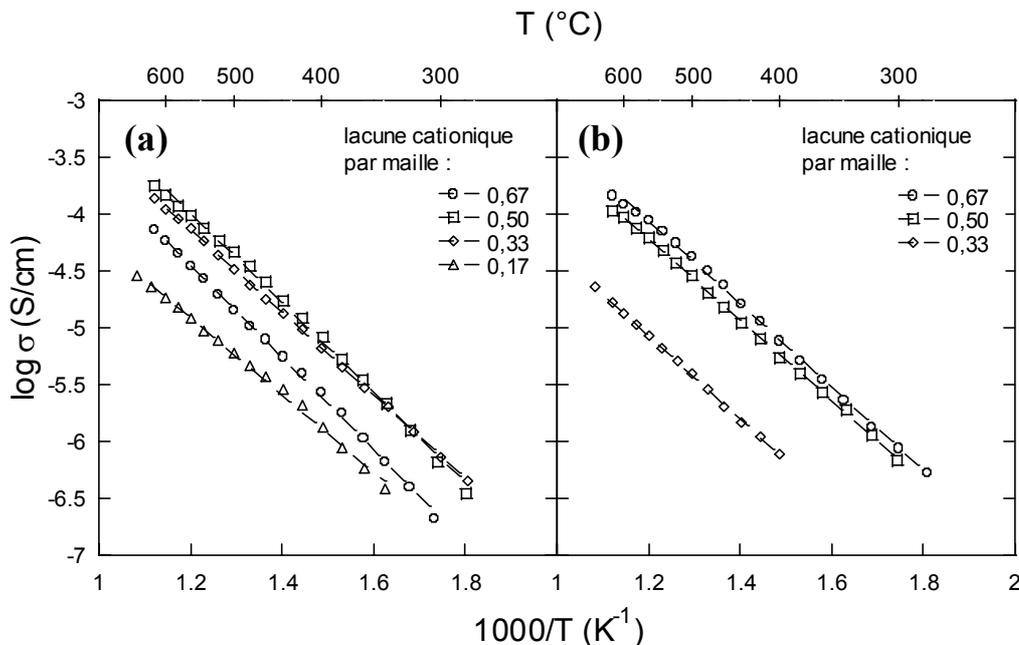


Figure VI.6 : Diagrammes d'Arrhénius de la conductivité granulaire de pastilles de composition $La_{9,33-2x/3}Sr_x□_{0,67-x/3}(SiO_4)_6O_2$ (a) et $La_{9,17-2x/3}Sr_x□_{0,83-x/3}(SiO_4)_6O_{1,75}□_{0,25}$ (b)

Sur les 8 échantillons analysés, 3 n'ont pu être représentés : il s'agit des échantillons théoriquement dépourvus de lacunes cationiques dans chacune des deux sous séries, et de l'échantillon à 0,17 lacune cationique par maille dans la sous série déficitaire en oxygène. Leur impédance est globalement beaucoup trop importante pour être mesurée dans la gamme de températures étudiée (elle commence à devenir quantifiables au-delà de $800^{\circ}C$). Les spectres obtenus sont inexploitable et donc impossibles à affiner : il est simplement possible de déduire de ces mesures que les échantillons concernés ont une conductivité extrêmement faible.

L'énergie d'activation ainsi que la conductivité de la sous série stoechiométrique en oxygène ont été déterminées comme pour la série précédente à $500^{\circ}C$. Les résultats sont présentés figure VI.7. Pour une meilleure lecture, ils sont présentés en fonction du nombre d'ions Sr^{2+} par maille (x), d'ions La^{3+} par maille ($9,33-2x/3$) et de lacunes cationiques par maille ($0,67-x/3$).

Les résultats de cette sous série peuvent être comparés à ceux obtenus par Abram *et al.* sur des apatites dont le taux de lacunes cationiques est contrôlé par insertion d'aluminates selon la formulation théorique $La_{9,33+x/3}(SiO_4)_{6-x}(AlO_4)_xO_2$ [ABR01]. L'évolution de la conductivité à $300^{\circ}C$ en fonction du nombre de cations par maille est donnée figure VI.8.

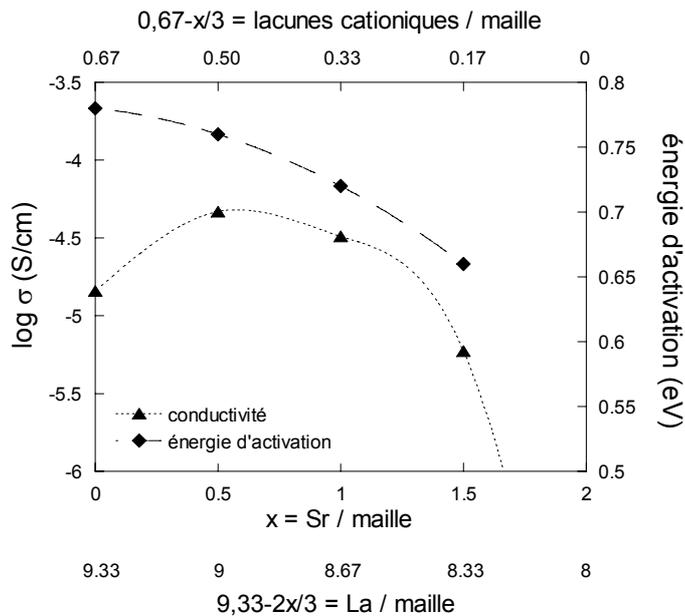
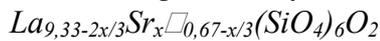


Figure VI.7 : Conductivité et énergie d'activation à 500°C d'apatites de formulation théorique



Dans les deux cas, une diminution du nombre de lacunes cationiques entraîne une amélioration notable de la conductivité : un demi ordre de grandeur pour les apatites au strontium, et pratiquement deux ordres de grandeurs pour celles aux aluminates. Un maximum est atteint, avant une diminution plus ou moins rapide. Le maximum n'apparaît pas pour les mêmes taux de lacunes dans les deux cas : il est compris entre 0,50 et 0,30 lacune cationique par maille pour les apatites au strontium, et autour de 0,17 lacune par maille pour celles aux aluminates. La diminution de conductivité est beaucoup plus rapide pour les apatites au strontium que pour celles aux aluminates : la conductivité n'est d'ailleurs plus mesurable dans le premier cas lorsqu'il n'y a pas de lacunes cationiques, alors qu'elle redevient comparable à celle de l'oxyapatite non substituée pour Abram.

L'influence des lacunes cationiques sur les propriétés de conduction des oxyapatites a déjà été rapportée dans la littérature [SAN01] [TOL03] et évoquée au paragraphe précédent. Lorsqu'une quantité suffisante de lacunes cationiques est introduite, le chemin de diffusion interstitiel particulier offert aux ions O^{2-} des grands tunnels (sites 2a) améliore nettement la conductivité. La diminution de conductivité observée pour les plus faibles taux de lacunes cationiques va donc dans le sens de cette hypothèse, notamment dans le cas des apatites au strontium synthétisées ici, où l'absence de lacune cationique semble interdire tout phénomène de conduction.

La diminution continue de l'énergie d'activation peut par contre paraître étonnante. En effet, si ce phénomène est cohérent avec l'augmentation de la conductivité pour les plus

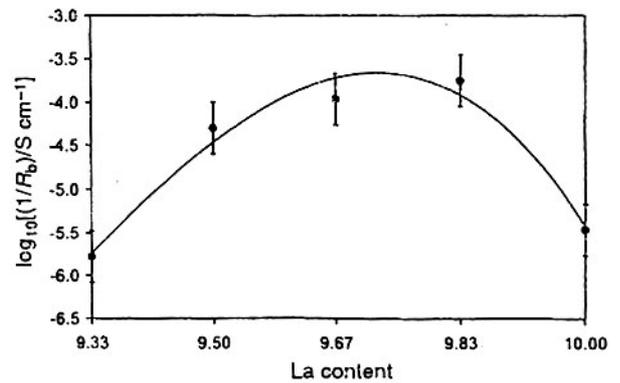


Figure VI.8 : Conductivité à 300°C d'apatites de formulation $La_{9,33+x/3}(SiO_4)_{6-x}(AlO_4)_xO_2$ [ABR01]

faibles taux de substitution, il est plus surprenant de voir qu'il se poursuit quand la conductivité diminue. Elle n'a pu être déterminée pour l'apatite stoechiométrique en cations, dans la mesure où les conductivités sont beaucoup trop faibles dans la gamme de températures étudiée : il est donc impossible de savoir si cette tendance est continue. Abram *et al.* observent également une diminution de l'énergie d'activation pour les apatites substitution : elle est dans leur cas beaucoup moins significative (de l'ordre de 0,1 eV). Ce comportement est à mettre en parallèle avec l'évolution du volume et des paramètres de maille de ces apatites étudiée au chapitre V. La figure VI.9 montre la correspondance entre le minimum du volume de la maille et le maximum de conductivité. La discontinuité dans l'évolution du volume observée pour les plus forts taux de substitution par le strontium avait été attribuée à des interactions électrostatiques entre défauts particulièrement fortes. Les mêmes phénomènes sont très probablement à l'origine du comportement électrique atypique de ces apatites.

La conductivité et l'énergie d'activation des apatites contenant 0,25 lacune anionique par maille sont présentées figure VI.10. Si les matériaux réellement synthétisés correspondent bien à leur formulation théorique, la diminution du taux de lacunes cationiques provoque une diminution très rapide de la conductivité. Contrairement à la série étudiée au paragraphe précédent, la présence de

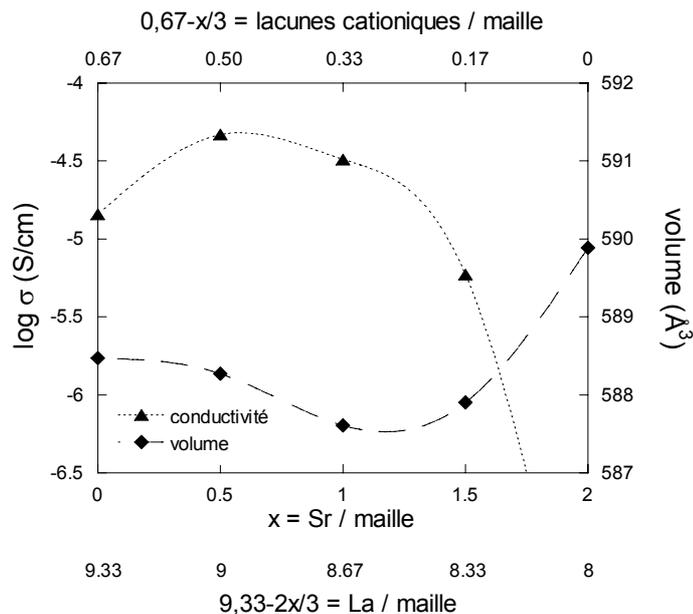


Figure VI.9 : Conductivité à 500°C et volume de maille d'apatites de formulation théorique $La_{9,33-2x/3}Sr_x\square_{0,67-x/3}(SiO_4)_6O_2$

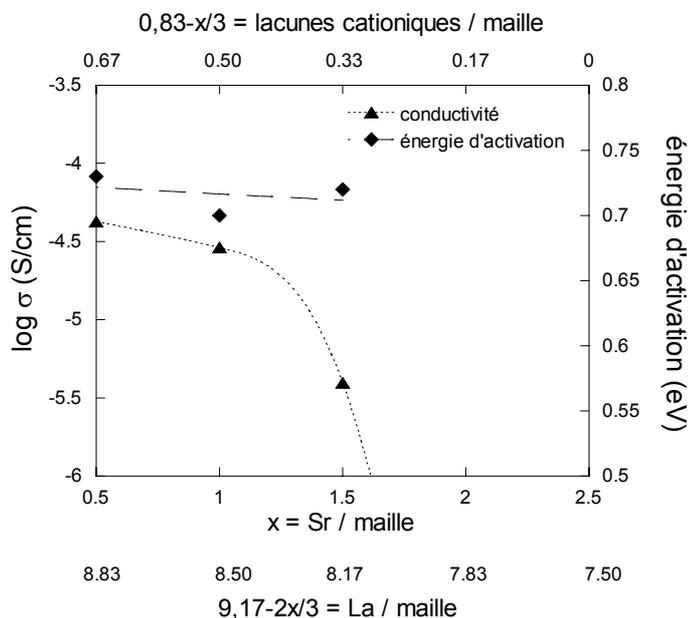


Figure VI.10 : Conductivité et énergie d'activation à 500°C d'apatites de formulation théorique $La_{9,17-2x/3}Sr_x\square_{0,83-x/3}(SiO_4)_6O_{1,75}\square_{0,25}$

lacunes anioniques n'a pas permis de faciliter la diffusion des ions O^{2-} : seuls trois échantillons présentent des conductivités mesurables (et donc des énergies d'activation déterminables).

La création de chemins de diffusion lacunaires en parallèle de la diminution des possibilités de diffusion interstitielle (déplacement des tétraèdres silicatés de plus en plus difficile avec la diminution du taux de lacunes cationiques en sites 4f) aurait pu laisser supposer le maintien d'une certaine conductivité pour toute la série.

Le comportement électrique de cette série est à comparer à celui de la série précédente, stoechiométrique en oxygène. La diminution très brusque de la conductivité se produit pour un taux de strontium équivalent (supérieur à 1,5 par maille). L'énergie d'activation décroît par contre moins rapidement et donne plutôt l'impression de ne pas évoluer (figure VI.10). Ce point est corroboré là encore par l'évolution du volume et des paramètres de maille de ces formulations (déterminés au chapitre V), qui présentaient eux aussi une discontinuité pour les mêmes taux de strontium. La figure VI.11 montre la corrélation entre conductivité et volume de maille pour cette série d'échantillons.

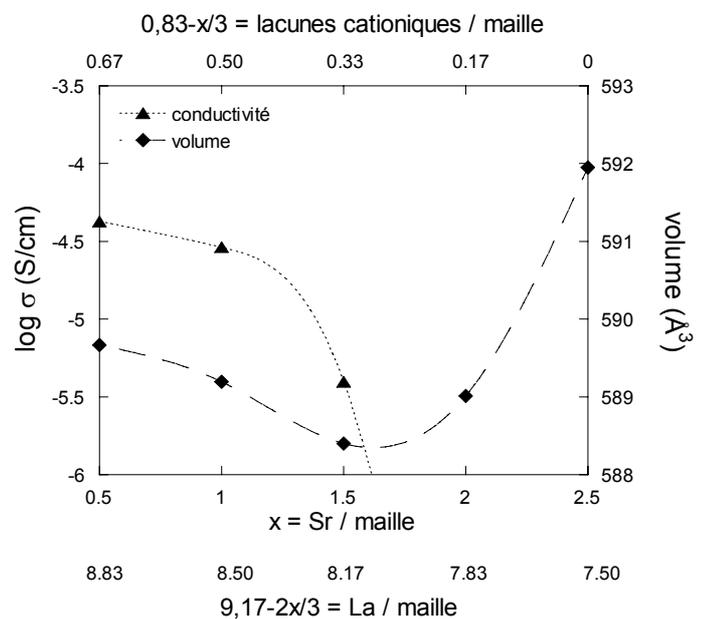


Figure VI.11 : Conductivité à 500°C et volume de maille d'apatites de formulation théorique $La_{9,17-2x/3}Sr_x□_{0,83-x/3}(SiO_4)_6O_{1,75}□_{0,25}$

La conductivité peut être considérée comme proportionnelle au produit d'une concentration de porteurs de charges par leur mobilité ($\sigma \sim C \cdot \mu$). Sa diminution est donc à relier à une diminution du nombre de charges mobiles et / ou de la mobilité. L'énergie d'activation quant à elle dépend avant tout de la mobilité (plus la mobilité est grande, plus l'énergie d'activation est faible). La diminution de la conductivité et de l'énergie d'activation en parallèle pourrait vouloir dire que les fortes interactions électrostatiques mises en évidence bloquent une partie des porteurs de charge (diminution de leur concentration) et facilitent en même temps le déplacement de celles qui peuvent encore rester en mouvement

(augmentation de la mobilité). Là encore, il serait probablement plus juste de raisonner en termes de dynamique de réseau plutôt qu'en termes de défauts ponctuels : la structure cristalline relativement complexe de l'apatite se prête cependant difficilement à une telle approche.

VI.2.3 Influence d'un excès d'oxygène

La dépendance thermique de la conductivité des apatites surstoechiométriques en oxygène ($\text{La}_{9,33+z/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+z/2}$) est présentée figure VI.12. La conductivité et l'énergie d'activation évaluées à 500°C sont données figure VI.13.

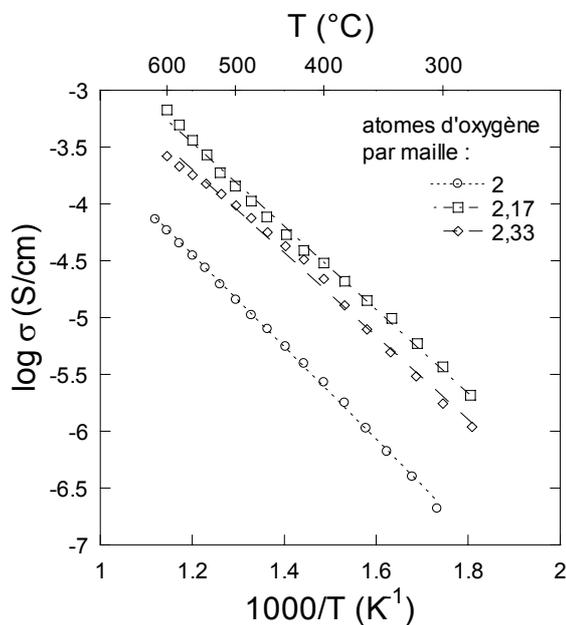


Figure VI.12 : Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité granulaire de pastilles de composition $\text{La}_{9,33+z/3}\square_{0,67-z/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+z/2}$

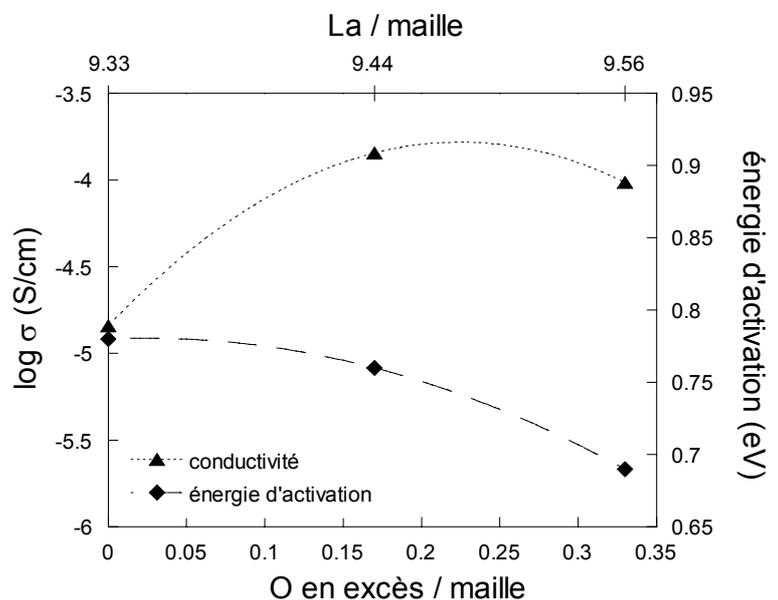


Figure VI.13 : Conductivité et énergie d'activation à 500°C d'apatites de formulation théorique $\text{La}_{9,33+z/3}\square_{0,67-z/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+z/2}$

L'amélioration de conductivité est ici particulièrement remarquable : un ordre de grandeur est gagné dès l'ajout de 0,17 atome d'oxygène supplémentaire par maille. Si les calculs de paramètres de maille effectués au chapitre précédent apportent peu d'informations sur la stoechiométrie des poudres, le comportement électrique est suffisamment marqué pour laisser penser que les compositions synthétisées diffèrent significativement de l'apatite stoechiométrique en oxygène. La littérature rapporte qu'un nombre maximal de 0,4 atomes d'oxygène en excès peut s'insérer dans une maille d'oxyapatite [LEO04] : les compositions

étudiées ici sont donc en deçà de ce seuil et comportent donc très probablement un nombre d'anions en excès proche de celui désiré.

La formulation à 0,33 atomes d'oxygène en excès par maille montre une conductivité légèrement inférieure à la précédente. La pastille analysée ici est la seule à présenter une forte porosité résiduelle (32%, *cf.* tableau V.6, page 119) : elle serait même à la limite du seuil de percolation défini dans le chapitre IV. La conductivité réelle du matériau est donc censée être bien supérieure à celle mesurée expérimentalement (d'un ordre de grandeur d'après les résultats du chapitre IV), faisant de cette formulation la meilleure candidate en terme de conductivité.

La diminution d'énergie d'activation est donc cohérente avec l'augmentation continue de conductivité. Elle doit de plus être estimée à une valeur plus faible (environ 0,1 eV de moins) pour l'échantillon à 0,33 atomes d'oxygène en excès par maille, confirmant que la conduction se produit beaucoup plus facilement.

VI.3 Bilan

Les différentes séries d'oxyapatites à stoechiométrie variable synthétisées ici ont permis d'aborder l'influence de divers paramètres sur la conduction des ions O^{2-} . L'apatite de référence $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ présente une conductivité déjà remarquable, à priori due à des mécanismes de diffusion des anions par des positions interstitielles (mécanisme rendu possible par la présence de 0,67 lacunes cationiques par maille).

La création de lacunes anioniques par substitution par des cations divalents a permis d'améliorer la conductivité d'un demi ordre de grandeur. La création de sites vacants en 2a a donc modifié les mécanismes de diffusion dans un sens qui tend à faciliter le passage des ions O^{2-} (augmentation significative de la conductivité et diminution de l'énergie d'activation). Cependant, les plus forts taux de substitution entraînent l'effet inverse : l'hypothèse la plus probable est que les interactions entre les différents défauts, dont les quantités augmentent avec les taux de substitution, deviennent trop fortes pour permettre une bonne diffusion des anions. Le volume et les paramètres de maille (rendus variables pour des stoechiométrie en défauts identiques par l'utilisation de trois cations substituants) semblent avoir une influence de second plan : les trois séries se comportent de manière globalement assez comparable.

Selon la nature du cation substituant, les phénomènes sont décalés vers des taux plus ou moins grands.

Les lacunes cationiques semblent aussi être dotées d'une importance capitale dans les mécanismes de conduction. Dans le cas d'oxyapatites stoechiométriques en oxygène, une légère diminution de leur nombre (contrôlé par substitution cationique) améliore la conductivité d'un demi ordre de grandeur. Le même type de comportement est observé lors d'un contrôle assuré par la substitution des tétraèdres silicatés par des aluminates : le maximum de conductivité est cependant observé pour un nombre de lacunes cationiques plus faible. Dans tous les cas, il existe un nombre de lacunes cationiques spécifique donnant une conductivité optimale.

Contre toute attente, la création de lacunes anioniques en parallèle d'une diminution du taux de lacunes cationiques a tendance à faire chuter très rapidement la conductivité : il est donc fort probable que la modification des chemins de diffusion des ions O^{2-} due à la présence de lacunes anioniques nécessite l'existence d'un plus grand nombre de lacunes cationiques pour permettre une bonne diffusion des anions. Ce point pourrait être vérifié en synthétisant des apatites dont les formulations comportent à la fois des lacunes anioniques et une plus grande quantité de lacunes cationiques. Ce point met en tout cas en évidence la complexité des mécanismes de diffusion mis en jeu dans ces matériaux, la présence de lacunes semblant donner un caractère "interstitiel" au mouvement des ions O^{2-} .

De plus, il ne faut pas perdre de vue que ces formulations contiennent un très grand nombre de défauts ponctuels pouvant interagir de manière répulsive ou attractive : atomes et lacunes d'oxygène sont donc soumis à un très grand nombre de forces qui peuvent tout aussi bien faciliter ou bloquer leur diffusion. L'existence de ces phénomènes a été mise en évidence au chapitre V par l'évolution discontinue des paramètres de maille de ces apatites, et peut expliquer la diminution continue de l'énergie d'activation, même lorsque la conductivité diminue. Les fortes interactions électrostatiques existant dans le réseau pour les plus fort taux de substitution semblent provoquer le blocage d'une partie des porteurs de charges tout en facilitant le déplacement de ceux qui peuvent encore se déplacer. Ce phénomène semble plus dépendre des défauts introduits par les substitutions par le strontium que du nombre de lacunes cationiques global.

L'apport d'atomes d'oxygène en excès dans des positions interstitielles est la méthode la plus efficace pour améliorer la conductivité (un ordre de grandeur, voire deux si on tient compte de l'influence de la porosité) : là encore, la présence concomitante de lacunes cationiques, même en plus faible quantité, semble être un moteur de la diffusion des anions.

L'étude du comportement électrique des différentes séries a donc permis de mettre en évidence la grande complexité des phénomènes de conductivité ionique dans les oxyapatites. Il ressort que les interactions entre défauts ont autant, sinon plus d'importance que la seule stoechiométrie des échantillons. Les mouvements des ions O^{2-} semblent être corrélés entre eux, et une approche par la simple considération des défauts ponctuels est insuffisante pour rendre compte des phénomènes se produisant réellement. Une modélisation des profils énergétiques visant à mettre en évidence les chemins de diffusion des ions O^{2-} les plus probables permettrait d'avoir une vision plus globale de la dynamique de réseau en prenant en compte les diverses interactions au sein du cristal. Des travaux relativement récents ont déjà donné des résultats encourageants dans cette voie prouvant l'importance de l'existence des lacunes cationiques pour assurer une conductivité remarquable [TOL03] [ISL03].

Enfin, les mécanismes de conduction ont été considérés comme uniquement dus à des déplacements d'ions. La coexistence d'un grand nombre de défauts peut amener à considérer leur association comme des dipôles. Ces dipôles peuvent être sensibles au champ électrique à fréquence variable utilisé pour la caractérisation en impédance complexe. Le courant de déplacement résultant de la réponse de ces dipôles a sûrement une part non négligeable dans les différents phénomènes observés au cours de ce travail. L'étude approfondie de la conductivité complexe et de la permittivité complexe en fonction de la fréquence serait sûrement un moyen de compléter harmonieusement les conclusions présentées ici. Cette approche ne donne en général de bons résultats que dans le cas de spectres d'impédance complexe montrant uniquement la réponse intrinsèque du matériau. Le fait de travailler sur des céramiques frittées ayant pour conséquence de donner des spectres d'impédance avec une réponse des joints de grains plus ou moins superposée à celle du matériau, il a été impossible d'entreprendre ce type d'étude. Seule la synthèse de monocristaux permettrait de pallier ce handicap et de se pencher rigoureusement sur cet aspect.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

De par leurs propriétés de conduction des ions O^{2-} , les oxyapatites sont des matériaux prometteurs en vue d'une application en tant qu'électrolyte dans des piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Leur étude a été abordée ici du point de vue des méthodes de synthèse et des caractérisations des propriétés électriques.

La littérature fait souvent état des bonnes propriétés de conduction de la formulation $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et précise qu'il est possible d'améliorer sensiblement ces propriétés par diverses substitutions. $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ étant prise comme formulation de référence, une étude systématique a été menée sur trois séries d'oxyapatites à stoechiométrie contrôlée :

- Une première série, de formulation générale $La_{9,33-x}Me_x\Box_{0,67}(SiO_4)_6O_{2-x/2}\Box_{x/2}$ vise à contrôler le taux de lacunes d'oxygène en substituant les cations La^{3+} trivalents par des cations Me^{2+} divalents. Trois cations substituants ont été retenus afin d'observer l'influence de leur rayon ionique : $Me^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}$ et Ba^{2+} .
- Une deuxième, de formulation générale $La_{9,33+z/3-x}Sr_x\Box_{0,67-z/3}(SiO_4)_6O_{2+z/2-x/2}\Box_{x/2-z/2}$ permet de contrôler le taux de lacunes cationiques par substitution par le strontium. Deux sous séries ont été préparées : la première, notée $La_{9,33-2x/3}Sr_x\Box_{0,67-x/3}(SiO_4)_6O_2$ est stoechiométrique en oxygène, la deuxième, notée $La_{9,17-2x/3}Sr_x\Box_{0,83-x/3}(SiO_4)_6O_{1,75}\Box_{0,25}$ contient 0,25 lacunes d'oxygène par maille.
- Une dernière série, de formulation générale $La_{9,33+z/3}(SiO_4)_6O_{2+z/2}$ vise à observer l'influence d'un excès d'oxygène dans la structure cristalline.

La préparation d'un grand nombre d'échantillons nécessitant une méthode de synthèse aussi simple et rapide que possible, la voie solide a été retenue. Le protocole de synthèse a été optimisé sur la composition de référence $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, et étendu aux oxyapatites substituées.

Le silicium et le lanthane ont été apportés par leurs oxydes (SiO_2 et La_2O_3), et les cations substituants par leurs carbonates ($MeCO_3$). L'alternance de cobroyages et de calcinations à $1450^\circ C$ a amené à des poudres relativement pures. Cependant, deux phases secondaires peuvent se former en cours de synthèse. La première (La_2SiO_5) tend à disparaître

en prolongeant les traitements thermiques. La deuxième ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) est par contre impossible à éliminer une fois formée. Lorsqu'elle est détectée, c'est toutefois en quantité très limitée. Ceci montre les limites des synthèses de poudres par voie solide : le seul moyen d'atteindre des puretés supérieures serait très probablement d'utiliser d'autres méthodes (notamment la voie sol-gel, coprécipitation...).

La densification du matériau est relativement difficile. Elle nécessite des températures élevées. Or la présence de l'impureté $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (même en très faible quantité) peut conduire à la formation d'un eutectique au-delà de 1600°C entraînant la fusion des pastilles. Le frittage a donc été réalisé dans tous les cas à 1550°C .

L'effet de la porosité sur les propriétés électriques a été mis en évidence sur l'apatite de référence frittée sous charge. De manière assez surprenante, la porosité a des répercussions sur la réponse en impédance complexe du volume du matériau. La localisation de la porosité au niveau des points triples de la microstructure a amené à considérer la porosité comme étant une deuxième phase incluse dans l'apatite : le matériau a été assimilé à un composite apatite - air. Cet aspect a été confirmé par comparaison des résultats expérimentaux avec divers modèles empiriques rendant compte de l'évolution des conductivités et permittivités apparentes du matériau avec la proportion de porosité. Un seuil de percolation semble par ailleurs être atteint à partir de 30% de porosité.

L'influence de la stoechiométrie a été détaillée après caractérisation des propriétés électriques des apatites substituées. La conductivité dépend grandement de la quantité de porteurs de charges : la création d'un petit nombre de lacunes d'oxygène l'améliore significativement, mais les meilleurs résultats sont obtenus pour les formulations excédentaires en oxygène. Les paramètres de maille (modifiés par l'utilisation de différents cations substituants) ont finalement une importance de second plan. Par contre, le taux de lacunes cationiques s'avère être un paramètre de première importance. Il est nécessaire que ce dernier soit suffisant pour autoriser la diffusion des ions O^{2-} par des chemins particuliers, sous peine de voir la conductivité diminuer très rapidement. De plus, la quantité et la répartition des défauts au sein de la structure cristalline doivent être considérées. Des caractérisations structurales poussées sont donc nécessaires afin de les localiser avec précision. Les fortes interactions électrostatiques engendrées par un trop grand nombre de défauts peuvent provoquer un blocage des porteurs de charge. Quoiqu'il en soit, les phénomènes de conduction doivent ici être abordés en considérant la dynamique du réseau, les déplacements

d'ions semblant être fortement corrélés entre eux. Le fait de considérer la conduction des ions O^{2-} par le seul biais des défauts ponctuels semble être en effet trop simpliste. La physionomie des chemins de diffusion au sein des grands tunnels dépend en fait principalement de leur environnement, et ce de façon complexe.

Si l'on devait à l'issue de ce travail proposer l'électrolyte apatitique idéal, la réponse s'articulerait essentiellement autour de deux points : en tout premier lieu le choix de la formulation chimique la plus adaptée et en second lieu les caractéristiques du massif. Pour l'application dans une SOFC il faut garder à l'esprit le cahier des charges qui nécessite d'avoir un matériau stable en atmosphères oxydante et réductrice, inerte chimiquement à haute température vis à vis des électrodes et ayant un coefficient de dilatation adapté.

Concernant la formulation chimique, ce travail nous a montré que la conductivité ionique pouvait être améliorée par la présence de porteurs de charge en excès associée à la présence de lacunes cationiques en quantité suffisante, contrôlée par l'incorporation de cations divalents de gros volume. Une formulation du type $La_{9,33}Ba_x\Box_{0,67-x}(SiO_4)_6O_{2+x}$ (avec $0 < x < 0,67$) pourrait être envisagée avec une valeur de x fixée par exemple autour de 0,17. Une étude structurale approfondie serait toutefois nécessaire pour vérifier le nombre et la localisation exacte des cations substituants, des lacunes cationiques et des ions oxydes excédentaires.

Le mouvement des ions O^{2-} semblant corrélé, une modélisation des profils énergétiques visant à mettre en évidence les chemins de diffusion les plus probables permettrait d'avoir une vision plus globale de la dynamique de réseau en prenant en compte les interactions au sein du cristal. Il pourrait également être intéressant de caractériser les matériaux par spectrométrie infrarouge en température, afin de mieux observer les phénomènes de vibration des ions et en particulier des porteurs de charges au sein du réseau.

L'électrolyte entrant dans la constitution d'une pile SOFC se présentant généralement sur la forme d'un massif polycristallin fritté, il est indispensable d'avoir un minimum de connaissances sur le lien qu'il existe entre la microstructure et les propriétés électriques. L'influence de la porosité étudiée ici a montré son effet néfaste sur la conductivité intrinsèque des oxyapatites. On peut donc avancer avec certitude l'idée que le matériau d'électrolyte doit être le plus dense possible. Cette nécessité va de plus dans le sens du cahier des charges qui stipule que l'électrolyte doit être étanche pour éviter le contact direct entre l'oxygène et

l'hydrogène. De plus, même si elle n'a pas été étudiée ici, la réponse des joints de grains présentant une relaxation supplémentaire augmentant l'impédance globale des matériaux, elle a également un caractère limitant sur les performances en conductivité. L'idéal serait finalement d'avoir un monocristal correctement orienté entre des électrodes elles aussi en matériaux apatitiques. En particulier il paraît tout à fait envisageable en ce qui concerne l'anode d'utiliser un cermet poreux apatite / Ni. Si la mise en œuvre d'un monocristal dans une SOFC est complètement utopique, il serait par contre intéressant de réfléchir à une technique de mise en forme qui permettrait d'avoir un massif polycristallin à grains orientés.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [**ABE83**] P. Abélard. (1983). "*Etude du transport de charges dans les conducteurs ioniques. Cas de la forstérite, des oxydes de structure fluorine, des verres silicatés alcalins*". Orléans, U.E.R de Sciences Fondamentales et Appliquées.
- [**ABR01**] E.J. Abram, D.C. Sinclair et al. (2001). "*A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$* ." *Journal of Materials Chemistry* **11** : 1978-1979.
- [**AGR99**] R.C. Agrawal and R.K. Gupta (1999). "*Review Superionics solids : composite electrolyte phase - an overview*." *Journal of Materials Science* **34** : 1131-1162.
- [**ARC42**] G.E. Archie (1942). "The electrical resistivity log as an aid to determining some reservoir characteristics." *Transactions of the AIME* **146**: 54-62.
- [**ARI00**] H. Arikawa, H. Nishiguchi et al. (2000). "*Oxide ion conductivity in Sr-doped $La_{10}Ge_6O_{27}$ apatite oxide*." *Solid State Ionics* **136-137** : 31-37.
- [**ARM01**] T. Armstrong, F. Prado et al. (2001). "*Synthesis, crystal chemistry, and oxygen permeation properties of $LaSr_3Fe_{3-x}Co_xO_{10}$ ($0 < x < 1.5$)*." *Solid State Ionics* **140** : 89-96.
- [**BAD96**] S.P.S Badwal and K. Foger (1996). "*Solid oxide electrolyte fuel cell review*." *Ceramics International* **22** : 257-265.
- [**BAD98**] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi et al. (1998). "*An investigation of conductivity, microstructure and stability of electrolyte compositions in the system 9mol% (Sc_2O_3 - Y_2O_3)- $ZrO_2(Al_2O_3)$* ." *Solid State Ionics* **109** : 167-186.
- [**BENK02**] M. Benkaddour, P. Conflant et al. (2002). "*Evolution of microstructure and impedance upon the sintering of a Bi-Pr-V-based fluorite type oxide conductor*." *Solid State Ionics* **146** : 175-184.
- [**BENK00**] M. Benkaddour, M.C. Steil et al. (2000). "*The influence of particle size on sintering and conductivity of $Bi_{0,85}Pr_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$ ceramics*." *Journal of Solid State Chemistry* **155** : 273-279.
- [**BENM99**] H. Benmoussa, M. Mikou et al. (1999). "*Synthesis an physicochemical study of new rare-earth-containing vanado calcic oxyapatites*." *Materials Research Bulletin* **34(9)** : 1429-1434.
- [**BENM00**] H. Benmoussa, M. Mikou, et al. (2000). "*Electrical properties of lanthanum containing vanadocalcic oxyapatite*." *Materials Research Bulletin* **35** : 369-375.
- [**BENWIENS**] benwiens.com

- [BER02] P. Berastegui, S. Hull et al. (2002). "*A structural investigation of $La_2(GeO_4)O$ and alkaline-earth-doped $La_{9,33}(GeO_4)_6O_2$* ." Journal of Solid State Chemistry **168** : 294-305.
- [BER83] S. Bernal, F.J. Botana et al. (1983). "*Thermal evolution of a sample of La_2O_3 exposed to the atmosphere*." Thermochimica Acta **66** : 139-145.
- [BER93] D. Bernache-Assollant, M. Soustelle et al. (1993). "*Chimie-physique du frittage*". Forceram.
- [BER03] D. Bernache-Assollant, A. Ababou et al. (2003). "*Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ - I. Calcination and particle growth*." Journal of the European Ceramic Society **23**: 229-241.
- [BOC01] P. Abélard, P. Boch et al. (2001). "*Propriétés et applications des céramiques*". Hermes Science Publications.
- [BOE03] C.B. Boechat, J. Terra et al. (2003). "*Reduction by hydrogen of vanadium apatite solid solution*." Physical Chemistry and Chemical Physics **5** : 4290-4298.
- [BOT99] J.V. Bothe and P.W. Brown (1999). "*The stabilities of calcium arsenates at 23+/- 1°C*." Journal of Hazardous Materials **B69** : 197-207.
- [BOU01] A. Bouhaouss, A. Laghizil et al. (2001). "*Mechanism of ionic conduction in oxy and hydroxyapatite structure*." International Journal of Inorganic Materials **3** : 743-747.
- [CAR01] J. Carpena, L. Boyer et al. (2001). " *Ca^{2+} , $PO_4^{3-} = Ln^{3+}$, SiO_4^{4-} coupled substitution in the apatite structure : stability of the mono-silicated fluor-britholite*." Earth and Planetary Sciences **333** : 373-379.
- [CEL05] S. Célérier, C. Laberty et al. (2005). "*New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $La_{9,33}Si_6O_{26}$* ." Ceramics International article in press.
- [CHEN02] X.J. Chen, K.A. Khor et al. (2002). "*Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte*." Materials Science and Engineering **A335** : 246-252.
- [CHI03] E. Chinarro, J.R. Jurado et al. (2003). "*Bulk and grain boundary conductivity of $Ca_{0,97}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ materials*." Solid State Ionics **160** : 161-168.
- [CHO01] J.H. Choi, J.H. Jang, et al. (2001). "*Microstructure and cathodic performance of $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_3$ / yttria-stabilized zirconia composite electrodes*." Electrochimica acta **46** : 867-874.
- [CHR97] A.N. Christensen, R.G. Hazell et al. (1997). "*Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites*." Acta Chemica Scandinavia **51** : 37-43.
- [CLUB.PAC] Mosdale, R. and P. Stevens ClubPAC.net.

- [DEP94] C. Déportes, M. Duclos et al. (1994). "*Electrochimie des solides*". Grenoble, Presses Universitaires de Grenoble.
- [EGU97] K. Eguchi (1997). "*Ceramic materials containing rare earth oxides for solid oxide fuel cell.*" *Journal of Alloys and Compounds* **250** : 486-491.
- [ELL94] J.C. Elliott (1994). "*Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates.*" Amsterdam, Elsevier.
- [ESA92] T. Esaka and T. M.-a. Iwahara (1992). "*Oxide ion conduction in the solid solution based on the scheelite-type oxide $PbWO_4$.*" *Solid State Ionics* **52** : 319-325.
- [ESA00] T. Esaka (2000). "*Ionic conduction in substituted scheelite-type oxides.*" *Solid State Ionics* **136-137** : 1-9.
- [FAH82] J.A. Fahey and A. Weber (1982). "*The crystal structure and stoichiometry of the $Ca_{2+x}Nd_{8-x}(SiO_4)_6O_{2-0.5x}$ system*". The rare earths in modern science and technology, Plenum Publishing Corporation. **3** : 341-344.
- [FEL72] J. Felsche (1972). "*Rare earth silicates with the apatite structure.*" *Journal of Solid State Chemistry* **5** : 266-275.
- [FLO99] D.Z. di Florio and R. Muccillo (1999). "*Sintering of zirconia-yttria ceramics studied by impedance spectroscopy.*" *Solid State Ionics* **123** : 301-305.
- [FON01] F.C. Fonseca, M.C. Steil et al. (2001). "*Grain-sized influence on the phase transition of $Bi_{26}Mo_9WO_{69}$: an X-ray diffraction and impedance spectroscopy study.*" *Solid State Ionics* **140** : 161-171.
- [FUL] www-llb.cea.fr/winplotr/winplotr.htm.
- [GEO03a] S. Georges (2003). "*Etude de nouveaux conducteurs par ions O^{2-} dérivés de $La_2Mo_2O_9$.*" Le Mans, Université du Maine.
- [GEO03b] S. Georges (2003). *Zlive*. Le Mans.
- [GIB98] I.R. Gibson, G.P. Dransfield et al. (1998). "*Sinterability of commercial 8 mol% yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity.*" *Journal of Materials Science* **33** : 4297-4305.
- [HAT97] Z. Hatim, M. Frèche et al. (1997). *Bioceramics* **10** : 375-378.
- [HAY63] E. Hayet and H. Newesely (1963). "*Pentacalcium monohydroxyorthophosphate (hydroxyapatite).*" *Inorganic Syntheses* **7** : 63-65.
- [HER01] J. Van Herle, R.V. Cavieres et al. (2001). "*Microstructure-conductivity correlation for hot-pressed 8YSZ powders.*" *Journal of the European Ceramic Society* **21** : 1851-1854.
- [HIG00] M. Higuchi, K. Kodaira et al. (2000). "*Nonstoichiometry in apatite-type neodymium silicate single crystals.*" *Journal of Crystal Growth* **261** : 317-321.

- [ISH95] T. Ishihara, H. Matsuda et al. (1995). "*Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃-based perovskite type oxide.*" Solid State Ionics **79** : 147-151.
- [ISL03] M.S. Islam, J.R. Tolchard et al. (2003). "*An apatite for fast oxide ion conduction.*" The Royal Society of Chemistry : 1486-1487.
- [IVE01] E. Ivers-Tiffé, A. Weber et al. (2001). "*Materials and technologies for SOFC-components.*" Journal of the European Ceramic Society **21** : 1805-1811.
- [JON77] A.K. Jonscher (1977). "*The "universal" dielectric response.*" Nature **267** : 673-679.
- [JOR01] M.J. Jorgensen, S. Primdahl et al. (2001). "*Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM-YSZ composite cathodes.*" Solid State Ionics **139** : 1-11.
- [KAY64] M.Y. Kay and R. A. Young (1964). "*Crystal structure of hydroxyapatite.*" Nature **204(4963)** : 1050-1052.
- [KEC54] P.H. Keck, H. V. Horn et al. (1954). "*Floating zone recrystallization of silicon.*" The Review of Scientific Instruments **25** : 331-334.
- [KEP02] L. Kepinski, D. Hreniak et al. (2002). "*Microstructure and luminescence properties of nanocrystalline cerium silicates.*" Journal of Alloys and Compounds **341** : 203-307.
- [KHA02] V.V. Kharton and F. M. B. Marques (2002). "*Mixed ionic-electronic conductors : effects of ceramic microstructure on transport properties.*" Current Opinion in Solid State and Materials Science **6** : 261-269.
- [KIZ03] T. Kizuki, M. Ohgaki et al. (2003). "*Synthesis of new biocompatible apatite-type rare-earth silicates*". Bioceramics, Sydney, Australia, Trans Tech Publication.
- [KLE95] M. Kleitz, L. Dessemond et al. (1995). "*Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias.*" Solid State Ionics **75** : 107-115.
- [KLE97] M. Kleitz and M.C. Steil (1997). "*Microstructure blocking effect versus effective medium theories in YSZ.*" Journal of the European Ceramic Society **17** : 819-829.
- [KOL95] U. Kolitsch, H.J. Seifert et al. (1995). "*The identity of monoclinic La₂O₃ and monoclinic Pr₂O₃ with La_{9.33}(SiO₄)₆O₂ and Pr_{9.33}(SiO₄)₆O₂, respectively.*" Journal of Solid State Chemistry **120** : 38-42.
- [KUM05] B. Kumar, C. Chen, et al. (2005). "*Electrical properties of heterogeneously doped yttria stabilized zirconia.*" Journal of Power Sources **140** : 12-20.
- [KUS95] D. Kuscer, J. Holc et al. (1995). "*Interaction between a thick film LaMnO₃ cathode and YSZ SOFC electrolyte during high temperature ageing.*" Solid State Ionics **78**.

- [LAB97] J.A. Labrincha, J. R. Frade et al. (1997). "*Protonic conduction in La₂Zr₂O₇-based pyrochlore materials.*" *Solid State Ionics* **99** : 33-40.
- [LAC96] J.L. Lacout, E. Mejdoubi et al. (1996). *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* **7** : 371-374.
- [LAG93] A. Laghzizil, A. Bouhaouss et al. (1993). "*Mixed ionic conductivities in sodium fluoroapatites.*" *Solid State Ionics* **67** : 137-143.
- [LAG99] A. Laghzizil, S.E. Hajjaji et al. (1999). "*Ionic conductivities of lithium fluorapatites.*" *Solid State Ionics* **126** : 245-250.
- [LAG00] A. Laghzizil, N. Elhrech et al. (2000). "*Removal of fluoride from moroccan phosphate and synthetic fluoroapatite.*" *Journal of Fluorine Chemistry* **101** : 69-73.
- [LAG01a] A. Laghzizil, N. ElHerch et al. (2001). "*Comparison of electrical properties between fluorapatite and hydroxyapatite materials.*" *Journal of Solid State Chemistry* **156** : 57-60.
- [LAG01b] A. Laghzizil, N. Elherch et al. (2001). "*Electrical behavior of hydroxyapatites M₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (M = Ca, Pb, Ba).*" *Materials Research Bulletin* **36** : 953-962.
- [LAZ96] S. Lazure, C. Vernochet et al. (1996). "*Composition dependance of oxide anion conduction in the BIMEVOX family.*" *Solid State Ionics* **90** : 117-123.
- [LEE99] C.K. Lee and C. S. Ong (1999). "*Synthesis and characterization of rare earth substituted bismuth vanadate solid electrolytes.*" *Solid State Ionics* **117** : 301-310.
- [LEO03] L. Leon-Reina, M.C.M. Sedenio et al. (2003). "*Crystalchemistry and oxide ion conductivity in the lanthanum oxygermanate apatite series.*" *Chemical Materials* **15** : 2099-2108.
- [LEO04] L. Leon-Reina, E.R. Losilla et al. (2004). "*Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite.*" *Journal of Materials Chemistry* **14** : 1142-1149.
- [LER01] N. Leroy (2001). "*Modélisation du spectre vibrationnel des apatites par microspectrométrie Raman*". Paris. Paris, Université René Descartes (Paris V).
- [LI99] C.R. Li and T. B. Tang (1999). "*A new method for analysing ono-isothermal thermoanalytical data from solid-state reactions.*" *Thermochimica Acta* **325** : 43-46.
- [LIU03] Y.L. Liu, S. Primdahl et al. (2003). "*Effects of impurities on the structure in Ni/YSZ-YSZ half-cells for SOFC.*" *Solid State Ionics* **161** : 1-10.
- [LU02] C.J. Lu, S. Senz et al. (2002). "*The impact of YSZ surface steps on structure morphology of La₂Zr₂O₇ islands growing on YSZ (001) surfaces by vapour-solid reaction.*" *Surface Science* **515** : 507-516.

- [LUC03] S. Lucas (2003). "Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques et yttriques." Université de Limoges.
- [MIN93] N.Q. Minh Q. (1993). "Ceramic fuel cells." Journal of The American Ceramic Society **76(3)** : 563-588.
- [NAD02a] T. Naddari (2002). "Synthèse, structure et propriétés des apatites lacunaires : une option pour le piégeage du plomb." Sfax, L'Université de Sud, Faculté des Sciences de Sfax.
- [NAD02b] T. Naddari, J.M. Savariault et al. (2002). "Conductivity and structural investigation in lacunary $Pb_6Ca_2Li_2(PO_4)_6$ apatite." Journal of Solid State Chemistry **166** : 237-244.
- [NAK95] S. Nakayama, H. Aono et al. (1995). "Ionic conductivity of $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$ and Dy)." Chemistry Letters : 431-432.
- [NAK98] S. Nakayama and M. Sakamoto (1998). "Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $RE_{10}Si_6O_{27}$ ($RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$)." Journal of the European Ceramic Society **18** : 1413-1418.
- [NAK99] S. Nakayama, M. Sakamoto et al. (1999). "Oxide ionic conductivity of apatite type $Nd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ single crystal." Journal of the European Ceramic Society **19** : 507-510.
- [NAK01a] S. Nakayama and M. Higuchi (2001). "Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ ($RE = Pr, Nd$ and Sm) single crystals." Journal of Materials Science Letters **20** : 913-915.
- [NAK01b] S. Nakayama and M. Sakamoto (2001). "Ionic conductivities of apatites-type $La_x(GeO_4)_6O_{1.5x-12}$ ($x = 8 - 9.33$) polycrystals." Journal of Materials Science Letters **20** : 1627-1629.
- [NOM97] K. Nomura, and S. Tanase (1997). "Electrical conduction behaviour in $(La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-d}$ ($M^{III} = Al, Ga, Sc, In, Lu$) perovskite." Solid State Ionics **98** : 229-236.
- [PACO] <http://veille.reseaupaco.org/>
- [PAS01a] P. Pasierb, R. Gajerski et al. (2001). "Studies on the binary system Li_2CO_3 - $BaCO_3$." Physica B **304** : 463-476.
- [PAS01b] P. Pasierb, S. Komornicki et al. (2001). "Structural properties of Li_2CO_3 - $BaCO_3$ system derived from IR and Raman spectroscopy." Journal of Molecular Structure **596** : 151-156.
- [PIM98] A. Pimenov, J. Ullrich et al. (1998). "Ionic conductivity and relaxations in ZrO_2 - Y_2O_3 solid solutions." Solid State Ionics **109**: 111-118.
- [PIR01] A.M. Pires, and M.R. Davolos (2001). "Luminescence of europium(III) and manganese(II) in barium zinc orthosilicate." Chemical Materials **13** : 21-27.

- [RAO02] K.K. Rao, T. Banu et al. (2002). "Preparation and characterization of bulk and nano particles of $La_2Zr_2O_7$ and $Nd_2Zr_2O_7$ by sol-gel method." *Materials Letters* **54** : 205-210.
- [ROB95] S.A. Robbins, R. G. Rupard et al. (1995). "Some observations on the use of strontium carbonate as a temperature standard for DTA." *Thermochimica Acta* **269/270** : 43-49.
- [ROB99] T. Robin, D. Bernache-Assollant et al. (1999). "Influence of grinding method on $Pb_3(VO_4)_{1.6}(PO_4)_{0.4}$ sinterability." *Powder Technology* **103** : 10-18.
- [ROS77] M.P. Rosynek and D. T. Magnuson (1977). "Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide." *Journal of Catalysis* **46 (3)** : 402-413.
- [SAN01] J.E.H. Sansom, D. Riching et al. (2001). "A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phase, $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$." *Solid State Ionics* **139** : 205-210.
- [SAN04] J.E.H. Sansom and P. R. Slater (2004). "Oxide ion conductivity in the mixed Si/Ge apatite-type phases $La_{9.33}Si_{6-x}Ge_xO_{26}$." *Solid State Ionics* **167** : 23-27.
- [SAT96] M. Sato, Y. Kono et al. (1996). "Bulk and grain boundary ionic conduction in lithium rare earth-silicate " $LiLnSiO_4$ " ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$)." *Solid State Ionics* **83** : 249-256.
- [SAU02] A.L. Sauvet, J. Fouletier, et al. (2002). "Surface properties and physicochemical characterizations of a new type of anode material, $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3-d}$, for a Solid Oxide Fuel Cell under methane at intermediate temperature." *Journal of Catalysis* **209** : 25-34.
- [SCH78] L.W. Schroeder and M. Mathew (1978). "Cation ordering in $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$." *Journal of Solid State Chemistry* **26** : 383-387.
- [SEN99] N. Sénamaud (1999). "Incorporation du césium dans une matrice céramique de type apatitique." Limoges, Université de Limoges.
- [SER00] A. Serret, M.V. Cabanas et al. (2000). "Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum(III)-created anionic vacancies." *Chemical Materials* **12** : 3836-3841.
- [SKE02] M.G. Skellern and J.M.S. Skakle (2002). "Subsolidus relations in the $BaO-La_2O_3-V_2O_5$ phase diagram." *Journal of the European Ceramic Society* **22** : 2933-2937.
- [SHA76] R.D. Shannon (1976). "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". *Acta Crystallographica* **A32** : 751-767
- [SLA98] P.R. Slater, J.T.S. Irvine et al. (1998). "The structure of the oxide ion conductor $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ by powder neutron diffraction." *Solid State Ionics* **107** : 319-323.

- [SOU99] M.F. de Souza and D.P.F. de Souza (1999). "*Liquid phase sintering of Re_2O_3 YSZ ceramics : part II - Grain boundary electrical properties.*" Journal of Materials Science **34** : 6107-6114.
- [STE00] B.C.H. Steele (2000). "*Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C.*" Solid State Ionics **129** : 95-110.
- [TAK78] T. Takahashi, S. Tanase et al. (1978). "*Electrical conductivity of some hydroxyapatites.*" Electrochimica acta **23** : 369-373.
- [TAK98] M. Takahashi, K. Uematsu, et al. (1998). "*Single-crystal growth and structure determination of a new oxide apatite, $NaLa_9(GeO_4)_6O_2$.*" Journal of Solid State Chemistry **139** : 304-309.
- [TAKA00] M. Takashima (2000). "*Preparation and properties of binary rare-earth oxide-fluoride.*" Journal of Fluorine Chemistry **105** : 249-256.
- [TAKE00] H. Takeda, M. Ohgaki et al. (2000). "*Formation mechanism and synthesis of apatite-type structure $Ba_{2+x}La_{8-x}(SiO_4)_6O_{2-\delta}$.*" Journal of The American Ceramic Society **83** (11) : 2884-2886.
- [TER99] K. Teraoka, A. Ito et al. (1999). "*Hydrothermal growth of hydroxyapatite single crystals under natural convection.*" Journal of Materials Research **14** (6) : 2655-2661.
- [THA97] V. Thangadurai, A.K. Shukla et al. (1997). "*Oxide-ion conduction in anion-deficient double perovskite, $Ba_2BB'O_{5.5}$ ($B = Li, Na ; B' = Mo, W, Te$).*" Solid State Ionics **104** : 277-283.
- [THA02] V. Thangadurai, R.A. Huggins et al. (2002). "*Use of simple ac technique to determinate the ionic and electronic conductivities in pure and Fe-substituted $SrSnO_3$ perovskites.*" Journal of Power Sources **108** : 64-69.
- [TIA00] C. Tian and S. W. Chan (2000). "*Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO_2 doped with Y_2O_3 .*" Solid State Ionics **134** : 89-102.
- [TOL03] J.R. Tolchard, M.S. Islam et al. (2003). "*Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials $La_{9,33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$.*" Journal of Materials Chemistry **13** : 1956-1961.
- [TOR98] L. Tortet, J.R. Gavarri, et al. (1998). "*Percolation and modelling of proton conduction in polymer/brushite composites.*" Journal of Solid State Chemistry **141** : 392-403.
- [TZV99a] G. Tzvetkov and N. Minkova (1999). "*Application of mechanochemical treatment to the synthesis of A- and G-forms of $La_2Si_2O_7$.*" Solid State Ionics **116** : 241-248.
- [TZV99b] G. Tzvetkov and N. Minkova (1999). "*Mechanochemical stimulation of the synthesis of lanthanum oxyapatite.*" Materials Letters **39**: 345-358.

[VER00] P. Vernoux, M. Guillodo et al. (2000). "*Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cell.*" *Solid State Ionics* **135** : 425-431.

[YAM00] O. Yamamoto (2000). "*Solid oxide fuel cell : fundamental aspects and prospects.*" *Electrochimica acta* **45** : 2423-2435.

[YAM88] K. Yamashita, H. Owada et al. (1988). "*Ionic conduction in apatite solid solutions.*" *Solid State Ionics* **28-30** : 660-663.

[YAM90] K. Yamashita, H. Owada et al. (1990). "*Protonic conduction in yttrium-substituted hydroxyapatite ceramics and their applicability to H₂-O₂ fuel cell.*" *Solid State Ionics* **40/41** : 918-921.

[ZHA01] X. Zhang, S. Ohara et al. (2001). "*Interaction of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} electrolyte with Fe₂O₃, Co₂O₃ and NiO anode materials.*" *Solid State Ionics* **139** : 145-152.

Annexes

Annexe 1 : Les différentes structures de SOFC

Les SOFC peuvent se présenter sous quatre types de structures différentes.

- La structure tubulaire

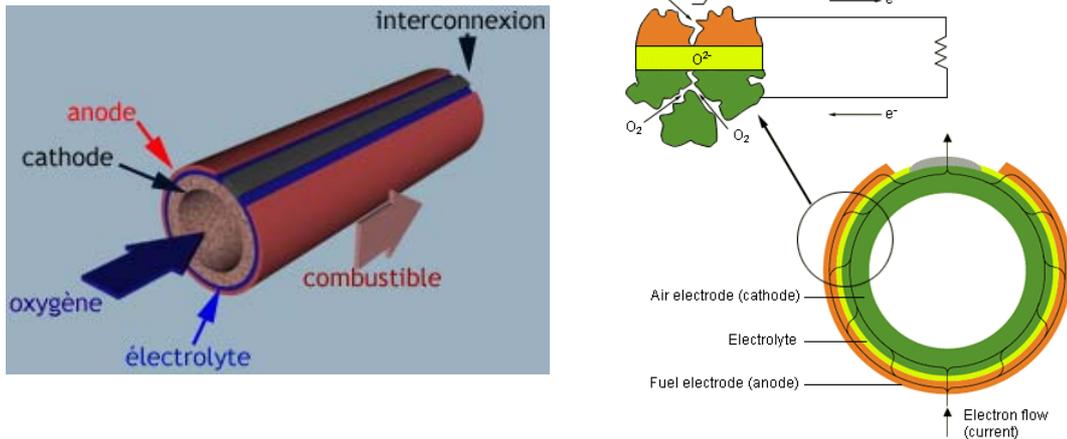


Figure A.1.1 : SOFC à structure tubulaire

La structure tubulaire a été la plus développée. Il en existe un modèle opérationnel aux Pays Bas, qui a été élaboré par la société Siemens-Westinghouse. Un tube poreux en zircone stabilisée au calcium est utilisé comme support. La surface externe est couverte successivement par des couches différentes : d'abord la cathode, puis l'électrolyte et enfin l'anode (figure A.1.1). L'avantage de cette technologie est la liberté de dilatation de tube en température et un nombre de joints minimal.

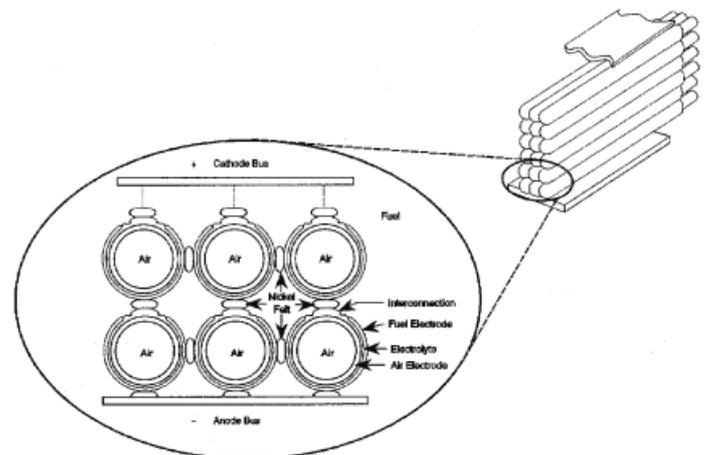


Figure A.1.2 : Assemblage de plusieurs cellules de structure tubulaire

Afin de générer des quantités d'électricité significatives commercialement, plusieurs doivent être connectées ensemble dans un module générateur (figure A.1.2). La connexion est faite à l'aide de feutres en nickel qui assurent les contacts électriques entre les cellules.

L'accommodation des feutres en nickel permet à chaque cellule de se dilater et de se contracter indépendamment de la cellule adjacente quand la température change dans l'assemblage. Dans un assemblage typique, les cellules tubulaires sont orientées verticalement, le côté fermé étant vers le bas.

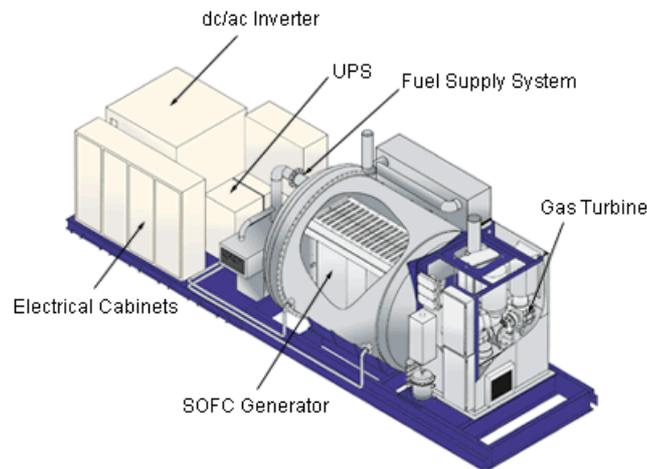


Figure A.1.3 : Système hybride SOFC + turbine à gaz

Pendant le développement des SOFC, il a été découvert qu'en mettant le dispositif sous pression, on observait une augmentation du voltage et une amélioration du rendement. En combinant un module SOFC et une turbine à gaz, le rendement électrique augmente de manière conséquente. C'est ainsi qu'est venue l'idée du système hybride SOFC sous pression/turbine à gaz (figure A.1.3). Dans un tel système, l'air est pressurisé par le compresseur de la turbine et chauffé dans un collecteur avant d'entrer dans le module. L'échappement résultant est un flux de gaz chaud pressurisé qui entraîne la turbine du générateur. L'avantage de ce cycle combiné – ou hybride – est que la pile à combustible et la turbine à gaz produisent en même temps de l'énergie en utilisant le même combustible et le même flux d'air. Ainsi le rendement de l'ensemble du dispositif peut atteindre les 70%.

- La structure planaire

Cette technologie est plus récente que la technologie tubulaire. Elle consiste en un sandwich de plaques céramiques reliées par l'interconnecteur séparant par là même le combustible du comburant (figure A.1.4). A partir de cette technologie, deux

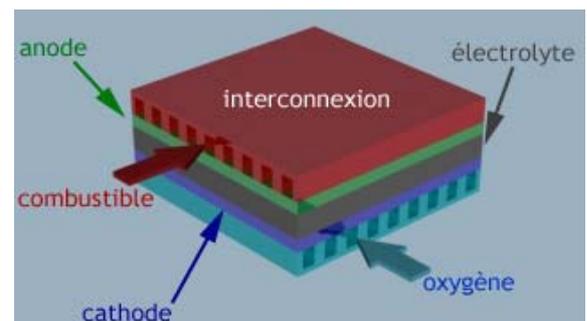


Figure A.1.4 : SOFC à structure planaire

variantes sont proposées : la technologie « cross flow » où le combustible et le comburant circulent perpendiculairement, la technologie « counter flow » avec une circulation à contresens. Ses avantages sont une bonne conduction thermique, une structure plus compacte avec des puissances massique et volumique supérieures à celles de la technologie tubulaire (et donc un démarrage plus rapide). Les inconvénients concernent l'étanchéité des cellules et la mise au point des plaques d'interconnexion [YAM00] [MIN93] [CLUBPAC]. Cette technologie a surtout été développée par les sociétés Sulzer-Hexis, CFCL, Delphi...

- La structure monolithique

Un autre type de PAC/SOFC est l'assemblage monolithique (figure A.1.5). Il fut présenté dès 1984 par le Argonne National Laboratory. Cette structure est plus compacte que ses concurrentes, et présente donc une plus grande densité de puissance par unité de volume. Si la faisabilité de telles structures a été démontrée en laboratoire à petite échelle, de nombreux obstacles restent encore à surmonter pour des échelles plus grandes, notamment du point de vue des procédés de fabrication ou encore de la tenue des matériaux. Plus récemment (1998), Mitsubishi Heavy Industry a repris à son compte cette technologie et l'a aménagée pour construire une pile délivrant 5 kW de puissance, que la firme dit avoir testée avec succès [CLUBPAC].

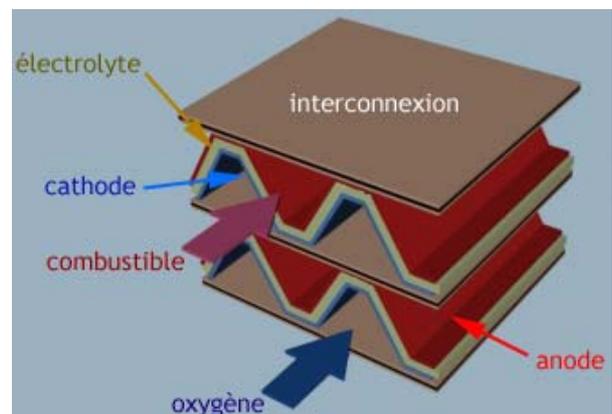


Figure A.1.5 : SOFC à structure monolithique

- La structure plane radiale

La technologie Sultzer, de concept HEXIS (Heat Exchanger Integrated Stack) est dite planaire radiale ou planaire circulaire (figure A.1.6). De conception planaire (cathode, électrolyte, anode, interconnecteur), le stack est circulaire et évidé en son centre par lequel arrive le combustible (gaz naturel). Le comburant (air) arrive par l'extérieur du tube. Les gaz sont distribués aux électrodes par les canaux de l'interconnecteur. Le combustible non consommé est brûlé en sortie, produisant de la chaleur qui peut être échangée avec une source d'eau.

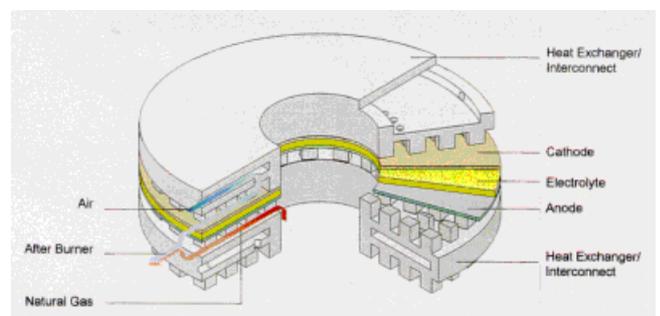


Figure A.1.6 : SOFC à structure plane radiale

Annexe 2 : Modélisation des propriétés électriques des matériaux polycristallins

La spectroscopie d'impédance complexe mesure la réponse d'un système électrochimique à une perturbation de tension alternative de fréquence variable et de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire.

L'échantillon peut être n'importe quelle cellule électrochimique constituée d'un matériau solide ou liquide entre deux électrodes collectrices de courant. La grandeur mesurée par l'analyseur de réponse en fréquence est la fonction de transfert h définie comme le rapport des transformées de Laplace des variations des fonctions de sortie et d'entrée, donc du courant sortant de la tension appliquée.

Ce paragraphe se propose de faire le lien entre la technique utilisée (la spectroscopie d'impédance complexe) et la propriété physique étudiée (le transport ionique), à travers les grandeurs mesurées (conductivité et permittivité diélectrique).

La première partie décrit les principes et fondements théoriques de la méthode. La seconde partie aborde le phénomène de transport de matière dans les solides et dans les liquides. La troisième partie tente de faire le lien entre la propriété et la mesure expérimentale. La dernière partie présente enfin rapidement l'aspect expérimental de l'acquisition des données en décrivant l'appareillage utilisé.

A.2.1 Aspect théorique

Pour comprendre et interpréter les grandeurs déterminées par la spectroscopie d'impédance complexe, il faut connaître les principaux dipôles passifs et leurs réponses à un champ électrique. Le paragraphe suivant propose un rappel dans les domaines temporel et complexe.

A.2.1.1 Domaine temporel et notation complexe : principaux dipôles linéaires passifs en régime sinusoïdal

Les principaux dipôles rencontrés en électricité sont la résistance R , la capacitance C et l'inductance L . Ils correspondent respectivement aux trois effets physiques importants en électricité : l'effet JOULE, l'effet COULOMB et l'effet FARADAY.

D'une manière générale, en imposant une différence de potentiel électrique (tension) aux bornes d'un conducteur, un courant électrique, c'est-à-dire un déplacement d'électrons, s'ensuit. La caractéristique courant/tension ($i = f(v)$ ou $v = f(i)$) représente l'effet d'un dipôle sur le champ électrique appliqué (ou sur le courant résultant).

$v(t)$ est la tension imposée (exprimée en volts ; $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$) :

$$v(t) = V \cdot \sin(\omega t + \alpha) \text{ (temporel)} \Rightarrow \bar{v} = V \cdot e^{j\alpha} \cdot e^{j\omega t} \text{ (complexe), avec } j^2 = -1 \text{ (1)}$$

$i(t)$ est le courant circulant dans le dipôle (exprimé en ampères ; $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$) :

$$i(t) = I \cdot \sin(\omega t + \beta) \text{ (temporel)} \Rightarrow \bar{i} = I \cdot e^{j\beta} \cdot e^{j\omega t} \text{ (complexe) (2)}$$

La notation complexe permet d'exprimer la caractéristique courant/tension en régime sinusoïdal, grâce à la notion d'impédance (notée ici Z) :

$$\bar{v} = Z \cdot \bar{i} \text{ (loi d'Ohm) (3)}$$

L'impédance (fonction de transfert d'un système linéaire) et l'admittance (son inverse) s'écrivent, sous forme complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)} = \frac{V \cdot e^{[j(\omega t + \Phi)]}}{I \cdot e^{j\omega t}} = R + j \cdot X = |Z| \cdot e^{j\Phi} \quad (4)$$

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{\bar{i}(t)}{\bar{v}(t)} = \frac{R - j \cdot X}{|Z|^2} = G + j \cdot B = |Y| \cdot e^{-j\Phi} \quad (5)$$

avec :

$Z(\omega)$: impédance complexe

$Y(\omega)$: admittance complexe

R : partie réelle de l'impédance appelée résistance

X : partie imaginaire de l'impédance appelée réactance

G : partie réelle de l'admittance appelée conductance

B : partie imaginaire de l'admittance appelée susceptance

Φ : déphasage de l'intensité $i(t)$ par rapport à la tension $v(t)$ (différence des phases)

Le déphasage est dû à une polarisation (déformation de la répartition des charges électriques dans le dipôle) consécutive à l'application d'un champ électrique alternatif mais qui ne suit pas celui-ci instantanément.

La notation complexe appliquée aux trois dipôles de base permet de déterminer leur impédance complexe en calculant le rapport $\frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)}$:

Chaque dipôle a un effet propre :

- Une résistance (ohmique) est un dipôle passif exprimé en Ohms (Ω) qui engendre une dissipation de l'énergie du champ électrique se traduisant par un échauffement et une diminution du potentiel le long du conducteur. L'énergie électrostatique est convertie en énergie thermique : c'est l'effet JOULE. Dans le cas de la résistance, la loi d'Ohm donne la relation entre courant, tension et résistance :

$$v(t) = R.i(t) \quad (6)$$

$$\bar{v}(t) = V.e^{j\omega t} = R.\bar{i}(t) \Rightarrow Z_R(\omega) = R \quad (7)$$

- Un condensateur est désigné par la lettre C, et est exprimé en Farad (F). C'est un dipôle qui emmagasine une charge électrique proportionnelle à la tension qu'on lui applique. C'est l'effet COULOMB. La capacité C du condensateur est définie comme son aptitude à emmagasiner des charges électriques :

$$C = \frac{q(t)}{v(t)} ; i(t) = \frac{dq(t)}{dt} = C \frac{dv(t)}{dt} \text{ ou } v(t) = \frac{1}{C} \int_i i(t).dt \quad (8)$$

La variation par unité de temps de la charge q est égale à l'intensité du courant traversant le condensateur.

$$\bar{i}(t) = C. \frac{d\bar{v}(t)}{dt} = j.\omega.C.V.e^{j\omega t} = j.\omega.C.\bar{v}(t) \Rightarrow Z_C(\omega) = \frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)} = \frac{1}{j.C.\omega} = \frac{1}{C.\omega} .e^{-j\pi/2} \quad (9)$$

- Une inductance (ou self, bobine) est désignée par la lettre L et exprimée en Henry (H). Elle génère un flux d'induction magnétique $\Phi(t)$ qui s'oppose à la variation du courant qui le génère (apparition d'une contre f.e.m). On parle de courant induit et

d'effet auto-inductif. C'est l'effet FARADAY. Le coefficient d'auto induction est défini comme le rapport du flux d'induction magnétique et du courant qui le génère.

$$L(t) = \frac{\Phi(t)}{i(t)}, \quad (H = H.A/A) \quad \text{et} \quad v(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} \quad (10)$$

La caractéristique courant – tension s'écrit :

$$v(t) = L(t) \frac{di(t)}{dt} + i(t) \frac{dL(t)}{dt} \quad (11)$$

dans le cas général et :

$$v(t) = L(t) \frac{di(t)}{dt} \quad (12)$$

dans le cas d'une inductance autonome et linéaire.

$$\bar{i}(t) = I.e^{j.\omega.t}; \quad \bar{v}(t) = L.j.\omega.I.e^{j.\omega.t} = L.j.\omega.\bar{i}(t) \Rightarrow Z_L(\omega) = \frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)} = j.L.\omega = L.\omega.e^{j.\pi/2} \quad (13)$$

Les caractéristiques d'une inductance et d'une capacité sont dynamiques, au contraire de celles d'une résistance, car elles font intervenir respectivement la dérivée et l'intégrale temporelles du courant.

On constate immédiatement le déphasage entre tension et courant induit par chaque dipôle. La résistance n'a qu'une composante réelle, l'inductance et la capacité n'ont qu'une composante imaginaire.

En appliquant les lois d'association,

$$Z_{tot}(\omega) = \sum_k Z_k(\omega) \quad \text{en série (14)} \quad \text{et} \quad \frac{1}{Z_{tot}(\omega)} = \sum_k \frac{1}{Z_k(\omega)} \quad \text{en parallèle (15)}$$

on obtient directement l'expression de l'impédance complexe totale de n'importe quel circuit comprenant les trois éléments R, L et C.

Par cette méthode d'analyse, il est possible de déterminer aisément les impédances de n'importe quel circuit.

A.2.1.2 Représentation graphique de l'impédance complexe

Cette partie s'intéresse surtout au comportement des circuits électriques de type (R//C) en parallèle. En effet, les cellules électrochimiques constituées d'un oxyde solide conducteur ionique manifestent ce genre de comportement.

L'expression de l'impédance totale d'un tel circuit est donnée par les expressions complexes des différents dipôles en suivant leurs lois d'association vues au paragraphe précédent.

Pour un circuit RC en parallèle, l'impédance totale est :

$$Z_{(R//C)}(\omega) = \frac{R}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)} - j \left[\frac{R^2 C \omega}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)} \right] \quad (16)$$

De même, k circuits (R//C) branchés en série auront pour impédance totale :

$$Z_{(R//C)_k}(\omega) = \sum_k \left[\frac{R_k}{(1 + R_k^2 C_k^2 \omega^2)} \right] - j \sum_k \left[\frac{R_k^2 C_k \omega}{(1 + R_k^2 C_k^2 \omega^2)} \right] \quad (17)$$

La représentation utilisée par les électrochimistes porte la partie imaginaire $Z'' = \text{Im}[Z(\omega)]$ en fonction de la partie réelle $Z' = \text{Re}[Z(\omega)]$ de l'impédance complexe. Le diagramme obtenu est appelé diagramme de Nyquist. C'est en réalité un spectre car pour un circuit donné, la seule variable de la fonction impédance complexe est la pulsation du signal alternatif ω (cf. les relations (16) et (17)).

Pour un matériau, la fonction de transfert correspond à l'impédance si le système est linéaire. La représentation de Nyquist pour un circuit RC en parallèle est proposée sur la figure A.2.1.

La variation en fréquence de l'impédance complexe se présente sous forme d'un demi-cercle dans le plan de Nyquist, toujours orienté vers le bas du plan complexe (partie imaginaire toujours négative). Par commodité, on le représente toujours sous la forme $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ (figure A.2.1). Plusieurs valeurs sont remarquables sur ce spectre :

- L'intersection du cercle avec l'axe des réels, qui donne la résistance totale du système.
En effet :

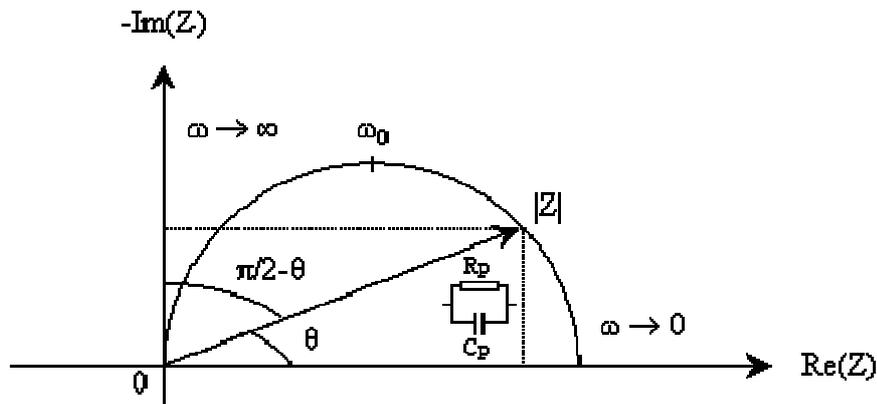


Figure A.2.1 : Représentation de Nyquist d'un circuit RC en parallèle

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \operatorname{Re} \left\{ Z_{R//C}(\omega) \right\} = 0 \text{ et } \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re} \left\{ Z_{R//C}(\omega) \right\} = R \quad (18)$$

- Le vecteur reliant l'origine à tout point du cercle : c'est le module $|Z|$ de l'impédance complexe
- L'angle θ entre ce vecteur et l'axe des réels : c'est l'argument du complexe. Pour une impédance complexe de la forme $Z = A + iB$, les grandeurs précédentes sont données par les relations classiques des nombres complexes :

$$|Z| = \sqrt{A^2 + B^2} ; A = |Z| \cdot \cos\theta ; B = |Z| \cdot \sin\theta ; \theta = \arctan \left(\frac{B}{A} \right) \quad (19)$$

- La fréquence au maximum de la partie imaginaire de l'impédance, appelée fréquence de relaxation f_0 : elle est caractéristique du circuit :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \text{ (en fréquence)} ; \omega_0 = \frac{1}{RC} \text{ (en pulsation)} \quad (20)$$

ω_0 est la pulsation de relaxation.

La valeur de la résistance R détermine le diamètre du cercle, la valeur de la capacité détermine la distribution des fréquences le long du cercle. L'aspect du diagramme de Nyquist est donc non représentatif de la capacité du circuit (dans le domaine de capacités où le demi-cercle est visible).

Pour se rendre compte des variations de fréquences et visualiser les fréquences caractéristiques (f_0), il existe une autre représentation appelée plan de Bode : celui-ci propose l'évolution de différentes grandeurs en fonction du logarithme décimal de la pulsation. Il existe enfin deux autres représentations : ε (permittivité complexe) et M (module complexe),

plus utilisées par les physiciens, donnent accès, entre autres, aux phénomènes diélectriques. Ces grandeurs sont reliées par les relations suivantes :

$$Y = 1/Z = j(\omega C_0)\varepsilon = j(\omega C_0)/M \quad (21)$$

A.2.1.3 Autre dipôle

Pour rendre compte des données expérimentales, et notamment du fait que les arcs de cercle du plan de Nyquist ne sont jamais parfaitement centrés sur l'axe des réels, un autre dipôle est introduit. La CPE (Constant Phase Element) est un dipôle à deux paramètres : une pseudo-capacité C (exprimée en $F.s^{1-p}$, ce terme étant souvent symbolisé par la lettre A), et un exposant p . Son comportement électrique ne peut pas être reproduit par combinaison des éléments de base R , L et C . Elle produit une impédance ayant un angle de phase β (aussi appelé angle de dépression) constant dans le plan complexe. Elle remplace la capacité classique C . L'impédance de la CPE est donnée par :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{C(j\omega)^p} \quad (22)$$

L'exposant p détermine l'angle de phase β : $\beta = \frac{p\pi}{2}$ avec $0 \leq p \leq +1$. Il confère à la CPE une composante réelle, c'est-à-dire résistive (pour toute valeur de p différente de $+1$), que ne présente pas la capacité classique : l'effet physique n'est capacitif pur que pour $p=1$, et partiellement capacitif pour $p>0$.

L'expression d'une fréquence de relaxation ω_0 , pour un circuit $(R//CPE)_k$, est donnée par :

$$\omega_0 = \frac{1}{(RC)^{1/p}} \quad (23)$$

Pour $p = 1$ (capacité pure), on retrouve bien l'expression de la relation 20. L'élément CPE a une incidence physique très importante dans le sens où le paramètre p modifie de façon conséquente la valeur de la fréquence de relaxation. En réalité, la CPE traduit le fait qu'expérimentalement, les cellules électrochimiques ne se comportent pas comme des associations d'éléments purs. Ainsi, la CPE confère une composante réelle (donc résistive) à

la capacité pure qui traduit une certaine distribution des temps de relaxation des dipôles. L'élément CPE s'avérera indispensable pour l'exploitation des données expérimentales.

A.2.2 La conduction ionique dans les électrolytes solides

A.1.2.1 Les désordres natifs dans les composés binaires stoechiométriques

Un bref rappel de ces définitions classiques de chimie du solide peut s'avérer nécessaire afin de mieux appréhender l'influence des défauts dans la structure d'un cristal sur ses propriétés de conduction ionique [BER93] [DEP94].

Considérons un solide binaire comportant deux types d'éléments que l'on notera A et B, et au moins trois types de sites normaux : les sites de A, les sites de B, et au moins un type de sites interstitiels (il peut y en avoir plusieurs types ; dans tous les cas on ne prend en compte que ceux intervenant réellement dans une réaction quasi-chimique). Les définitions ci-après se rapportent à des solides dits stoechiométriques. Les proportions des différents sites devant rester constantes, on doit avoir présence simultanée d'au moins deux types de défauts. Cet ensemble de défauts présents simultanément s'appelle un désordre. En pratique, on rencontre surtout quatre types de désordres. Les deux principaux sont détaillés ci-dessous : ceux-ci sont en effet les plus fréquemment cités dans la littérature pour évoquer les phénomènes de conduction ionique au sein d'un cristal.

- Désordre de Schottky

Il s'agit de la présence simultanée de lacunes de chacune des espèces chimiques, ces lacunes étant en proportions stoechiométriques pour garder ce rapport constant entre les atomes. Ces lacunes peuvent être formées, sous l'action de la température, par transfert d'atomes de A et de B de sites normaux à l'intérieur du cristal sur des sites normaux à la surface du cristal. Cette réaction de formation peut s'écrire sous forme quasi-chimique pour un solide de composition $B_m A_n$:

$$0 = n V_A + m V_B + \alpha V_i \quad (24)$$

- Désordre de Frenkel

C'est la présence simultanée de lacunes et d'interstitiels du même élément. On aura donc deux désordres de Frenkel possibles dans un binaire : le désordre sur A et le désordre sur B. L'équilibre de formation d'un désordre sur A s'écrira simplement :



C'est pour l'élément de plus petit volume que le désordre de Frenkel est le plus probable.

A.2.2.2 Différents mécanismes de transport

Il est essentiel dans cette partie traitant des caractérisations électriques d'évoquer les mécanismes de la mobilité ionique dans un solide cristallisé [DEP94].

Dans les solides ionocovalents, le transport s'effectue toujours par une succession de sauts élémentaires entre des positions d'équilibre bien définies dans le réseau ou par des déplacements coopératifs. Comme pour d'autres propriétés, la mobilité ionique est souvent liée au caractère ponctuellement défectueux du réseau atomique. Le type de saut est donc étroitement lié à la fois à la structure cristalline et au type de désordre prédominant. Les deux principaux mécanismes de transport des atomes dans un solide cristallisé mettent en jeu des lacunes (atome manquants) ou des interstitiels (atomes supplémentaires). Le principe de ces deux mécanismes est schématisé sur la figure A.2.2.

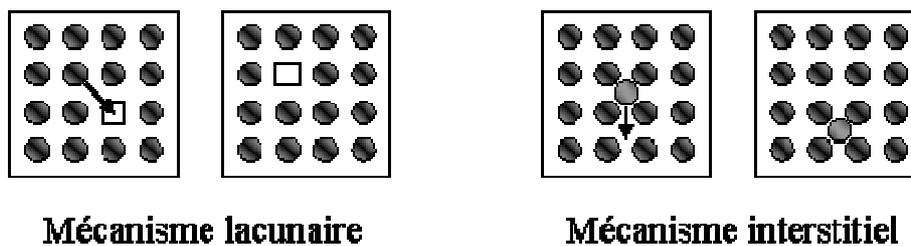


Figure A.2.2 : Les principaux mécanismes de transport ionique au sein d'un solide cristallisé

- Les mécanismes mettant en jeu des lacunes :

Le déplacement s'effectue par passage d'un atome d'un site normal à un site voisin vacant. Cet atome pourra poursuivre son déplacement quand une nouvelle lacune (ou la lacune précédente) arrivera (ou reviendra) à son voisinage. Ce mécanisme prévaut dans un cristal pur lorsque le désordre prédominant est de type Schottky. Il domine naturellement dans

les cristaux dopés ou les solutions solides lacunaires comme par exemple la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ).

- Les mécanismes mettant en jeu des interstitiels :

Un atome passe d'un site interstitiel du réseau à un autre site interstitiel adjacent vide.

Des mécanismes beaucoup plus complexes peuvent dériver de ces deux mécanismes de base.

A.2.2.3 Modèle du saut activé

Le modèle du saut activé rend compte entre autres de l'évolution thermique de la conductivité ionique dans les solides et tient compte de paramètres physiques essentiels tels que la longueur du saut ou la charge du porteur.

Dans l'approche la plus simple, on considère une direction x et une fréquence de saut ν uniques. L'espèce ionique est soumise dans le solide aux champs électriques locaux dus à ses proches voisins. Elle oscille donc dans un puits de potentiel avec une fréquence ν_0 (de l'ordre de 10^{13} Hz) qui dépend de son environnement.

La figure A.2.3 présente la variation d'enthalpie libre de l'espèce ionique i dans le réseau cristallin, en fonction de la distance x qui la sépare de ses proches voisins.

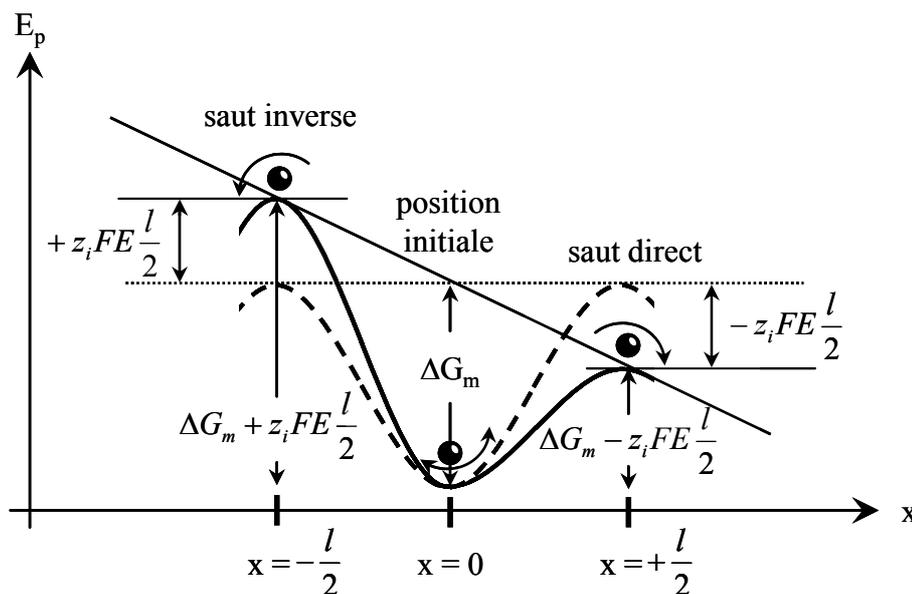


Figure A.2.3 : Diagramme d'énergie potentielle d'une espèce chargée dans son environnement

En l'absence de champ électrique extérieur, on définit une fréquence de saut ν :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (26)$$

ΔG_m est l'enthalpie libre de passage à l'état de "complexe activé". C'est l'énergie à fournir pour sortir du puits de potentiel, qui est essentiellement d'origine électrostatique. En présence d'un champ électrique appliqué dans la direction x , la courbe d'énergie potentielle se déforme. Le champ électrique "aide" l'espèce ionique à migrer dans la direction x . Il existe alors deux fréquences de saut, dites directe et inverse :

$$\nu_d = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m + z_i FE \frac{l}{2}}{RT}\right) \text{ et } \nu_i = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m - z_i FE \frac{l}{2}}{RT}\right) \quad (27)$$

La fréquence de saut est alors $\nu = \nu_d - \nu_i$.

Le modèle du saut activé conduit finalement à la loi d'Arrhénius :

$$\sigma_i T = A_0 \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right) \text{ avec } Ea = \Delta H_m \quad (28)$$

L'enthalpie de migration de l'espèce ionique i prend le nom d'énergie d'activation. La constante A_0 est le terme pré-exponentiel de la loi d'Arrhénius, qui englobe tous les paramètres physiques à la base du modèle du saut activé :

$$A_0 = f \frac{\nu_0 F^2 l^2 z_i^2}{R} N c_i (1 - c_i) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \quad (29)$$

où f est le facteur de corrélation (de l'ordre de 1), c_i est la densité molaire de sites i (cm^{-3}) et ΔS_m l'entropie de migration de l'espèce i .

On voit que la confrontation des valeurs du terme pré-exponentiel (l, c_i) avec des données cristallographiques (distances interatomiques, occupations) permet de valider le modèle du saut activé pour un système donné. La relation (28) montre qu'en portant le logarithme du produit $\sigma_i T$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), on obtient une droite dont la pente donne l'énergie d'activation de la migration ionique. Dans ce travail,

toutes les données seront représentées de cette façon pour mieux respecter le formalisme de la loi d'Arrhénius.

A.2.3 Signification physique des spectres d'impédance complexe

Ce paragraphe a pour vocation de justifier le sens physique des mesures d'impédance complexe sous courant alternatif pour des conducteurs ioniques.

Dans un matériau conducteur ionique en régime alternatif, on assiste classiquement à la polarisation des espèces ioniques mobiles. Quand la fréquence du courant alternatif varie, il peut se produire un décalage temporel entre la réorientation des dipôles sous l'effet du champ, et le basculement de celui-ci. Ce déphasage est à l'origine de l'absorption d'une partie de l'énergie du champ électrique. Une quantité maximale d'énergie absorbée est répartie autour de la fréquence de relaxation qui est caractéristique du phénomène de polarisation mis en jeu. A ce phénomène s'ajoute la translation, qui traduit le déplacement des espèces ioniques mobiles dans les chemins de conduction sous l'effet du champ électrique. Par analogie avec les circuits électriques étudiés précédemment (notamment R//C), la polarisation ionique traduit les effets capacitifs, et les mouvements de translation les effets résistifs.

La relaxation des dipôles se traduit sur le diagramme de Nyquist par l'apparition d'un demi-cercle et sur celui de Bode par un pic centré sur la fréquence de relaxation tout comme dans le cas d'un circuit (R//C) dans les mêmes conditions. Dans ce cas, la permittivité diélectrique est associée à l'élément capacitif du circuit par la relation :

$$C_s = \varepsilon_0 \varepsilon_s \left(\frac{S}{l} \right) \quad (30)$$

ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), ε_s la constante diélectrique de l'échantillon, l son épaisseur en mètres et S sa surface en m^2 .

On voit donc qu'il est possible d'associer une relaxation diélectrique à la perturbation alternative d'une population de l'espèce ionique i , le tout étant en relation avec le mécanisme et les caractéristiques de transport ionique de cette espèce i dans le matériau étudié.

Par analogie avec les circuits électriques, les spectres d'impédance complexe donneront pour un matériau conducteur ionique :

- $\text{Re}(Z)_{\text{max}}$: valeur de la dissipation d'énergie par effet Joule associé au mécanisme concerné → résistivité, donc conductivité ionique
- $\text{Im}(Z)_{\text{max}}$: valeur maximale du déphasage → constante diélectrique du milieu et capacité équivalente

A plus basse fréquence, un second mécanisme peut être mis en évidence par relaxation. C'est le cas d'une polarisation inter-granulaire des ions O^{2-} . Le matériau pouvant être différent entre les grains, le phénomène de relaxation aura une fréquence caractéristique différente de celle du mécanisme intra-granulaire. De cette façon, on peut séparer deux contributions (voire plus) au transport ionique global de l'échantillon, et mettre en évidence un effet de blocage des porteurs de charges par les joints de grains (ou par les grains). Dans la pratique, les capacitances rencontrées déduites des mesures sont le plus souvent de l'ordre de 10^{-12} F pour la polarisation intra-granulaire, 10^{-9} F pour la polarisation inter-granulaire, et 10^{-5} - 10^{-6} F pour la polarisation d'électrode, qui apparaît donc à plus basse fréquence. La répartition des contributions inter et intra granulaires est déterminée par les rapports des deux fréquences de relaxation, et dépend donc des résistances et capacités (relation 31) :

$$R_1 C_1 \left(\frac{\omega_0^{(1)}}{\omega_0^{(2)}} \right) = R_2 C_2 \quad (31)$$

Il doit y avoir au moins un facteur 10 entre les deux fréquences de relaxation pour que les demi-cercles du plan de Nyquist (ou les pics et plateaux du plan de Bode) soient bien séparés.

Le gros avantage de la spectroscopie d'impédance est donc de pouvoir séparer plusieurs contributions en raison de leurs propriétés diélectriques différentes, sous forme de plusieurs relaxations plus ou moins distinctes, lesquelles sont indiscernables en courant continu.

Annexe 3 : Affinement des spectres d'impédance complexe

A.3.1 Présentation du logiciel Z-Live

Les spectres d'impédance complexe acquis à l'aide du montage décrit au chapitre 2 permettent d'avoir accès à un grand nombre de données caractéristiques des propriétés électriques des échantillons analysés. Les différentes contributions observées n'étant pas facilement exploitables sur les spectres bruts, il est nécessaire d'avoir recours à l'outil informatique pour procéder à des affinements précis.

Le programme utilisé, Z-Live, a été conçu et développé par Samuel Georges [GEO3] au cours de ses travaux de thèse. Il est disponible en téléchargement gratuit depuis 2003 (<http://www.univ-lemans.fr/sciences/fluorures/ldf.html>). Ce programme étant encore relativement récent à l'heure où sont écrites ces lignes, son principe et la méthode selon laquelle il a été utilisé dans le cadre de ce travail sont particulièrement détaillés ici.

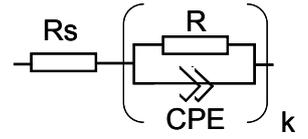
Le programme Z-Live est en fait une feuille de calcul Excel "améliorée" permettant la simulation de spectres d'impédance complexe et l'affinement de modèles théoriques simples sur des données expérimentales. Sa conception en VBA (Visual Basic for Application), et l'exploitation de quelques fonctions avancées de Microsoft Excel lui confèrent une approche interactive inédite dans ce domaine. La procédure "visuelle" d'affinement s'avère être d'une efficacité tout à fait remarquable.

Conformément au modèle couramment utilisé par la littérature, un circuit R_s - $(R//CPE)_k$ permet de décrire le comportement électrique des matériaux polycristallins. Un point tout particulier sur la justification de ce modèle est fait en annexe 2.

L'expression mathématique de l'impédance de ce circuit, fortement compliquée par l'introduction de l'exposant "p" dans la contribution de la CPE, est la suivante :

$$Z_{(R//CPE)}(\omega) = R_s + \sum_k \left[\frac{R_k \left(1 + R_k C_k \omega^{p_k} \cos \frac{p_k \pi}{2} \right)}{\left(1 + R_k C_k \omega^{p_k} \cos \frac{p_k \pi}{2} \right)^2 + \left(R_k C_k \omega^{p_k} \sin \frac{p_k \pi}{2} \right)^2} \right]$$

$$-j \sum_k \left[\frac{R_k \left(R_k C_k \omega^{p_k} \sin \frac{p_k \pi}{2} \right)}{\left(1 + R_k C_k \omega^{p_k} \cos \frac{p_k \pi}{2} \right)^2 + \left(R_k C_k \omega^{p_k} \sin \frac{p_k \pi}{2} \right)^2} \right]$$



La valeur de k est fixée à 3 : il est donc possible de modéliser les contributions respectives du volume, des joints de grains et des phénomènes liés à l'interface électrode / électrolyte lors de l'analyse d'un échantillon polycristallin.

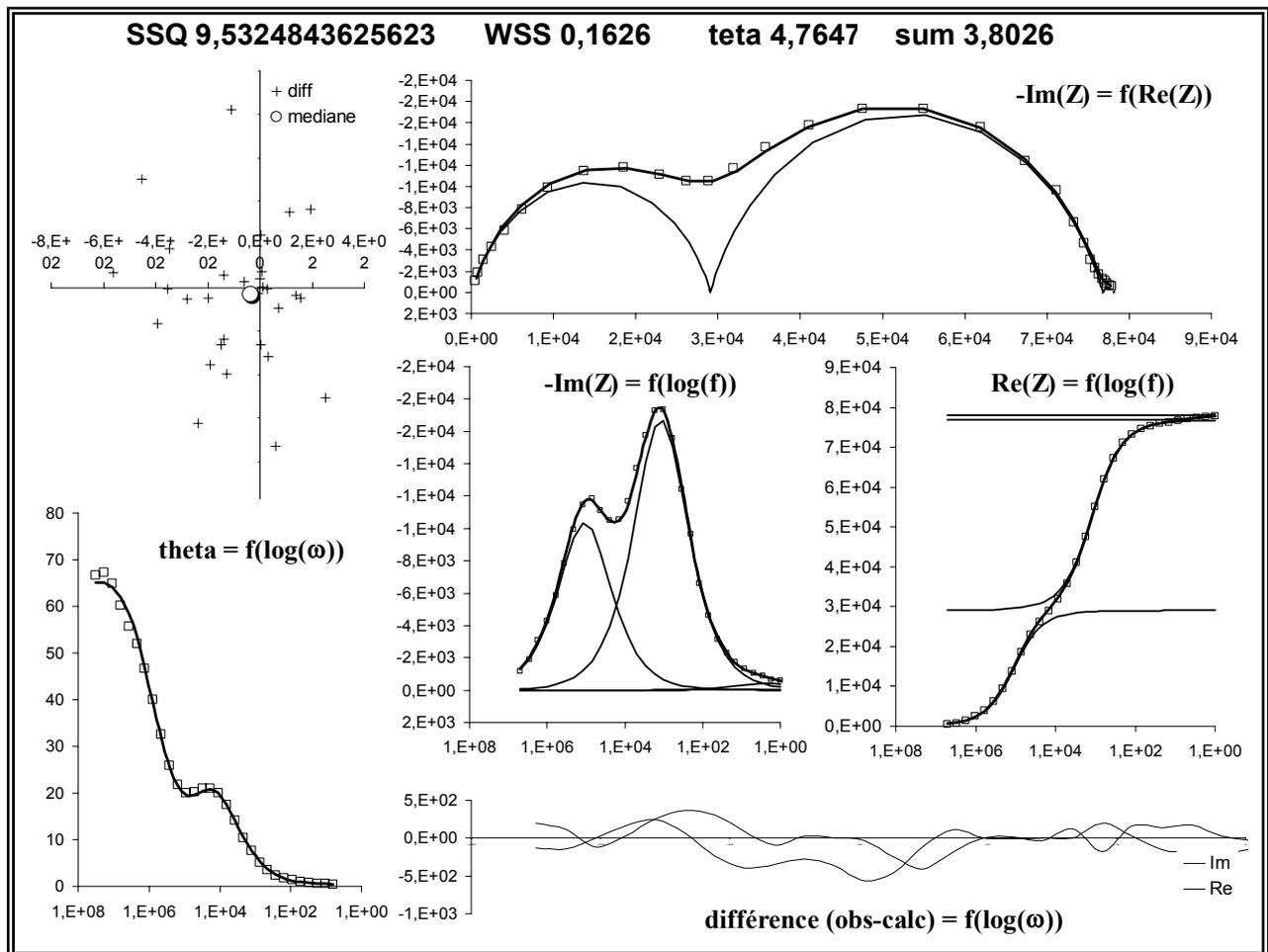


Figure A.3.1 : Ecran d'affinements Z-Live

La figure A.3.1 présente l'écran d'affinement du programme. Après importation des données expérimentales, il est possible de les visualiser dans les plans de Nyquist ($-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$) et de Bode ($\text{Re}(Z)$, $-\text{Im}(Z)$, $\theta = f(\log(\omega))$). L'utilisation de plusieurs formalismes pour la représentation des données permet d'avoir plusieurs approches pour discerner les différentes contributions donnant des relaxations distinctes. Dans chaque cas, une séparation

totale du système est possible. Les différences entre spectres calculés et observés sont également représentées.

Les 14 paramètres du modèle théorique sont contrôlés par des barres de défilement regroupées dans un boîtier de contrôle (figure A.3.2). Le déplacement de ces "potentiomètres" fait évoluer de façon interactive les spectres "calculés" d'après le modèle théorique dans la fenêtre d'affinement. Le but du "jeu" est d'approcher au maximum ces spectres "calculés" des points relevés expérimentalement.

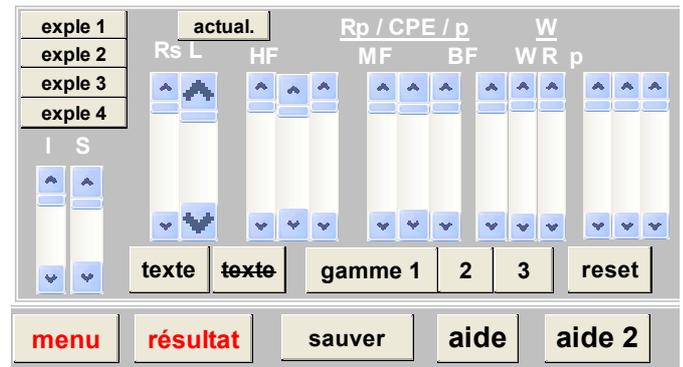


Figure A.3.2 : Boîtier de contrôle des paramètres d'affinement par Z-Live

Il est ainsi possible d'affiner plusieurs paramètres. Les barres "Rs" et "L" correspondent à une résistance et une inductance en série modélisant les valeurs correspondantes du circuit de mesure. Elles trouvent surtout leur utilité quand l'impédance globale des échantillons devient relativement faible : les différents câbles du circuit de mesure ont alors une influence non négligeable sur les spectres d'impédance, et des affinements de meilleure qualité sont obtenus dans ce cas en prenant en compte ces deux paramètres.

Les trois groupes de trois barres suivants correspondent aux relaxations à haute, moyenne et basse fréquence respectivement. Dans les trois cas, chaque barre permet d'évaluer la résistance, la capacité et l'exposant p de la contribution considérée. Les trois gammes de résistances disponibles sont détaillées dans le tableau A.3.1. Les valeurs entre parenthèses indiquent dans chaque cas le "pas" d'affinement : il donne en fait accès à l'erreur apportée par le logiciel dans les valeurs de résistances déterminées.

Tableau A.3.1 : Gammes de résistances utilisées pour les affinements par Z-Live

	gamme 1	gamme 2	gamme 3
R_1	0 – 30 k Ω (20 Ω)	0 – 750 k Ω (500 Ω)	0 – 13,5 M Ω (9000 Ω)
R_2	0 – 60 k Ω (40 Ω)	0 – 1500 k Ω (1000 Ω)	0 – 30 M Ω (20000 Ω)
R_3	0 – 30 k Ω (20 Ω)	0 – 750 k Ω (500 Ω)	0 – 13,5 M Ω (9000 Ω)

La gamme la plus faible pouvant convenir à l'impédance du matériau est systématiquement choisie : le choix d'un "pas" d'affinement aussi petit que possible permet de minimiser l'erreur commise sur la valeur de résistance recherchée. Dans le cas où l'une des trois contributions à affiner nécessite une gamme supérieure aux deux autres, le concepteur de

Z-Live a prévu la possibilité de modifier manuellement les gammes présentées ci-dessus : il est ainsi possible d'affiner la résistance de chaque contribution avec la gamme la mieux adaptée à chacune d'entre elles.

Quelle que soit la gamme utilisée, l'erreur relative est toujours du même ordre : si on considère une valeur affinée située juste en milieu de gamme (par exemple gamme 2 de R_1 : 375 000 Ω déterminés avec un pas de 500 Ω), l'erreur relative est de 0,133%. Les erreurs intrinsèques au logiciel, particulièrement faibles, sont en fait parfaitement négligeables par rapport aux erreurs apportées par l'allure même des spectres. Cet aspect est développé lors de l'analyse approfondie des spectres expérimentaux, notamment aux chapitres IV et VI.

Un dernier groupe de trois barres (tout à droite figure A.3.2) peut servir pour modéliser les contributions d'électrode par une impédance de Warburg. Le coefficient de Warburg (W), une résistance (R) et un exposant p (fixé initialement à 0,5) sont les trois paramètres modulables. L'ajout d'une impédance de Warburg à la cellule ($R_3//CPE_3$) à basses fréquences est souvent obligatoire pour modéliser correctement le comportement de l'interface électrode / électrolyte.

A.3.2 Procédure d'affinement

L'aspect "visuel" n'est pas le seul critère à respecter pour obtenir des affinements de qualité. Quatre cellules sont à minimiser et sont affichées tout en haut de l'écran d'affinement (figure A.3.1). Elles sont minimisées par un affinement par moindres carrés utilisant le solveur d'Excel.

- La cellule SSQ (sum of squares) est une racine de la somme des carrés des différences (obs-calc). Elle donne un poids d'autant plus important à un point que celui-ci a une forte valeur (en Z' , Z'').
- La cellule WSS (weighted sum of squares) est la somme des carrés des différences (obs-calc) où chaque point est affecté de sa valeur. Cette cellule permet de donner le même poids dans l'affinement à tous les points.
- La cellule θ est une racine de la somme des carrés des différences (obs-calc) dans le plan θ , c'est à dire le plan de l'argument complexe. Les points aberrants à haute fréquence ont surtout une influence sur la minimisation de cette cellule.

- La cellule SUM est la somme des trois cellules précédentes, et permet d'affiner à la fois dans les trois domaines.

La minimisation de cette dernière grandeur permet au solveur de ne jamais diverger car le calcul est réalisé sur toutes les grandeurs des spectres (Z' , Z'' , f , θ).

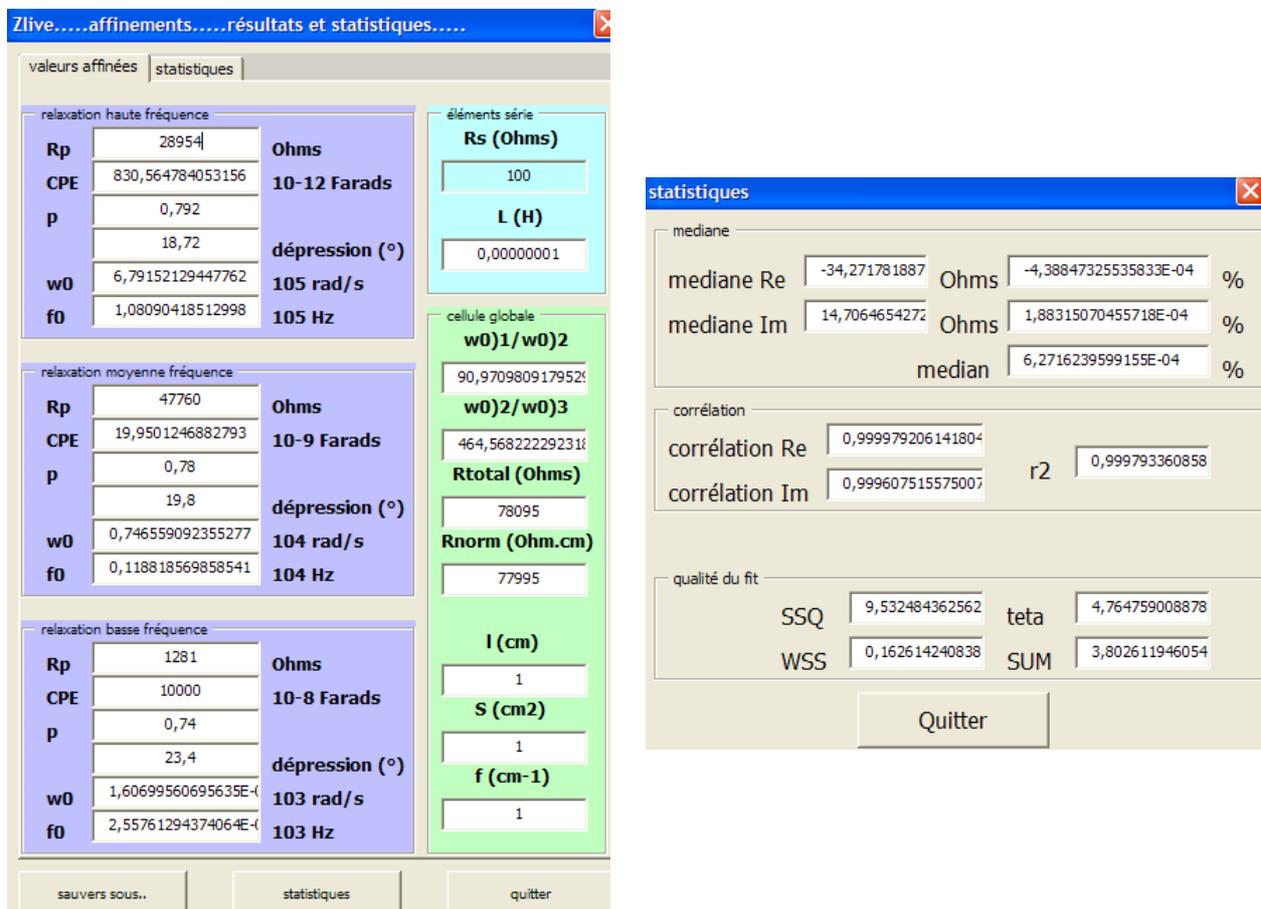


Figure A.3.3 : Fenêtres de résultats et statistiques de Z-Live

Deux fenêtres donnent les résultats et statistiques (figure A.3.3). Les grandeurs caractéristiques de chaque relaxation sont détaillées. La fenêtre "statistiques" complète les grandeurs utilisées pendant l'affinement (SSQ, WSQ, θ et SUM) par les coefficients de corrélation des parties réelles et imaginaires.

A.3.3 Conclusion

Z-Live ne peut modéliser que des circuits simples $(R//CPE)_k$. Cette limite reste toutefois très relative, dans la mesure où ce modèle est très adapté pour des études portant sur le comportement électrique de matériaux céramiques polycristallins.

Les affinements obtenus sont le plus souvent de très bonne qualité (du moins quand les spectres expérimentaux sont suffisamment exploitables, *cf.* chapitres IV et VI) et beaucoup d'informations peuvent en être tirées. L'aspect "manuel" de la procédure d'affinement, même s'il demande parfois un peu de temps avant de donner des résultats satisfaisants, possède avant tout des vertus pédagogiques inédites.

Enfin, l'auteur a pris soin d'intégrer au programme une notice explicative relativement claire ainsi que quelques exemples pour permettre aux utilisateurs de "s'entraîner" avant des essais sur spectres réels.

Mots clés :

Conducteur ionique
SOFC
Oxyapatites silicatées
Oxyapatites substituées
Impédances complexes
Porosité

Résumé :

Dans le domaine de la production d'énergie électrique, les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont depuis quelques années l'objet d'études visant à optimiser leurs performances. Le principal point à améliorer reste la trop haute température de fonctionnement, liée avant tout à la nature de l'électrolyte : à l'heure actuelle, le matériau le plus utilisé est la zircone yttrée (YSZ), dont les propriétés de conduction des ions O^{2-} sont suffisantes aux alentours de 1000°C. La diminution de la température de fonctionnement à une température dite "intermédiaire" (600-800°C) passe donc par la recherche d'un matériau performant dans cette gamme de température. Les oxyapatites sont des candidats potentiels.

Ce travail propose dans un premier temps une revue bibliographique. Les contraintes liées aux conditions d'utilisation des SOFC sont résumées, instaurant le cahier des charges des différents matériaux la constituant. La structure cristalline des apatites est ensuite détaillée. Les différentes recherches déjà effectuées sur les propriétés de conduction ionique des oxyapatites sont répertoriées.

L'oxyapatite choisie comme référence $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ est synthétisée par voie solide puis densifiée par frittage naturel ou par frittage sous charge uniaxiale. L'accent est particulièrement mis sur l'optimisation des protocoles de synthèse et de densification, et ce dans l'optique d'obtenir un matériau aussi pur et dense que possible. L'influence de la porosité résiduelle sur la réponse électrique est détaillée : la microstructure particulière des échantillons a notamment amené en première hypothèse à considérer les échantillons comme des composites apatite-air.

L'amélioration de la conductivité passant par une meilleure compréhension des mécanismes régissant la diffusion des ions O^{2-} au sein de la structure cristalline, plusieurs séries d'échantillons à stoechiométrie contrôlée par différents dopages sont synthétisées et caractérisées. L'influence de divers défauts (natures des substituants, lacunes cationiques, quantité de porteurs de charges sous ou surstoichiométriques) est ainsi étudiée, donnant des informations sur les paramètres à maîtriser dans la formulation du matériau, et mettant particulièrement en évidence l'importance des relations formulation chimique / propriétés électriques.

Keywords :

Ionic conductor
SOFC
Silicated oxyapatites
Substituted oxyapatites
Porosity

Abstract :

In the field of the production of electrical energy, the solid oxide fuel cells (SOFC) have been for a few years the object of studies aiming at optimizing their performances. The too high operating temperature remains the principal point to improve, related above all to the nature of the electrolyte: at the present time, the most used material is the yttria stabilized zirconia (YSZ), which properties of conduction of the ions O^{2-} are sufficient about 1000°C. The lowering of the operating temperature to an "intermediate" range (600-800°C) thus passes by the search for an efficient material in this range of temperature. The oxyapatites are potential candidates.

This work first proposes a bibliographical review. The conditions of use of the SOFC are summarized, founding the schedule of conditions of various materials constituting it. The crystalline structure of apatites is then detailed. The various research already carried out on the properties of ionic conduction of the oxyapatites is indexed.

The oxyapatite selected as reference ($La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$) is synthesized by solid state synthesis and then densified by natural sintering or hot pressing. The processes are optimized in order to obtain samples as pure as possible with good densification ratios. The influence of residual porosity on the electric response is detailed: the particular microstructure of the pellets leads to regard the materials as composites apatite-air.

The improvement of conductivity involves a better comprehension of the mechanisms governing the diffusion of the ions O^{2-} within the crystalline structure. As a consequence, several series of samples with controlled stoichiometries are synthesized and characterized. The influence of various defects is thus studied, giving information on the predominant parameters in the formulation of material, and highlighting particularly the importance of the relations between the stoichiometry and electrical properties.