

Je dédie ce mémoire :

*A la personne que j'ai tant souhaité qu'elle assiste à ma soutenance :
ma très regrettée grand mère, qui m'a donné un magnifique modèle de
persévérance et de courage. Cette thèse représente l'aboutissement des
encouragements qu'elle m'a prodigué tout au long de ma scolarité.*

*A mes très chers parents pour leur soutien et leurs sacrifices le
long de ma formation. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail
toute ma reconnaissance et tout mon amour.*

Ces trois années de recherche ont été effectuées à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, au sein du laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface, dirigé par Monsieur Thierry Chartier, directeur de Recherche au CNRS. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je tiens à remercier également la Région Limousin pour le support financier qui m'a permis de réaliser ses travaux de recherche.

Je voudrais remercier Madame Florence Ansart, Professeur au CIRIMAT à Toulouse et Mademoiselle Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'ENSCL de Lille, pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et pour leurs remarques judicieuses. De même, je remercie Monsieur Didier Bernache-Assolant, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne, qui m'a fait l'honneur d'être président de mon jury de thèse et qui a avant tout eu l'idée de lancer cette thématique nouvelle au laboratoire. Un merci particulier à Monsieur Koichiro Fukuda, Professeur au NITech à Nagoya, pour avoir fait un très long voyage depuis le Japon pour participer à ce jury de thèse et spécialement pour sa participation très active dans ce travail.

Une thèse ne serait pas vraiment une thèse sans les conseils avisés et la patience remarquable de ceux qui ont accepté de la diriger. Pour commencer, je tiens à remercier sincèrement la personne dont je suis la plus proche géographiquement : Isabelle Julien. Elle a su me faire confiance et être au cours de ces années un soutien moral et scientifique d'une grande qualité. Elle m'a donnée les moyens nécessaires pour travailler de façon autonome et rigoureuse (dans la limite de mes possibilités !). J'espère réellement dans ma vie professionnelle que je pourrai trouver un binôme de bureau avec autant de qualités qu'elle. Je tiens également à remercier Oliver Masson, je suis fière et très heureuse d'avoir connu un homme dont la modestie n'a d'égale que ses compétences scientifiques et générales. Son contact toujours fructueux et sa patience hors norme m'ont permis de persévérer et d'apprécier le « chemin » sinueux qui mène à la solution même dans les moments les plus sombres (synthèses ratées, calculs trop compliqués... mais pourquoi ça ne marche pas ?). Enfin, je remercie chaleureusement mes deux Chefs ! Eric Champion et Philippe Thomas. Ils ont été les guides de ces trois années de recherche, ma boussole quand souvent je me dispersais dans toutes les directions : Eric avec ses conseils judicieux et Philippe avec toujours une idée nouvelle et enthousiasmante. Je ne pourrais jamais assez vous remercier tous pour m'avoir fait grandir (de l'intérieur bien sur...) et pour avoir contribué à faire de mon doctorat une expérience unique.

Maintenant, il me reste à remercier tout les collègues et ami(e)s du SPCTS que j'ai pu croiser et qui ont chacun apporté, à leur manière, une contribution à l'établissement de ce manuscrit.

Commençons cette longue liste par les plus éloignés géographiquement. En effet, au milieu d'un bâtiment totalement occupé par des physiciens, subsiste un petit local peuplé d'irréductibles chercheurs du SPCTS. Là, j'ai pu découvrir une personne au combien surprenante : Maggy Colas. Elle fut avant tout une amie et, tout comme Isabelle, une petite étoile attentive dans les hauts et les bas traversés par un(e) thésard(e) en pleine rédaction. Une partie importante de ce travail n'aurait pu être réalisée sans son dynamisme à toute épreuve, sa passion pour la recherche et son incroyable capacité à faire partager son savoir. Un grand merci également à Thérèse Merle-Mejean, Michael Smirnov et André Mirgorodsky pour leur forte implication dans l'acquisition et le traitement des données de spectroscopie Raman. Je tiens également à remercier M. Bourgeois de la société Thermo Fisher pour le prêt de la smart collector et M. Buffeteau, directeur de recherche CNRS à l'ISM, pour avoir permis de réaliser des premiers essais d'IR lointain en réflexion diffuse sur son spectromètre.

Retournons dans les étages du bâtiment de Chimie où je voudrais remercier (dans le désordre) les équipes aux combien attachantes et chaleureuses de l'axe 1 à 3 : Etienne, Bernadette, Marina, Sylvie, Martine et Micka, Stéphane, Christine, Mathieu, Guillaume (disciple!), Remi, Sirine, Ahmed, Jean-René, Fabien, Emmanuelle, Richard, Nabil, Julie, David, les nouveaux arrivants et les plus anciens, etc.

Je tiens à remercier vivement Chantal pour avoir supporté mes allers et retours incessants dans son bureau. Cela fera partie des habitudes dont j'aurai le plus de mal à me défaire. Les huuuummm me manqueront... Merci d'être devenue une amie et une interlocutrice si précieuse.

Un grand merci aux pionniers de ce sujet : Pierre-Jean Panteix et Sabine Roudeau, ainsi qu'au nouveau porteur de flamme : Guillaume Lévêque, qui je n'en doute pas saura porter ce sujet avec autant d'enthousiasme que les précédents (conserve bien ton bout de paillasse !).

Terminons sur une note de nostalgie et sur mon équipe rapprochée de thésards. Ceux qui ont du supporter mes longs moments de discussion, et mes changements d'humeur récurrents ! Au commencement, je fus placée dans un bureau où la gente masculine régnait en maître. Mickael m'a alors prise sous son aile et m'a fait découvrir l'univers des laboratoires. Puis est arrivé un petit minois aussi bavard que moi ! Cette jeune fille avec son petit accent

Tchèque est devenue au fil du temps une confidente et une experte avisée pour me recadrer. Ouf, une deuxième thésarde était installée au laboratoire, puis trois, puis quatre et... il a fallu déménager (fallait bien loger toutes ces filles !) et être séparée de ma fidèle copine de pause (toujours le sourire, de bon conseil... bref une fille comme ca !). Non ne rougis pas Nathalie. Tous les trois je tiens particulièrement à vous dire un Enorme, Gigantesque... Merci pour votre soutien précieux et je serai toujours là pour vous (fin de thèse difficile, les pourquoi, les comments...).

J'aurai pour finir une pensée spéciale pour ceux qui ont vécu de l'extérieur cette fin de vie étudiante : Arnaud (merci d'être resté !, de m'avoir épaulée et d'avoir fait de cette collaboration affective, l'une de mes plus belles réussites), mes parents, Nath et ceux dont le temps à manqué... je vous porte à jamais dans mon cœur.

Sommaire :

INTRODUCTION.....	13
Chapitre I - Synthèse bibliographique.....	19
I.1.1. Etat de l'art.....	19
I.1.1.1. Historique.....	19
I.1.1.2. Fonctionnement d'une SOFC	20
I.1.2. Les matériaux pour les SOFC	23
I.1.2.1. Electrolyte pour pile SOFC : cahier des charges	23
I.1.2.2. Les matériaux d'électrolytes	25
I.1.2.3. Les électrodes.....	27
I.1.3. Conclusion	29
I.2.1. Formulations et propriétés des apatites.....	30
I.2.2. La structure apatite.....	32
I.2.3. Les oxyapatites en tant qu'électrolyte solide dans les SOFC	35
I.2.3.1. Choix d'une composition de référence	35
I.2.3.2. Influence de la structure sur les propriétés de conduction.....	38
I.2.3.3. Influence des substitutions sur les propriétés de conduction.....	39
I.2.3.4. Bilan.....	42
I.2.4. Les mécanismes de conduction dans l'apatite	43
I.2.4.1. Nature des porteurs de charges selon Tolchard ^[77]	44
I.2.4.2. Mécanismes de conduction ionique selon Tolchard ^[77]	45
I.2.4.3. Bilan et controverse	47
I.2.5. Synthèse des matériaux d'apatites	49
I.2.5.1. Synthèse par voie solide.....	49
I.2.5.2. Synthèse par voie sol-gel	51
I.2.5.3. Autres méthodes.....	52
I.2.5.4. Bilan.....	52
I.2.6. Conclusion	53
Chapitre II - Influence de la réactivité de l'oxyde de lanthane sur la formation de l'oxyapatite.....	57
II. 1. Essais préliminaires	57
II.1.1. Techniques expérimentales.....	57
II.1.1.1. Synthèse.....	57
II.1.1.2. Caractérisation des poudres	59
II.1.2. Résultats et discussion	62
II. 2. Réactivité chimique de l'oxyde de lanthane avec l'air ambiant.....	64
II.2.1. Mise au point bibliographique	64
II.2.1.1. Formation des différentes phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$	65
II.2.1.2. Stabilité thermique des phases intermédiaires.....	67
II.2.2. Etude du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ à température ambiante	68
II.2.2.1. La_2O_3 à l'air ambiant	68
II.2.2.2. La_2O_3 dans un solvant.....	71
II.2.2.3. Bilan.....	72
II.2.3. Etude du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ en température.	73
II.2.3.1. Sous atmosphère inerte.....	73

II.2.3.2. Sous un flux de CO ₂	80
II.2.3.3. Bilan.....	87
II. 3. Formation des différentes phases du système La ₂ O ₃ /SiO ₂	88
II.3.1. Introduction	88
II.3.2. Résultats et discussion	88
II.3.3. Conclusion	93
II. 4. Conclusion	93
Chapitre III - Synthèse et frittage d'oxyapatites.....	97
III. 1. Techniques expérimentales	97
III.1.1. Synthèse et frittage	98
III.1.1.1. Techniques de broyage.....	98
III.1.1.2. Pressage des pastilles	98
III.1.2. Caractérisation des poudres.....	98
III.1.2.1. Mesure de la surface spécifique des poudres	98
III.1.2.2. Mesure de densité des pastilles frittées	99
III.1.2.3. Microstructure	99
III. 2. Synthèse à partir de l'oxyde de lanthane.....	100
III.2.1. Procédé de synthèse	100
III.2.2. Caractérisation des poudres synthétisées	101
III.2.3. Densification des poudres.	106
III.2.3.1. Influence du broyage planétaire	106
III.2.3.2. Influence de la température de synthèse de la poudre.....	109
III.2.4. Conclusion.....	112
III. 3. Synthèse à partir du carbonate de lanthane	113
III.3.1. Procédé de synthèse	113
III.3.1.1. Etude du réactif La ₂ (CO ₃) ₃ , xH ₂ O.....	113
III.3.1.2. Mise en place du protocole de synthèse	117
III.3.2. Caractérisation des poudres synthétisées	119
III.3.3. Frittage des poudres	122
III.3.4. Conclusion.....	125
III. 4. Conclusion.....	126
Chapitre IV - Caractérisation électrique, structurale et vibrationnelle des matériaux d'apatites.....	131
IV. 1. Introduction	131
IV. 2. Etude des propriétés de conduction par spectroscopie d'impédance	133
IV.2.1. La spectroscopie d'impédance	133
IV.2.1.1. Acquisition et interprétation des diagrammes de Nyquist	134
IV.2.1.2. Evaluation de la conductivité et de l'énergie d'activation.....	135
IV.2.1.3. Remarques sur la précision des résultats expérimentaux.....	135
IV.2.2. Résultats	136
IV.2.3. Conclusion	142
IV. 3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre.....	143
IV.3.1. Résultats préliminaires	144
IV.3.2. Traitement des diffractogrammes	145
IV.3.3. Evolution des paramètres structuraux avec la composition de l'apatite	147
IV.3.4. Evolution des paramètres structuraux avec la température.....	153
IV.3.5. Conclusion	158

IV. 4. Analyse par spectroscopie vibrationnelle	159
IV.4.1. Technique expérimentale	159
IV.4.1.1. La diffusion Raman.....	159
IV.4.1.2. Infrarouge lointain en réflexion diffuse	160
IV.4.2. Analyse vibrationnelle des oxyapatites.....	161
IV.4.2.1. Bilan bibliographique.....	161
IV.4.2.2. Modélisation de l'oxyapatite.....	164
IV.4.3. Evolution des spectres de diffusion Raman avec la composition.....	168
IV.4.3.1. Résultats	168
IV.4.3.2. Discussions.....	171
IV.4.4. Evolutions des spectres de diffusion Raman avec la température	173
IV.4.4.1. Résultats	173
IV.4.4.2. Discussions.....	175
IV.4.5. Conclusion	177
IV. 5. Conclusion	178
Chapitre V - Etude des mécanismes de conduction des matériaux de structure apatite	183
V. 1. Introduction	183
V. 2. Description des méthodes de modélisation utilisées	184
V.2.1. Méthode de calcul de la valence de liaisons (BV)	186
V.2.2. Calculs atomistiques.....	188
V.2.2.1. Principe.....	189
V.2.2.2. Détermination des potentiels interatomiques	191
V. 3. Résultats et discussions.....	193
V.3.1. Mécanisme de migration lacunaire.....	193
V.3.2. Analyse des chemins de diffusion obtenus par la méthode de la valence et description du défaut complexe ($2O_i^{\bullet\bullet}$, $1V_O^{\bullet\bullet}$).....	195
V.3.3. Mécanisme de migration du défaut complexe ($2O_i^{\bullet\bullet}$, $1V_O^{\bullet\bullet}$).....	205
V.3.4. Formation du défaut complexe ($2O_i^{\bullet\bullet}$, $1V_O^{\bullet\bullet}$).....	210
V. 4. Conclusion.....	211
CONCLUSIONS.....	215
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	223
Annexe 1 : Spectroscopie d'impédance.....	231
Annexe 2 : Etude de la conduction ionique au sein des céramiques de type oxyde. .	239
Annexe 3 : Réactifs.....	242
Annexe 4 : Analyses Spectrométriques	244
Annexe 5 : Positions des atomes dans la structure relaxée contenant l'ion interstitiel O_6	248
Annexe 6 : Expression de l'énergie d'activation dans le cas où le défaut complexe ($2O_i^{\bullet\bullet}$, $1V_O^{\bullet\bullet}$) est thermiquement activé	249

Introduction

INTRODUCTION

La prise de conscience des problèmes climatiques et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre, comme le gaz carbonique, sont des facteurs déterminants qui en ce début de millénaire, obligent les politiques et les industriels à repenser au futur énergétique et à favoriser la recherche sur la production d'énergie « propre ». D'autres facteurs clés tels que l'épuisement annoncé des ressources fossiles et la croissance de la consommation électrique par personne encouragent également le développement de nouvelles sources d'énergie renouvelable comme les piles à combustible.

Les piles à combustible (PAC) se positionnent comme une technologie viable et réaliste pour le développement d'une économie de marché de l'hydrogène. Ce sont des systèmes qui permettent de transformer l'énergie chimique en énergie électrique *via* des réactions d'oxydo-reductions. En fonction du domaine d'application, différents types de piles se développent. Parmi celles ci, deux type de PAC ressortent en particulier et peuvent pourvoir à d'importants besoins électriques : Les piles à combustible à électrolyte polymère (PEMFC pour *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), qui voient principalement leurs applications dans le domaine du transport, et les piles à combustible à oxyde solide (SOFC pour *Solid Oxide Fuel Cell*) pour la production d'énergie à forte puissance.

Du fait de leur rendement global élevé (de l'ordre de 70%), de leur aptitude à fonctionner avec divers combustibles et surtout de leur faible rejet de gaz carbonique, les SOFC sont très prometteuses. Une particularité de cette pile réside cependant dans sa température de fonctionnement élevée, qui est imposée par l'utilisation actuelle d'un électrolyte solide en zircone yttrée (YSZ). En effet, la conductivité ionique de ce matériau n'est suffisante que pour des températures de l'ordre de 1000°C. De nombreux inconvénients découlent de cette haute température de fonctionnement, tels que le vieillissement rapide des composants de la pile. Néanmoins, ils pourraient être réduits par un abaissement de la température de fonctionnement vers 700-800°C.

Dans cette gamme de température, la zircone yttrée ne répond plus aux exigences du cahier des charges de l'électrolyte. Il devient donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux d'électrolyte susceptibles de dépasser les performances de la zircone yttrée à des températures plus modérées, c'est-à-dire comprises entre 700-800°C. Parmi ces nouveaux matériaux émergents, qui peuvent répondre à de telles attentes, les oxyapatites sont des céramiques qui font l'objet de nombreuses recherches. En effet, leur structure inclut de larges

tunnels favorables à la diffusion des ions oxyde induisant une conductivité ionique élevée mais anisotrope. L'optimisation de leur formulation et de leur microstructure devrait permettre une forte amélioration des performances électriques pour les PAC de futures générations. Cependant, les procédés d'élaboration de ces oxyapatites ne sont pas toujours bien maîtrisés. Il est notamment très difficile d'obtenir la phase apatite pure, ce qui n'est pas sans conséquences sur les propriétés de ces matériaux, en particulier sur ces performances électriques. Ainsi, il est primordial de pouvoir préparer des matériaux d'oxyapatites les plus purs possibles afin de réaliser une étude précise de ces derniers.

C'est dans le cadre de la compréhension de la synthèse, de la mise en forme et de la caractérisation électrique, structurale et vibrationnelle de différentes compositions d'oxyapatites que s'incrivent ces travaux de recherche. Ils portent notamment sur l'étude de la synthèse par voie solide d'apatites de formulation générale $\text{La}_{9,33\pm x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm x/2}$ (avec $0 < x < 0,23$) afin d'optimiser le protocole de synthèse et d'élaborer des céramiques les plus pures possibles en vue de leur caractérisation. L'étude structurale et vibrationnelle permettra d'avoir des informations sur les défauts hypothétiquement présents dans les canaux de conduction de ces matériaux. Une approche particulière visant à mieux comprendre les chemins et les mécanismes de conduction sera également menée par le biais de différentes techniques de modélisation. En effet, le niveau de connaissance actuel sur les mécanismes de conduction des oxyapatites reste limité et souvent controversé par la communauté scientifique. Les chemins et les mécanismes de conduction ainsi déterminés seront comparés à ceux de la littérature. Ils seront également corrélés avec les valeurs de conductivité mesurées expérimentalement dans l'étude. L'établissement d'un lien entre la structure et les propriétés électriques de ces composés pourrait permettre de prédire et d'améliorer les propriétés de conduction et ainsi d'élaborer un électrolyte de composition optimale pour une SOFC.

Ce mémoire s'organise autour de cinq chapitres qui retracent cette démarche scientifique.

Le premier chapitre bibliographique est dédié à une présentation générale des piles à combustible, avec une attention plus particulière pour les SOFC. Ces rappels bibliographiques permettent de poser les problématiques liées à une utilisation à haute température de ces piles à oxyde solide et ainsi de justifier l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrolyte. Parmi ces nouveaux matériaux, les apatites dont un état de l'art est dressé, sont particulièrement

intéressantes. Cet état de l'art permettra d'aborder dans son ensemble la complexité de la structure de l'apatite, de présenter les différentes substitutions possibles et leur influence sur les propriétés de conduction ainsi que sur les mécanismes de diffusion des ions oxyde.

Le second chapitre est consacré à l'étude de l'influence des réactifs sur la synthèse des poudres d'oxyapatites de formule type $\text{La}_{9,33\pm x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm x/2}$ (avec $0 < x < 0,23$). La méthode de synthèse retenue est la voie solide entre l'oxyde de lanthane La_2O_3 et la silice SiO_2 . Il s'attache à comprendre la formation des différentes phases du système $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et à déterminer un procédé de synthèse qui permette de limiter au maximum la présence de phases secondaires indésirables. Dans ce cadre, une étude approfondie de la réactivité de l'oxyde de lanthane avec son environnement (H_2O et CO_2) et son influence sur la formation de phases intermédiaires néfastes pour la synthèse de matériaux purs est menée.

A l'aide des résultats du chapitre précédent, deux procédés de synthèse permettant d'élaborer différentes compositions d'oxyapatites de formulation générale $\text{La}_{9,33\pm x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm x/2}$ (avec $0 < x < 0,23$) sont définis et caractérisés dans le troisième chapitre. Afin de mesurer la conductivité ionique des différents matériaux, les poudres sont mises sous forme de pastilles puis densifiées par frittage naturel.

Dans le quatrième chapitre de ce manuscrit sont présentées les mesures des propriétés électriques de ces échantillons massifs d'oxyapatites, afin de préciser l'influence de leur composition sur leur performance électrique. La structure et les propriétés vibrationnelles de ces matériaux sont également étudiées par diffraction des rayons X et par spectroscopies Raman et Infrarouge lointain en réflexion diffuse.

Le cinquième chapitre décrit l'analyse approfondie de la structure de l'oxyapatite de formulation $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ par deux techniques de modélisation à l'échelle atomique. La méthode de calcul de valence de liaisons et la méthode de calcul des énergies de défauts sont mises en œuvre afin de localiser les porteurs de charges potentiels dans la structure et de proposer des chemins et mécanismes de conduction.

Une conclusion générale sur les différents points abordés dans ce travail est présentée à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

Chapitre I - Synthèse bibliographique

I. 1. Les piles à combustible

I.1.1. Etat de l'art

I.1.1.1. Historique

Une pile à combustible (PAC) est un dispositif innovant qui permet de produire de l'électricité tout en respectant l'environnement, ce qui la rend actuellement incontournable dans le remplacement des générateurs d'énergie. Son principe repose sur la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. Ainsi, là où l'électrolyse dissocie la molécule d'eau en ses éléments constitutifs : le dihydrogène et le dioxygène, la PAC les réunit électrochimiquement pour produire de l'électricité.

Le principe de l'électrolyse inverse de l'eau a été découvert en 1839 par le Suisse Christian Schönbein à la suite d'une électrolyse mal contrôlée. Entre 1839 et 1842, Sir William Grove réalise un premier modèle de laboratoire de pile à combustible et en revendique l'invention en 1845. Le montage était constitué de deux électrodes de platine et d'un électrolyte acide liquide (acide sulfurique concentré, H_2SO_4). Il faut ensuite attendre plus de 100 ans pour que les études concernant la PAC reprennent.

C'est en 1953 que Francis T. Bacon met au point un premier prototype fonctionnel de 1kW, puis de 5kW en 1959, en remplaçant l'électrolyte acide par un électrolyte alcalin (potasse, KOH)^[1]. Ce prototype servira de modèle aux PAC développées par la NASA, en particulier pour les missions spatiales Apollo. Ayant prouvé leur efficacité, ces piles sont toujours utilisées dans les navettes Américaines. Cependant, leur coût de fabrication dû à leurs conditions de fonctionnement exigeantes (H_2 et O_2 purs, 200°C et sous 3,3 bar), ne les rend pas industrialisables. Les recherches vont alors s'arrêter une nouvelle fois, pour enfin retrouver un regain d'intérêt, dans les années 90^[2, 3].

La découverte de matériaux susceptibles de jouer le rôle d'électrolyte solide a permis l'émergence de nouveaux types de piles^[1, 2]. Le Tableau 1 présente les différentes familles de PAC, classées en fonction de la nature, liquide ou solide, de leur électrolyte :

- 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 1 : Différents types de piles à combustible^[4, 5]

Type de pile	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane échangeuse d'ions H ⁺	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ dans LiAlO ₂	Céramique oxyde solide
Température de fonctionnement	60-90°C	80-100°C	160-220°C	600-700°C	600-1000°C
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.

Les recherches réalisées sur ces différents systèmes se développent régulièrement depuis plus d'une dizaine d'années. Les énergies fossiles s'épuisant progressivement et les problèmes de recyclage des déchets nucléaires n'étant pas résolus, il apparaît impératif de développer une alternative « propre » pour la production d'énergie. En effet, au courant de l'année 2007 sous l'égide du Japon, qui espère réduire de 50 % ses émissions de CO₂ liées à la petite électronique, un début de réflexion sur des normes, règles et standards de fabrication et de sûreté commence, de manière à faciliter l'usage généralisé des PACs.

Actuellement, deux types de PAC bénéficient, au niveau mondial, de financements de recherche importants : les PEMFC et les SOFC. Ces dernières présentent, à haute température, un rendement énergétique élevé (Tableau 1) ce qui les rend particulièrement intéressantes.

Les travaux présentés ici s'intègrent dans les thématiques de recherche portant sur l'élaboration et la caractérisation de conducteurs ioniques solides présents dans les SOFC. C'est pourquoi le fonctionnement ainsi que les différents constituants de ces SOFC seront détaillés dans la suite de ce manuscrit.

I.1.1.2. Fonctionnement d'une SOFC

I.1.1.2.1. Principe

Une pile à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) est un système qui permet de transformer directement de l'énergie chimique en énergie électrique. Une pile est

constituée de plusieurs cellules élémentaires, dont le nombre détermine la tension et l'intensité du courant délivré. Ces cellules électrochimiques sont constituées d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte, et sont le siège de réactions d'oxydoréduction regroupées sur le schéma de principe de la Figure 1^[6].

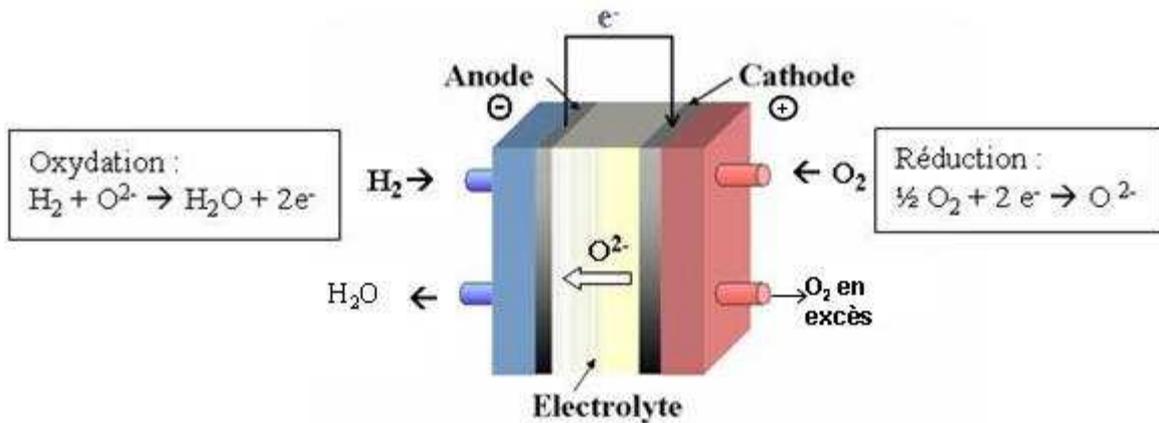
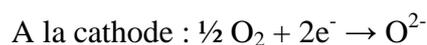


Figure 1 : Fonctionnement d'une PAC de type SOFC^[6]

La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait par un apport continu du côté de l'anode d'un gaz combustible, sous forme de dihydrogène, dont la combustion est assurée par un apport, du côté de la cathode, d'un comburant tel que le dioxygène de l'air. Les deux électrodes, l'anode et la cathode, doivent être poreuses pour permettre la circulation de ces gaz.

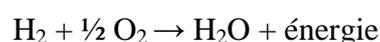
Le dioxygène de l'air est préalablement réduit à la cathode selon la réaction suivante :



La cathode est séparée de l'anode par un électrolyte solide, isolant électrique, qui doit transporter les ions oxyde (O²⁻). Cette migration s'effectuant dans une phase solide, elle n'est possible qu'à haute température. Ces ions oxyde sont amenés jusqu'à l'anode, et vont oxyder le dihydrogène pour donner de l'eau et libérer des électrons, qui sont récupérés dans un circuit extérieur.



Ces réactions d'oxydoréduction, qui se produisent au sein de la pile à combustible, conduisent à la formation d'énergie électrique, d'eau et de chaleur selon le bilan réactionnel suivant :

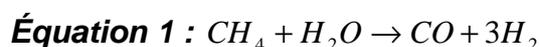


Ce système intègre également deux sorties qui permettent l'évacuation des gaz chauds sous forme de vapeur d'eau et l'évacuation du dioxygène de l'air non consommé.

L'électrolyte le plus couramment utilisé pour assurer la séparation des deux gaz est la zircone yttrée (YSZ pour Ytria Stabilized Zirconia)^[2, 7]. Celle-ci possède des propriétés de conduction ionique requises à des températures de fonctionnement comprises entre 800°C et 1000°C.

Ces hautes températures de fonctionnement favorisent les cinétiques chimiques des réactions d'oxydoréduction mises en jeu, permettant ainsi de s'affranchir de l'utilisation de catalyseurs onéreux tels que les métaux nobles. Le bilan réactionnel étant très exothermique, il est possible de recycler la chaleur produite et ainsi de limiter l'apport en énergie thermique nécessaire à l'activation du transport des ions oxyde dans l'électrolyte. En sortie de pile, la vapeur d'eau sous pression peut, quant à elle, être utilisée pour générer de l'électricité, augmentant ainsi le rendement électrique global de la pile.

Par ailleurs, ces températures permettent également le reformage interne du combustible à l'anode. Le dihydrogène est difficile à produire et à stocker, de ce fait il peut être avantageux de le produire au sein même du système. La vapeur d'eau formée en sortie de pile (Figure 1) permet le reformage interne^[8] d'un gaz tel que le méthane et la production d'hydrogène, selon la réaction suivante :



Dans ce cas, la pile n'est plus directement alimentée en dihydrogène, et divers combustibles tels que le gaz naturel, les gaz issus de la biomasse, le bioéthanol peuvent être utilisés.

Cependant, ces hautes températures de fonctionnement constituent un frein au développement des électrolytes YSZ. En effet, elles amplifient la réactivité chimique entre les matériaux constitutifs de la pile et compliquent le stockage des gaz. D'autres points faibles, liés aux cyclages thermiques, sont également à résoudre : Ils entraînent de fortes contraintes thermiques et mécaniques qui vont diminuer la durée de vie de la pile.

C'est pourquoi, de nombreuses recherches actuelles ont pour objectif de diminuer la température de fonctionnement des SOFC aux alentours de 700°C.

I.1.2. Les matériaux pour les SOFC

Un cœur de pile SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) est un empilement anode/électrolyte/cathode dont l'électrolyte solide (céramique de type oxyde) joue à la fois le rôle de conducteur ionique et d'isolant électronique. Les performances de l'ensemble étant principalement conditionnées par les propriétés de conduction anionique de l'électrolyte, un cahier des charges des performances attendues^[7] est décrit ci-après. Une fois le matériau d'électrolyte défini, il restera à sélectionner les matériaux d'électrodes (anode et cathode) compatibles, à la fois, chimiquement avec l'électrolyte et les températures de fonctionnement.

I.1.2.1. Electrolyte pour pile SOFC : cahier des charges

L'élaboration d'électrolyte pour les SOFC doit répondre aux critères décrits ci-dessous :

→ Le matériau d'électrolyte doit être un isolant électronique. Pour ce faire, sa conductivité électronique (σ_e) doit être négligeable devant sa conductivité ionique (σ_i). Les matériaux conducteurs ioniques sont caractérisés par le nombre de transport t des entités mobiles sous l'action d'un gradient de potentiel électrostatique. Les nombres de transport ionique et électronique (t_i et t_e respectivement) sont définis à partir des conductivités ionique et électronique (Équation 2) :

Équation 2 :
$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum \sigma} = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \text{ avec } t_i + t_e = 1$$

Lorsque le nombre de transport ionique t_i est supérieur ou égal à 0,9 et par conséquent, que le nombre de transport électronique t_e est inférieur ou égal à 0,1, le matériau est considéré comme conducteur ionique pur. Dans le cas contraire ($t_i < 0,9$) le nombre de transport t_e passe la valeur critique de 0,1 et peut provoquer un court-circuit du dispositif, ce qui limite fortement l'utilisation de tels matériaux comme électrolytes.

→ L'électrolyte doit pouvoir fonctionner à des températures inférieures à 800°C. La diminution de la température de fonctionnement d'une SOFC engendre une diminution de la conductivité de l'électrolyte selon l'équation suivante.

Équation 3 :
$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Avec σ : la conductivité ionique (S.cm^{-1}), T : la température (K), E_a : l'énergie d'activation (eV), k : la constante de Boltzmann $8,62.10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$.

Par conséquent, pour éviter de dégrader les performances électriques de l'électrolyte à une température réduite, deux possibilités sont envisagées :

- la première consiste à réduire la résistance aux ions de l'électrolyte en diminuant son épaisseur (Équation 4), en passant de 100 à 200 μm , pour les systèmes classiques, à quelques dizaines de microns.

Équation 4 : $R = \frac{e}{S} \rho$

Avec R : sa résistance (Ω), e : son épaisseur (cm), S : sa surface (en cm^2), et ρ : sa résistivité ($\Omega.\text{cm}$)

Cependant, la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ne doit pas se faire au détriment des propriétés mécaniques (résistance au fluage) et de la résistance aux chocs thermiques (dilatation des matériaux).

- la seconde méthode consiste à développer de nouveaux matériaux d'électrolyte, présentant une conduction ionique suffisante, c'est-à-dire supérieure ou égale à $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à température moyenne ($500\text{-}700^\circ\text{C}$).

→ L'électrolyte doit être suffisamment dense pour assurer une séparation des gaz combustible et comburant. Pour ce faire, la densité de l'électrolyte doit être supérieure à 95% de sa densité théorique.

→ L'électrolyte doit être stable chimiquement pour éviter sa décomposition et/ou sa réduction en fonctionnement. En effet, il est situé entre la cathode fonctionnant sous une forte pression partielle d'oxygène et l'anode fonctionnant sous une faible pression partielle d'oxygène, ce qui crée un gradient de pression important ($10^{-20} < p\text{O}_2 < 0,2 \text{ atm}$).

→ La qualité de l'électrolyte ne doit pas être altérée lors du procédé de mise en forme du cœur de pile (projection plasma, cofrittage, etc.) qui a lieu aux hautes températures ($T > 1100^\circ\text{C}$)^[9]. Il est donc nécessaire de sélectionner des matériaux en adéquation avec les caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte (coefficients de dilatation proches et inertie chimique) afin de limiter les phénomènes de diffusion des éléments entre les différents composants de la pile.

Les nombreux travaux sur l'élaboration et la caractérisation des propriétés physico-chimiques et électriques de nouveaux matériaux d'électrolyte, permettent de regrouper une liste de candidats répondant au cahier des charges défini ci-dessus. Parmi cette liste de candidats susceptibles de pouvoir remplacer l'électrolyte classiquement employé, on retrouve la zircone substituée, mais aussi d'autres matériaux tels que la cérine et des matériaux de structure apatite ou encore certaines pérovskites^[10].

I.1.2.2. Les matériaux d'électrolytes

Le matériau de référence des électrolytes pour pile à combustible de type SOFC est depuis de nombreuses années la zircone yttrée. Le passage à une seconde génération de SOFC nécessite une réduction de la température de fonctionnement vers 700°C.

Dans ce domaine de température, la zircone yttrée ne répond plus aux exigences du cahier des charges de l'électrolyte. C'est pour cela que les recherches se tournent actuellement vers l'élaboration de nouveaux électrolytes capables d'égaliser ou de dépasser les performances de la zircone yttrée à de plus basses températures (700°C). Ces différents matériaux^[2, 11-14] sont regroupés à la Figure 2.

Le graphique présenté à la Figure 2 est un diagramme d'Arrhenius donnant le logarithme de la conductivité en fonction de

l'inverse de la température pour divers matériaux. Les performances électriques de la zircone yttrée YSZ sont matérialisées par une droite en pointillés, dans une gamme de température allant de 500 à 1000°C. Ce diagramme confirme que les performances de YSZ sont nettement inférieures à celles enregistrées sur de nouveaux matériaux tels que : la cérine substituée au Gadolinium ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,8}$), les phases perovskites de type LSGM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2,815}$) ou encore les oxyapatites au lanthane ($\text{La}_{10}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,75}$). Ces candidats potentiels au remplacement de la zircone yttrée sont décrits ci après.

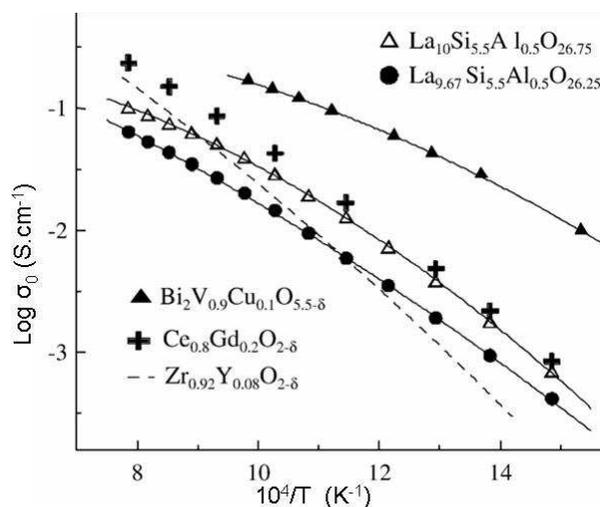


Figure 2 : Diagramme d'Arrhenius de quelques conducteurs d'ions oxyde à pression atmosphérique^[11]

I.1.2.2.1. La zircone ^[2, 11, 13, 14]

La zircone yttrée dopée à 8% en mole en oxyde d'yttrium est la référence en matière d'électrolyte solide pour les piles à combustible SOFC^[13]. Cependant, le domaine de fonctionnement (800-1000°C) de cet électrolyte induit de nombreux désavantages décrits précédemment. De ce fait, une réduction des températures de fonctionnement s'impose, mais la conductivité de cette céramique n'est plus suffisante à 700°C ($\sigma = 0,0082 \text{ S.cm}^{-1}$)^[12]. Une première solution envisageable consiste à réduire l'épaisseur de cet électrolyte autour de 15 μm , contre 100 à 200 μm dans les systèmes classiques, afin de maintenir des propriétés de conduction ionique suffisantes, au détriment de ces propriétés mécaniques.

Afin d'améliorer les performances de la zircone yttrée tout en préservant une épaisseur convenable, la deuxième solution envisageable est de jouer sur le taux et la nature du substituant (scandium, yttrium, etc.). Cependant, une substitution excessive de la zircone, amène à la formation de nombreux défauts dans la structure limitant alors les phénomènes de diffusion^[13]. De plus, le prix élevé du scandium est un frein économique à son utilisation.

I.1.2.2.2. La cérine substituée

Les cérines substituées^[12-14] constituent une famille de matériaux très intéressante au vu de leurs performances électriques (Figure 2). Substituées avec du gadolinium (GDC) mais également avec de l'yttrium (YDC), ou du calcium (CDC), elles présentent des conductivités élevées ($7,3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour GDC, $2,0.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour YDC et $1,3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour CDC à 700°C).^[12]

Cependant, elles présentent une part variable de conduction électronique aux faibles pressions partielles d'oxygène $p\text{O}_2$. L'existence d'une conduction mixte (ionique et électronique) associée aux coûts élevés des substituants sont des facteurs limitants pour une application en tant qu'électrolyte. Néanmoins, la très grande stabilité chimique de ces matériaux les oriente vers une utilisation en tant que barrière de diffusion aux interfaces électrolyte/électrodes ou comme matériaux d'anode.

I.1.2.2.3. Autres matériaux

D'autres matériaux tels que les BiMeVox (oxydes de bismuth substitués par un cation Me) ou encore les LaMox (dérivés des molybdates de lanthane)^[12-14] sont à l'étude pour remplacer la zircone yttrée. Peu ont de réelles applications en raison de leur conductivité

mixte sous faible pO_2 ou de leur faible tenue mécanique. Les pérovskites ($LaAlO_3$) peuvent également être envisagées. En effet, elles présentent de bonnes propriétés mécaniques, une durée de vie supérieure et un coût de fabrication moindre, mais leurs propriétés de conduction sont inférieures à celle de la zircone yttrée. Parmi les perovskites, les gallates de lanthane substitués avec du Strontium et du Manganèse LSGM ($La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{2,815}$) sont souvent citées dans la littérature^[15-18] car elles présentent de très bonnes valeurs de conductivité ($\sigma = 8.10^{-2}$ S/cm à $700^\circ C$). Ces matériaux très conducteurs ont cependant des inconvénients importants tels que : la volatilisation du gadolinium sous faible pO_2 , la formation de phases secondaires lors de la synthèse. Enfin, les brownmillerites ($Ba_2In_2O_5$) présentent de bonnes valeurs de conductivités ioniques, cependant leur mise en forme reste difficile.

I.1.2.2.4. Les oxyapatites

Les oxyapatites, de structure cristalline hexagonale, possèdent de grands canaux qui favorisent la diffusion des ions oxyde. Les valeurs de conductivité, répertoriées dans le paragraphe suivant (Tableau 6, paragraphe I.2.3.3) et à la Figure 2, peuvent surpasser celle de la zircone yttrée à $700^\circ C$ ^[5] (Figure 2). Par ailleurs, les apatites font partie des rares matériaux qui peuvent présenter une conduction ionique pure^[9, 19, 20]. Elles présentent également une grande tolérance à l'insertion d'ions substituants et leur structure est réputée pour être d'une grande stabilité. L'ensemble de ces caractéristiques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrolyte. C'est pourquoi leur élaboration et leur caractérisation seront plus amplement étudiées au cours de ces travaux de recherche.

I.1.2.3. Les électrodes

Les électrodes^[12] sont le siège des réactions d'oxydoréductions qui amènent à la production d'électricité dans la pile. Les contraintes qui régissent le choix des matériaux constitutifs de l'anode et de la cathode sont principalement liées à leur stabilité chimique en milieu réducteur (à l'anode) ou en milieu oxydant (à la cathode). Un deuxième point déterminant est leur bonne compatibilité mécanique et chimique avec l'électrolyte.

Les matériaux doivent être poreux (20 à 40% de porosité) afin d'acheminer les gaz, et/ou d'évacuer la vapeur d'eau formée à l'anode. De plus, ils doivent présenter une conductivité électronique élevée (10 à 100 S.cm^{-1}).

Les matériaux de cathode les plus fréquemment utilisés font partie de la famille des manganites de lanthane substitués au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSM)^[21, 22]. Cependant, des problèmes de compatibilité avec l'électrolyte YSZ sont observés en raison d'un écart de coefficient de dilatation thermique ($12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ et $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la zircone yttrée)^[21]. Par ailleurs, la réactivité en température entre LSM et YSZ peut entraîner la formation de phases secondaires isolantes telles que $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou SrZrO_3 . Des études prometteuses sont actuellement menées sur des matériaux conducteurs mixtes de composition $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ^[23] et également sur des nickelates $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ (avec $x \leq 0,10$, $\delta = 0,06 - 0,15$ et $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)^[24, 25].

Dans le cas de l'anode, l'obligation d'avoir une conductivité électronique élevée associée à la nécessité d'opérer sous atmosphère réductrice contraint à l'utilisation d'un métal. Le nickel présente la meilleure activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Pourtant, son faible point de fusion (proche de 1455°C) et son coefficient de dilatation thermique important (environ $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) ne permettent pas son utilisation directe au contact d'un électrolyte. L'utilisation d'un cermet Ni/YSZ^[2] ou Ni-apatite^[9], comme matériau d'électrode permet une bonne compatibilité chimique avec l'électrolyte et accroît ainsi les performances de la pile. Néanmoins, le cermet Ni-YSZ est instable lors du fonctionnement de la pile sous méthane (réformage interne) car celui-ci a tendance à catalyser la formation du carbone^[26]. Par ailleurs, le soufre contenu dans le méthane s'adsorbe sur les sites actifs du nickel^[27], réduisant les performances de la pile. L'utilisation de cermets Ni- CeO_2 -YSZ, Ni-SDC (cérine dopée au samarium) ou Ni-YSZ-métaux précieux tels que le Ruthénium, le Rhodium ou le Palladium sont des solutions envisagées pour palier à ce problème^[28-30].

Afin de générer des quantités d'électricité significatives commercialement, il est possible de connecter par des plaques bipolaires (ou interconnecteurs), plusieurs piles ensemble selon différentes géométries^[2, 8].

La Figure 3 présente un assemblage de structure monolithique, où différents cœurs de pile sont posés les uns sur les autres et sont reliés par des plaques bipolaires. Ces interconnecteurs permettent de collecter les charges à l'anode et à la cathode et de séparer les deux gaz (combustible et comburant). A des températures d'utilisation élevées, le chromite de lanthane $\text{LaCrO}_{3\pm\delta}$ de structure pérovskite est le plus fréquemment utilisé^[12].

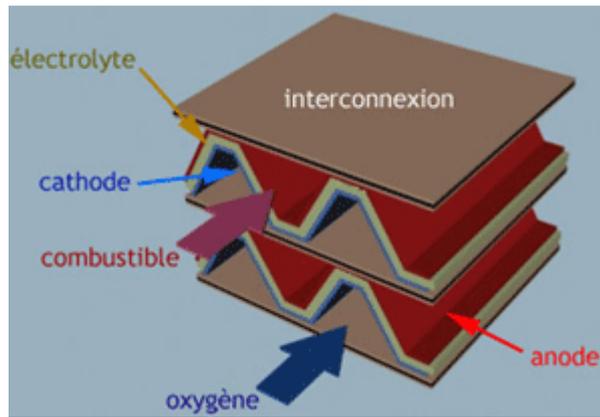


Figure 3 : SOFC à structure monolithique^[31]

I.1.3. Conclusion

La comparaison des caractéristiques des différentes technologies de piles à combustible (Tableau 1) permet de distinguer deux classes dominantes : les piles à électrolyte polymère : PEMFC et les piles à oxyde solide : SOFC. Ces deux types de piles ont des applications propres et connaissent actuellement un développement considérable. Le rendement énergétique important des SOFC, dû à leurs hautes températures de fonctionnement, fait d'elles des candidates prometteuses pour le remplacement des énergies fossiles polluantes. D'autres avantages peuvent être cités tels que : leur faible émission sonore, leur faible rejet de gaz et la possibilité qu'elles offrent de réaliser des constructions modulaires^[2]. Par ailleurs, l'utilisation d'un électrolyte solide permet d'éviter l'emploi de pompes qui assurent, dans les autres cas, la circulation de l'électrolyte chaud. L'amélioration des performances de ces piles permettrait d'envisager le remplacement des générateurs d'énergie actuels.

Néanmoins, dans le but d'une application industrielle, de nombreux inconvénients liés à une trop haute température de fonctionnement restent à résoudre. D'importants efforts visent actuellement à réduire cette température de 800°C-1000°C à 700°C par l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrolyte.

Pour ce faire, plusieurs études sont actuellement en cours sur différentes familles de céramiques (fluorures, pérovskites...). Parmi elles, en raison de leur stabilité chimique et de leurs bonnes propriétés de conduction, les oxyapatites se présentent comme étant des mieux adaptées aux futures générations de SOFC moyennes températures. De plus, les nombreuses

substitutions autorisées, par une grande souplesse de la structure apatite, offrent de nombreuses possibilités en vue de l'optimisation des propriétés de conduction. Ces matériaux de structure apatite seront décrits plus largement dans le paragraphe suivant.

I. 2. Les apatites : des matériaux prometteurs

I.2.1. Formulations et propriétés des apatites

Une grande variété de composés cristallise sous forme d'apatite, de formulation générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$. Cette formule est stœchiométrique, les différents sites Me, XO_4 et Y de la structure sont totalement remplis. Me représente, le plus souvent, un cation divalent, XO_4 un anion moléculaire trivalent, et Y un anion monovalent. Les apatites naturelles les plus courantes que l'on trouve sous forme de minéraux sont des phosphates de calcium : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$. Elles sont nommées respectivement hydroxyapatite, fluoroapatite ou chlorapatite phospho-calcique. La structure cristalline de ces composés est généralement constituée d'un empilement hexagonal compact d'ions, le groupe d'espace est $\text{P6}_3/\text{m}$ ^[32-34] pour les apatites stœchiométriques, mais il peut varier selon la composition envisagée^[35, 36]. En effet, la structure apatite étant relativement « souple », elle peut accepter de nombreux ions en substitution sur les trois sites. Le Tableau 2 permet d'illustrer une partie des différentes substitutions envisageables.

Il existe deux types de substitutions possibles :

- Les substitutions d'ions de même charge et de tailles différentes sur les trois sites Me, XO_4 et Y de la structure apatite. Ces apatites restent stœchiométriques et seule une légère déformation de la maille est observée.
- Les substitutions par des ions de charges et de tailles différentes qui nécessitent une compensation de charge pour assurer l'électroneutralité de la maille cristalline. Ces échanges d'ions se font :
 - soit de manière couplée en assurant la stœchiométrie du matériau (Tableau 2) :
 $(\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}) \rightarrow (\text{Ln}^{3+}, \text{SiO}_4^{4-})$,
 - soit par la création de lacunes amenant à des formulations d'apatites dites non stœchiométriques. Cette variation de la stœchiométrie engendre une variation des propriétés physico-chimiques du matériau. C'est, par exemple, le cas de l'hydroxyapatite phospho-calcique qui, lorsqu'elle est substituée par des groupements

carbonate ($\text{Ca}_{10-x}\square_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}\square_x$, ou \square représente une lacune), voit son taux de dissolution augmenter avec la quantité de lacunes^[37] (Tableau 2).

Tableau 2 : Liste non exhaustive des différentes substitutions et formulations possibles dans les apatites

	Me_{10}	Sites (XO_4) ₆	Y_2	Formule et nom usuel (et domaines d'application)
Substitutions stoechiométriques	Ca^{2+}	PO_4^{3-}	OH^-	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (biomatériaux) Hydroxyapatite ^[38]
			F^-	Fluoroapatite ^[34]
			Cl^-	Chloroapatite
	$\text{Ca}^{2+} / \text{Cd}^{2+}$	PO_4^{3-}	OH^-	$\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ hydroxyapatites calcocadmiées ^[39] (Piégeage de métaux lourds)
Pb^{2+}	PO_4^{3-} ou VO_4^{3-}	Cl^-	$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4, \text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ Pyromorphite, Vanadite ^[40, 41]	
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ln}^{3+}$ ou $\text{Ca}^{2+} / \text{Rn}^{3+*}$	$\text{PO}_4^{3-} /$ SiO_4^{4-}	F^-	$\text{Ca}_{10-x}(\text{Ln}, \text{Rn})_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$ Britholites (piégeage de métaux lourds, conditionnement de déchets nucléaire) ^[42, 43]	
$\text{Ln}^{3+} / \text{Ca}^{2+}$	SiO_4^{4-} ou GeO_4^{4-}	O^{2-}	$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4, \text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ Oxyapatites (SOFC)	
Substitutions non stoechiométriques	$\text{Ca}^{2+} / \text{lacune}$	$\text{PO}_4^{3-} /$ CO_3^{2-}	$\text{OH}^- /$ lacune	$\text{Ca}_{10-x}\square_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}\square_x$ Hydroxyapatites carbonatées de type B (biomatériaux) ^[37]
	Ca^{2+}	$\text{PO}_4^{3-} /$ SiO_4^{4-}	$\text{OH}^- /$ lacune	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}\square_x$ Hydroxyapatites silicatées (biomatériaux) ^[44]
	$\text{Ln}^{3+} / \text{lacune}$	SiO_4^{4-} ou GeO_4^{4-}	O^{2-}	$\text{Ln}_{9,33}(\text{SiO}_4, \text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ Oxyapatites (SOFC)

* Ln^{3+} : Terre rare, Rn^{3+} : radionucléides

Les composés de structure apatite, naturels ou synthétiques, du fait de ces échanges possibles d'ions, peuvent être utilisés dans des domaines d'application divers. Les apatites naturelles, telles que l'hydroxyapatite, la fluoroapatite ou bien la chloroapatite phospho-calcique sont fréquemment utilisées, en tant que minéraux naturels, dans la fabrication d'engrais phosphatés. Par ailleurs, l'hydroxyapatite phospho-calcique synthétique^[37, 38, 44] (substituée ou non) peut être utilisée en chirurgie comme substitut osseux. En effet, sa composition chimique est proche de la phase minérale des tissus osseux. Mais ce ne sont pas les seuls domaines d'utilisation possibles. Les apatites substituées telles que les hydroxyapatites calcocadmiées ainsi que les pyromorphites et les vanadites peuvent être utilisées pour le piégeage des métaux lourds^[39]. Les britholites peuvent, quant à elles, du fait

de leur grande stabilité chimique, être employées pour le conditionnement de radioéléments^[42].

Dans le cas des oxyapatites, contenant des ions O^{2-} sur les sites Y, ce sont leurs propriétés de conduction ionique élevées^[4, 45-49] qui autorisent leurs applications potentielles dans les pompes électrochimiques à oxygène et plus particulièrement dans les piles à combustible de type SOFC en tant qu'électrolyte solide. En fonction de leur composition, elles peuvent être de bons conducteurs cationiques et/ou anioniques^[35, 50-52]. Récemment, Chesnaud et coll.^[53] ont montré qu'il était également possible d'obtenir des oxyapatites transparentes leur ouvrant de nouvelles applications potentielles dans le domaine de l'optique.

I.2.2. La structure apatite

Une observation détaillée de la structure de l'apatite peut permettre de mieux comprendre l'origine de ces nombreuses propriétés (conduction ionique, piégeage des déchets, etc.). La Figure 4 représente la structure cristalline de l'apatite de formulation générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$. Les notations concernant les positions des atomes et leurs symbolisations, dans le groupe d'espace $P6_3/m$ sont regroupées dans le Tableau 3.

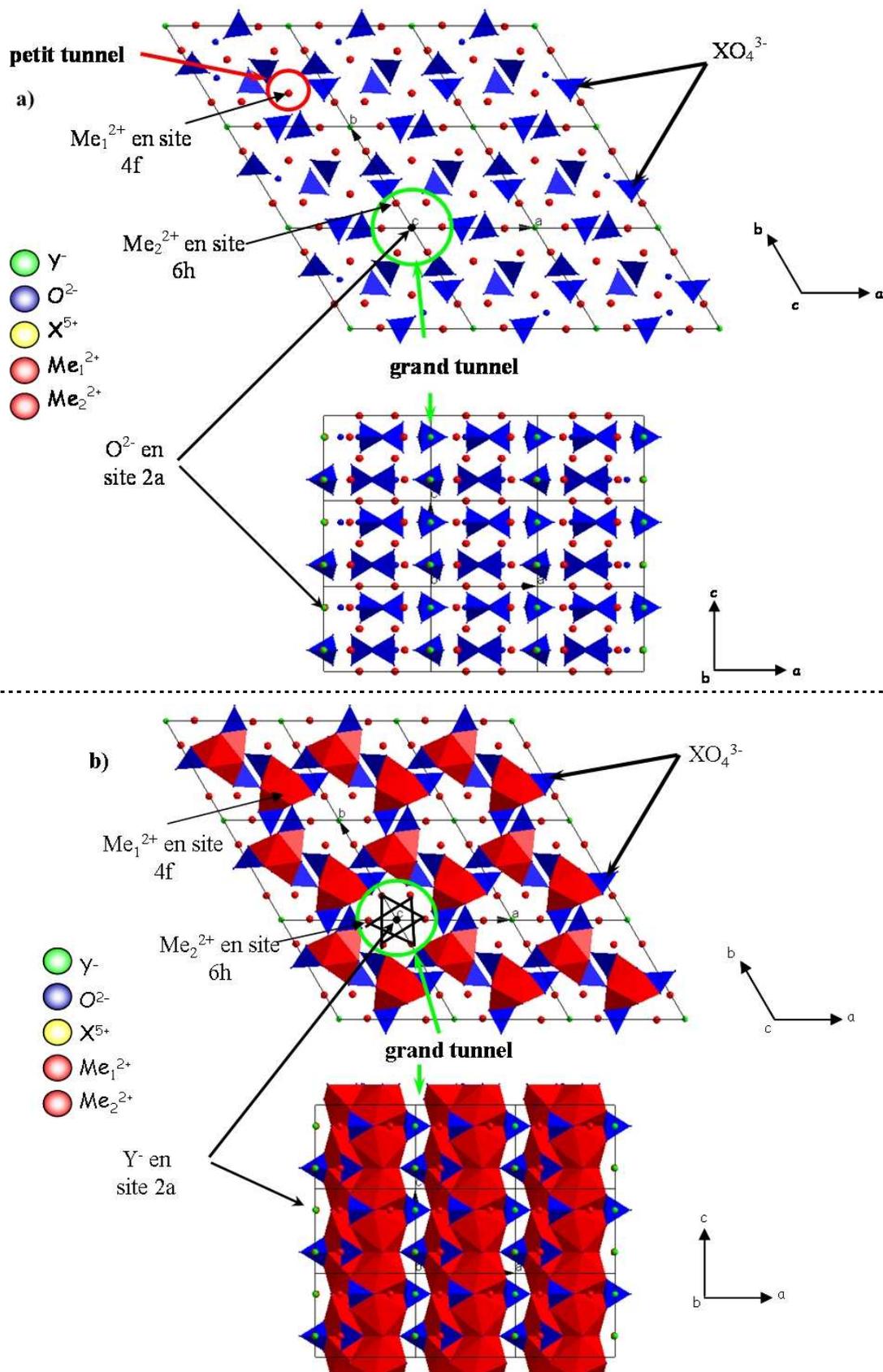


Figure 4 : a) et b) Représentations de la structure cristalline générale d'une apatite $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ (groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$)

Tableau 3 : Sites de symétrie selon les tables internationales de cristallographie du groupe d'espace $P6_3/m$ ^[34, 54]

Site	Multiplicité et Symbole de Wyckoff	Positions équivalentes
Y	2a	(0 ; 0 ; ¼), (0 ; 0 ; ¾)
Me(1)	4f	(1/3 ; 2/3 ; z), (2/3 ; 1/3 ; z), (2/3 ; 1/3 ; z+ ½), (1/3 ; 2/3 ; ½-z)
Me(2) X O(1) O(2)	6h	(x; y; ¼), (1-y; x-y; ¼), (y-x; 1-x; ¼), (1-x; 1-y; ¾), (y; y-x; ¾), (x-y; x; ¾)
O(3)	12i	(x; y; z); (1-x; 1-y; 1-z) (1-x; 1-y; ½+z) (x; y; ½-z) (1-y; x-y; z) (y; y-x; 1-z) (y; y-x; ½+z) (1-y; x-y; ½ -z) (y-x; 1-x; z) (x-y; x; 1-z) (x-y; x; ½ -z) (y-x; 1-x; ½ -z)

L'arrangement quasi-compact des groupements tétraédriques XO_4 disposés dans le plan xOy , en deux couches par maille, constitue le squelette de la structure. Les cations (chargés $5+$) qui occupent les sites X, situés au centre des tétraèdres (en bleu et notés XO_4^{3-} à la Figure 4), sont entourés par 4 atomes d'oxygène.

La disposition de ces couches de tétraèdres est telle qu'il existe, parallèlement à l'axe c , deux types de tunnels :

- **les premiers (type I)**, de « petit » diamètre (2,5 Å environ dans le cas de la fluoroapatite phospho-calcique^[34]) sont occupés par des cations divalents en site Me(1). Ils sont notés Me_1^{2+} à la Figure 4). Ces sites, localisés dans un site de symétrie 3, sont au nombre de quatre par maille (site 4f) et en coordinance 9 avec les atomes d'oxygène appartenant aux groupements XO_4^{3-} (trois O(1), trois O(2) et trois O(3)). Les polyèdres ainsi formés sont matérialisés en rouge à la Figure 4b.
- **les seconds (type II)**, de « grand » diamètre (3 à 4,5 Å dans la fluoroapatite), sont centrés sur l'axe c , et contiennent sur le site Y, deux anions (en vert et notés Y^- à la Figure 4). Ces ions Y^- sont distribués le long de l'axe sénaire hélicoïdal avec une symétrie de type $\bar{6}$. Du fait de cette position particulière sur l'axe c , ils ne subissent pas les 6 rotations induites par l'axe de symétrie 6_3 mais seulement une translation de $3/6$ de c donnant les positions équivalentes suivantes : 0, 0, ¼ et 0, 0, ¾ (site 2a).

Chacun de ces anions est au centre d'un triangle équilatéral formé par un groupe de trois cations localisés en site Me(2), notés Me_2^{2+} (Figure 4). Ces cations Me_2^{2+} sont au

nombre de 6 par maille (site 6h) et forment des triangles alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Ils bordent les grands tunnels et sont en coordinance 7 avec les six atomes d'oxygène des tétraèdres (un O(1), un O(2), quatre O(3)) et l'ion noté Y⁻.

Etant donnée la taille importante des « grands tunnels », les anions, en site Y, seront relativement peu liés au reste du réseau, et vont avoir une certaine mobilité le long de l'axe c. Cependant, il faut noter que la force de la liaison entre cet anion et son environnement va dépendre fortement de la nature des tétraèdres XO₄ (avec X = P⁵⁺ ou Si⁴⁺) et de l'électronégativité de l'anion sur le site Y (O²⁻ ou F⁻) [55].

Dans le cas d'une application potentielle des apatites en tant qu'électrolyte dans les piles de type SOFC, c'est la circulation des ions oxyde O²⁻ le long de ces « grands tunnels » qui est particulièrement intéressante. Dans ce cas, les sites Y sont occupés par les ions O²⁻, pour former une oxyapatite dont la formulation générale est Me_z(XO₄)₆O₂.

I.2.3. Les oxyapatites en tant qu'électrolyte solide dans les SOFC

I.2.3.1. Choix d'une composition de référence

Un point capital concernant la viabilité d'une utilisation des oxyapatites dans les piles à combustible SOFC est de bien s'assurer que la conduction s'effectue sans être sensible à la pression partielle d'oxygène. Les tétraèdres sont la base de la structure et doivent donc être très stables. Les silicates SiO₄⁴⁻ répondent à ces critères contrairement aux germanates GeO₄⁴⁻, qui ne sont pas stables en atmosphère réductrice.

Ces matériaux doivent également posséder des propriétés de conduction ionique élevées. La taille et la polarisabilité du cation sur le site Me sont des éléments clé qui jouent sur la conductivité. Comme montré par Nakayama et coll.^[20, 56] et Schroeder et coll.^[57], l'introduction de gros cations au bord des tunnels de conduction (site 6h) semble faciliter le passage des anions le long de ces derniers, par le biais d'une diminution des forces d'interactions entre l'ion oxyde du tunnel et les cations environnants (Équation 5)^[58] :

$$\text{Équation 5 : } E_B = Ae^2 \left[\frac{1}{r_A + r_C} - R^{-1} \right]$$

Avec A : fonction de la constante diélectrique, r_A et r_C : rayons ioniques des anions et cations, R : distance entre les ions et e : charge de l'électron 1,6.10⁻¹⁹ C.

Les cations en site Me d'une oxyapatite, utilisée pour l'élaboration d'une SOFC, doivent également répondre à un cahier des charges relativement restrictif. Ils ne doivent pas avoir de valence multiple pour limiter la conduction électronique et leur degré d'oxydation doit être élevé pour compenser la quantité de charges négatives.

L'yttrium et une partie des lanthanides sont des cations de taille importante avec un nombre d'oxydation unique de trois. Les oxyapatites de terres rares de composition $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ représentent ainsi la grande majorité des apatites étudiées pour des applications dans les SOFC. Le lanthane étant le cation le plus gros de la série des terres rares, la composition qui présentera les meilleures valeurs de conductivité est celle qui contiendra des ions La^{3+} sur le site Me. Cette hypothèse est confirmée par l'étude réalisée par Sansom et coll.^[46] (Tableau 4) sur l'évolution des propriétés électriques des oxyapatites de terres rares en fonction de la taille du cation.

Tableau 4 : Evolution des propriétés de conduction ionique en fonction de la terre rare utilisée dans les compositions de type $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ ^[46]

Compositions	Rayon ionique du cation (Å) (valence)	Conductivité σ ($S.cm^{-1}$) à 500°C	Energie d'énergie E_a (eV)
$La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$	1,15 (+3)	$1,10.10^{-4}$	0,74
$Pr_{9,33}(SiO_4)_6O_2$	1,09 (+3)	$0,81.10^{-4}$	0,75
$Nd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$	1,08 (+3)	$1,00.10^{-4}$	0,72
$Sm_{9,33}(SiO_4)_6O_2$	1,04 (+3)	$0,22.10^{-4}$	0,83
$Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$	1,02 (+3)	$0,02.10^{-4}$	0,95

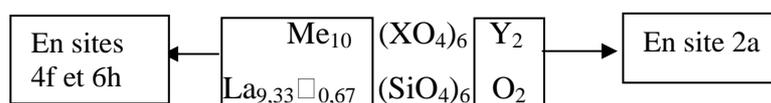
L'étude menée par Nakayama et coll.^[20] sur des compositions de type $RE_{10}(SiO_4)_6O_3$ (avec RE : La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+}) confirme également que plus le rayon du cation de la terre rare augmente plus la conductivité ionique est élevée (Figure 5).

La Figure 5 présente l'évolution des diagrammes d'Arrhénius obtenus sur différentes formulations d'oxyapatites de terres rares. Les meilleures valeurs de conductivité sont obtenues encore une fois pour la composition contenant du lanthane. Cependant, ces compositions $RE_{10}(SiO_4)_6O_3$ sont très douteuses car elles nécessitent de rajouter un anion supplémentaire par maille de l'oxyapatite. L'accommodation de ces nombreux ions supplémentaires dans le matériau amène souvent à la formation d'une quantité importante de phases secondaires^[20, 59] qui ont des propriétés de conduction différentes de celle de l'oxyapatite. Les compositions $RE_{10}(SiO_4)_6O_3$ ne semblent donc constituer qu'une écriture hypothétique.

L'état actuel des recherches ne permet pas d'affirmer qu'il soit possible d'ajouter un ion oxyde supplémentaire par maille dans les tunnels de conduction. La composition qui semble la plus réaliste et qui sera alors prise comme référence dans la suite de ce travail est celle qui est stœchiométrique en ion oxyde, de formule $La_{9,33}\square_{0,67}(SiO_4)_6O_2$.

Les changements de valence du cation ($Me^{2+} \rightarrow RE^{3+}$) et de l'anion moléculaire ($XO_4^{3-} \rightarrow SiO_4^{4-}$) impliquent une compensation des charges électriques par création de 0,67 lacune sur le site Me (notée \square).

La structure cristalline de $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ est isotype de celle décrite dans le paragraphe précédent ($Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, paragraphe I.2.2). Seuls la nature, la charge et le nombre d'atomes sur les différents sites cristallographiques changent :



En conclusion, la composition de référence de cette étude sera donc une oxyapatite de type silicate de lanthane $La_{9,33}\square_{0,67}(SiO_4)_6O_2$.

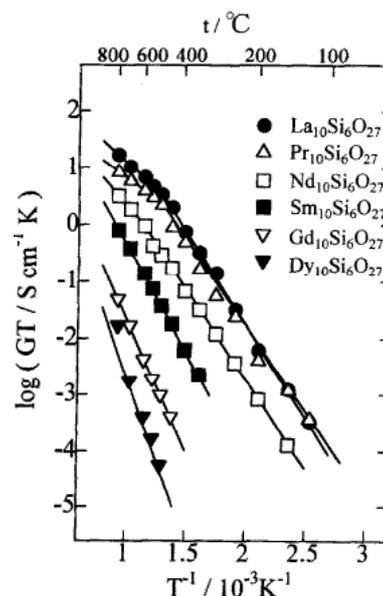


Figure 5 : Evolution de la conductivité ionique pour les compositions $RE_{10}(SiO_4)_6O_3$ ^[20]

I.2.3.2. Influence de la structure sur les propriétés de conduction

I.2.3.2.1. Anisotropie des propriétés de conduction

Comme indiqué dans le paragraphe I.2.2, les ions O^{2-} semblent circuler principalement dans les « grands » tunnels (dits de type II) le long de l'axe c . Nakayama, Higuchi et coll. ^[60-63] ont mis en évidence ce phénomène en synthétisant des monocristaux d'apatites de formule $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et en mesurant leur conductivité parallèlement et perpendiculairement à l'axe c de la structure apatite. Un facteur dix est mesuré entre la conductivité parallèle et celle perpendiculaire à l'axe z (Tableau 5).

Tableau 5 : Evolution de la conductivité dans deux directions, parallèle et perpendiculaire à l'axe c , de monocristaux de structure apatite élaborés par fusion de zone à 1900°C

Compositions	Conductivité σ (S/cm)		
	$\sigma_{300^\circ C}$ (et E_a en eV)	$\sigma_{500^\circ C}$ (et E_a en eV)	
$Sm_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ ^[62]	Parallèle à c	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	Perpendiculaire à c	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
$Pr_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ ^[62]	Parallèle à c	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	Perpendiculaire à c	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
$Nd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ ^[63]	Parallèle à c	$1,7 \cdot 10^{-3}$ (0,62)	$6,4 \cdot 10^{-3}$ (0,31)
	Perpendiculaire à c	$1,1 \cdot 10^{-4}$ (0,61)	$1,3 \cdot 10^{-3}$ (0,50)

Dans le cas d'un matériau fritté, l'orientation aléatoire des grains limite la diffusion des espèces, dans la direction recherchée (de la cathode vers l'anode). Ceci conduit à une très légère augmentation de l'énergie d'activation moyenne ainsi qu'à une diminution de la conductivité moyenne par rapport à un monocristal orienté selon l'axe z . Cette diminution de la conductivité dans la direction d'observation peut entraîner une perte des propriétés de conduction par rapport à un autre matériau présentant des propriétés de conduction ionique isotrope (zircone yttrée). L'élaboration de couches minces épitaxiées pourrait être une alternative intéressante afin d'améliorer les performances électriques de ces matériaux.

I.2.3.2.2. Influence de la pression partielle d'oxygène

Afin d'éviter tout court circuit et donc de confirmer la viabilité d'une utilisation des oxyapatites en tant qu'électrolyte, il faut s'assurer que la conduction est uniquement anionique et aucunement électronique. De nombreuses études^[9, 19, 64, 65] sur différentes compositions d'apatites ont montré que la conduction est insensible à la pression partielle en oxygène et que le nombre de transport ionique est suffisamment élevé ($t_i > 0,90$) quelle que soit la composition. La conduction électronique est quasi nulle dans ces matériaux.

La conduction dans les oxyapatites est donc assurée principalement par le déplacement des ions oxyde.

I.2.3.3. Influence des substitutions sur les propriétés de conduction

Dans la suite de ce travail, nous allons essayer de comparer les propriétés électriques de différentes compositions élaborées à partir de l'oxyapatite de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Beaucoup de substitutions sont possibles au sein de la structure apatite. Le nombre, la nature et la charge des cations peuvent être modifiés, tout en conservant les anions oxyde et six anions moléculaires sur les sites XO_4 , ceci ayant pour conséquences directes de changer :

- la quantité de porteurs de charges O^{2-} dans les tunnels,
- les forces d'attraction entre l'ion oxyde et les cations voisins,
- et probablement la taille des tunnels.

Toutes ces substitutions peuvent jouer un rôle majeur sur la conductivité ionique de la structure. Elles peuvent être utilisées dans le but d'élaborer une composition aux propriétés optimales. Ce paragraphe passe en revue plusieurs types de substitutions cités dans la littérature et les effets observés sur la conductivité ionique des composés.

Le Tableau 6 permet de faire une comparaison entre les propriétés de conduction de ces différentes apatites substituées et celle de la zircone, matériau de référence, en matière d'électrolyte solide.

Tableau 6: Valeurs des conductivités pour différents matériaux de structure apatite

Défauts		Formulations	Conductivité (S/cm) ^[9]	Température de mesure (°C)	
Site Y	Site Me	YSZ ^[11] (électrolyte utilisé)	$10 \cdot 10^{-4}$	500	
Interstitiel O _i	Aucun défaut	La ₁₀ (SiO ₄) ₆ O ₃	$1,8 \cdot 10^{-4}$ ^[58]	500	
		La ₉ Ba(SiO ₄) ₆ O _{2,5}	$66 \cdot 10^{-4}$ ^[66]	500	
		La ₉ Sr(SiO ₄) ₆ O _{2,5}	$12 \cdot 10^{-4}$ ^[66]	500	
		La ₉ Ca(SiO ₄) ₆ O _{2,5}	$16 \cdot 10^{-4}$ ^[66]	500	
	Lacunes cationiques	Lacunes cationiques	La _{9,67} (SiO ₄) ₆ O _{2,5}	$13 \cdot 10^{-4}$ ^[66]	500
			La _{9,60} (SiO ₄) ₆ O _{2,4}	$7,4 \cdot 10^{-4}$ ^[67]	500
			La _{9,56} (SiO ₄) ₆ O _{2,34}	$3,2 \cdot 10^{-4}$ ^[35]	500
			La _{9,60} (GeO ₄) ₆ O _{2,4}	$20 \cdot 10^{-4}$ ^[68]	600
			La _{9,55} (GeO ₄) ₆ O _{2,32}	$16 \cdot 10^{-4}$ ^[68]	600
			La _{9,55} (GeO ₄) ₆ O _{2,32}	$2,3 \cdot 10^{-4}$ ^[35]	500
Aucun défaut	Lacunes cationiques	La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ (référence)	$1,1 \cdot 10^{-4}$ ^[46]	500	
		La_{9,33}(SiO₄)₆O₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$ ^[59]	800	
		La _{9,33} (GeO ₄) ₆ O ₂	$29 \cdot 10^{-4}$ ^[68]	600	
		La _{8,67} Ba(GeO ₄) ₆ O ₂	$4 \cdot 10^{-4}$ ^[69]	500	
		La _{8,67} Ba(GeO ₄) ₃ (SiO ₄) ₃ O ₂	$9,6 \cdot 10^{-4}$ ^[69]	500	
		La _{8,67} Ba(SiO ₄) ₆ O ₂	$2,5 \cdot 10^{-4}$ ^[69]	500	
	Aucun défaut	Aucun défaut	La _{8,67} Sr(SiO ₄) ₆ O ₂	$0,32 \cdot 10^{-4}$ ^[4]	500
			La ₈ Ba ₂ (SiO ₄) ₆ O ₂	$3,3 \cdot 10^{-9}$ ^[66]	500
			La ₈ Sr ₂ (SiO ₄) ₆ O ₂	$4,6 \cdot 10^{-9}$ ^[66]	500
			La ₈ Ca ₂ (SiO ₄) ₆ O ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$ ^[66]	500
Lacunes anioniques V _O	Lacunes cationiques	La _{8,83} Sr _{0,5} (SiO ₄) ₆ O _{1,75}	$0,56 \cdot 10^{-4}$ ^[4, 48]	500	
		La _{8,58} Ca _{0,75} (SiO ₄) ₆ O _{1,625}	$0,25 \cdot 10^{-4}$ ^[4, 47]	500	
		La _{8,58} Sr _{0,75} (SiO ₄) ₆ O _{1,625}	$0,56 \cdot 10^{-4}$ ^[4, 48]	500	
		La _{8,58} Ba _{0,75} (SiO ₄) ₆ O _{1,625}	$0,32 \cdot 10^{-4}$ ^[4]	500	
	Aucun défaut	Aucun défaut	La _{7,5} Sr _{2,5} (SiO ₄) ₆ O _{1,75}	$1,00 \cdot 10^{-4}$ ^[4, 48]	500

I.2.3.3.1. Substitutions du cation lanthane par un cation divalent

Le lanthane est généralement utilisé comme cation majoritaire. La grande souplesse de la structure apatite permet d'envisager des substitutions par des cations divalents Me²⁺, généralement Ca²⁺, Sr²⁺ ou Ba²⁺. En fonction de leur nature, de leur taille et de leur électroneutralité, ils peuvent occuper le site Me(1) et/ou le site Me(2) de l'apatite. La localisation de ces cations va alors varier selon la composition et nécessite de réaliser une analyse structurale^[4, 5, 57].

- Composition stœchiométrique en oxygène : $\text{La}_{9,33-x}\text{Me}_{3x/2}\square_{0,67-x/2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1,33$)

Différents auteurs^[4, 66, 69, 70] ont montré que l'association lacunes cationiques et ajout de gros cations substituants (comme Ba^{2+}), pour $x < 1,33$, permettait d'améliorer légèrement les valeurs de conductivité par rapport à l'apatite de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Cependant, le fait de substituer le site Me par des cations divalents et de supprimer les lacunes cationiques (ex : $\text{La}_8\text{Me}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ pour $x = 1,33$, Tableau 6) engendre une chute brutale de la conductivité quelle que soit la composition considérée. Ce dernier point est important car il met en avant l'importance des lacunes cationiques sur la conductivité.

- Composition lacunaire en oxygène : $\text{La}_{9,33-x}\text{Me}_x\square_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}\square_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 4$)

L'étude faite par Panteix^[4, 47, 48] sur ce type de composition (pour $0 \leq x \leq 1$) montre que la création d'une faible quantité de lacunes anioniques ($x < 0,25$) couplée à une substitution sur le site cationique amène à une légère augmentation des valeurs de conductivité. Néanmoins, lorsque la quantité de lacunes anioniques augmente trop fortement ($x > 0,25$), les valeurs de conductivité chutent : $\sigma < 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{La}_{8,58}\text{Ca}_{0,75}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,625}$ (Tableau 6).

- Composition sur-stœchiométrique en oxygène : $\text{La}_{10-x}\text{Me}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$ (pour $0 \leq x \leq 2$)

Les compositions sans lacune cationique, de formulation type $\text{La}_{10-x}\text{Me}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$ présentent des défauts sur le site Y. Des ions supplémentaires sont introduits dans les canaux et sont supposés se placer en sites interstitiels. Ces compositions présentent des valeurs de conductivité nettement supérieures à celle mesurée sur l'apatite de référence. En effet, la composition contenant le plus gros cation substituant $\text{La}_9\text{Ba}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ présente incontestablement les meilleures valeurs de conductivité ($\sigma_{500^\circ\text{C}} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) (Tableau 6).

Remarque : Composition présentant des défauts de stœchiométrie : $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$

Il est aussi possible d'améliorer les propriétés de conduction sans modifier la nature du cation en jouant sur la quantité de ce dernier, ce sont les compositions de type $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$. L'évolution de la conductivité ionique à 800°C de ces composés (pour $0 < x$ et $x > 0$) est représentée à la Figure 6. Dans le cas où $0 < x < 0,67$, ces matériaux présentent à la fois des défauts ponctuels tels que des lacunes cationiques et des excès d'ions oxyde. Ces éléments permettent d'améliorer grandement les valeurs de conductivité, qui peuvent atteindre et même dépasser des valeurs de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C (valeur suffisante pour répondre au cahier des charges). Cette augmentation de la conductivité est nettement moins importante dans le cas où $x < 0$, lorsque les composés présentent à la fois des lacunes cationiques et des lacunes anioniques.

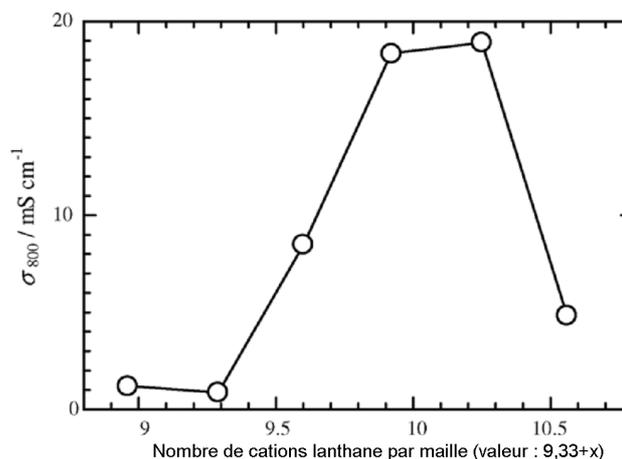


Figure 6 : Evolution de la conductivité ionique à 800°C en fonction de la quantité de lanthane dans les compositions de type $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ [59]

I.2.3.3.2. Substitutions du cation silicium

Les compositions de type $\text{La}_{9,33-x}\text{Me}_x(\text{SiO}_4)_{6-y}(\text{GeO}_4)_y\text{O}_2$ sont également intéressantes car elles montrent qu'il est possible d'améliorer les propriétés de conduction ionique de l'apatite de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ en substituant d'une part, une partie des cations La^{3+} par des cations divalents Me^{2+} (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) et d'autre part, en remplaçant partiellement les groupements silicate par des groupements germanate de même valence. Des valeurs de conductivité proches ou même supérieures à celle de la zircone yttrée (YSZ) sont alors obtenues (Tableau 6). Cependant, un des problèmes majeurs des phases contenant des tétraèdres $(\text{GeO}_4)^{4-}$ est qu'elles sont instables en milieu réducteur.

I.2.3.4. Bilan

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence que les compositions contenant plus de deux ions oxyde en site 2a (notés O(2a)) par maille et de formulation $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$ [20, 35, 58, 59] ou $\text{La}_{10-x}\text{Me}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$ [71, 72] présentaient les meilleures

valeurs de conductivité ionique. Cette amélioration semble liée à un enrichissement de la structure en porteurs de charges, le nombre d'anions dans les tunnels étant alors supérieur à 2, ainsi qu'à une augmentation du volume de la maille cristalline.

Cependant, la présence dans la maille d'anions en excès, localisés dans des sites interstitiels des tunnels de conduction, reste toujours sujet à controverse dans la littérature [73, 74]. En effet, leur localisation exacte dans la maille de l'oxyapatite est encore difficilement réalisable par les techniques expérimentales^[5] (diffraction des rayons X ou des neutrons). Néanmoins, si la présence de tels anions en positions interstitielles est possible, les compositions excédentaires en oxygène sont des candidates prometteuses pour le remplacement des YSZ. Il faut toutefois noter que le nombre maximal d'ions oxyde que peut accommoder la structure de l'apatite reste encore à déterminer. Pour l'instant, il semble être limité à 2,5 atomes par canaux ce qui correspond aux compositions limites théoriques $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ ou $\text{La}_9\text{Me}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ (avec Me : cation divalent). Au delà de ce nombre, les auteurs [20, 59, 75] observent inmanquablement la présence de phases secondaires qui n'assurent plus un contrôle parfait de la stœchiométrie de l'apatite.

Il faut également noter que toutes les comparaisons de valeurs de conductivité mesurées sur les matériaux frittés (les valeurs données dans ce paragraphe sont majoritairement celles attribuées à la réponse du volume, Annexe 1) doivent être prises avec réserve car la composition du matériau n'est pas le seul paramètre influant. La microstructure^[45, 49] et plus particulièrement, la morphologie des grains^[5] ainsi que la porosité résiduelle^[4] dans le matériau dense, ont un impact non négligeable sur les mesures électriques.

I.2.4. Les mécanismes de conduction dans l'apatite

Samson et coll.^[76] sont les premiers auteurs à proposer, en 2001, un mécanisme de conduction ionique dans les apatites. Ils s'appuient sur des analyses par diffraction des neutrons pour proposer l'éclatement du site O(2a) en sites distincts situés dans le canal de conduction, le long de l'axe c. Cette idée est peu suivie par la communauté scientifique qui continue à chercher un mécanisme de conduction plus probable dans les oxyapatites.

Puis sont publiés les travaux de Tolchard et coll.^[77] qui ont étudié les mécanismes de conduction dans différentes compositions : $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ sur la base de calculs de minimisation de l'énergie de réseau qui sont effectués à l'aide du logiciel de calculs

GULP^[78]. La description de la méthode employée par cet auteur sera reprise de façon plus précise et détaillée dans le dernier chapitre de ce manuscrit, portant sur la modélisation des chemins de conduction.

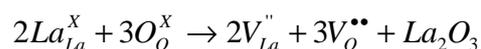
Un rappel des différents mécanismes de transport existant dans les solides est reporté en Annexe 2.

I.2.4.1. Nature des porteurs de charges selon Tolchard^[77]

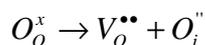
Un mécanisme de conduction ionique classique nécessite le plus souvent l'existence, dans la structure, de sites interstitiels ou de lacunes anioniques.

Pour comprendre l'origine de ces porteurs de charges potentiels, il est nécessaire de déterminer quels sont les défauts (défauts de type Frenkel ou Schottky) qui peuvent se former dans les oxyapatites. Tolchard et coll.^[77] ont alors utilisé le calcul des énergies de défauts pour d'une part localiser les sites susceptibles d'accueillir ces défauts intrinsèques, et d'autre part, pour déterminer l'énergie de formation et de migration de ces défauts. Plusieurs possibilités sont ainsi étudiées par ces auteurs :

- le (ou les) site(s) le(s) plus favorable(s) dans la maille cristalline pour une substitution partielle des cations La^{3+} par des cations Sr^{2+} pour la composition $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$,
- la formation de lacunes. Les ions O^{2-} et La^{3+} du cristal parfait sortent du réseau pour donner le composé La_2O_3 créant ainsi un désordre de Schottky dans le cristal :



- la formation de lacunes et d'oxygènes interstitiels. Un ion oxyde du réseau passe en position interstitielle créant ainsi un désordre de type Frenkel dans le sous réseau oxygène :



Les calculs d'énergie de défauts montrent que les lacunes d'oxygène vont préférentiellement être formées sur les sites 2a des grands tunnels et que les ions oxyde en positions interstitielles seront vraisemblablement situés dans des positions stables situées à la périphérie des grands tunnels (de coordonnées (0,0135 ; 0,2333 ; 0,8763)). Des études menées par Leon-Reina et coll.^[79] confirment bien la présence de tels sites interstitiels dans la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, associés à des lacunes anioniques dans les tunnels contenant les ions oxyde.

Néanmoins, les énergies calculées pour la formation de ces défauts sont relativement élevées (supérieures à 3,13 eV/défaut) et ne permettent pas d'expliquer la présence de ces défauts dans l'apatite stœchiométrique en oxygène $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Selon l'auteur, la formation de ces porteurs de charges reste un point clé qui nécessite d'être éclairci.

I.2.4.2. Mécanismes de conduction ionique selon Tolchard^[77]

Tolchard et coll. ont ensuite étudié le profil énergétique de la migration des ions oxyde le long de deux chemins et mécanismes différents. Le premier chemin envisagé est un chemin linéaire et lacunaire, il est représenté à la Figure 7. Les ions oxyde vont se déplacer le long de l'axe c via des lacunes anioniques positionnées en 2a. Le second chemin, qui est dit « sinusoïdal », est représenté à la Figure 8. Dans ce cas, la migration des ions oxyde se fait le long de sites interstitiels situés au bord des grands canaux de l'oxyapatite.

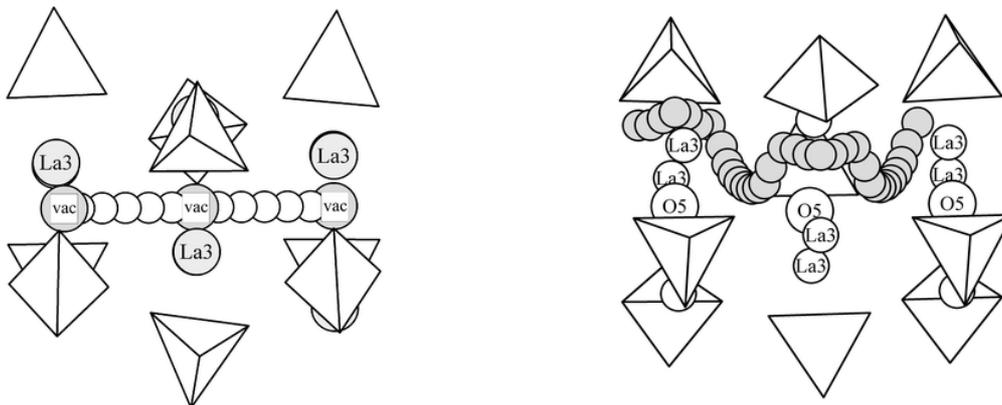


Figure 7 : Migration des lacunes d'oxygène le long du grand tunnel pour la composition $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ **Figure 8 : Migration des atomes d'oxygène interstitiels pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$**

Les valeurs des énergies de migration, calculées pour les deux cas, sont comparées à celles déterminées de façon expérimentale (Tableau 7).

Tableau 7 : Valeurs expérimentales et calculées des énergies d'activation nécessaires au passage des ions mobiles

Composition	Energie d'activation / eV		
	Calculées		Expérimentales
	Chemin linéaire lacunaire	Chemin sinusoïdal interstitiel	
La ₈ Sr ₂ Si ₆ O ₂₆	1,26	0,63	1,14
La _{9,33} Si ₆ O ₂₆	1,10	0,56	0,65 ; 0,74

La comparaison et la bonne adéquation entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales indique que la nature des porteurs de charges et leur chemin de migration diffèrent selon la composition étudiée. En effet, pour la composition La₈Sr₂(SiO₄)₆O₂, les ions oxyde vont se déplacer préférentiellement le long des lacunes d'oxygène V_O^{••} situées en 2a, alors que dans le cas de la composition La_{9,33}(SiO₄)₆O₂, les ions vont préférentiellement migrer le long de positions interstitielles O_i['] situées à la périphérie des grands tunnels (Figure 8 et Figure 9).

Dans de le cas de la composition La_{9,33}(SiO₄)₆O₂, les calculs montrent que les tétraèdres silicatés doivent se relaxer pour libérer une place suffisante pour accommoder et autoriser le déplacement des anions en sites interstitiels. Il se produit alors un important déplacement d'environ 1,3 Å d'une infime fraction (1-4%) des oxygènes des tétraèdres (particulièrement ceux notés O3) vers les lacunes cationiques, comme le montre la Figure 9.

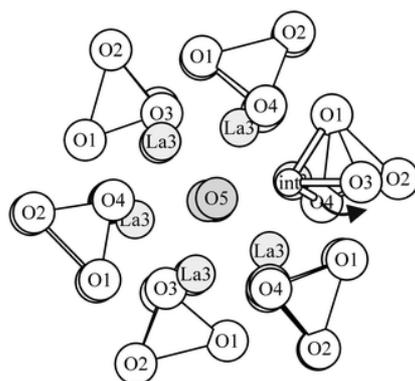


Figure 9 : Position de l'anion interstitiel et influence sur les relaxations locales. Déplacements des ions adjacents des tétraèdres: O1 (0,1 Å), O2 (0,4 Å), O3 (1,3 Å), O4 (0,2 Å), Si (0,2 Å)^[77]

La présence de lacunes cationiques sur le site Me de la composition La_{9,33}(SiO₄)₆O₂, semble faciliter les phénomènes de relaxation et joue alors un rôle important dans la compréhension des phénomènes de diffusion.

I.2.4.3. Bilan et controverse

L'étude réalisée par Tolchard et coll. a permis de proposer des mécanismes de conduction pour les ions oxyde dans les oxyapatites. Ces travaux ont pourtant soulevé de nombreuses controverses dans la littérature concernant notamment la position interstitielle de l'ion oxyde, proposée par cet auteur, et le chemin sinusoïdal qui en découle pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (Figure 8).

Le premier point qui amène à de nombreuses interrogations dans la littérature concerne la position interstitielle, du fait qu'elle soit très proche des oxygènes des tétraèdres. Sa formation engendre une forte relaxation des tétraèdres silicatés et la création d'un groupement silicaté SiO_5 peu stable (Figure 9). Bien que Leon-Reina et coll. aient confirmé expérimentalement, par diffraction des neutrons et sur différentes compositions^[35, 79-81], l'existence de cette position, d'autres auteurs^[5, 36, 71, 73, 82] ne suivent pas cette idée. Il est en effet à noter que le facteur de diffusion des ions oxyde par rapport aux cations environnants et la quantité d'ions à localiser sont très faibles et de ce fait, rendent ardues l'interprétation des résultats.

Okudera et coll.^[73] qui ont élaboré puis analysé par diffraction des rayons X un monocristal de composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, ne détectent pas la présence d'ions interstitiels dans les canaux de conduction. Les affinements de structure divergent lorsque les auteurs rajoutent un ion dans la position interstitielle proposée par Tolchard et coll.. Ils concluent sur le fait que le taux d'occupation du site O4 (en site 2a) est égal à 1 et sur la non-existence de défaut dans les tunnels de conduction de la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Lambert et coll.^[71] qui a utilisé la position interstitielle de Léon-Reina et coll.^[81] (qui est très proche de celle proposé par Tolchard et coll.), pour affiner ces données de diffraction par neutrons sur la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, montrent également que les affinements divergent et ce malgré le faible taux d'occupation de ces sites (0,010). Ils reprennent ensuite les affinements avec cette position interstitielle, sur des compositions sur-stœchiométriques en oxygène de formule $\text{La}_9\text{AESi}_6\text{O}_{26+\delta}$ (AE = Ba, Sr et Ca, avec $\delta=0,35$), et obtiennent le même résultat. Ces auteurs concluent sur le fait que des ions interstitiels sont vraisemblablement présents dans ces compositions mais qu'ils sont répartis de façon aléatoire dans la structure de l'apatite, créant ainsi des distorsions locales de la maille. Cette hypothèse est ensuite reprise dans la thèse de Vincent^[5].

Ainsi, bien que de nombreuses controverses subsistent dans la littérature, quant à la localisation de ces ions supplémentaires, il semblerait tout de même que la majorité des auteurs^[5, 59, 74, 81, 83] s'accordent à dire que l'ajout d'ions supplémentaires dans la maille est possible. En effet, de nombreuses preuves indirectes de l'existence de ces ions sont apportées dans la littérature. L'effet le plus observé^[5, 36, 73, 84] est une nette augmentation des facteurs d'agitation thermique des anions localisés dans les tunnels (en site 2a) lorsque des ions sont rajoutés dans la structure de l'apatite.

D'autres preuves indirectes sont également apportées par les travaux de Yoshioka^[83], sur des compositions de type $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ ($0 \leq x \leq 2$) : les valeurs des taux d'occupation des sites cationiques La^{3+} ainsi que la taille des triangles formés par les cations La2 (en site 6h) et ceux formés par les anions O3 augmentent au fur et à mesure que x croît. Ces phénomènes, selon l'auteur, sont liés à la présence d'ions interstitiels dans les canaux de conduction de l'apatite. Ces ions vont interagir avec les ions les plus proches, attirant ainsi les cations La^{3+} (contraction de ces triangles) et repoussant les anions constitutifs des tétraèdres silicatés (expansion des triangles O3). Cet auteur a alors utilisé la position interstitielle déterminée par Tolchard et coll.^[77] pour réaliser les affinements de la composition $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$. Les facteurs d'accord ne sont alors que faiblement améliorés : R_{wp} passe de 12,62% sans cette position à 12,60%. Cette différence n'autorise pas à affirmer avec certitude que ces ions sont effectivement localisés dans cette position interstitielle.

L'ensemble de ces résultats pousse alors à reprendre les investigations sur la localisation de ces ions interstitiels dans l'oxyapatite.

Le deuxième point qui est également sujet à controverse concerne le chemin et le mécanisme de conduction « sinusoïdale » *via* des positions interstitielles, qui est proposé pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. En effet, certaines particularités sont à noter sur ce chemin :

- La plus notable et qui amène à un grand nombre d'interrogations dans la littérature concerne le fait que la migration des ions oxyde s'effectue en dehors des sites notés 2a : Les ions O4 ne participent donc pas à la conduction. Un grand nombre d'auteurs^[5, 36, 73, 84] prédisent pourtant que les fortes valeurs d'agitation thermique mesurées sur ces sites indiquent qu'ils peuvent avoir un mouvement ionique très favorable le long des grands tunnels. En effet, ce fort étalement de l'agitation thermique laisse envisager un désordre de position statique ou dynamique (dans ce cas favorable à la conduction).

- La quantité d'ions interstitiels participant à la conduction, sera très faible dans la composition stœchiométrique en oxygène, ce qui doit vraisemblablement engendrer une faible valeur de conductivité.

Par conséquent, l'idée générale concernant la position des ions interstitiels dans les structures apatites, le chemin et le mécanisme de conduction qui en découlent ne semblent toujours pas complètement éclaircis.

I.2.5. Synthèse des matériaux d'apatites

Les procédés d'élaboration employés diffèrent suivant le type d'apatite à synthétiser. Les hydroxyapatites et les fluoroapatites phosphocalciques sont généralement produites par voie sol-gel ou par coprécipitation. Les oxyapatites de type silicate de lanthane sont, quant à elles, le plus souvent produites par voie solide. Cependant, quelques équipes de recherche ont également mis au point des procédés d'élaboration par voie sol-gel^[85-87]. Des procédés plus originaux comme la lyophilisation associée à un frittage SPS (Spark Plasma Sintering) ont été explorés afin d'obtenir des apatites transparentes et conductrices ioniques^[53].

I.2.5.1. Synthèse par voie solide

I.2.5.1.1. Méthode de synthèse

La synthèse par voie solide consiste à porter à haute température un mélange de précurseurs sous forme de sels et/ou d'oxydes solides avec un rapport Me/X contrôlé. Dans le cas de la synthèse d'oxyapatites silicatées, de formulation générale $\text{La}_{9,33\pm x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 1,5x}$, les réactifs les plus souvent utilisés sont l'oxyde de lanthane La_2O_3 et la silice SiO_2 . Le mélange pulvérulent des deux réactifs est préalablement broyé afin d'homogénéiser et d'augmenter la réactivité des poudres.

Les poudres en sortie de synthèse ont une surface spécifique très faible qui peut être augmentée par un broyage adapté en vue de l'étape suivante de frittage. Cette étape de frittage, à des températures généralement supérieures à 1600°C, nécessite au préalable une étape de mise en forme des poudres sous forme de pastilles.

Cette méthode reste peu coûteuse et très facile à mettre en œuvre. De plus, elle nécessite relativement peu de matériel. Néanmoins, les produits obtenus en fin de synthèse ne sont pas toujours purs. En effet, deux phases secondaires de formule chimique respective

$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 sont aisément formées lors de la synthèse des poudres. Ces phases secondaires sont très stables en température et il est, par conséquent, très difficile de les éliminer une fois formées. L'étude du diagramme de phase La_2O_3 - SiO_2 , permettra de mieux comprendre la formation des différentes phases de ce système.

I.2.5.1.2. Etude du diagramme de phases

L'étude du diagramme de phases du système La_2O_3 - SiO_2 (Figure 10), proposé par Toropov^[88] en 1962, permet de définir les différentes phases qui peuvent se former à l'équilibre thermodynamique selon le rapport molaire du mélange initial d'oxyde. Sur ce diagramme, seules les deux phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 sont définies dès la température ambiante, pour des rapports molaires respectifs :

$$\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/2 \text{ et } 1/1.$$

Il faut attendre 1600°C pour voir apparaître une phase apatite de composition surprenante : $\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6$ (rapport molaire $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 2/3$). La structure cristalline de ce composé semble, en effet, peu stable car aucun ion oxyde n'est présent dans les tunnels de conduction sur l'axe c. Les répulsions entre les cations bordant les tunnels de conduction (Figure 4) seront très fortes. Un autre élément remarquable apparaît sur ce diagramme de phase : la phase apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 7/9$) n'est pas définie en tant que composé défini. Cette phase est usuellement formée dans la littérature^[4, 5, 45, 49, 73, 79, 89] et sert, par ailleurs, de référence en terme de conductivité. Elle devrait, dès lors, se trouver dans le domaine compris entre les phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 .

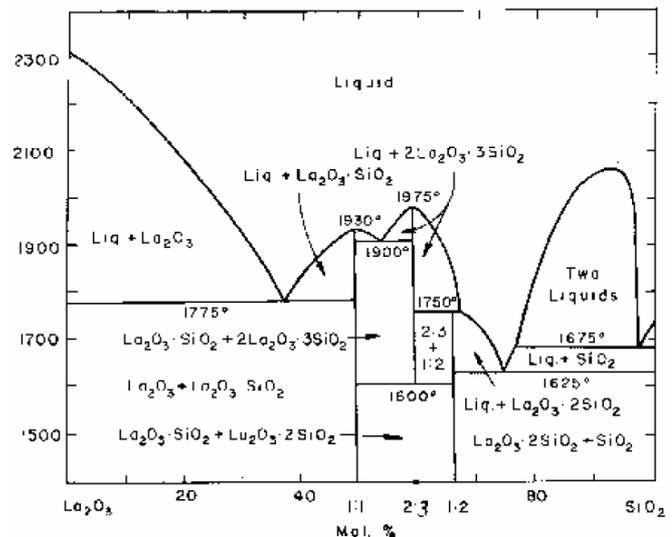


Figure 10 : Diagramme de phases du système La_2O_3 - SiO_2 ^[88]

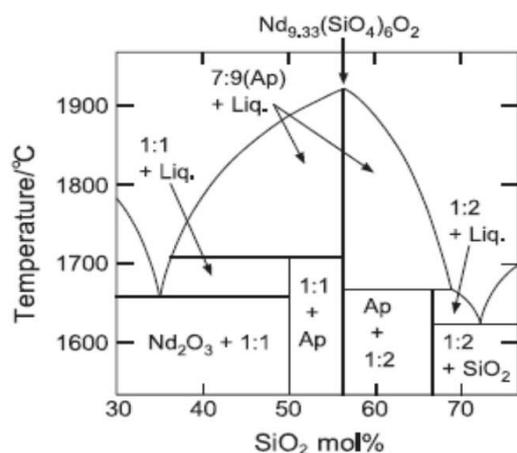


Figure 11 : Diagramme de phases du système Nd₂O₃-SiO₂ [84]

Des investigations plus récentes réalisées en 2003 par Masubuchi, Higuchi et coll.^[84, 90] sur le système Nd₂O₃-SiO₂ (Figure 11), proche du système La₂O₃-SiO₂, indiquent que la phase apatite Nd_{9,33}(SiO₄)₆O₂ est effectivement présente en tant que composé défini à la température ambiante. Ces auteurs ont, par ailleurs, réussi à obtenir par fusion de zone, un ensemble de monocristaux purs de composition Ln_{9,33}(SiO₄)₆O₂ (Ln : Terre rare, exemples : Pr, Nd, Sm)^[61]. Ils précisent également que la croissance de monocristaux d'apatite de composition La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ n'a malheureusement pas pu être réalisée. Cependant, des petits cristaux monophasés de phase La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ ont pu être obtenus par Okudera^[73] et l'affinement des données de diffraction des rayons X, collectées sur un petit cristal, confirme la composition attendue.

Cette phase apatite semble alors avoir été omise sur le diagramme La₂O₃-SiO₂. Il reste néanmoins à confirmer l'existence d'un domaine de solution solide, autour de la composition de référence, présentant les formulations La_{9,33+x/3}(SiO₄)₆O_{2+x/2} (x > 0 ou x < 0). Ce domaine, s'il existe, sera compris entre les deux phases secondaires La₂Si₂O₇ et La₂SiO₅. Ces phases sont très facilement formées, en quantité aléatoire et ce quelle que soit la composition d'apatite désirée, au cours de la synthèse par voie solide. Une explication de ce phénomène peut provenir du fait que le mélange initial La₂O₃/SiO₂ n'est pas totalement homogène et sa stoechiométrie n'est plus assurée localement. La composition de l'apatite et les performances électriques attendues risquent alors d'être fortement modifiées.

Par conséquent, d'autres méthodes ont été mises au point par différentes équipes afin d'améliorer la pureté des poudres.

I.2.5.2. Synthèse par voie sol-gel

Devant les problèmes fréquents rencontrés avec la voie solide (température de synthèse et de frittage élevées, broyages répétés, pureté relative des poudres, etc.), certains auteurs^[85-87], ont préféré procéder selon des méthodes de type sol-gel. Ils parviennent à obtenir des poudres d'apatites pures à des températures relativement faibles : 1000°C pour Celerier et coll.^[86] et 800°C pour Tao et coll.^[87]. Cependant, ces auteurs mentionnent des

difficultés de densification de leurs pastilles. De plus, la taille des grains dans les massifs frittés est relativement petite (compris entre 0,5 et 3 μm)^[86] et conduit à de faibles valeurs de conductivité. Finalement, un traitement thermique à haute température demeure nécessaire comme pour la synthèse par voie solide.

I.2.5.3. Autres méthodes

L'élaboration par des procédés de lyophilisation associée à un frittage SPS^[53] permet d'obtenir des nanoparticules d'apatites qui donneront après frittage, des apatites totalement denses avec des valeurs de conductivité très élevées ($\sigma = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$). Néanmoins, la quantité de poudre produite est très faible (environ 10g).

Des monocristaux d'apatites silicatées ont également été obtenus grâce à une synthèse par fusion de zone^[36, 60, 91].

I.2.5.4. Bilan

L'élaboration des oxyapatites peut se faire par de nombreuses méthodes différentes. La synthèse par voie solide est aujourd'hui la méthode la plus employée et permet d'élaborer rapidement de grandes quantités de poudres avec des compositions très variées. Cependant de nombreux points restent à améliorer, tels que l'abaissement des températures élevées de synthèse qui conduisent à une densification difficile des céramiques ainsi qu'à l'augmentation de la pureté des poudres.

Les étapes de broyage nécessaires à l'homogénéisation des réactifs peuvent également entraîner une pollution du mélange. Par ailleurs, ces étapes de broyage ne permettent pas toujours d'homogénéiser la taille des grains constituant ces différentes poudres, ce qui peut engendrer la formation de phases secondaires. La réaction entre les différentes phases du mélange et la pureté des produits en sortie de synthèse sont alors difficilement contrôlables. Afin de réaliser une comparaison juste des performances électriques de ces matériaux, il est nécessaire d'optimiser ce protocole de synthèse pour obtenir des oxyapatites pures dont la stoechiométrie est contrôlée.

I.2.6. Conclusion

Issues de la grande famille des apatites, les oxyapatites ont pour formulation générale $\text{Me}_z(\text{XO}_4)_6\text{O}_2$ où Me et X sont des cations. De par la nature de son cation Me, sa stoechiométrie en oxygène et son absence de substituant, la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ constitue la référence en matière d'apatite conductrice anionique. Sa structure cristalline de type hexagonal compact et son groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ font qu'elle présente de larges tunnels où les ions oxyde vont pouvoir circuler aisément, conférant ainsi à ce matériau ses bonnes propriétés de conduction ionique.

De plus, la structure de l'apatite peut accepter de nombreuses substitutions, offrant un potentiel d'amélioration considérable des propriétés de conduction. Cet accroissement des propriétés est particulièrement visible lorsque la structure cristalline est enrichie en porteurs de charges, induisant un nombre d'anions dans les tunnels supérieur à 2. Cependant, de nombreux paramètres (pureté, microstructure et structure des poudres) ont également un impact sur la conductivité. Il est donc très difficile de déterminer avec précision quel(s) est(sont) le(s) paramètre(s) influant(s) de manière prépondérante les propriétés de conduction ionique du matériau.

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur l'élaboration et l'étude des structures d'oxyapatites de composition générale $\text{La}_{9,33\pm x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 1,5x}$ avec $0 < x < 0,23$. La synthèse par voie solide, qui permet d'élaborer rapidement une grande quantité de poudres de compositions très variées, a été retenue. De nombreux points restent encore à améliorer, notamment l'augmentation de la pureté des poudres. Dans le cadre de cette thèse, les mécanismes de formation de l'apatite au cours de la réaction solide/solide ont été étudiés afin d'optimiser le protocole de synthèse et d'obtenir des matériaux les plus purs possibles dans la gamme désirée ($\text{La}_{9,33\pm x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 1,5x}$; $0 < x < 0,23$).

La structure cristalline de tels matériaux étant moins complexe que celles comportant des cations divalents en substitution, l'étude structurale et vibrationnelle permettra d'avoir des informations sur les défauts hypothétiquement présents dans les canaux de conduction. Devant le manque d'information concernant les mécanismes de conduction des ions O^{2-} dans ces matériaux, il a également semblé indispensable d'orienter ce travail vers une modélisation des chemins et des mécanismes de conduction *via* deux méthodes différentes :

- i) le calcul des énergies de défauts par minimisation de l'énergie de réseau à l'aide du logiciel GULP,

ii) le calcul de la somme des valences de liaisons entre les différents ions constitutifs de la maille.

Il sera alors possible de comparer les résultats entre eux ainsi qu'avec ceux obtenus dans la littérature.

Les mécanismes de conduction définis par le biais de ces méthodes seront corrélés à des mesures de conductivité ionique réalisées sur les matériaux synthétisés. La détermination d'un lien entre la structure et les propriétés électriques de ces céramiques pourrait permettre de prévoir et d'améliorer les propriétés de conduction et d'élaborer un électrolyte pour les SOFC de composition optimale.

Chapitre II :

Influence de la réactivité de l'oxyde de lanthane sur la formation de l'oxyapatite

Chapitre II - Influence de la réactivité de l'oxyde de lanthane sur la formation de l'oxyapatite

La méthode de synthèse employée dans le cadre de cette étude pour obtenir différentes compositions d'oxyapatites est la réaction par voie solide à partir d'oxyde de lanthane et de silice. L'inconvénient principal de l'utilisation de l'oxyde de lanthane comme réactif est qu'il est très hygroscopique, comme tous les oxydes de terres rares (RE = La → Lu)^[92]. Sa forte affinité pour l'eau mais également pour le dioxyde de carbone de l'air, fait qu'il réagit aisément avec ces composés pour donner différentes phases hydroxylées et/ou carbonatées.

La formation de telles phases, dès la température ambiante, engendre une modification de la réactivité de l'oxyde de lanthane. Ce changement de réactivité peut avoir un impact majeur sur les réactions produites avec la silice lors de la synthèse de l'oxyapatite. En effet, chacune de ces phases intermédiaires réagira selon son propre schéma réactionnel lors de la montée en température (différentes températures de déshydratation, de décarbonatation, etc.).

Une étude de la réactivité de l'oxyde de lanthane a donc été menée. Elle a permis de caractériser de façon précise les phases intermédiaires formées par simple exposition à l'air ou dans un solvant (eau, éthanol). Différents mélanges ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) ont également été réalisés pour mettre en évidence l'influence de l'état d'hydratation et de carbonatation de l'oxyde de lanthane sur la synthèse de l'oxyapatite. Les équilibres chimiques entre l'oxyde de lanthane, et ses phases intermédiaires, avec la silice pouvant conduire à la formation de phases secondaires telles que $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 ont ainsi pu être étudiés.

L'objectif final de cette étude est de définir un protocole de synthèse permettant d'obtenir de manière reproductible des matériaux d'oxyapatites les plus purs possibles.

II. 1. Essais préliminaires

II.1.1. Techniques expérimentales

II.1.1.1. Synthèse

Les réactifs utilisés sont l'oxyde de lanthane La_2O_3 (Aldrich, 99,9%) et la silice SiO_2 (Prolabo, 99%). Leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupées en Annexe 3.

Trois mélanges, de rapport molaire initial $\text{La}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = (9,33/2) : 6$, sont réalisés à partir d'oxydes de lanthane différents, dans le but de synthétiser $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Ils sont appelés :

- Mélange I : il contient de l'oxyde de lanthane « neuf », peu hydraté, issu d'un flacon juste ouvert.
- Mélange II : il est réalisé à partir d'oxyde de lanthane vieilli sous air qui est fortement hydraté et carbonaté.
- Mélange III : il contient de l'oxyde de lanthane totalement déshydraté et décarbonaté par une calcination préalable à 800°C pendant 30 mn.

Le protocole de synthèse pour ces trois mélanges est schématisé à la Figure 12.

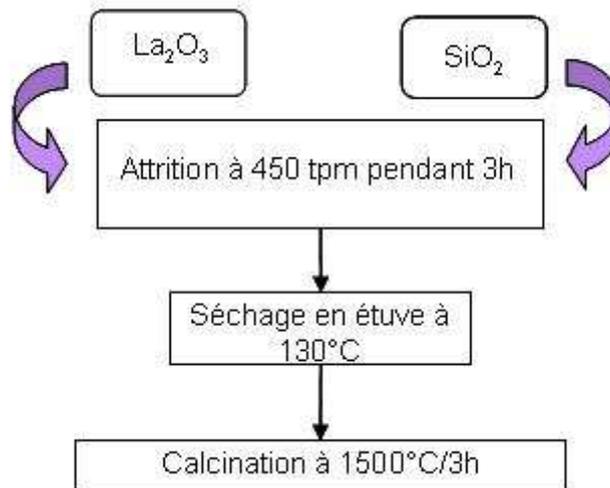


Figure 12 : Protocole de synthèse pour les trois mélanges

o Pesées des réactifs

La grande hygroscopicité de l'oxyde de lanthane nécessite de réaliser une analyse thermogravimétrique (TG) pour pouvoir peser la quantité exacte de La_2O_3 requise pour la préparation des mélanges I et II.

Dans le cas du mélange III, l'oxyde de lanthane est pesé encore chaud, à la sortie du four.

Remarque : Il est important de noter que la caractérisation de l'oxyde de lanthane, préalablement traité thermiquement à 800°C pendant 30 mn, est très difficile. En effet, la calcination le rend encore plus réactif avec l'air ambiant et les analyses doivent être faites dès sa sortie du four.

L'analyse thermique réalisée, jusqu'à 800°C, sur la silice seule n'indique aucun changement de phase et la perte de masse est inférieure à 0,5%. La silice ne réagit pas avec l'air ambiant et peut donc être pesée directement.

o Techniques de broyage

Les poudres sont broyées par attrition afin de réduire la taille des particules, mais également, pour réaliser une homogénéisation du mélange. Le broyage par attrition s'effectue à 450 tpm pendant 3h avec des billes de zircone ($\Phi = 1$ et 2 mm). Le solvant utilisé pour les mélanges I et II est de l'eau distillée. L'éthanol est utilisé pour le mélange III afin de limiter au maximum la réhydratation et recarbonatation de La_2O_3 .

L'appareillage utilisé est un attriteur de laboratoire 01-Lab Attritor de UNION PROCESS et les proportions poudre/billes/solvant sont : 35 g / 400 g / 70 mL. L'ensemble est disposé dans une jarre en téflon de 750 mL de contenance maximale.

o Séchage de la poudre

Les mélanges I et II broyés dans de l'eau sont mis à sécher une nuit à l'étuve à 130°C.

Dans le cas du mélange III, broyé dans l'éthanol, le séchage est effectué à l'aide d'un évaporateur rotatif maintenu sous vide primaire ($P = 100$ mbar). La remise en pression se fait sous argon et la poudre est ensuite conservée dans une étuve maintenue à 130°C.

o Calcination des poudres

Les premiers essais de synthèse de l'apatite dans un creuset en alumine ont abouti dans tous les cas à une réaction entre la poudre et le creuset pour former de la phase LaAlO_3 . Ce phénomène a déjà été observé par Panteix^[4] qui indique que l'utilisation d'un support en alumine n'est pas le plus adapté.

Dans la suite de ce travail, pour éviter ce type de réaction, une feuille de platine sera intercalée entre la poudre et le support en alumine. Les trois mélanges secs sont alors synthétisés à 1500°C pendant 3h avec une montée en température de 10°C/mn afin de former la phase apatite.

II.1.1.2. Caractérisation des poudres

o Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. 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 $\theta/2\theta$ Siemens D5000. Dans le cas de la simple identification des phases, un domaine angulaire (en 2θ), établi en fonction des informations recherchées, est balayé par pas de $0,04^\circ$ (en 2θ) avec un temps de pause de 2,8 s par pas. Ces données sont constantes quel que soit le domaine angulaire étudié. Les fiches d'indexation PDF issues de la base ICDD des différents composés analysés sont répertoriées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Fiches PDF de référence pour l'indexation des diffractogrammes

Composés	N° PDF	Indexations sur les diffractogrammes
$\text{La}(\text{OH})_3$	036-1481	A
LaOOH	019-0656	B
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	037-0804 (variété hexagonale)	C
La_2O_3	005-0602	D
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	049-0443	E
	01-082-0729 (variété monoclinique)	F
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	04-009-9536 (variété tétragonale)	H
	01-070-6948 (variété triclinique)	I
La_2SiO_5	040-0234	G

o 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 2 cm^{-1} . La technique expérimentale est détaillée en Annexe 4.

Cette méthode d'analyse servira dans ce chapitre, pour caractériser les différentes phases intermédiaires du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. Un récapitulatif des différentes bandes définies dans la littérature est donné dans le Tableau 9. Il existe très peu d'informations claires sur l'attribution de ces bandes, il est donc très difficile de déterminer avec exactitude les composés formés. Par exemple, la caractérisation par analyse infrarouge de la phase hydroxycarbonatée, de formulation $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$, est très complexe. Selon

Caro et coll.^[93], le spectre obtenu sur ce type de phase sera très proche de ceux obtenus sur des phases carbonatées de type $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Tableau 9 : Bandes d'absorption IR caractéristiques de groupements susceptibles d'être détectés dans les poudres

Composés supposés	Bandes d'absorption IR	Désignation
H_2O adsorbée	3430 1620	
$\text{La}(\text{OH})_3$ ^[92, 94]	3605 640	Étirement liaison O-H Déformation La-O-H
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (monoclinique) ^[92]	1500, 1470, 1380 1080, 1060, 1050 880, 870, 860 730, 680, 660	ν_3 ν_1 ν_2 ν_4
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (hexagonal) ^[92]	1510, 1480 1090 860 750	ν_3 ν_1 ν_2 ν_4

○ Analyses Thermiques

Les analyses thermiques, telles que la thermogravimétrie (TG), l'analyse thermique différentielle (ATD), couplées à la spectroscopie de masse (SM), trouvent ici leur utilité pour caractériser les différents réactifs mis en œuvre. Ces analyses sont également utilisées pour déterminer les températures des réactions au cours des synthèses ainsi que les équilibres chimiques mis en jeu. Les courbes TG et ATD sont enregistrées simultanément à l'aide d'un appareil TA INSTRUMENTS (modèle SDT 2960). Les expériences sont réalisées dans des creusets en platine contenant environ 40 mg de poudre. Les gaz émis par les poudres lors du traitement thermique peuvent être analysés à l'aide d'un spectromètre de masse à quadripôle (Pfeiffer Vacuum ThermoStar) couplé à l'appareil TA instruments. Les vitesses de montée et descente en température sont ajustables.

○ Analyses par microscopie en transmission

La texture et la nature chimique des éléments qui composent les poudres sont mises en évidence par microscopie électronique en transmission (MET) grâce à un microscope JEOL 2010. Les poudres sont au préalable mises en suspension dans de l'éthanol et passées 3 mn aux ultrasons afin de casser les éventuels agglomérats. La suspension est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Une analyse chimique des poudres peut être effectuée par spectrométrie à dispersion d'énergie. Le volume de poudre analysé pour chaque mesure dépend de la tension appliquée et du matériau. Il est d'environ $1 \mu\text{m}^3$.

II.1.2. Résultats et discussion

Les différents oxydes de lanthane utilisés pour les mélanges sont préalablement analysés par diffraction des rayons X (Figure 13). Ces diffractogrammes montrent que différentes phases intermédiaires peuvent être formées selon la durée d'exposition du réactif à l'air.

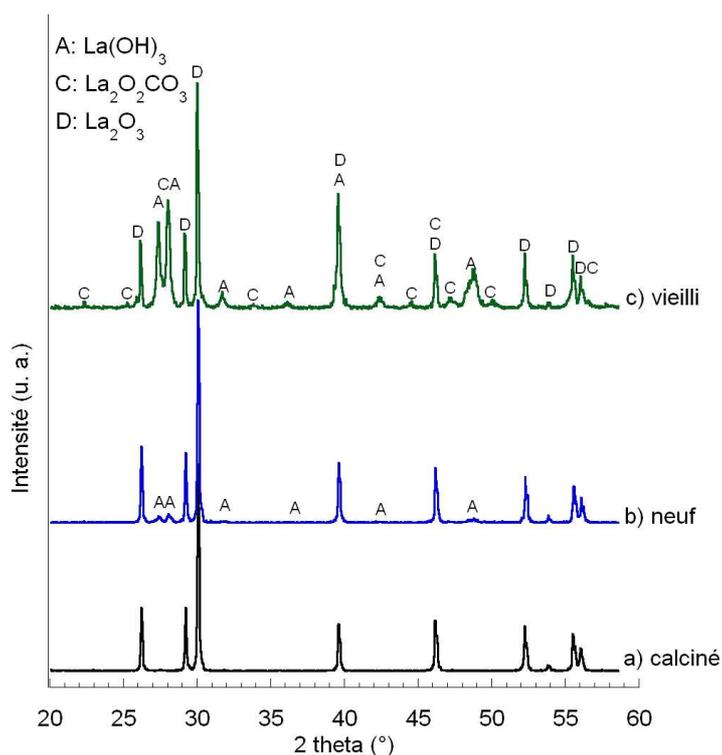


Figure 13 : Diffractogrammes RX à température ambiante de l'oxyde de lanthane La_2O_3 : a) calciné à 800°C pendant 30 mn, b) neuf, et c) vieilli

La phase détectée majoritairement dans les trois réactifs est La_2O_3 . Cette phase, totalement pure pour le réactif calciné à 800°C , va dans le cas du composé neuf, commencer à

s'hydrater rapidement sous l'action de l'air ambiant pour donner la phase hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$. Ces phases peuvent ensuite réagir avec le CO_2 contenu dans l'air pour donner au final un phase stable carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (variété hexagonale), qui est visible uniquement sur le diffractogramme enregistré sur le réactif vieilli sous air. D'après la littérature, cette réaction de carbonatation doit mettre en jeu une phase intermédiaire hydroxycarbonatée de composition hypothétique $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ [92, 95, 96].

Les différents mélanges (I, II et III) réalisés avec SiO_2 et ces trois réactifs sont traités thermiquement à 1500°C pendant 3h puis analysés également par DRX (Figure 14).

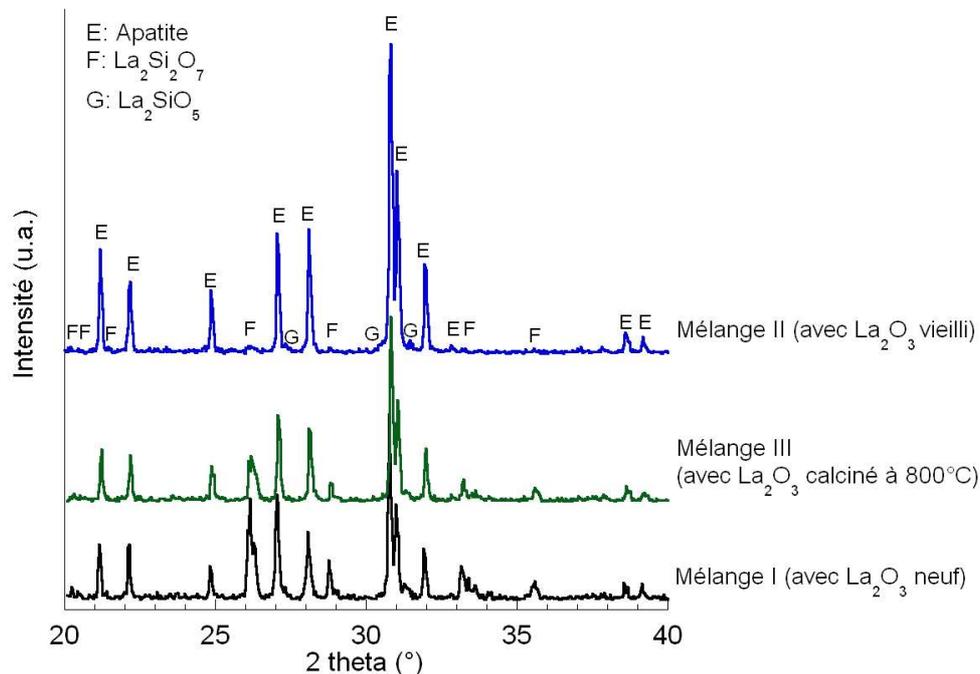


Figure 14 : Diffractogrammes RX réalisés sur les mélanges, synthétisés à 1500°C , contenant différents types d'oxyde de lanthane

Dans tous les cas, la phase majoritaire a une structure apatite et peut être indexée avec la fiche PDF de $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Ces diffractogrammes montrent également que les deux phases secondaires $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 sont détectées en quantités variables dans les trois poudres. La phase apatite étant hypothétiquement située, dans le diagramme de phases $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, entre ces deux composés définis, elle devrait interdire la coexistence des phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 . La détection sur les diffractogrammes RX de ces deux phases secondaires traduit le fait que le mélange n'est probablement pas suffisamment homogène ou que la durée et/ou la température du traitement thermique n'est pas suffisante.

L'intensité des pics de diffraction indique que la quantité de chacune des phases secondaires formées, après calcination des mélanges à 1500°C, semble fortement dépendre de la nature du réactif employé (La_2O_3 vieilli, neuf ou préalablement calciné).

En effet, la teneur en phases secondaires diminue très nettement pour le composé synthétisé à partir du mélange II, avec de l'oxyde de lanthane vieilli. La carbonatation préalable de l'oxyde de lanthane, pour former une phase carbonatée de type $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Figure 13), semble limiter fortement la formation des phases $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 .

Les diffractogrammes RX montrent également que la quantité de phases secondaires formées dans le mélange III diminue nettement par rapport au mélange I. Les deux réactifs employés pour ces mélanges, oxyde de lanthane neuf ou calciné à 800°C, ont pourtant peu réagi initialement avec l'air ambiant (Figure 13). Dans le cas du mélange noté III, le fait d'utiliser de l'éthanol comme solvant et de sécher la poudre sous vide pour limiter les contacts avec l'air ambiant, permet de favoriser la formation d'une phase apatite.

Ces résultats permettent d'illustrer les difficultés rencontrées au cours de la synthèse de l'apatite de composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. La présence de phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ou la suppression des phases hydroxylées semble être profitable pour la formation d'une apatite pure. Afin de mieux appréhender ces résultats, il est nécessaire de mieux comprendre les phénomènes qui régissent la formation des phases intermédiaires du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. Leur réactivité avec la silice SiO_2 au cours de la formation des phases du système $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sera ensuite étudiée.

II. 2. Réactivité chimique de l'oxyde de lanthane avec l'air ambiant

II.2.1. Mise au point bibliographique

L'étude du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ montre que le composé La_2O_3 est très réactif avec H_2O et CO_2 . De nombreuses informations sur le système ternaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ sont disponibles dans l'article de Adachi, Imanaka et Kang^[92]. Les réactions avec H_2O et CO_2 peuvent avoir lieu, à la fois, lors du stockage et des manipulations de l'oxyde de lanthane à l'air ambiant mais également lors d'une immersion du réactif dans un solvant. Cette dernière

est utilisée lors de la préparation des mélanges $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et sera également décrite dans cette partie.

II.2.1.1. Formation des différentes phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$

o Réactivité de l'oxyde de lanthane à l'air ambiant

Les nombreux travaux, portant sur la réactivité de l'oxyde de lanthane dans le temps^[92, 94, 97-99], rapportent que les réactions de l'oxyde de lanthane avec l'air sont instantanées et amènent à une transformation partielle du réactif en une phase hydroxyde de composition $\text{La}(\text{OH})_3$. Cette phase hydroxylée peut se carbonater, selon la durée d'exposition à l'air du réactif, pour donner des phases de formulation supposée $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ ^[92, 99, 100].

La composition exacte de ces phases varie avec le temps d'exposition à l'air du réactif, et leurs caractéristiques physico-chimiques sont très difficiles à trouver dans la littérature. En effet, la phase hydroxycarbonatée n'est pas directement identifiable par diffraction des rayons X. Cependant, des preuves de l'existence de cette phase ont été apportées par Bernal et coll.^[95, 96, 101]. Ces auteurs ont réalisé des analyses thermogravimétriques d'oxydes de lanthane préalablement vieillis sous air. En couplant ces analyses thermiques à des analyses par spectroscopie IR et par diffraction des RX des différentes phases formées au cours de la décomposition thermique, Bernal et coll. ont pu remonter à la stœchiométrie des phases contenues initialement dans le réactif^[96] et montrer que ces phases hydroxycarbonatées étaient bien présentes dans le réactif vieilli sous air.

Vidal et coll.^[98] ont alors proposé un schéma réactionnel (Figure 15), expliquant les différentes étapes de formation de cette phase hydroxylée partiellement carbonatée.

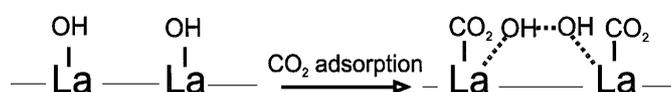


Figure 15 : Modèle proposé par Vidal et coll.^[98] pour les interactions avec CO_2

Vidal et coll. montrent que la surface de l'oxyde de lanthane réagit de façon quasi immédiate avec la vapeur d'eau de l'air (groupements OH) pour donner une phase de composition $\text{La}(\text{OH})_3$. Les groupements carbonate qui arrivent ensuite au voisinage de la surface du réactif, alors sous forme hydroxyde, vont pouvoir s'adsorber pour saturer

totale des cations La^{3+} . L'adsorption de ces carbonates est nettement moins rapide que les phénomènes d'hydratation et engendre un basculement et un rapprochement des groupements OH. Cette désorganisation de la structure du matériau, selon Bernal et coll.^[92, 95, 96], qui n'est pas visible par diffraction des rayons X, peut être caractérisée par analyses MET d'un oxyde de lanthane vieilli sous air. Les clichés MET confirment la présence de nucléus d'hydroxyde, entourés d'une fine couche désordonnée de phase hydroxycarbonatée.

L'adsorption du CO_2 , qui autorise les groupements OH à basculer de leurs positions pour se rapprocher, favorise également leur désorption aux basses températures. Selon le temps d'exposition de l'oxyde de lanthane à l'air, les groupements carbonate qui au départ sont faiblement liés peuvent, avec le temps, diffuser dans le volume des grains. Cette migration est autorisée par une contre-diffusion des groupements OH. L'ensemble de ces étapes peut alors aboutir à la formation d'une phase totalement carbonatée de formulation $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

○ Réactivité de l'oxyde de lanthane immergé dans un solvant

Les réactions de l'oxyde de lanthane avec H_2O et CO_2 peuvent également avoir lieu lors d'une immersion dans un solvant. Elles engendrent alors la formation de nouvelles phases qui pourront avoir une influence sur les composés formés lors de synthèse de l'apatite. En effet, le protocole de synthèse de l'apatite requiert une étape préliminaire de broyage des réactifs dans un solvant : de l'eau ou de l'éthanol.

L'étude de la dispersion de l'oxyde de lanthane dans de l'eau est reportée dans les références suivantes^[92, 95]. Un grand nombre de phases, contenant des terres rares, sont ainsi immergées dans de l'eau, à 25°C et sous différentes pressions de CO_2 (de 1 à 1.10^{-6} atm).

Le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ va déterminer la composition de la phase formée :

- pour une pression en CO_2 égale à celle de l'air ambiant ($p\text{CO}_2 \approx 3,4.10^{-4}$ atm) : une phase hydroxycarbonatée, proche de la composition $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ formée par simple exposition à l'air, est obtenue.
- pour une pression en CO_2 supérieure à 0,13 atm, la phase hydroxyde réagit dans l'eau pour former à la fois une phase carbonatée hydratée de type $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ et la phase stable carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

II.2.1.2. Stabilité thermique des phases intermédiaires

Les principaux travaux que l'on peut trouver dans la littérature sur la stabilité thermique des différentes phases intermédiaires formées dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ sont ceux de Bernal et coll.^[92, 99, 100]. Les auteurs ont étudié l'évolution en température de différents oxydes de terres rares préalablement vieillis quelques années sous air ($T \approx 25^\circ\text{C}$, $p\text{CO}_2 \approx 3,4 \cdot 10^{-4}$ atm, et $p\text{H}_2\text{O} \approx 0,03$ atm), dont le composé La_2O_3 qui présente les différentes phases intermédiaires définies dans le paragraphe précédent. Cette étude a été réalisée à l'aide de différentes techniques de caractérisation : diffraction des RX, analyse spectroscopique IR et plus particulièrement par une analyse thermogravimétrique (TG) associée à une analyse thermique différentielle (ATD) et à la spectroscopie de masse (SM). Ces analyses thermiques sont réalisées sous flux d'hélium.

Les différentes phases présentes dans le réactif vieilli sous air à température ambiante sont $\text{La}(\text{OH})_3$ et $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La phase hydroxycarbonatée initiale, selon Bernal et coll.^[92, 99, 100], aurait pour formulation supposée : $\text{La}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Le coefficient x , correspondant au degré de carbonatation du matériau, est *a priori* proche de 1. Chacune de ces deux phases suivra son propre schéma réactionnel en température.

Les courbes ATD/TG et SM réalisées en température sous un flux d'hélium, montrent clairement la présence de trois étapes distinctes dans la décomposition thermique du réactif vieilli sous air. Les deux premières étapes correspondent à une perte d'eau du réactif alors que la troisième étape est associée uniquement à une perte de CO_2 . Les deux phases intermédiaires présentes initialement dans le réactif vont se déshydrater et/ou se décarbonater indépendamment en montée en température pour donner au final le même composé pur La_2O_3 . Ces différentes étapes sont regroupées à la Figure 16 :

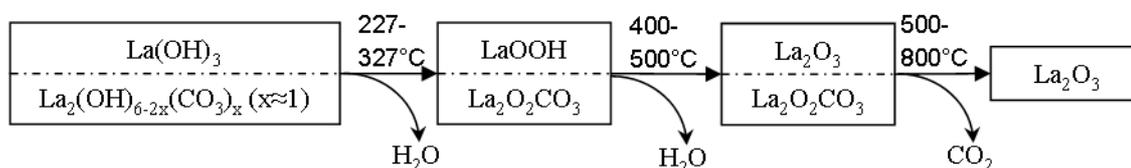
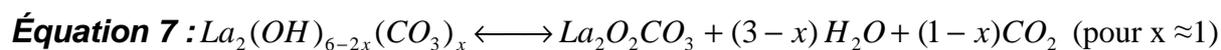
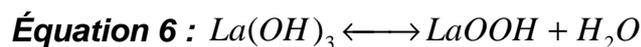


Figure 16 : Evolution en température des différentes phases formées dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$, proposée par Bernal et coll.^[92]

Cette évolution met en jeu différents équilibres thermiques. La première étape, entre 227 et 327°C , correspond à deux réactions différentes : perte d'une molécule d'eau pour le composé $\text{La}(\text{OH})_3$ et déshydratation de la phase hydroxycarbonatée selon :



Le premier équilibre aboutit à la formation d'un composé intermédiaire de formulation LaOOH et le deuxième équilibre aboutit à la formation d'une phase carbonatée stable de formulation $La_2O_2CO_3$.

Le composé LaOOH, va ensuite perdre une molécule d'eau, aux environs de 400°C, ce qui correspond à la deuxième perte de masse observée sur la courbe TG. L'équilibre chimique est le suivant :



Enfin, la dernière étape, entre 500 et 800°C, serait due à un départ de CO_2 provenant vraisemblablement de la seule phase carbonatée $La_2O_2CO_3$ présente à cette température. La réaction est la suivante :



N'ayant aucun accès aux proportions relatives des phases de départ, il est difficile de vérifier précisément par le calcul si les pertes de masse observées correspondent bien aux différentes réactions proposées à la Figure 16. Néanmoins, quelles que soient les phases contenues dans l'oxyde de lanthane à température ambiante, la phase La_2O_3 est complètement régénérée après un traitement thermique à environ 800°C dans un flux d'hélium.

II.2.2. Etude du système La_2O_3 - H_2O - CO_2 à température ambiante

II.2.2.1. La_2O_3 à l'air ambiant

Les trois oxydes de lanthane qui ont servi de réactif pour réaliser les mélanges I, II et III, dans les essais préliminaires, ont été caractérisés par analyses infrarouge (IR), microscopie électronique en transmission (MET) et diffraction des rayons X (DRX), afin de confirmer expérimentalement les données de la littérature.

Les diffractogrammes RX enregistrés sur les trois réactifs sont donnés à la Figure 13. Les différentes phases identifiées $La(OH)_3$ et $La_2O_2CO_3$ résultant de l'hydratation et de la carbonatation de La_2O_3 sont en accord avec celles citées dans la littérature.

Afin de vérifier l'existence de la phase hydroxycarbonatée $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ décrite dans la partie bibliographique, des analyses IR (Figure 17) et MET (Figure 18) sont réalisées sur le réactif neuf et celui vieilli pendant plus d'un an, qui sont susceptibles de contenir cette phase.

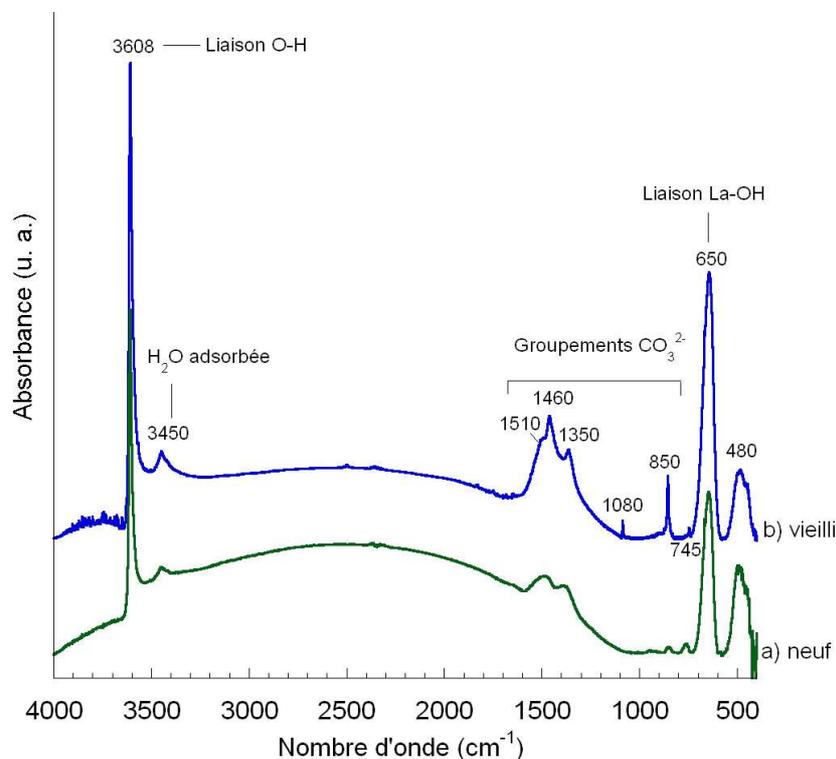


Figure 17 : Spectres IR de l'oxyde de lanthane : a) neuf juste ouvert et b) vieilli sous air pendant plus d'un an

Le Tableau 9 permet d'attribuer à chacune des bandes infrarouges, représentées à la Figure 17, un groupement particulier. La présence de phases hydroxylées $\text{La}(\text{OH})_3$ dans les deux réactifs est définie par deux bandes IR situées aux environs de 3608 et 650 cm^{-1} [95].

Les autres bandes détectées sur ces spectres (entre 1510 et 740 cm^{-1}) correspondent à la présence de groupements carbonate dans le matériau. Ces groupements sont caractéristiques, dans le cas du réactif vieilli sous air, de la phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (variété hexagonale), qui est également détectée en DRX (Figure 13).

Dans le cas du réactif neuf, des bandes caractéristiques de groupements carbonate sont également détectées entre 1500 et 700 cm^{-1} . Elles ne peuvent pas correspondre à la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, qui n'est pas détectée sur le diffractogramme RX de cette poudre (Figure 13). Ces bandes IR étant relativement proches de celles détectées pour le composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, elles peuvent éventuellement correspondre à la phase hydroxycarbonatée de formulation

$\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$. Cette phase vraisemblablement formée, dès l'ouverture du flacon du réactif, doit engendrer la formation d'une fine couche désordonnée sur la surface des composés hydroxydes. La désorganisation de la structure peut, selon Bernal et coll.^[92], être visualisée par analyse MET sur ces deux échantillons.

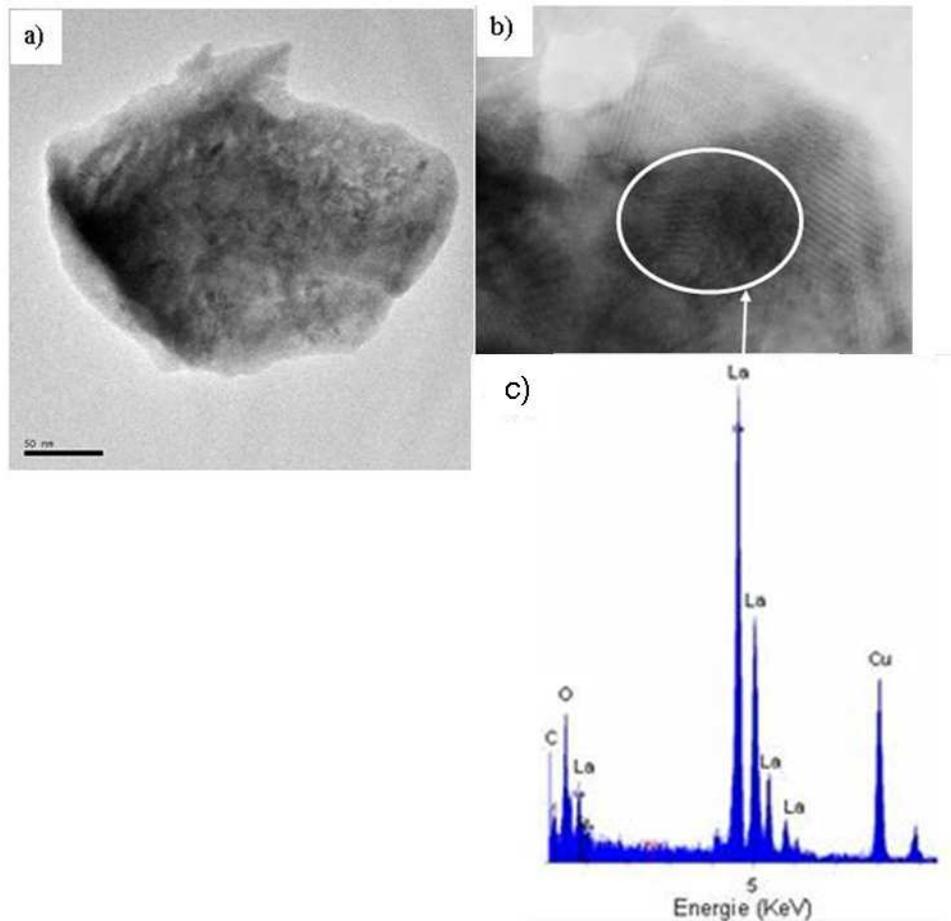


Figure 18 : Micrographies en transmission de : a) La_2O_3 neuf, b) La_2O_3 vieilli sous air et c) Spectre à diffusion d'énergie enregistré sur une tache sombre de La_2O_3 vieilli sous air

Les images (Figure 18 a et b) montrent l'apparition de taches sombres sur la surface des grains après exposition à l'air du réactif. Une analyse chimique de ces taches sombres effectuée sur le réactif vieilli indique la présence de l'élément carbone (Figure 18 c). L'existence de la phase hydroxycarbonatée de formulation $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ reste cependant difficilement confirmable par ces analyses.

II.2.2.2. La_2O_3 dans un solvant

Des analyses infrarouge sur de l'oxyde de lanthane neuf sec puis attrité 3h dans un solvant (eau ou éthanol) sont réalisées et comparées au spectre infrarouge obtenu sur de l'oxyde de lanthane vieilli sous air. L'ensemble des spectres est représenté à la Figure 19.

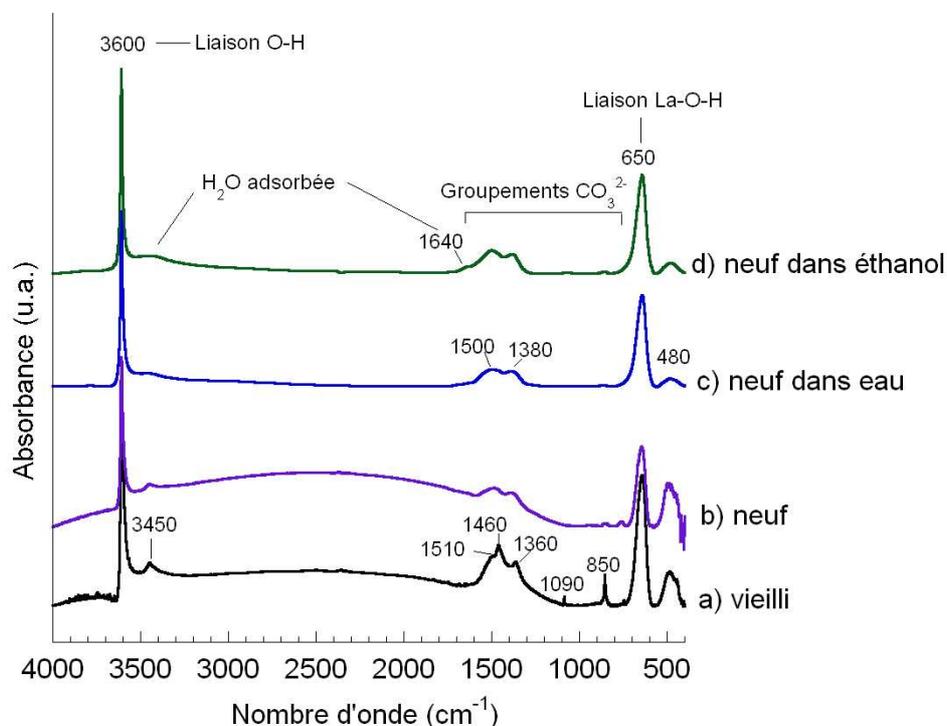


Figure 19 : Spectres IR de l'oxyde de lanthane : a) vieilli sous air pendant plus d'un an, b) neuf juste ouvert, c) neuf attrité dans l'eau et d) neuf attrité dans l'éthanol

Le fait de plonger La_2O_3 dans un solvant engendre la formation d'une petite bande supplémentaire autour de 1640 cm^{-1} caractéristique de l'adsorption d' H_2O . La bande située à 480 cm^{-1} diminue légèrement lors de l'immersion du réactif dans un solvant. Cependant, aucun autre changement n'est visible sur les spectres IR des réactifs attrités dans un solvant, par rapport au réactif neuf non attrité (Figure 19, spectre b).

Une analyse par diffraction des rayons X (Figure 20) est alors réalisée sur les deux échantillons attrités dans l'eau et dans l'éthanol. Seule la phase $\text{La}(\text{OH})_3$ est détectée sur les deux diffractogrammes.

Selon l'étude bibliographique, la phase hydroxycarbonatée de formulation $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ [92] devrait être formée. Néanmoins, elle ne peut être clairement confirmée par les analyses infrarouge et par diffraction des rayons X., ce qui va dans le sens des observations de Bernal et coll. [95, 96].

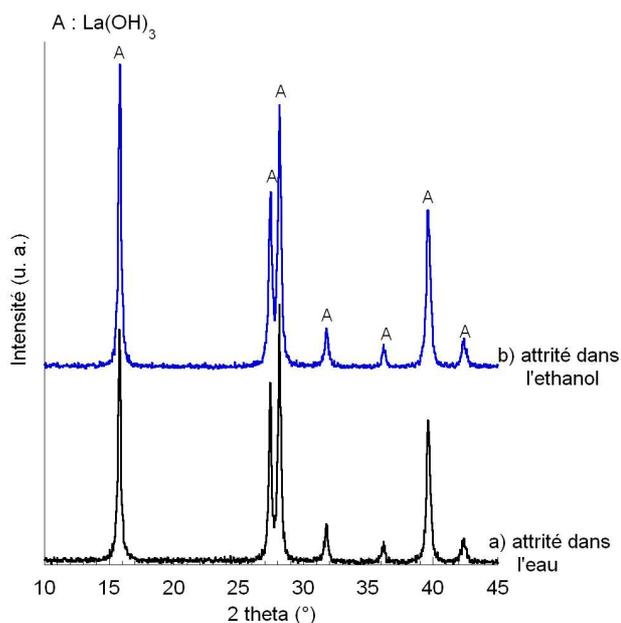


Figure 20 : Diffractogrammes RX enregistrés sur le réactif neuf attrité dans a) eau et b) éthanol

La présence de carbonate dans le réactif neuf attrité dans un solvant sera confirmée ultérieurement lors de l'analyse thermique décrite au paragraphe II.2.3.1.2.

II.2.2.3. Bilan

L'analyse de l'ensemble des résultats permet de constater que l'environnement ambiant de l'oxyde de lanthane modifie fortement la nature des phases présentes.

L'étude plus détaillée du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ (à l'air ambiant) a montré que la phase hydratée $\text{La}(\text{OH})_3$ peut se former facilement par simple contact avec l'air ambiant. Cette réaction d'hydratation n'est cependant pas totale puisque la phase La_2O_3 est toujours majoritaire sur les diffractogrammes enregistrés sur les trois réactifs (calciné à 800°C , neuf ou vieilli sous air pendant plus d'un an).

La phase $\text{La}(\text{OH})_3$ qui est formée peut, selon la littérature (paragraphe II.2.1.1), se carbonater partiellement pour donner une phase de type $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$, (avec $x \approx 1$). L'existence de cette phase est néanmoins difficilement confirmable avec les techniques d'analyses utilisées (DRX, IR et MET), comme nous avons pu le constater dans cette étude.

La phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ est quant à elle formée suite à une exposition prolongée du réactif à l'air ambiant. Ce composé n'est détecté que dans le cas du réactif vieilli

sous air pendant plus de 1 an et en très faible quantité. Ces premiers résultats laissent penser que la carbonatation de tout le volume du réactif est plus longue et difficile que les réactions d'hydroxylation et d'hydroxy-carbonatation.

Le broyage du réactif neuf dans un solvant engendre des transformations totales de l'oxyde de lanthane en phase hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$. Aucune autre phase n'est détectée sur les diffractogrammes RX enregistrés sur des poudres attritées dans un solvant (eau ou éthanol). La phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ n'est donc pas formée au cours de l'immersion dans un solvant.

Les différentes phases intermédiaires du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ formées à l'air ambiant ou dans un solvant sont similaires. L'hydroxylation des réactifs est cependant plus marquée dans le cas d'une immersion dans un solvant. La phase carbonatée est, quant à elle, uniquement détectée dans le cas d'une exposition prolongée à l'air ambiant (réactif vieilli plus d'un an sous air).

Comme décrit dans les essais préliminaires (II.1.1.2), ces différentes phases ont un impact majeur sur la pureté de l'apatite obtenue en fin de synthèse, c'est pour cela qu'il est intéressant d'étudier leur évolution en température. Il a aussi été montré dans ces essais que la phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, au contraire des phases hydroxylées, permettait de limiter grandement la formation des phases secondaires silicatées au cours de la synthèse de l'oxyapatite. Par conséquent, il est intéressant d'étudier dans la suite les mécanismes de formation de cette phase dans le système $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CO}_2$.

II.2.3. Etude du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ en température.

II.2.3.1. Sous atmosphère inerte

II.2.3.1.1. La_2O_3 préalablement vieilli sous air

Une étude en température, par thermogravimétrie (TG) sous hélium et par analyse thermique différentielle (ATD) couplée à un analyseur de gaz (spectroscopie de masse : SM), est menée sur l'oxyde de lanthane vieilli sous air durant plus d'un an. Il contient, à température ambiante, les phases définies précédemment : La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et hypothétiquement un composé hydroxycarbonaté de formulation $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$.

Les courbes ATD et TG de la Figure 21 (A) permettent de distinguer quatre domaines de température notés, a, b, c et d se différenciant les uns des autres par des valeurs de pertes de masse distinctes. La perte de masse globale du réactif est d'environ 5%. L'analyse couplée par spectrométrie de masse (Figure 21 B) permet d'identifier les différentes pertes de masse dues à des départs gazeux. La masse 18 correspond sans ambiguïté à l'eau et la masse 44 à du CO₂.

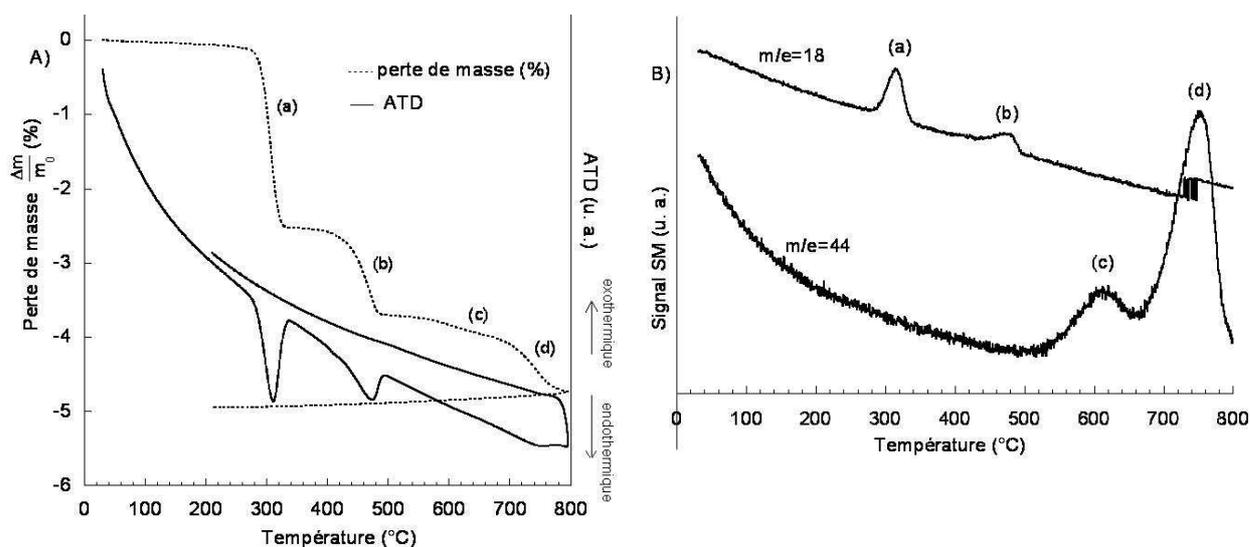


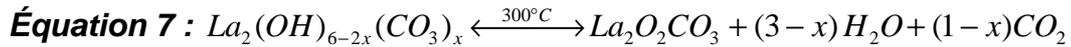
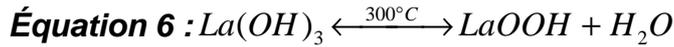
Figure 21 : Courbes A) ATD/TG sous hélium (rampe de 10°C/mn) et B) d'émission des masses 18 (H₂O) et 44 (CO₂) de La₂O₃ vieilli sous air plus d'un an

Les deux premiers domaines (a et b) sont compris entre 250 et 500°C et correspondent à deux départs d'eau successifs (Figure 21B). La perte de masse varie de 2,5% pour la première à 1,0% pour la seconde. Deux pics endothermiques associés, qui sont maximums à 310 et 490°C, sont distingués sur la courbe ATD.

Les deux derniers domaines (c et d) sont visibles aux températures supérieures à 550°C et sont caractérisés par deux émissions successives de CO₂ maximales à 610 et 750°C. L'étape notée c, correspond à une perte de masse d'environ 0,4% qui n'est pas associée à un pic ATD. Enfin, l'étape d définie au delà de 700°C, est caractérisée par une perte de masse d'environ 0,6% et par un pic endothermique diffus maximum aux environ de 750°C.

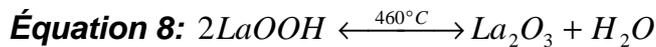
L'étude bibliographique réalisée précédemment, basée principalement sur des travaux de Bernal et coll.^[92] permet d'expliquer les deux premières étapes notées a et b.

- La première étape (a) correspondrait à deux réactions de déshydratation : la première est liée à la déshydratation de la phase La(OH)₃ (Équation 6) alors que la deuxième est liée à la déshydratation de la phase hydroxycarbonatée La₂(OH)_{6-2x}(CO₃)_x (Équation 7)



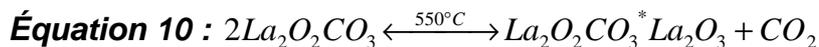
L'Équation 7 n'est valable que pour le composé $La_2(OH)_{6-2x}(CO_3)_x$, avec x égal à 1 car aucun départ de CO_2 n'est détecté en spectrométrie de masse à ces températures (Figure 21 B). La mise en évidence de cet équilibre sera confirmée sur l'analyse thermique sous hélium du réactif neuf attrité dans l'éthanol (paragraphe II.2.3.1.2)

- La deuxième perte de masse (b), est associée au départ d'eau de la phase LaOOH selon :



L'Équation 6 et l'Équation 8 permettent d'obtenir dès $460^\circ C$, la phase La_2O_3 .

- Les deux dernières étapes (c et d) sont chacune associées à un départ de CO_2 . La phase carbonatée $La_2O_2CO_3$, qui est détectée sur le diffractogramme RX enregistré à la température ambiante (Figure 13) et qui est également formée par le biais de l'équilibre de l'Équation 7, va se décomposer au cours de deux étapes partiellement simultanées pour donner au final le composé La_2O_3 . La première perte de masse, située autour de $600^\circ C$ (étape c), n'est pas associée à un pic endothermique. La phase $La_2O_2CO_3$ va alors commencer à perdre progressivement du CO_2 sans engendrer de modification de la structure cristalline. L'équilibre proposé est le suivant :



Une phase complexe (notation avec *) de formulation $La_2O_2CO_3^* La_2O_3$ est formée. La perte suivante (notée d), associée également à un dégagement de CO_2 , amène cette fois à un changement de structure cristalline, du fait de la présence d'un pic ATD, et donne au final le composé La_2O_3 (Équation 11).



Ces deux réactions successives ont été également mises en évidence par Belous^[102] dans le cadre de l'étude des réactions entre l'oxyde de lanthane, le rutile TiO_2 et Li_2CO_3 .

Les différentes étapes de déshydratation et décarbonatation de ce réactif sont regroupées, pour bilan, à la Figure 22 :

$\text{La}(\text{OH})_3$	Equation 6	Equation 8	Température (°C)		
	300	460	550	750	
$\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ (avec $x \approx 1$)	LaOOH	La_2O_3		$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 * \text{La}_2\text{O}_3$	La_2O_3
	Equation 7		Equation 10	Equation 11	

Figure 22 : Evolution en température des différentes phases formées dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ sur la base de celui proposé par Bernal^[92]

II.2.3.1.2. La_2O_3 neuf dans un solvant

Un suivi de l'évolution en température sous hélium de La_2O_3 neuf attrité pendant 3h (en condition de synthèse) dans un solvant (eau ou éthanol) est réalisé afin de vérifier un changement éventuel du comportement en température du réactif. L'étude à température ambiante de ce réactif, immergé dans de l'éthanol ou dans de l'eau, montre que la seule phase présente à température ambiante est $\text{La}(\text{OH})_3$ (Figure 20). Selon l'étude bibliographique, cette phase est partiellement substituée par des groupements carbonate pour donner une phase hydroxycarbonatée $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$.

Les phases présentes dans les deux réactifs sont similaires quel que soit le solvant utilisé (eau ou éthanol). Les courbes ATD-TG étant également identiques, les résultats présentés dans la suite de ce paragraphe sont ceux obtenus sur de l'oxyde de lanthane neuf attrité dans de l'éthanol.

Le suivi de l'analyse ATD-TG et SM sous hélium, avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ (Figure 24), en association avec les diffractogrammes RX réalisés après calcination sous air avec une montée lente en température ($5^\circ\text{C}/\text{mn}$) (Figure 23) permettent de suivre l'évolution des différentes phases intermédiaires formées.

Les diffractogrammes de la poudre calcinée à différentes températures (Figure 23) montrent l'apparition successive des phases intermédiaires : LaOOH et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ à 310°C , puis de La_2O_3 aux environs de 420°C . La phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ va ensuite disparaître complètement aux alentours de 750°C .

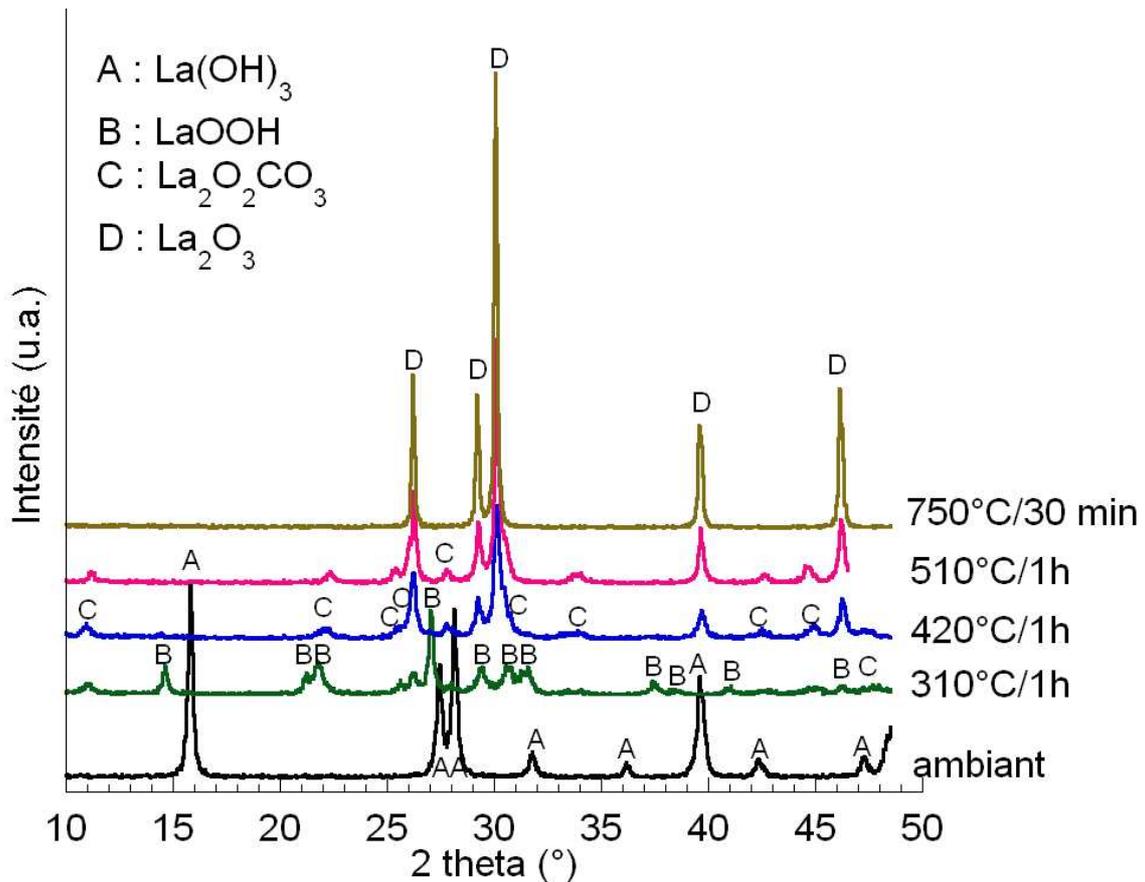


Figure 23 : Diffractogrammes RX de La_2O_3 neuf attrité seul dans l'éthanol, après calcination sous air (rampe de 5°C/mn) à différentes températures

L'analyse ATD/TG sous hélium (Figure 24), indique que la perte de masse de l'échantillon attrité dans un solvant ($\Delta m/m_0 = 15,5\%$) est très nettement supérieure à celle enregistrée, sur de l'oxyde de lanthane sec quelle que soit sa durée d'exposition à l'air ambiant (Figure 21). Le départ gazeux (H_2O puis CO_2) et les étapes successives de pertes de masse sont similaires.

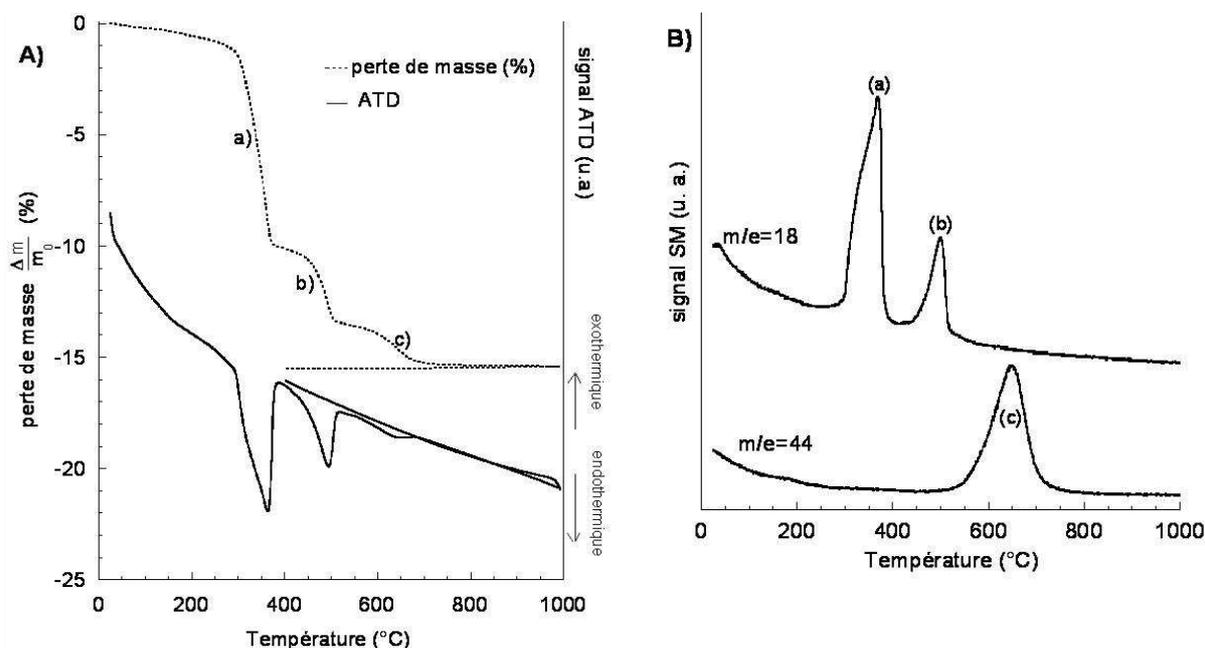
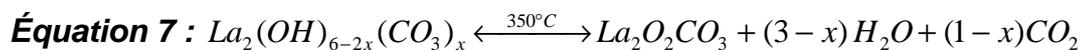
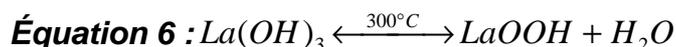


Figure 24 : Courbes A) ATD-TG et B) SM de La_2O_3 neuf, attrité 3h dans l'éthanol, sous hélium (rampe de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$)

La perte de masse de 9,2% observée entre 250 et 380°C est nettement plus importante que celle de 2,5% observée sur le réactif vieilli à l'air. Cette première perte de masse semble être associée à deux départs d'eau et à deux pics endothermiques simultanés qui sont maximums entre 300 et 350°C. Ces deux départs doivent correspondre à la déshydratation de la phase hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$ puis à celle de la phase hydroxycarbonatée (Équation 6 et Équation 7).



Ici encore l'Équation 7 n'est valable que pour le composé $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$, avec x égal à 1 car aucun départ de CO_2 n'est détecté en spectrométrie de masse à ces températures.

Ces deux réactions doivent amener à une perte de masse théorique d'eau comprise entre 8,9% et 9,5%, selon la proportion de phases $\text{La}(\text{OH})_3$ et $\text{La}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)$ formées dans le réactif. Cette perte de masse théorique est en accord avec celle déterminée expérimentalement.

La deuxième perte de masse (b) de 3,6%, comprise entre 380 et 540°C, est également plus importante que celle enregistrée sur le réactif vieilli sous air (1,0%). Elle correspond à un départ d'eau associé à un pic endothermique tous les deux maximums à 500°C. Cette étape correspond à la déshydratation de la phase LaOOH formée à partir du composé La(OH)₃.

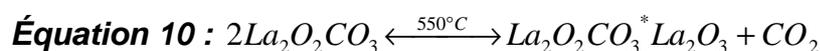


Si la phase La(OH)₃ est la seule phase présente dans le réactif neuf attrité dans l'éthanol, cette phase doit alors se décomposer totalement en LaOOH selon l'Équation 6. La perte de masse d'eau théorique de l'Équation 8 devrait alors être deux fois moins importante que celle résultant de l'Équation 6. La valeur théorique est de 4,7 %, elle diffère de la valeur mesurée expérimentalement : 3,6 %. Cette différence de 1,1% ne peut pas provenir uniquement des erreurs commises au cours de la mesure de la perte de masse expérimentale.

La phase LaOOH n'est donc pas la seule phase formée aux alentours de 300°C. Il est alors nécessaire de rajouter l'équilibre de l'Équation 7, qui amène à la formation de la phase carbonatée La₂O₂CO₃, pour expliquer ces variations de perte de masse. La présence de ces deux phases est, par ailleurs, confirmée sur le diffractogramme RX (Figure 23) enregistré sur la poudre calcinée à 310°C.

Il est alors possible de donner une approximation de la quantité de phase La₂O₂CO₃ formée (par le biais de l'équilibre de l'Équation 7) par rapport à la quantité de phase LaOOH : cette valeur est aux alentours de 24% (l'erreur commise sur cette valeur peut être comprise entre ± 2%, en considérant une erreur de 0,1% sur la mesure de perte de masse expérimentale).

La dernière perte de masse considérée entre 600 et 750°C est d'environ 2,0% (Figure 24). Elle est associée à un départ de CO₂ et à un pic endothermique large maximal à 650°C. La phase La₂O₂CO₃, qui n'était pas détectée sur les diffractogrammes RX (Figure 23) enregistrée à température ambiante, est formée par le biais de l'Équation 7. Ce composé se décarbonate progressivement en deux étapes simultanées, non discernables sur les courbes ATD/TG (étape c à la Figure 24), mais discernables sur les courbes réalisées sur le réactif vieilli sous air (étapes c et d à la Figure 21). Les équilibres associés sont :



Ces deux équilibres doivent amener à une perte de masse théorique d'environ 2,6%. Cette valeur ne peut être que très approximative du fait de l'ensemble des incertitudes sur les mesures des pertes de masse expérimentales. Cette valeur reste néanmoins cohérente avec celle mesurée expérimentalement.

Finalement, en rajoutant une étape de broyage en milieu liquide (eau ou éthanol), le réactif va s'hydrater et s'hydroxy-carbonater très rapidement et totalement en comparaison du réactif en contact avec l'air ambiant qui ne l'est que partiellement. Les phases formées et les équilibres thermodynamiques sont identiques pour les deux composés (réactif neuf seul ou immergé dans un solvant).

II.2.3.2. Sous un flux de CO₂

Comme vu lors des essais préliminaires (paragraphe II.1.2), la phase carbonatée La₂O₂CO₃ semble jouer un rôle important sur la formation de l'apatite pure. En effet, la réactivité de cette phase avec la silice, pour donner des phases secondaires de type La₂SiO₅ ou La₂Si₂O₇, semble limitée. Il est alors intéressant d'étudier plus en détail la formation de cette phase pour ensuite comprendre son influence sur la synthèse d'oxyapatite silicatée formée par réaction avec la silice.

II.2.3.2.1. La₂O₃ préalablement vieilli sous air

Il a été montré préalablement que la phase carbonatée commence à apparaître lors d'une exposition prolongée de La₂O₃ à l'air ambiant. Afin d'accélérer ce processus et de comprendre la formation de cette phase, de l'oxyde de lanthane déjà vieilli sous air durant un an, est chauffé sous un flux de CO₂.

o Expérimentation

Le processus de carbonatation de l'oxyde de lanthane est suivi par analyses thermiques ATD/TG sous un flux de CO₂ (Figure 25).

Les courbes ATD et TG permettent de définir cinq domaines de température notés de a à e, qui se distinguent soit par une perte (pour les étapes a et d) soit par un gain de masse (pour les trois étapes b, c et e).

La première étape, entre 300 et 380°C, consiste en une perte de masse de 3,1% associée à un pic endothermique maximal à 370°C. La poudre va ensuite gagner progressivement de la masse au cours des deux étapes notées b et c : gain de masse de 2,2% (de 380 à 480°C) pour la première et de 5,3% (de 480 à 700°C) pour la suivante. Un large pic endothermique est observé entre 450 et 550°C.

Aucune perte de masse n'est observée entre 700 et 900°C. Il faut alors atteindre cette dernière température pour que le réactif perde une masse très importante : de 11,9 %. Cette perte de masse est associée à un pic endothermique maximal à 950°C. Ce réactif va ensuite reprendre une masse équivalente au cours de la redescente en température, liée à un pic ATD exothermique maximal à 800°C.

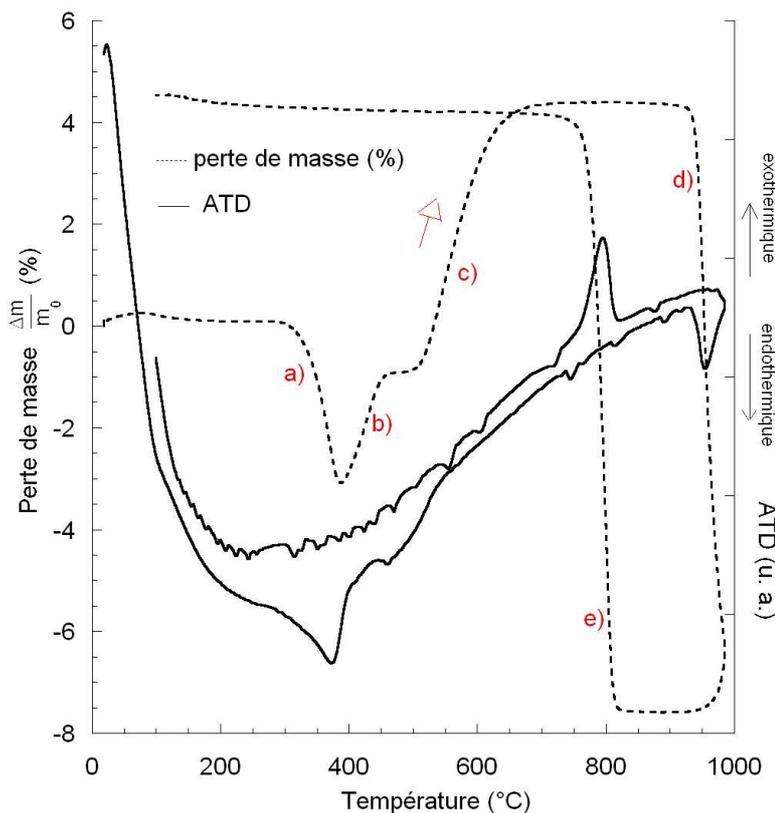


Figure 25 : Courbes a) ATD et b) TG de La_2O_3 vieilli sous air puis calciné sous CO_2 (rampe de 10°C/mn)

Des analyses par diffraction des RX (Figure 26) sont réalisées sur le réactif vieilli calciné sous flux de CO₂. La première température de calcination est fixée à 750°C afin de visualiser le composé formé à la fin des étapes notées a, b et c. Une calcination est ensuite réalisée à 1000°C pour caractériser le produit formé après les étapes d et e. La comparaison des deux diffractogrammes permettra de savoir si le produit formé en redescende en température (étape e) et équivalent au produit qui est stable entre 700 et 900°C.

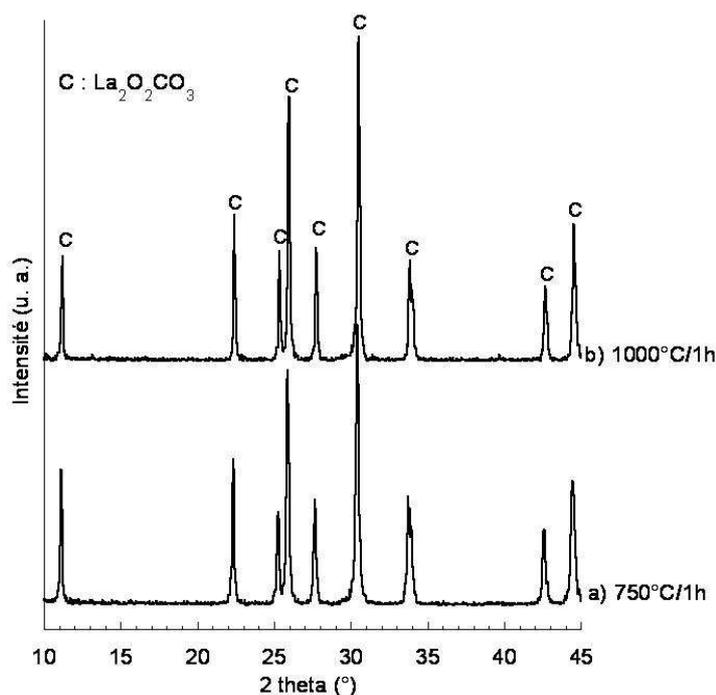


Figure 26 : Diffractogrammes RX de La₂O₃ vieilli sous air, puis calciné sous CO₂ à : a) 750°C/1h et b) 1000°C/1h

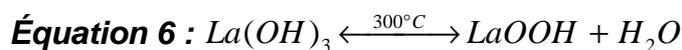
La variété hexagonale de La₂O₂CO₃ est la seule phase détectée sur ces diffractogrammes.

o Bilan réactionnel

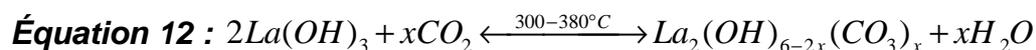
Ces résultats montrent la très forte réactivité de l'oxyde de lanthane avec le gaz CO₂. Cette forte affinité a également été mise en évidence par les travaux de Toops et coll.^[103] ainsi que Klingenberg et coll.^[104] mais aucun équilibre chimique n'a été défini.

Différents équilibres sont proposés dans ce paragraphe pour décrire les différentes étapes visualisées sur les courbes ATD/TG (Figure 25).

o Comme dans le cas du chauffage sous Hélium (II.2.3.1.1), la première étape (a) consiste en une déshydratation de la phase La(OH)₃, et de la phase hydroxycarbonatée La₂(OH)_{6-2x}(CO₃)_x, avec x égal à 1 :

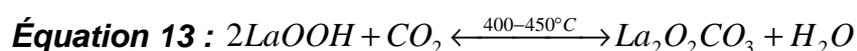


Le schéma réactionnel est difficile à définir car l'équilibre de l'Équation 6 peut rentrer en compétition avec l'équilibre ci dessous, du fait de l'atmosphère en CO_2 .

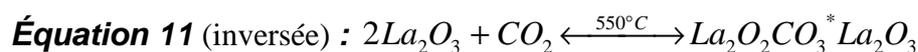


La phase hydroxycarbonatée pouvant ensuite se déshydrater selon l'Équation 7.

- Les équilibres mis en jeu dans le domaine de température allant de 380 à 700°C (incluant les étapes notées b et c) sont très difficiles à définir. La phase intermédiaire LaOOH, présente dès 300°C, peut réagir selon deux équilibres chimiques différents:



Si la phase La_2O_3 est formée, elle peut réagir avec CO_2 selon :

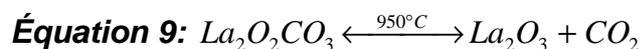


La présence de ce complexe à été mise en évidence dans le paragraphe précédent. Il peut alors réagir pour donner au final la phase stable carbonatée $La_2O_2CO_3$ qui est détectée sur le diffractogramme RX (Figure 26 a).



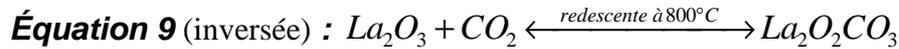
Le gain de masse enregistrée au cours de l'étape c (5,3%) est proche du gain de masse théorique de cette réaction (5,9%). La différence observée entre ces deux valeurs provient vraisemblablement du fait que la phase carbonatée $La_2O_2CO_3$ est en partie formée initialement dans le réactif lors de son vieillissement sous air et a pu également se former en partie par le biais des équilibres des Équation 7 et Équation 13.

- Au cours de l'étape (d), le réactif qui est sous forme de $La_2O_2CO_3$ se décarbonate complètement pour donner le composé pur La_2O_3 selon l'équilibre renversable suivant :



La perte de masse enregistrée (11,9 %) correspond à la perte de masse théorique de cette réaction.

La phase La_2O_3 se recarbonate ensuite totalement en redescende en température, au cours de l'étape (e) selon le processus inverse :

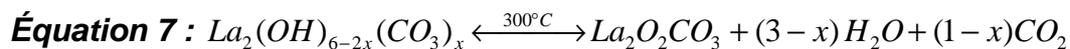
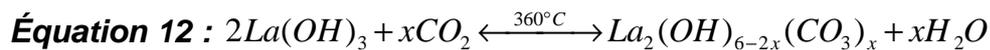


La calcination sous un flux de CO_2 amène à de nombreux échanges entre le réactif et le gaz.

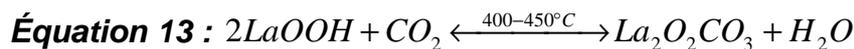
Des réactions entre l'oxyde de lanthane vieilli sous air et le CO_2 pour donner la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ peuvent être proposées.

Le schéma proposé par Vidal à température ambiante^[98] (Figure 15), montre que la carbonatation est autorisée par une hydroxylation préalable de la surface de l'oxyde de lanthane pour donner des phases hydroxy-carbonatées de type $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$. Les molécules de CO_2 adsorbées sur la surface permettent aux groupements OH de se rapprocher. Ce basculement des OH est irréversible et facilite leur désorption sous forme d'eau à basse température.

Ces résultats permettent d'expliquer l'équilibre chimique de l'Équation 12 puis de l'Équation 7 et montrent que les groupements OH adsorbés sur la surface des grains d'oxyde de lanthane jouent sur sa réactivité.



En reprenant ce modèle, il est possible d'expliquer de façon similaire le nouvel équilibre chimique de l'Équation 13 qui peut se produire avec le CO_2 entre 400 et 450°C (Figure 25).



Deux entités de composition LaOOH voisines vont voir se rapprocher leurs groupements OH (Figure 27). Au cours de la désorption de la molécule d'eau, le CO_2 présent va pouvoir se lier à l'ion O^{2-} restant. La phase LaOOH qui est censée donner à ces températures du La_2O_3 pur, sous atmosphère neutre, va réagir préférentiellement avec CO_2 et donner la phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ stable jusqu'à 900°C sous CO_2 .

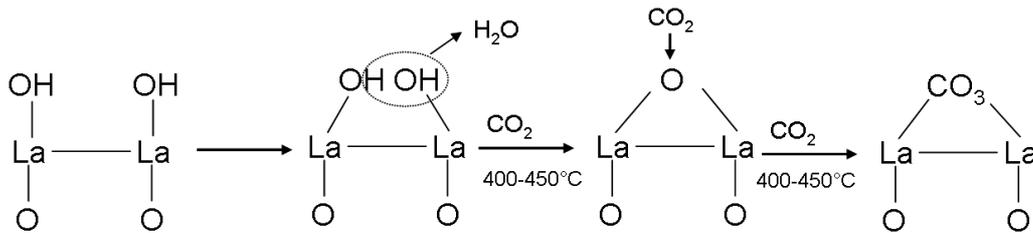


Figure 27 : Evolution schématique de LaOOH en température sous un flux de CO₂

Ces résultats montrent que la désorption des groupements OH présents sur la surface des grains d'oxyde de lanthane facilite les échanges avec l'atmosphère environnante. Ces équilibres chimiques, liés à la déshydratation du réactif, entre 400 et 750°C interviendront également dans le système La₂O₃-SiO₂ et auront un impact majeur sur les produits issus des réactions solides.

II.2.3.2.2. La₂O₃ neuf dans un solvant

Le processus de carbonatation de l'oxyde de lanthane neuf attrité dans l'éthanol est suivi par analyses thermiques ATD/TG sous un flux de CO₂ (Figure 28). Cette poudre présente au départ les phases intermédiaires suivante : La(OH)₃ et La₂(OH)_{6-2x}(CO₃)_x.

Quatre étapes successives sont identifiées, notées de a à d sur la courbe ATG. La première perte de masse, de 5,11%, est observée entre 300 et 380°C et est associée à un pic endothermique maximal à 370°C. Au cours de la deuxième étape (b), définie par un domaine de température allant de 380 à 500°C, la poudre reprend une masse de 1,44% qui est ensuite reperdue à hauteur de 0,99%. L'étape (b) correspond de façon globale à une légère prise en masse de 0,45% qui n'est pas associée à un pic ATD.

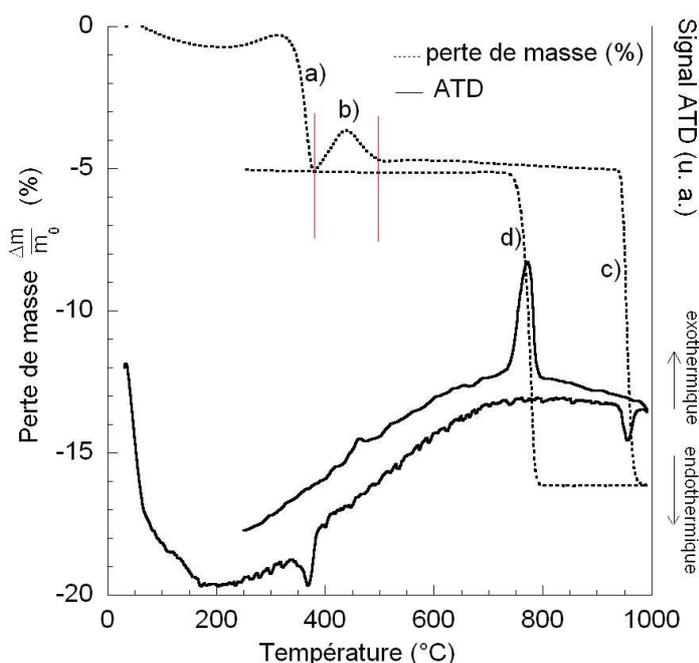


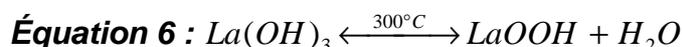
Figure 28 : Courbes ATD et TG sous CO₂ (rampe de 5°C/mn) de l'oxyde de lanthane attrité dans l'éthanol

La perte de masse est ensuite nulle de 500 à 950°C. A cette dernière température intervient une forte perte de masse de 11,50% (pic endothermique maximal à 950°C) qui est réversible en redescende en température (pic exothermique maximal à 770°C).

Des changements sont observés entre la courbe ATG/TD sous CO₂ obtenue sur l'oxyde de lanthane vieilli sous air (Figure 25) et l'oxyde de lanthane neuf attrité dans l'éthanol (Figure 28). La phase hydroxycarbonatée La₂(OH)_{6-2x}(CO₃)_x est présente en plus grande quantité dans le réactif attrité dans l'éthanol (paragraphe II.2.3.1.2). Cette phase va se décomposer rapidement pour donner, dès 300°C, le composé La₂O₂CO₃ qui est stable jusqu'à 950°C :



Cependant, une légère reprise en masse est observée entre 380 et 500°C. Cette reprise en masse est probablement due à la carbonatation de la phase LaOOH qui découle de la déshydratation de La(OH)₃ également formé initialement lors de l'attrition:

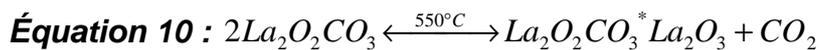
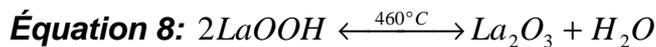
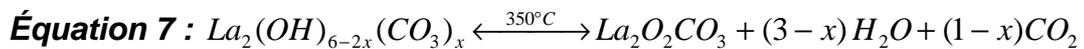
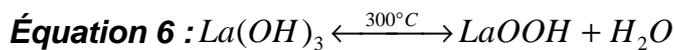


Toutes les phases intermédiaires du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ sont totalement transformées en $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ dès 500°C . Ce composé est stable sous CO_2 jusqu'à 950°C et se décompose ensuite pour donner la phase pure La_2O_3 qui va se recarbonater totalement en redescende en température à 770°C , comme dans le cas du réactif vieilli sous air (Équation 9).

Les équilibres thermodynamiques mis en jeu au cours de cette calcination sous CO_2 sont similaires à ceux déterminés dans le cas du réactif vieilli sous air. La quantité de phases intermédiaires formées initialement engendre uniquement des modifications des pertes ou gains de masse associés à ces équilibres.

II.2.3.3. Bilan

Les réactions de déshydratation et de décarbonatation en température sous un flux d'hélium sont similaires pour le réactif vieilli sous air et pour le réactif neuf immergé dans un solvant (eau ou éthanol). Ces réactions font intervenir les différents équilibres regroupés ci dessous :



Seules les quantités de phases $\text{La}(\text{OH})_3$ et $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ présentes dans les réactifs à température ambiante vont différer selon que celui-ci est exposé à l'air ou attrité dans un solvant. Les variations de masses associées au réactif attrité dans un solvant sont alors beaucoup plus importantes du fait de l'hydratation et de l'hydroxy-carbonatation totale de la phase La_2O_3 .

Dans le cas cette fois d'une calcination sous CO_2 de ces deux réactifs (oxyde de lanthane vieilli sous air ou attrité dans un solvant), de nouveaux équilibres de carbonatation vont apparaître et donner au final une phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ stable, jusqu'à 950°C . Ces nouvelles réactions mettent en évidence la forte réactivité des phases intermédiaires $\text{La}(\text{OH})_3$

(Équation 12 puis Équation 7), LaOOH (Équation 13) et de La₂O₃ (Équation 10 et Équation 11) avec le CO₂.

De cette étude, il ressort que la phase LaOOH, dans un domaine de température allant de 380 à 500°C, va également fortement réagir avec son environnement selon l'équilibre proposé suivant :



II. 3. Formation des différentes phases du système La₂O₃/SiO₂

II.3.1. Introduction

Les différentes phases formées dans le système La₂O₃-H₂O-CO₂ étant définies, il reste à caractériser leur réactivité avec la silice SiO₂. L'étude du système La₂O₃-SiO₂, permettra de déterminer quelles sont les phases intermédiaires qui engendrent, en température, la formation des phases secondaires silicatées de type La₂Si₂O₇ et La₂SiO₅ et quelles sont celles qui permettent la formation de l'apatite.

Pour cela, une analyse thermique sous un flux d'air est réalisée. Le suivi des phases formées lors de la calcination du mélange à différentes températures est également effectué, par diffraction des rayons X, pour mettre en évidence la température à laquelle les phases secondaires silicatées apparaissent.

Ces différents éléments seront ensuite utilisés pour définir un protocole de synthèse d'une phase apatite la plus pure possible.

II.3.2. Résultats et discussion

Le mélange La₂O₃-SiO₂ étudié est préparé à partir de l'oxyde de lanthane préalablement calciné à 800°C pendant 30 mn (mélange noté III dans les essais préliminaires II.1.2). Rappelons que ce mélange, préparé par attrition dans l'éthanol durant 3h, contient une quantité importante de phases intermédiaires au lanthane La(OH)₃ et La₂(OH)_{6-2x}(CO₃)_x. Après synthèse à 1500°C, une quantité importante de phases secondaires, plus particulièrement de La₂Si₂O₇ est formée (Figure 14).

L'analyse ATD/TG (Figure 29) réalisée sous air sur ce mélange $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (de rapport molaire (9,33/2)/6) montre trois étapes successives de décomposition, notées de a à c sur les deux courbes. La perte de masse globale du mélange calciné sous air est de 12,8%. Partant de cette valeur, il est possible de remonter à la perte de masse de l'oxyde de lanthane seul qui équivaut à 15,6%. Cette valeur est proche de la perte de masse enregistrée sur le réactif neuf attrité dans de l'éthanol (15,5%, Figure 24).

La première perte de masse (7,9%) observée sur la Figure 29 est définie par deux pics ATD endothermiques maximums à 345 et 365°C. Elle contient les deux étapes de déshydratation de $\text{La}(\text{OH})_3$ et $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$.

L'étape suivante notée (b) correspond à la déshydratation de LaOOH . La perte de masse est de 1,4% et un pic endothermique maximum à 500°C est observé.

La dernière perte de masse (c), de 3,5%, est associée à un pic endothermique maximum à 670°C. Elle correspond au départ des carbonates.

Ces différents domaines sont en accord avec ceux observés sur les analyses précédentes du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ en température (paragraphe II.2.3.1, Figure 24).

Une série d'analyses par diffraction des rayons X (Figure 30) est réalisée sur le mélange calciné 1h à différentes températures, jusqu'à 900°C, sous air et avec une rampe de 5°C/mn. Ces analyses permettent de déterminer les différentes phases intermédiaires formées en montée en température.

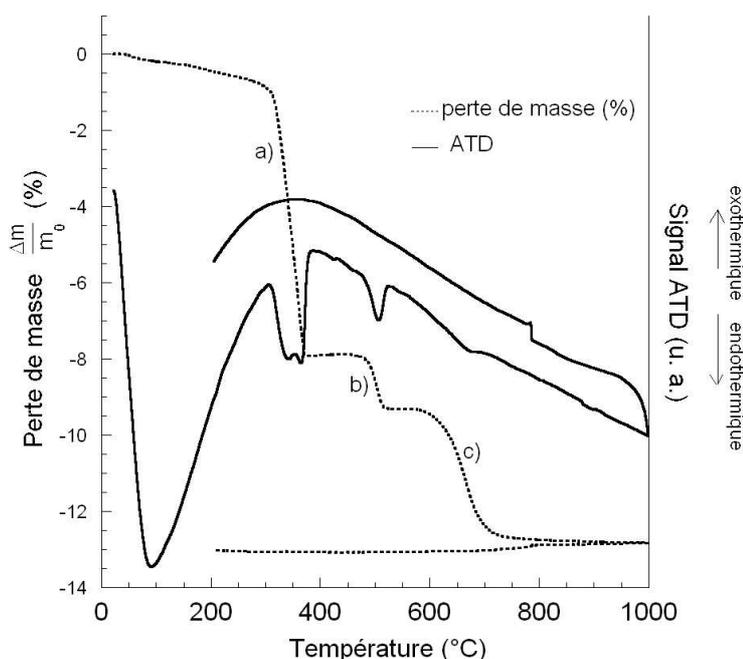


Figure 29 : Courbes ATD et TG du mélange III sous air (rampe de 5°C/mn)

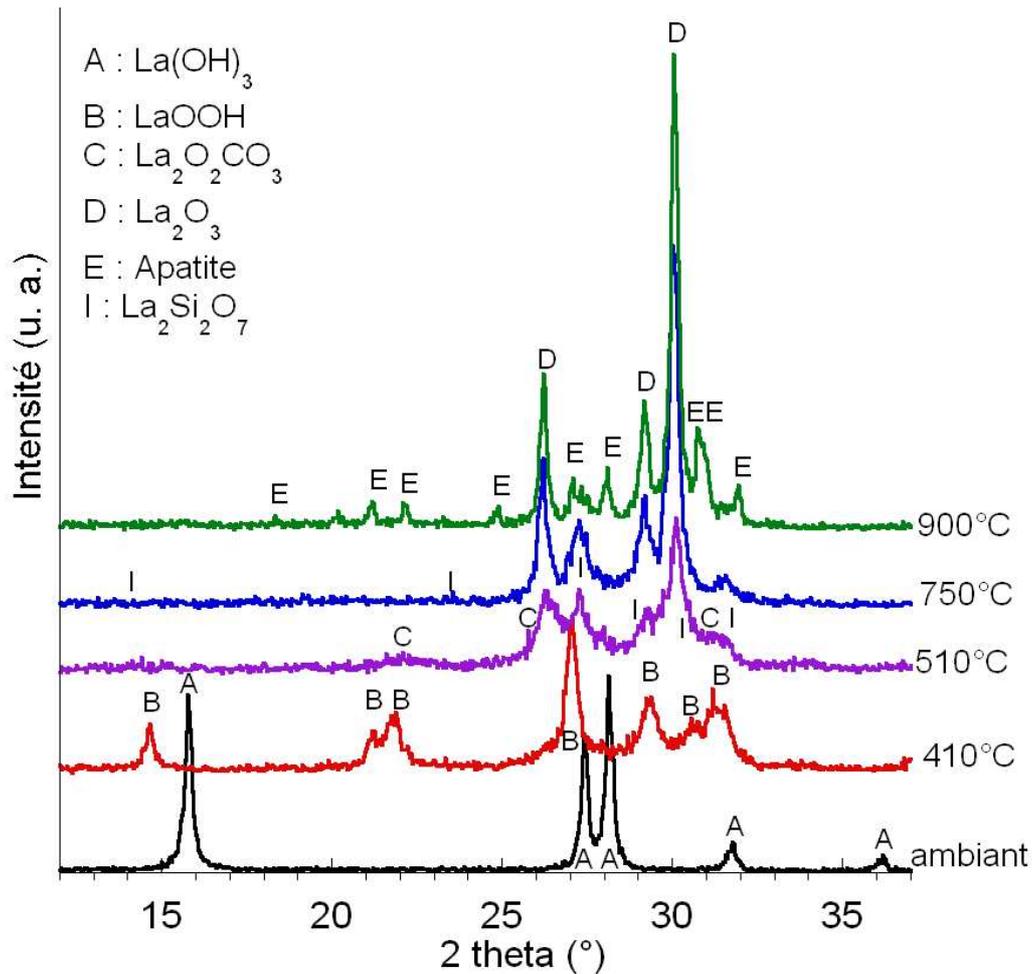


Figure 30 : Diffractogrammes RX après redescente en température du mélange III synthétisé sous air pendant 1h à différentes températures (rampe de 5°C/mn)

Les diffractogrammes indiquent que la présence de silice modifie significativement la réactivité de l'oxyde de lanthane dès 410°C.

Entre 410 et 510°C, de nouveaux pics de diffraction apparaissent dans le domaine angulaire allant de 27 à 29°. Ces pics sont attribuables à une phase silicatée de type $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, formée dans le cas de l'oxyde de lanthane seul (Figure 25), n'est que faiblement détectée sur le diffractogramme enregistré à 510°C.

A 750°C, la phase La_2O_3 apparaît en présence de la phase silicatée $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Enfin à 900°C, un ensemble de pics attribuables à la phase apatite sont détectés.

o Formation des phases secondaires silicatées :

Les diffractogrammes RX enregistrés sur le mélange (Figure 30) montrent qu'une phase silicatée de type $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ s'est formée entre 410 et 510°C.

La phase intermédiaire LaOOH, qui est formée dès 300°C selon l'analyse ATG (Figure 29, au cours de l'étape notée a) et dont la présence est confirmée sur le diffractogramme enregistré sur le mélange calciné à 410°C (Figure 30), peut réagir avec la silice pour donner la phase secondaire La₂SiO₇ ou La₂SiO₅. Les équilibres suivants de formation de ces phases secondaires sont alors proposés :



Des études réalisées par de nombreux auteurs^[98, 105-107] montrent que pour des systèmes applicables à la microélectronique, le lanthane en contact avec SiO₂ va réagir à faible température (aux alentours de 400°C) pour donner des phases silicatées amorphes de type La₂Si₂O₇. Selon Kepinski et coll.^[105], les ions lanthane ont une capacité particulière à casser les liaisons Si-O-Si dans SiO₂ produisant ainsi des liaisons La-O-Si dès 600°C et des groupements orthosilicate SiO₄. Ces réactions sont également favorisées par une diffusion aisée des atomes de silicium dans la structure^[106].

Dans le cas présent, il est possible d'envisager que ce soit la présence de groupements OH, dans le composé LaOOH mais également dans la silice amorphe, qui autoriserait lors de leur désorption la création de liaisons La-O-Si, pour donner au final les phases secondaires silicatées La₂SiO₇ ou La₂SiO₅.

Afin de confirmer le rôle de la phase LaOOH dans la formation des phases secondaires La₂SiO₇ ou La₂SiO₅ des essais de synthèse d'oxyapatite sont réalisés dans un four préchauffé à différentes températures. Ce préchauffage permet de contrôler la formation de la phase LaOOH, qui se produit au cours de la déshydratation de la phase La(OH)₃ (Équation 6), et de maîtriser ainsi les équilibres chimiques des Équation 14 et Équation 15.

Le mélange III, contenant de l'oxyde calciné à 800°C/30mn, est synthétisé à 1500°C pendant 3h (rampe de 20°C/mn) dans un four préalablement chauffé à vide à différentes températures : de l'ambiante à 450°C. Les diffractogrammes enregistrés sur ces poudres obtenues, de composition hypothétique La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ (Figure 31), montrent que la formation des phases secondaires est fortement affectée par la température de préchauffage du four. En effet, plus la température de préchauffage augmente plus la quantité de phases secondaires

silicatées diminue. Ces phases vont jusqu'à disparaître pour une température de préchauffage du four fixée à 450°C.

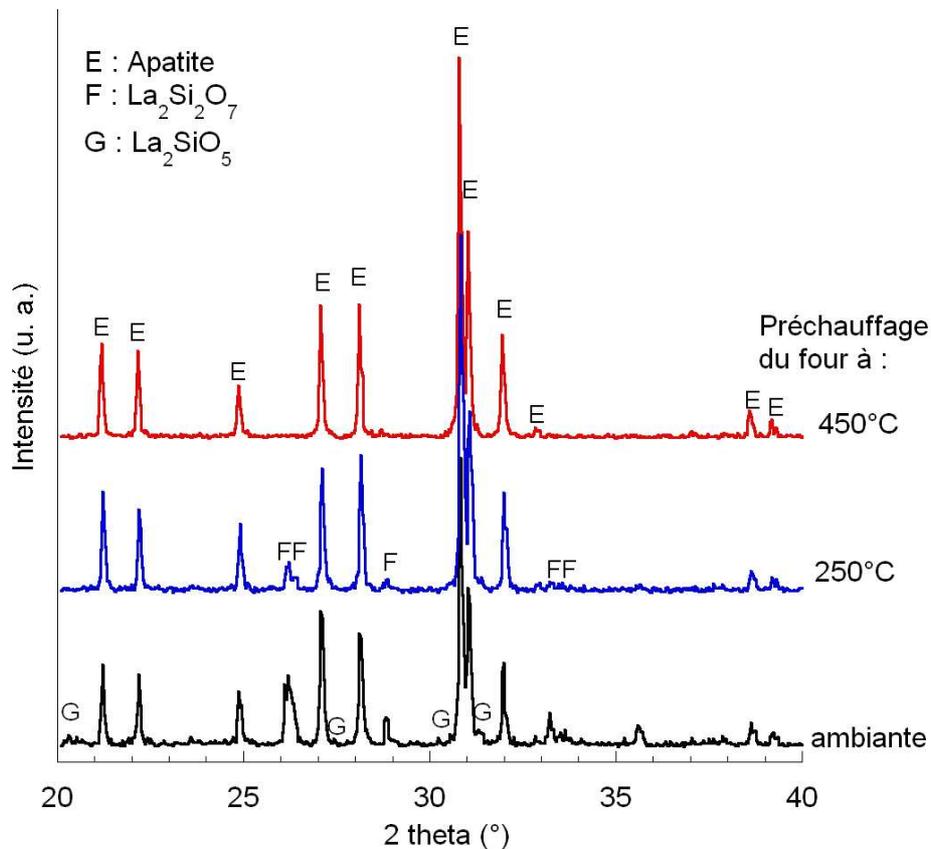


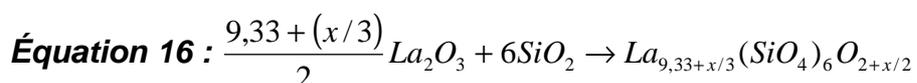
Figure 31 : Diffractogrammes RX des poudres de composition $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ synthétisées à 1500°C dans un four préchauffé à différentes températures

La phase LaOOH ne peut plus se former lorsque le four est préchauffé à 450°C : $La(OH)_3$ est directement transformé en La_2O_3 pur, et les équilibres de formation des phases secondaires silicatées (Équation 14 et Équation 15) sont supprimés.

Ces essais confirment bien l'influence de la phase hydroxylée LaOOH sur la pureté des poudres.

o Formation de la phase apatite

L'apatite est, quant à elle, détectée par diffraction des rayons X, à la Figure 30, à plus haute température, environ 900°C. La phase La_2O_3 , présente à ces températures sur les diffractogrammes, va pouvoir réagir avec la silice pour donner une phase apatite de formulation générale $La_{9,33+x/3}(SiO_4)_6O_{2+x/2}$:



II.3.3. Conclusion

L'étude sous air du mélange $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a permis de mettre en évidence les réactions qui autorisent la formation des phases secondaires silicatées $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et/ou La_2SiO_5 stables jusqu'à très haute température (Figure 10). La déshydratation de la phase $\text{La}(\text{OH})_3$, formée par hydratation à l'air et/ou au cours de l'étape de broyage des réactifs, engendre la formation du composé LaOOH qui est très réactif et qui influe sur la pureté de l'oxyapatite synthétisée. La réaction de la phase LaOOH avec la silice autorise la formation des phases secondaires silicatées aux alentours de 450°C (Équation 14 et Équation 15). La formation de l'apatite se fait quand à elle à plus haute température, environ 900°C , lorsque la phase La_2O_3 pure est formée.

II. 4. Conclusion

Les essais préliminaires de synthèse d'oxyapatite réalisés dans la première partie de ce chapitre, avec différents type d'oxyde de lanthane, ont permis de montrer que la nature chimique de ce réactif a un impact majeur sur la pureté des poudres synthétisées.

Les phases intermédiaires du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ formées à température ambiante (à l'air ou dans un solvant) puis en montée en température montrent que la phase LaOOH , formée lors de la déshydratation de la phase $\text{La}(\text{OH})_3$ (Équation 6), est très réactive avec son environnement. Dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, elle conduit à la formation des phases secondaires silicatées $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et/ou La_2SiO_5 à des températures relativement basses (entre 410 et 450°C). Il semble donc nécessaire d'éviter la formation de la phase LaOOH en vue de l'élaboration de poudres d'oxyapatites.

Il a également été montré que la carbonatation de l'oxyde de lanthane permettait de prévenir la formation de ces phases secondaires.

Ces éléments permettent de proposer deux procédés de synthèse pour former de l'oxyapatite. Le premier consiste à conserver l'oxyde de lanthane comme réactif en association avec un préchauffage du four à 450°C suivi d'une montée rapide en température ($20^\circ\text{C}/\text{mn}$). Le deuxième procédé consiste à éliminer les phases hydroxylées en faisant réagir la silice avec la phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (de structure hexagonale). Comme démontré dans le paragraphe II.1.2, cette phase lorsqu'elle est présente dans le réactif, même en faible quantité, permet de limiter la formation des phases secondaires silicatées. Pour ce faire,

l'oxyde de lanthane sera remplacé par un carbonate de lanthane de formulation $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La calcination sous air de ce dernier permettra d'obtenir la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ désirée.

Ces deux procédés seront décrits dans le chapitre suivant et serviront pour la synthèse et la caractérisation de poudres d'oxyapatites de différentes compositions : $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ (avec $9,33+x/3 = 9,10 - 9,33$ et $9,56$).

Chapitre III :

Synthèse et Frittage d'oxyapatites

Chapitre III - Synthèse et frittage d'oxyapatites

Les études réalisées dans le chapitre II ont montré que les phases intermédiaires formées à température ambiante dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ jouent un rôle majeur sur la réactivité des poudres dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et de ce fait, sur la pureté de l'oxyapatite synthétisée. La présence de la phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ou la suppression de la phase LaOOH permet de limiter la formation des phases secondaires silicatées $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et/ou La_2SiO_5 stables jusqu'à très haute température (Figure 10). Dans ce chapitre deux procédés de synthèse vont être mis en place pour synthétiser de la poudre d'oxyapatite. Le premier consiste à conserver de l'oxyde de lanthane comme réactif et le deuxième repose sur l'utilisation d'un réactif déjà carbonaté.

Ces deux procédés serviront à l'élaboration de trois mélanges différents, de composition désirée $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ (avec $9,33+x/3 = 9,10 - 9,33$ et $9,56$). Ces trois compositions sont réalisées dans le but de vérifier la reproductibilité des procédés de synthèse en fonction de la composition et de balayer le diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figure 10). Une analyse plus précise de la stœchiométrie réelle de ces poudres sera réalisée par diffraction des rayons X dans le chapitre IV. Ces différentes poudres seront ensuite mises sous forme de pastilles puis frittées pour obtenir des matériaux d'électrolytes denses.

III. 1. Techniques expérimentales

Les différentes techniques employées pour la synthèse (séchage, calcination, etc.) et la caractérisation physico-chimique (diffraction des rayons X, analyses thermiques, etc.) des poudres sont présentées dans le chapitre précédent et sont similaires pour les deux procédés de synthèse.

D'autres techniques vont également être utilisées dans ce chapitre pour mettre en forme et caractériser les poudres en fin de synthèse. Ces différentes méthodes sont présentées dans le paragraphe suivant.

III.1.1. Synthèse et frittage

III.1.1.1. Techniques de broyage

Les poudres après synthèse à différentes températures peuvent être broyées dans un broyeur planétaire, afin de réduire la taille des particules et de casser les agglomérats formés. L'appareillage utilisé est un Planetary Mono Mill « Pulverisette 6 » de FRITSCH. Les broyages sont réalisés en milieu liquide (éthanol). Les proportions poudre/billes/solvant sont : 40g 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 et la vitesse de rotation est fixée à 180 tpm.

III.1.1.2. Pressage des pastilles

Les pastilles, d'environ 750 mg de poudre, sont obtenues par pressage uniaxial sous une pression de 100 MPa. Un vide primaire est effectué à l'aide d'une trompe à vide pour faciliter l'arrangement des grains dans la matrice lors de la montée en pression. Le moule utilisé délivre des pastilles de 10 mm de diamètre. L'épaisseur des pastilles avant frittage est d'environ 3 mm.

Remarque : Une feuille de platine est toujours intercalée entre le support en alumine et la poudre ou la pastille.

III.1.2. Caractérisation des poudres

III.1.2.1. Mesure de la surface spécifique des poudres

Les mesures de surface spécifique sont réalisées par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller), en 8 points, à l'aide de l'appareillage MICROMETRICS ASAP 2010. La mesure 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'adsorption d'un gaz (ici le diazote, N₂) à la température de l'azote liquide (77K). La masse de poudre nécessaire est d'environ 1 g et l'erreur sur la mesure est toujours inférieure à 0,1 m².g⁻¹.

III.1.2.2. Mesure de densité des pastilles frittées

La densité des pastilles frittées est mesurée par deux méthodes. La première méthode est dite « géométrique ». La masse volumique $\rho_{\text{géo}}$ du matériau est déterminée à partir des mesures de la masse (m) et du volume de la pastille, celle-ci étant assimilée à un cylindre de diamètre (d) et d'épaisseur (e).

$$\text{Équation 17 : } \rho_{\text{géo}} = \frac{m}{e \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4}}$$

Le rapport entre la masse volumique du matériau considéré ($\rho_{\text{géo}}$) et la masse volumique de l'eau ($\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$) permet ainsi de remonter à la densité du matériau fritté ($d_{\text{géo}}$).

Si la densité est supérieure à 90% de la densité théorique, une mesure plus précise est effectuée par la deuxième méthode dite « de la poussée d'Archimède ». Celle-ci consiste à réaliser deux pesées de l'échantillon, l'une à l'air ($m_{\text{sèche}}$) et l'autre plongé dans l'eau (m_{hydro}). La densité est alors calculée à partir de la relation :

$$\text{Équation 18 : } d_{\text{Archi}} = \frac{m_{\text{sèche}}}{(m_{\text{sèche}} - m_{\text{hydro}})}$$

La valeur limite du taux de densification, soit environ 90%, est fixée par la nature de la porosité. En dessous de ce seuil, la porosité est dite ouverte. Une mesure de densité par la méthode d'Archimède engendrerait alors des erreurs importantes dues à la proportion d'eau susceptible d'être emprisonnée dans les pores. Il faut donc atteindre un taux de densification suffisant pour fermer la porosité et mesurer les densités de façon fiable par la méthode d'Archimède.

Le rapport entre la densité calculée expérimentalement ($d_{\text{géo}}$ ou d_{Archi}) et la densité calculée à partir de l'affinement par diffraction des rayons X, de la structure de l'apatite de composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, ($d_x = 5,319$), permet de déterminer le taux de densification τ de la pastille. Cette valeur d_x sera utilisée pour les trois compositions.

III.1.2.3. Microstructure

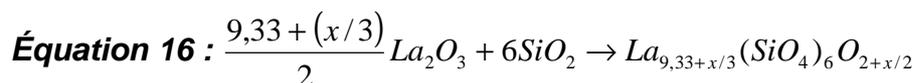
La microstructure des poudres en fin de synthèse et des pastilles frittées est observée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope JEOL JSM-7400 F.

La microstructure de la surface des pastilles frittées est observée après polissage sur du papier SiC (parachevé à la pâte diamantée, $\Phi = 1 \mu\text{m}$) et un gravage thermique sous air, permettant de révéler les joints de grains. Celui-ci consiste à calciner les échantillons polis pendant 30 mn à une température inférieure de 50°C à la température de frittage (rampe de montée en température identique à celle des cycles de frittage).

III. 2. Synthèse à partir de l'oxyde de lanthane

III.2.1. Procédé de synthèse

Les deux réactifs utilisés sont La_2O_3 et SiO_2 décrits en Annexe 3. Le nombre de moles de La_2O_3 et SiO_2 est défini en fonction de la composition d'oxyapatite souhaitée sur la base d'une formule chimique hypothétique :



Le protocole de synthèse présenté à la Figure 32 permet d'obtenir 40g de poudre à chaque synthèse. Chacune des étapes est décrite ci-après.

La première étape de ce procédé consiste à préparer les réactifs afin de réaliser un mélange de stoechiométrie contrôlée. L'oxyde de lanthane est calciné à 800°C sous air pendant 30 mn, et est pesé dès la sortie du four pour limiter les contacts avec l'air. La silice étant peu hygroscopique, elle ne nécessite pas de traitement thermique préalable, elle est pesée directement.

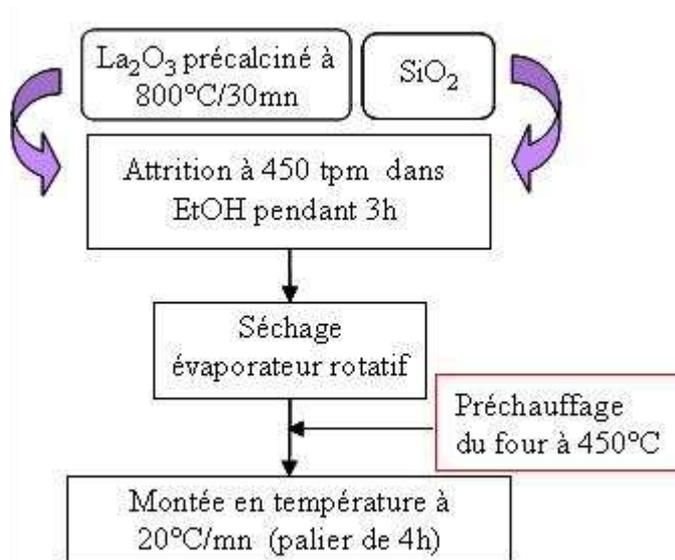


Figure 32 : Protocole de synthèse de l'oxyapatite avec le réactif La_2O_3

Afin d'optimiser la formation de l'apatite, il est indispensable de passer par une étape de broyage des deux réactifs pour homogénéiser le mélange et obtenir des particules fines. La poudre est broyée par attrition pendant 3h dans l'éthanol (billes de zircone de $\Phi = 1$ et 2 mm , avec des proportions poudre/billes/solvant : $35 \text{ g} / 400 \text{ g} / 70 \text{ mL}$).

La poudre est ensuite séchée à l'aide d'un évaporateur rotatif puis placée dans une étuve à 130°C. L'oxyapatite est alors synthétisée dans un four préchauffé à 450°C en association avec une montée en température rapide de 20°C/mn jusqu'à la température de synthèse. Comme montré dans le chapitre II (paragraphe II.3.2), ces précautions permettent de limiter la formation des phases secondaires silicatées $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et/ou La_2SiO_5 lors de la synthèse de l'oxyapatite.

Trois compositions d'oxyapatites sont synthétisées *via* le procédé de la Figure 32. Elles sont supposées posséder des stœchiométries en oxygène et en cation lanthane différentes. Leur composition désirée et leur notation dans ce chapitre sont :

- $\text{La}_{9,1}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,65}$, qui est dite sous-stœchiométrique en oxygène. Elle sera notée La9,1- La_2O_3
- $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, qui est stœchiométrique en oxygène. Elle sera notée La9,33- La_2O_3
- $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$ qui est sur-stœchiométrique en oxygène. Elle sera notée La9,56- La_2O_3

La notation Lan- La_2O_3 est définie avec n correspondant à la composition $\text{La}_n(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{(3n/2)-12}$ et La_2O_3 le nom du réactif utilisé.

III.2.2. Caractérisation des poudres synthétisées

Les poudres d'oxyapatites sont synthétisées à différentes températures comprises entre 1200 et 1500°C pendant 4h. Ces essais sont réalisés dans le but de déterminer une température optimale de synthèse.

Il est nécessaire d'une part d'obtenir des poudres monophasées afin de limiter l'influence que pourraient avoir des phases secondaires sur l'étape ultérieure de frittage. D'autre part, cette dernière étape requiert une poudre réactive, c'est à dire, que les particules qui la constituent ne doivent pas être agglomérées et doivent présenter une surface spécifique élevée. L'étude en température de ces poudres est réalisée sur la composition La9,56- La_2O_3 .

La détermination des phases présentes est réalisée par diffraction des rayons X (Figure 33).

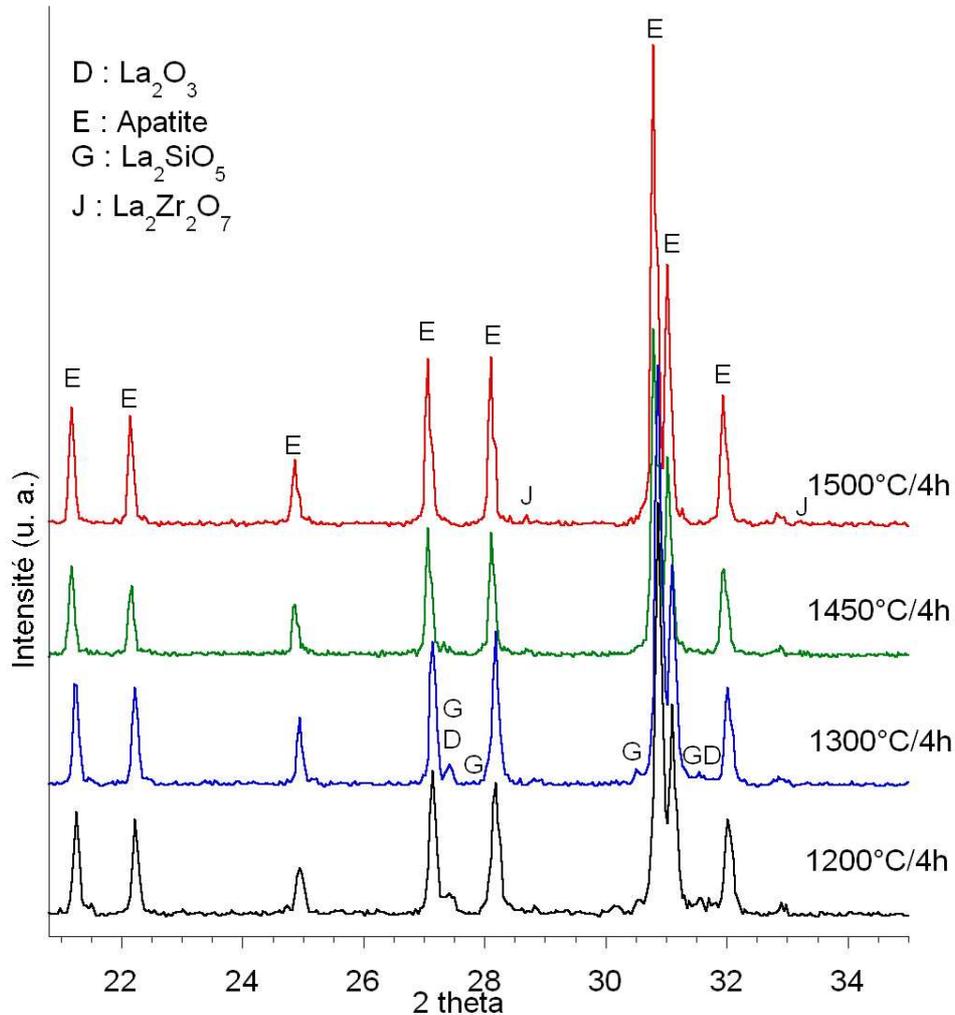


Figure 33 : Diffractogrammes RX des poudres de composition $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$ synthétisées à différentes températures (four préchauffé à 450°C)

La phase majoritaire détectée sur ces diffractogrammes est de l'oxyapatite. La phase secondaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ n'est pas détectée. Néanmoins, des traces de réactif, sous la forme de $\text{La}(\text{OH})_3$ et des traces de la phase secondaire silicatée de formulation La_2SiO_5 sont détectées sur les poudres synthétisées à 1200 et 1300°C. Ces différentes phases ne sont plus repérées lorsque le mélange est traité thermiquement à 1450°C.

Des traces d'une impureté sous la forme de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (fiche PDF n°008-6353) sont également détectées et sont dues à une pollution du mélange des réactifs, par les billes de zircone, au cours du broyage attrition de 3h. Les traces de zircone ont ensuite réagi avec le mélange pour former cette phase pyrochlore qui ne disparaît pas en température. Le temps de broyage est suffisamment long pour engendrer une pollution relativement fréquente de la poudre, qui est cependant très faible. La quantification des différentes phases présentes et la

détermination de la stœchiométrie réelle de la poudre d'oxyapatite seront présentées dans le chapitre IV (paragraphe IV.3.1).

L'analyse des diffractogrammes RX indique que pour avoir de l'oxyapatite la plus pure possible avec ce procédé et ce quelle que soit la composition, il est nécessaire de synthétiser les poudres à 1500°C.

Des clichés de microscopie à balayage (MEB) sont réalisés afin de suivre l'évolution de la morphologie des poudres avec la température de synthèse. Ces images sont obtenues sur la poudre de composition $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$ synthétisée à différentes températures (Figure 34 et 35).

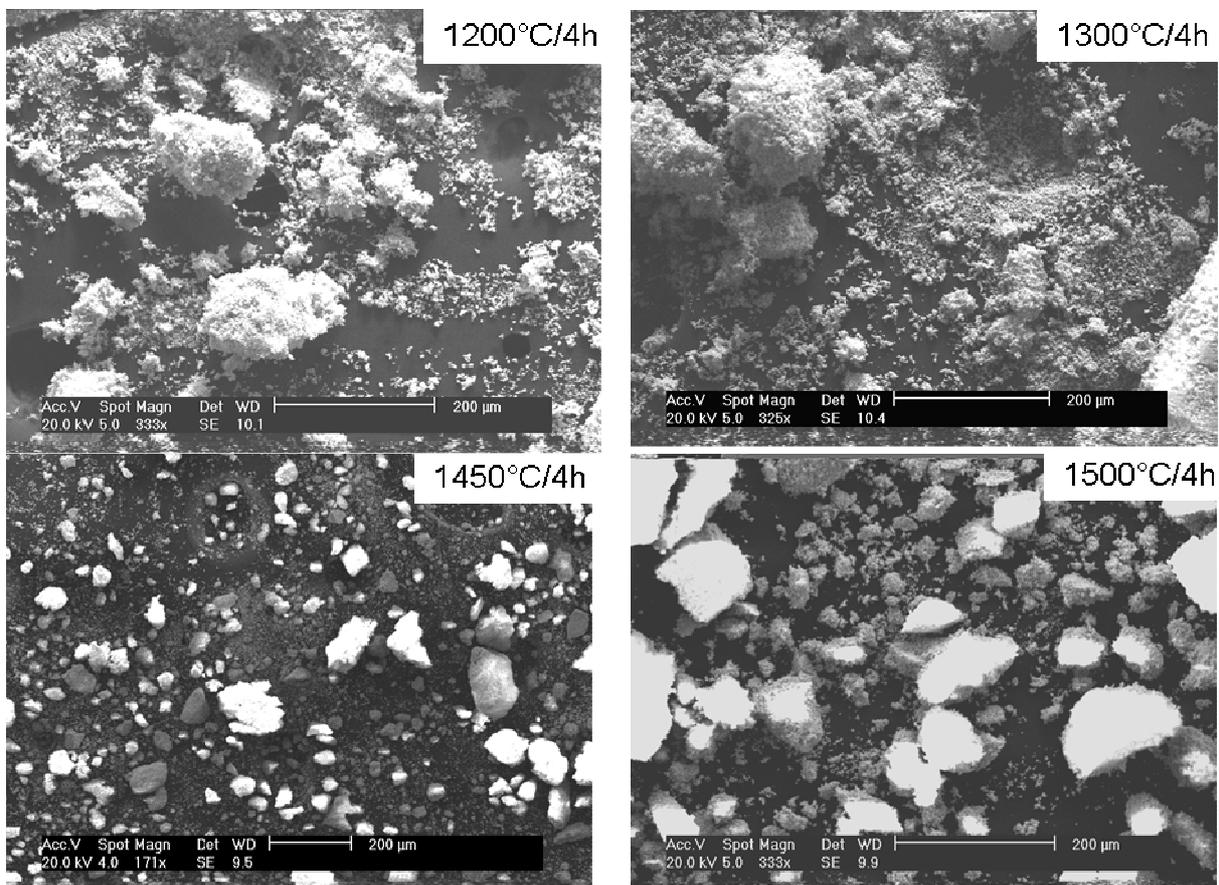


Figure 34 : Micrographie MEB de l'apatite $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$ synthétisée à différentes températures

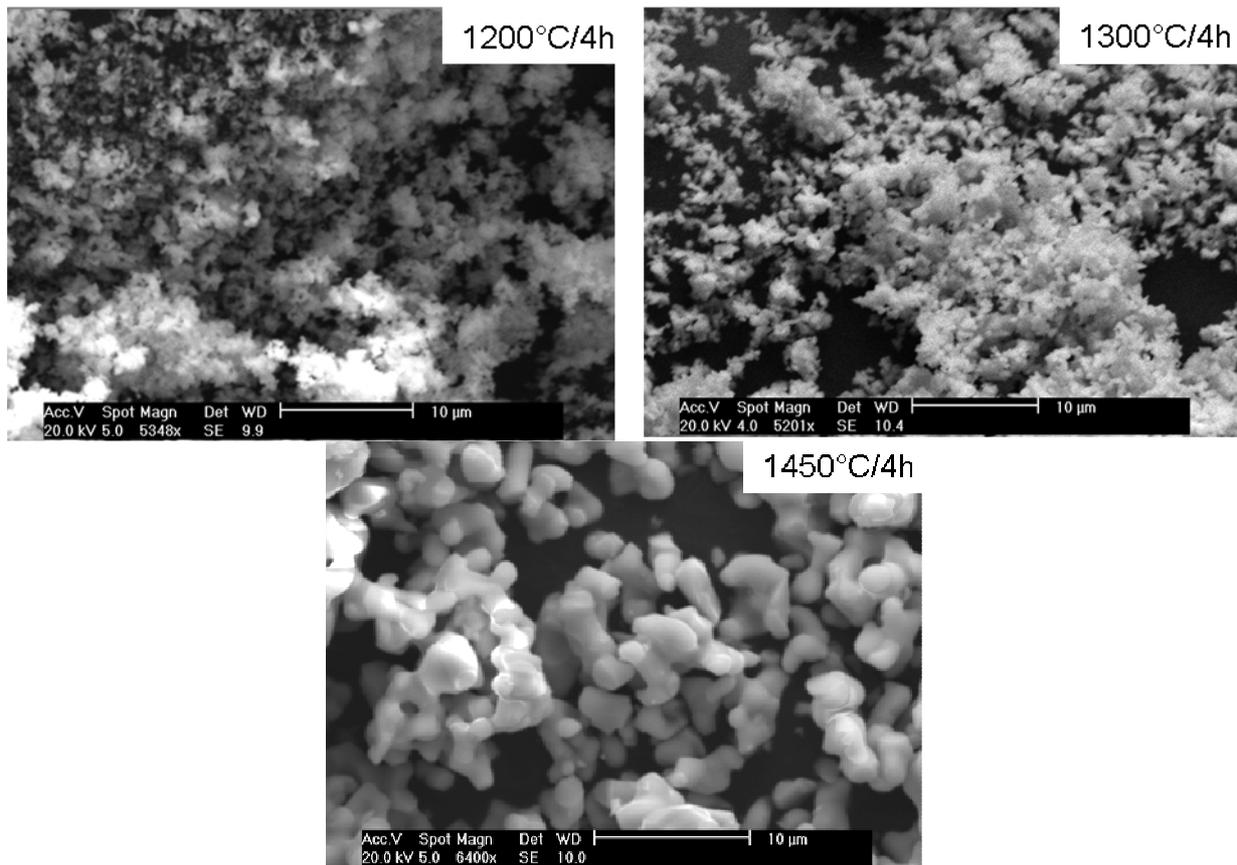


Figure 35 : Micrographie MEB à plus faible grossissement de l'apatite La_{9,56}-La₂O₃ synthétisée à différentes températures

Les poudres synthétisées à 1200 et 1300°C présentent une taille de grains proche du micromètre (Figure 35). Lorsque la température atteint 1450°C, les grains commencent à fortement grossir et à fritter entre eux pour former de gros agglomérats dont la taille peut dépasser la centaine de micromètres. Ces gros agglomérats seront néfastes pour l'étape suivante de frittage.

Des mesures de surface spécifique sont ensuite réalisées sur les trois poudres de composition respective La_{9,1}-La₂O₃, La_{9,33}-La₂O₃ et La_{9,56}-La₂O₃ pour caractériser leur réactivité ultérieure, en vue de l'étape de frittage. Ces valeurs mesurées sur les mélanges attrités et après synthèse à différentes températures sont regroupées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Surface spécifique (m²/g) des poudres synthétisées à différentes températures

Température de synthèse	Mélange brut	1200°C	1300°C	1450°C	1500°C	
Composition	La9,1-La ₂ O ₃	12,62	1,55	1,04	0,65	ND*
	La9,33-La ₂ O ₃	13,50	2,22	1,30	0,46	ND
	La9,56-La ₂ O ₃	14,80	2,13	1,31	0,80	ND

*Non déterminée

Les valeurs de surface spécifique mesurées sur les poudres synthétisées à différentes températures sont diminuées d'un ordre de grandeur par rapport aux mélanges bruts. Les poudres d'oxyapatites présentent alors une surface spécifique très faible (inférieure à 3 m²/g). Cette diminution est d'autant plus importante que la température de synthèse augmente. La formation d'agglomérats à 1450°C engendre une chute importante de ces valeurs, qui ne sont plus mesurables, avec la procédure utilisée, lorsque les poudres sont synthétisées à 1500°C.

L'ensemble de ces résultats (analyses par DRX, MEB et mesures de surface spécifique) amène à deux propositions concernant la température optimale de synthèse des poudres :

- la première est de synthétiser la poudre à 1500°C pour obtenir de l'oxyapatite la plus pure possible. Dans ce cas, les poudres présentent de gros agglomérats solides et sont caractérisées par une surface spécifique très faible (surface spécifique non mesurable avec la procédure utilisée). Elles seront peu réactives en vue du frittage. Il est alors nécessaire de rajouter une étape de broyage, avant l'étape de frittage, pour casser les agglomérats et augmenter la surface spécifique de la poudre.

- la deuxième est de synthétiser la poudre à 1300°C pendant 4h. La poudre n'est pas pure après ce traitement thermique mais ne présente pas d'agglomérats. Cette température de synthèse permet cependant d'avoir un compromis satisfaisant, entre pureté et réactivité suffisantes de la poudre, en vue du frittage sans rajouter d'étape de broyage supplémentaire. Ces poudres traitées thermiquement à 1300°C pendant 4h présentent des traces de réactif, le fait de rajouter une étape de broyage dans un solvant sur ce type de poudre risque, par ailleurs, d'autoriser à nouveau la formation de phases secondaires au cours du traitement thermique de frittage.

Les micrographies MEB obtenues sur les poudres, de différentes compositions $\text{La}_{9,1}\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{La}_{9,33}\text{-La}_2\text{O}_3$ et $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$, synthétisées à 1300°C (Figure 36) sont données pour comparaison. La morphologie des poudres est identique quelle que soit la composition considérée.

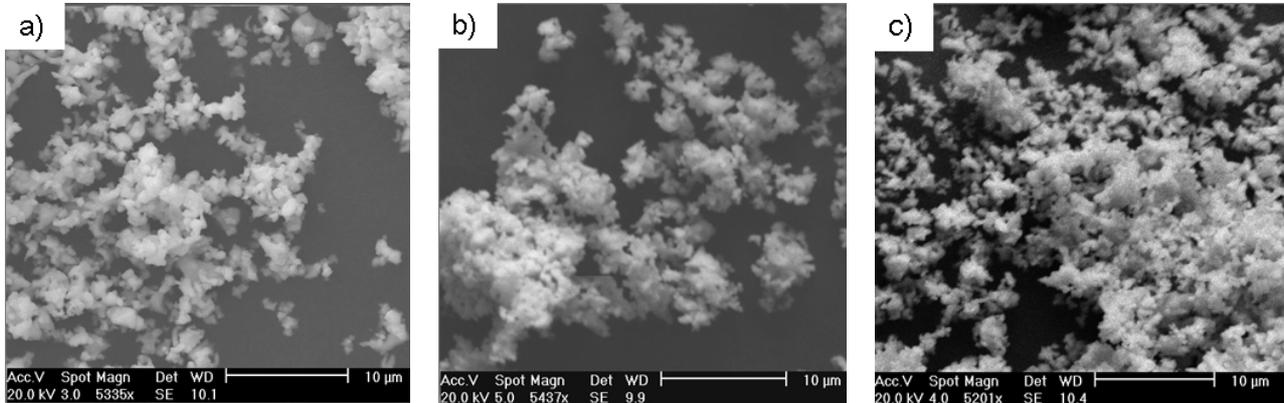


Figure 36 : Micrographie MEB des poudres d'apatites, synthétisées à 1300°C pendant 4h: a) $\text{La}_{9,1}\text{-La}_2\text{O}_3$, b) $\text{La}_{9,33}\text{-La}_2\text{O}_3$ et c) $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$

III.2.3. Densification des poudres.

L'obtention d'un matériau d'oxyapatite dense nécessite des températures de frittage élevées. Dans cette étude, la température de frittage sera fixée à 1600°C pendant 1h (température et durée maximales acceptées par le four) avec une rampe en montée en température de $20^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Les différentes caractéristiques physico chimiques, regroupées dans le paragraphe précédent, indiquent que la morphologie des poudres est fortement dépendante de la température à laquelle est fait le traitement thermique de synthèse.

Les poudres synthétisées à 1500°C , fortement agglomérées, seront broyées puis mise sous forme de pastilles avant de subir un traitement thermique de frittage à 1600°C . Les autres poudres synthétisées à des températures inférieures à 1450°C seront frittées sous forme de pastilles, sans broyage préalable. Une comparaison des deux méthodes sera réalisée en conclusion.

III.2.3.1. Influence du broyage planétaire

La poudre choisie pour cette étude a pour composition $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$. Elle a été synthétisée à 1500°C pendant 3h et est relativement pure (traces de phases $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Figure 33). Cette poudre possède une surface spécifique très faible (Tableau 10). Afin d'augmenter la

surface spécifique et la réactivité de la poudre en vue du frittage, une étape de broyage dans un broyeur planétaire est ajoutée.

Le temps de broyage est de 30 mn ou 2 h. Il permet d'augmenter la surface spécifique de ces poudres qui évolue de 0,88 m²/g pour un broyage de 30 min à 1,44 m²/g pour un broyage de 2h. Les poudres sont ensuite mises sous forme de pastilles par pressage uniaxial (100 MPa), puis frittées à 1600°C pendant 1h.

L'évolution des taux de densification ($\tau = d_{\text{géo}}/d_x$, avec $d_x = 5,319$) en fonction du temps de broyage est représentée à la Figure 37. Une nette augmentation du taux de densification des pastilles est observée : Les valeurs sont inférieures à 75 % sans broyage préalable de la poudre et atteignent 91% de la densité d_x pour un broyage de 2h.

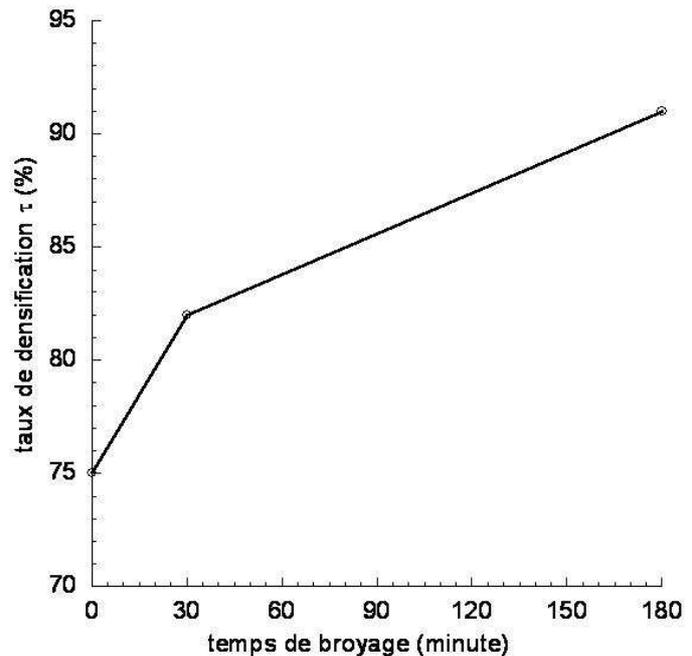


Figure 37 : Evolution des taux de densification avec le temps de broyage

Les diffractogrammes RX et les clichés MEB (Figure 38) enregistrés sur la surface des pastilles

indiquent cependant que le broyage de 2h induit, après frittage, un grossissement anormal des grains dans des directions particulières de la maille de l'apatite. De gros grains de forme hexagonale sont observés sur les clichés MEB (entourés à la Figure 38) mais ils restent minoritaires par rapport à de longs grains de forme aciculaire.

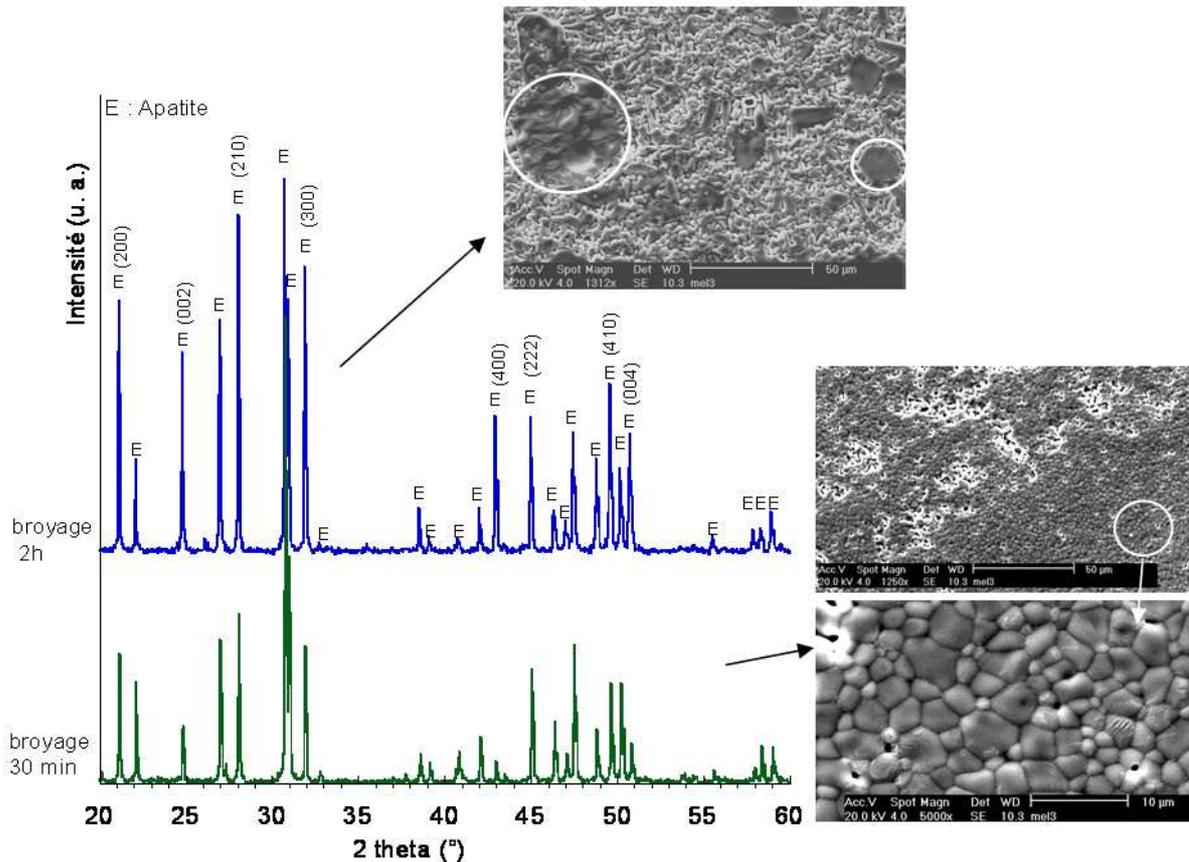


Figure 38 : Diffractogrammes RX et micrographies MEB des pastilles de composition La956-La₂O₃, frittées à 1600°C pendant 1h, à partir de la poudre synthétisée à 1500°C pendant 3h puis broyée 30 mn et 2h

La comparaison des intensités des raies du diagramme de diffraction, qui sont enregistrées sur la surface des pastilles (Figure 38), permet de confirmer la présence d'orientations préférentielles des grains dans la pastille réalisée avec de la poudre broyée 2h.

L'indexation des raies de diffraction, selon les plans (hkl) de la maille apatite, permet de déterminer les directions particulières dans lesquelles les grains ont grossi. Les intensités des raies indexées selon les plans (h, k, et l = 0) (Figure 38 et Figure 39) sont fortement augmentées. Ces plans sont nombreux à diffracter à la surface de la pastille et correspondent aux grains de

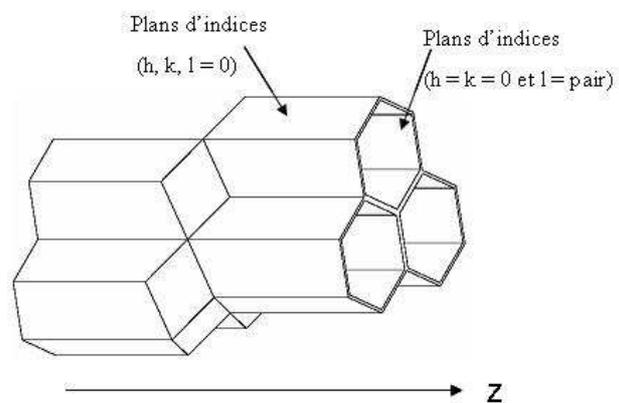


Figure 39 : Indexation de plans particuliers de la maille hexagonale

forme aciculaire observés sur les micrographies MEB.

Les deux plans d'indices (0, 0, 2) et (0, 0, 4) sont également fortement représentés sur le diffractogramme RX et correspondent cette fois-ci aux gros grains hexagonaux détectés sur la surface de la pastille.

Ces résultats montrent que l'étape de broyage de la poudre permet d'améliorer la densification du matériau. Néanmoins, elle induit des grossissements et des orientations préférentielles des grains après frittage qui ne sont pas contrôlables.

III.2.3.2. Influence de la température de synthèse de la poudre

Dans cette étude, chacune des poudres obtenues à des températures de synthèse différentes sont mises sous formes de pastilles par pressage uniaxial, sans broyage préalable. Elles sont ensuite frittées, à 1600°C pendant 1h avec une rampe en montée en température de 20°C/mn dans un four préchauffé à 450°C. Cette dernière condition est nécessaire du fait de la présence possible de traces de réactif lanthanique dans les poudres synthétisées à des températures inférieures à 1450°C.

Tableau 11 : Surface spécifique initiale de la poudre et évolution du taux de densification des pastilles après frittage à 1600°C pendant 1h

Température de synthèse	1200°C	1300°C	1450°C	1500°C
<i>Composition : La_{9,1}(SiO₄)₆O_{1,65}</i>				
Surface Spécifique (m ² /g)	1,55	1,04	0,65	ND*
Taux de densification τ (%) : mesures géométriques / méthode d'Archimède	87,4	88,5 / 95,5	77,1	76,2
<i>Composition : La_{9,33}(SiO₄)₆O₂</i>				
Surface Spécifique (m ² /g)	2,22	1,30	0,46	ND*
τ (%) : mesures géométriques / méthode d'Archimède	93,9%	90,6 / 96,8	88,6	69,0
<i>Composition : La_{9,56}(SiO₄)₆O_{2,33}</i>				
Surface Spécifique (m ² /g)	2,13	1,31	0,80	ND*
τ (%) : mesures géométriques / méthode d'Archimède	92,5	90,2 / 96,0	75,7	–

* Non déterminée.

Les taux de densification (par mesure géométrique) des pastilles frittées à 1600°C pour chacune des compositions sont reportés sur le Tableau 11. Les valeurs diminuent au fur et à

mesure que la température de synthèse des poudres augmente (pour $T \leq 1450^\circ\text{C}$). Cette évolution est cohérente avec celle de la surface spécifique initiale des poudres, qui diminue avec la température de synthèse.

L'évolution de la microstructure des pastilles obtenues à partir de poudres synthétisées à différentes températures est montrée pour la composition $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$ (Figure 40).

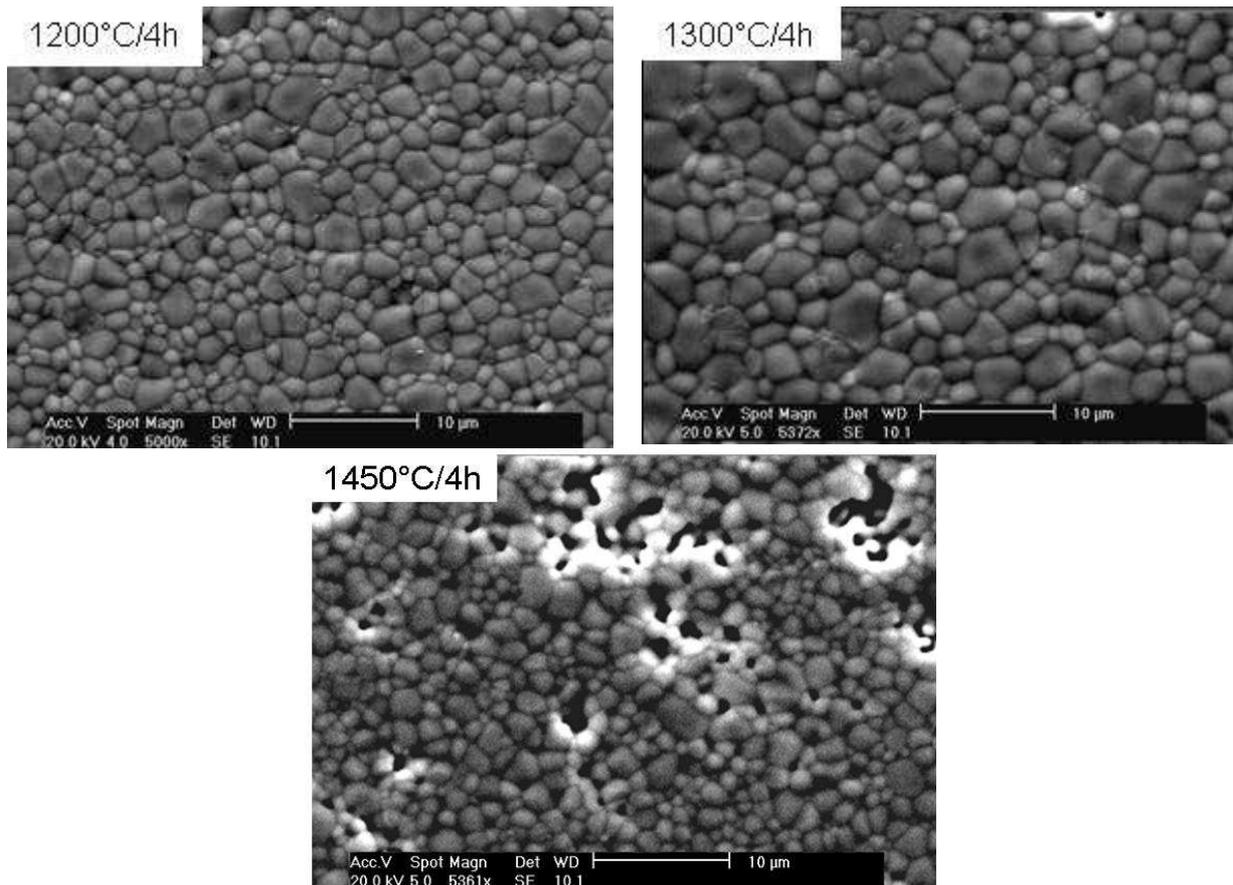


Figure 40 : Micrographies MEB des pastilles frittées à 1600°C de composition $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$ en fonction de la température de synthèse de poudre

Ces clichés MEB montrent que la taille moyenne des grains dans les pastilles évolue peu avec la température de synthèse de la poudre (environ $2\ \mu\text{m}$). Cependant, dans le cas d'une pastille réalisée avec de la poudre synthétisée à 1450°C pendant 4h, il semble qu'il y ait eu un blocage du frittage : le taux de densification est inférieur à 76% (Tableau 11) et une forte porosité intergranulaire est détectée. Cet effet de blocage est probablement dû à la présence de gros agglomérats formés dès la synthèse (Figure 34). Il est à noter également qu'une trop basse température de synthèse (1200°C) entraîne un délaminage important des pastilles au cours du pressage. La tenue mécanique à cru est alors très faible, ce qui provoque

par la suite une forte fissuration des pastilles au cours du frittage. Par ailleurs, lors du frittage à 1600°C, une phase fusible se forme et la pastille réagit avec le creuset.

Les mêmes résultats sont observés pour les trois compositions.

De ce fait, pour obtenir des matériaux les plus denses possibles il est impératif d'utiliser de la poudre préalablement synthétisée à 1300°C qui est thermiquement plus stable que la poudre synthétisée à 1200°C. Les taux de densification obtenus sur les trois compositions sont similaires et relativement importants (en première approximation par mesure géométrique, Tableau 11). Les mesures de densité de ces trois matériaux sont reprises par la méthode dite « de la poussée d'Archimède » pour plus de précision. Les densités ainsi obtenues sont : 95,5% pour La_{9,1}-La₂O₃, 96,8% pour La_{9,33}-La₂O₃ et 96,0% pour La_{9,56}-La₂O₃. Ces valeurs montrent que ces trois matériaux sont denses, ce qui est confirmé par les observations par microscopie électronique à balayage regroupées à la Figure 41. Ces résultats confirment qu'il n'est pas nécessaire de broyer la poudre avant frittage.

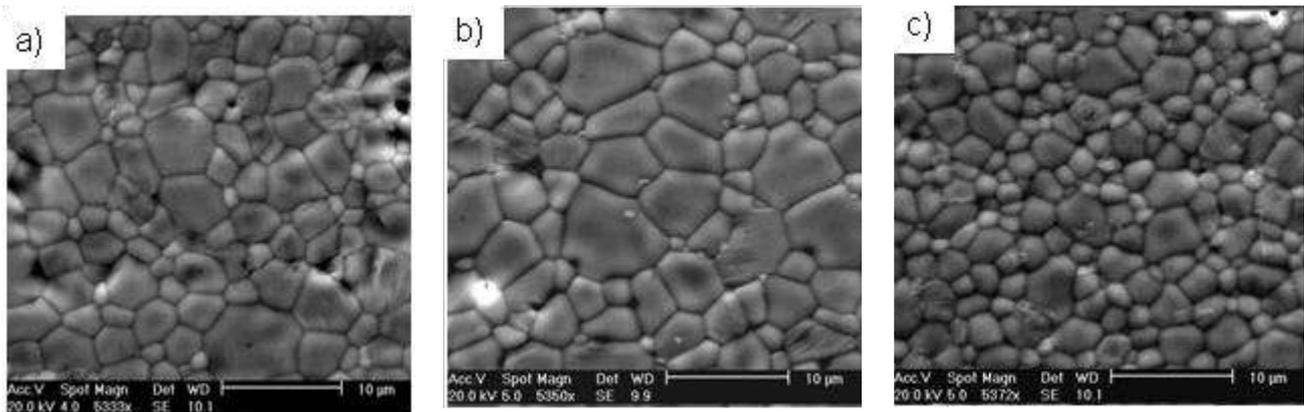


Figure 41 : Micrographies MEB de la surface des pastilles de composition : a) La_{9,1}-La₂O₃, b) La_{9,33}-La₂O₃ et c) La_{9,56}-La₂O₃ frittées à 1600°C/1h, à partir de poudres synthétisées à 1300°C

Une évolution de la taille des grains après frittage est observée selon la composition du matériau. Le diamètre moyen des grains, assimilés comme étant des disques de surface $\pi D^2/4$, est estimé par la méthode par comptage. Le diamètre moyen des grains est de 3,0 µm et 3,8 µm pour les deux compositions respectives La_{9,1}-La₂O₃ et La_{9,33}-La₂O₃ et de 2,4 µm pour la composition La_{9,56}-La₂O₃. Les changements de taille de grains peuvent être engendrés par la modification du nombre et de la nature (lacunes ou interstitiels) des défauts dans la structure apatite ou par la présence de traces d'impuretés (La₂Zr₂O₇) dans le matériau. La diffusion des espèces au cours du frittage sera par conséquent modifiée d'un matériau à l'autre.

La surface de ces pastilles est analysée par diffraction des rayons X. Les traces de réactifs détectées sur les poudres synthétisées à cette température disparaissent complètement après frittage (Figure 42) quelle que soit la composition considérée. Les traces de phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formée suite au broyage des poudres initiales avec les billes en zircon sont toujours détectées.

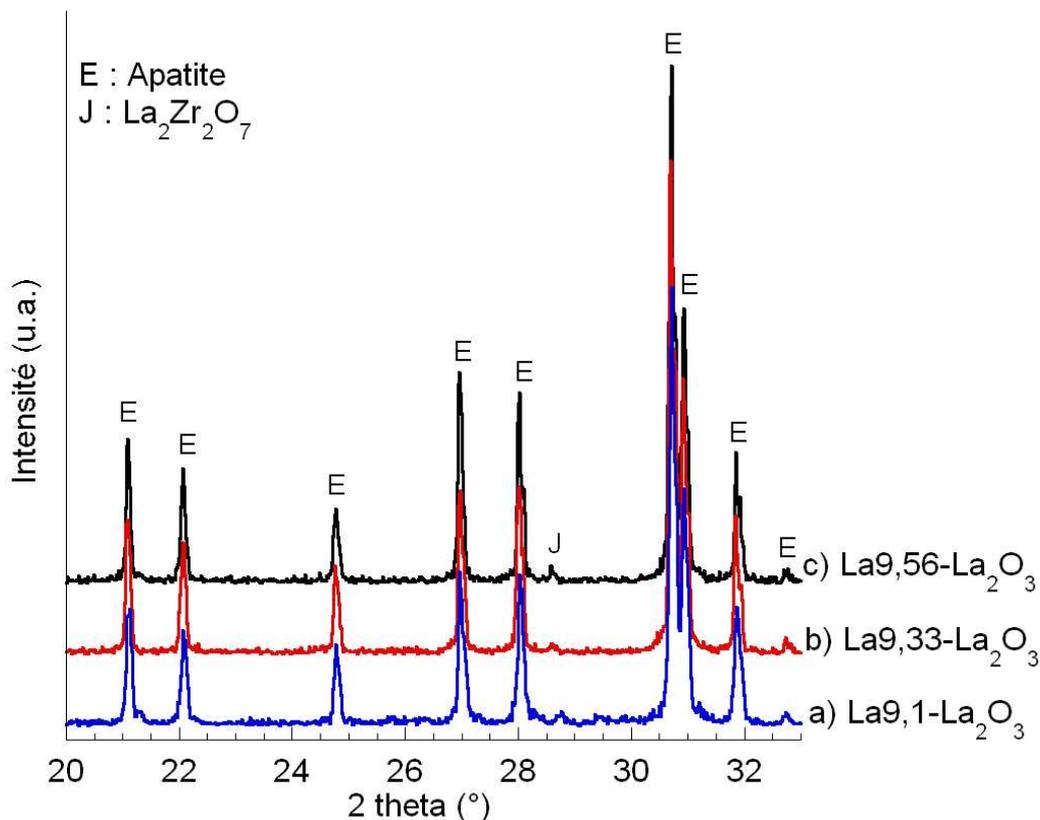


Figure 42 : Diffractogrammes RX des pastilles de composition : a) $\text{La}_{9,1}\text{-La}_2\text{O}_3$, b) $\text{La}_{9,33}\text{-La}_2\text{O}_3$ et c) $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$, frittées à $1600^\circ\text{C}/1\text{h}$, à partir des poudres synthétisées à 1300°C

Ces trois matériaux denses et ne présentant, *a priori*, pas de phase secondaire silicatée seront caractérisés structuralement et électriquement, dans le chapitre IV, afin d'évaluer la stoechiométrie de ces matériaux et de déterminer l'influence de la composition sur la structure de l'apatite (localisation des défauts) et sur ses propriétés de conduction ionique.

III.2.4. Conclusion

Le premier protocole de synthèse, a permis de synthétiser des poudres d'oxyapatites à différentes températures (entre 1200 et 1500°C). L'étude des caractéristiques physico-chimiques de la poudre avec la température de synthèse montre qu'il est possible d'obtenir

une poudre réactive d'apatite dès 1200°C. Cette poudre contient des traces de réactifs qui disparaissent au cours du traitement thermique de frittage. Afin d'obtenir une poudre sans trace de réactif, il est nécessaire de synthétiser le mélange brut oxyde de lanthane/silice à 1500°C. La poudre est alors peu réactive du fait de la présence de gros agglomérats de poudre néfastes pour le frittage.

Les premiers travaux sur l'influence du broyage sur le frittage d'une poudre synthétisée à 1500°C ont montré qu'il été possible en broyant la poudre pendant 2h d'améliorer les valeurs des taux de densification des pastilles frittées. Malheureusement, cette méthode ne permet pas de contrôler la microstructure de la pastille frittée (orientations préférentielles marquées). Les résultats obtenus sans l'étape de broyage montrent qu'il est également possible d'obtenir des matériaux denses ($\tau > 95,5\%$, par la méthode dite « de la poussée d'Archimède ») en utilisant de la poudre synthétisée à 1300°C/4h. L'étape de frittage des pastilles à 1600°C permet d'éliminer les traces de réactif ($\text{La}(\text{OH})_3$) encore présentes dans la poudre synthétisée. Les deux traitements thermiques sont fixés pour ce procédé à 1300°C, pour la synthèse et à 1600°C, pour le frittage.

III. 3. Synthèse à partir du carbonate de lanthane

III.3.1. Procédé de synthèse

Un deuxième protocole de synthèse à été utilisée pour obtenir des poudres d'oxyapatites sans passer par une étape de préchauffage du four qui pourrait poser des problèmes pour une éventuelle industrialisation. Cette méthode consiste à remplacer l'oxyde de lanthane par un carbonate de lanthane de formulation $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ (Annexe 3). En calcinant ce réactif sous air, il est possible de le décarbonater en partie et de former la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (de structure hexagonale) désirée (paragraphe II.1.2). Cette étude est menée dans la suite de ce travail.

III.3.1.1. Etude du réactif $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$

Une étude en température, par thermogravimétrie (TG) et par analyse thermique différentielle (ATD) couplée à un analyseur de gaz (spectroscopie de masse : SM), est menée sous hélium sur le réactif $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99,9%) (Figure 43).

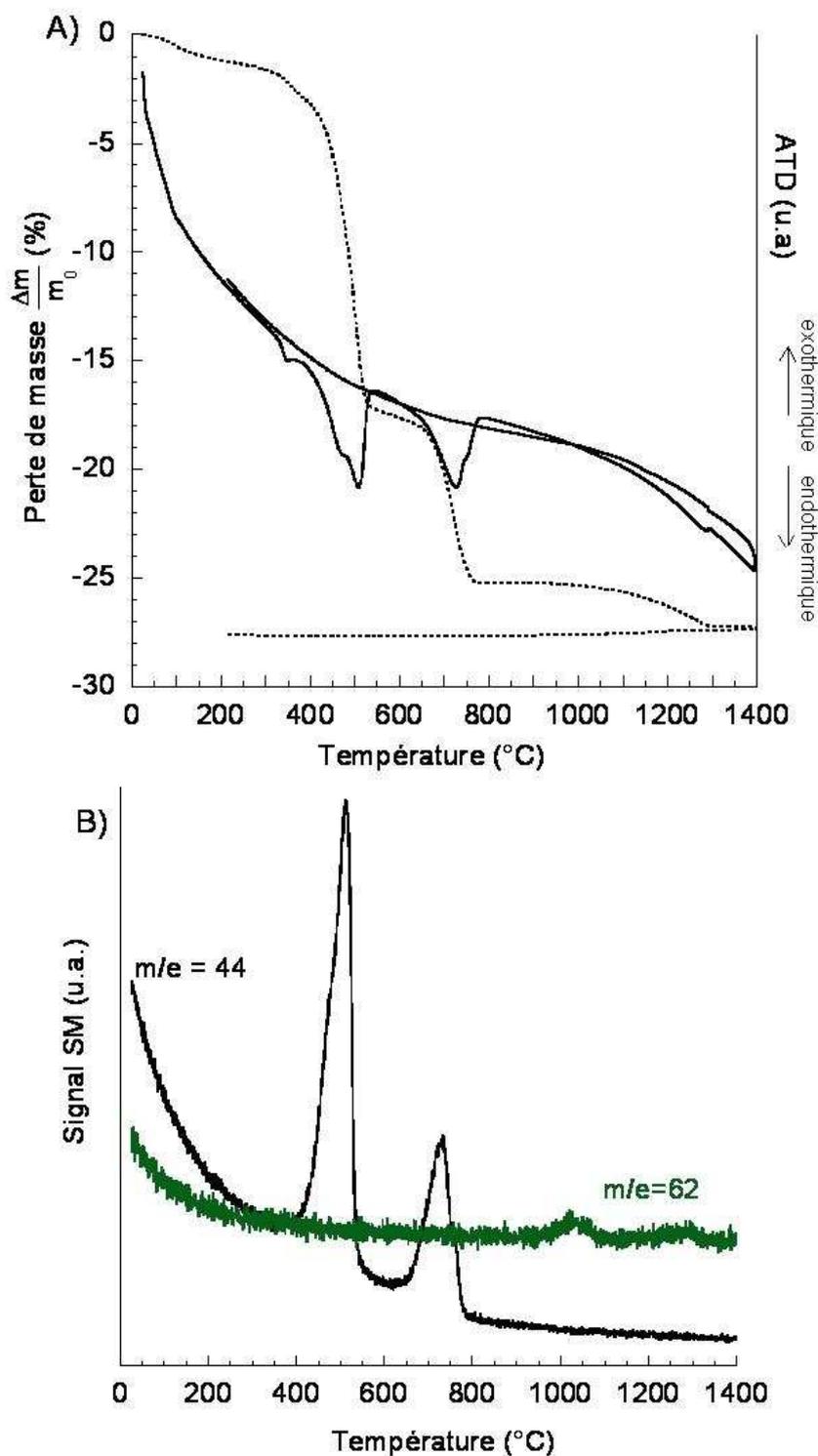


Figure 43 : Courbes A) ATD/TG, et B) d'émission des masses 44 et 62 au cours du traitement thermique du réactif $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$

La courbe dérivée d'analyse thermogravimétrique (DTG) est présentée à la Figure 44 et permet de mieux visualiser les différentes étapes de décomposition thermique du réactif. Elle se présente comme une succession de pics pouvant être associée à un départ gazeux.

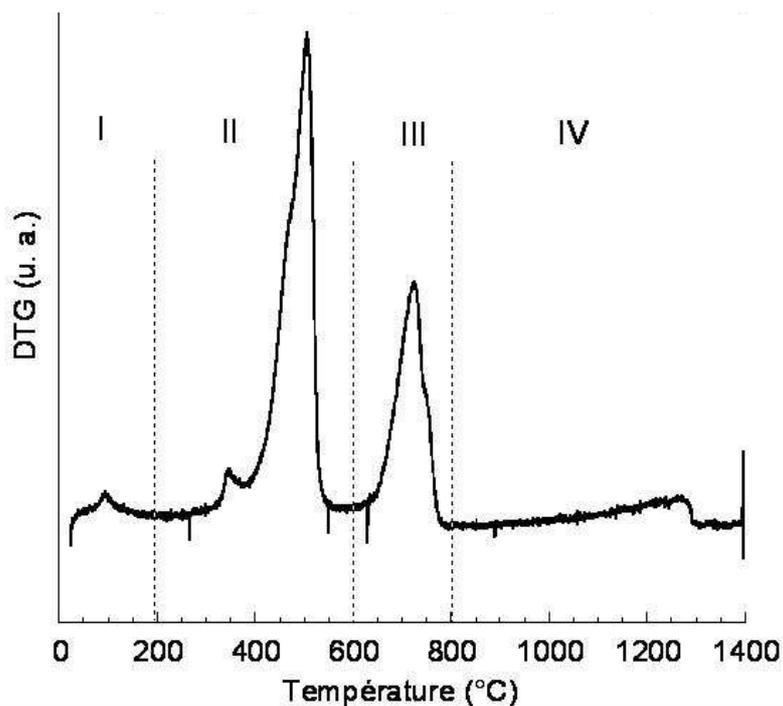


Figure 44 : Dérivée de la courbe d'analyse thermogravimétrique (DTG) du réactif

Cette courbe permet de distinguer quatre domaines de température notés de I à IV se différenciant les uns des autres par des valeurs de pertes de masse distinctes, regroupées dans le Tableau 12. L'analyse couplée par spectrométrie de masse (Figure 43 B) permet de montrer que les pertes de masse sont dues à des départs gazeux, sous la forme principale de différents oxydes de carbone. Aucun départ gazeux d'eau n'est observé. La masse 44 correspond sans ambiguïté à un départ de CO_2 et la masse 62 est beaucoup plus difficile à attribuer. Elle pourrait correspondre à un départ de composés carbonatés, soit au départ gazeux d'une impureté présente dans le réactif. La décomposition thermique du réactif est néanmoins principalement liée à des réactions de décarbonatation. La perte de masse globale du réactif est alors de 27,7 %.

Tableau 12 : Pertes de masse et maxima des pics endothermiques du réactif $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ calciné sous Hélium

Température (°C)	30	200	600	800	1400
Domaine	I	II	III	IV	
Perte de masse (%)	1,1	16,6	7,5	2,5	
Maxima des pics ATD (°C)		350, 470 et 510	725 et 750	1280	

Ces analyses thermiques sont associées à des analyses par DRX (Figure 45) réalisées sur le réactif calciné à différentes températures (entre 500 et 1400°C) puis trempé lorsque la température désirée est atteinte. Ces diffractogrammes permettent de suivre en partie les différentes phases formées au cours de la décarbonatation du réactif.

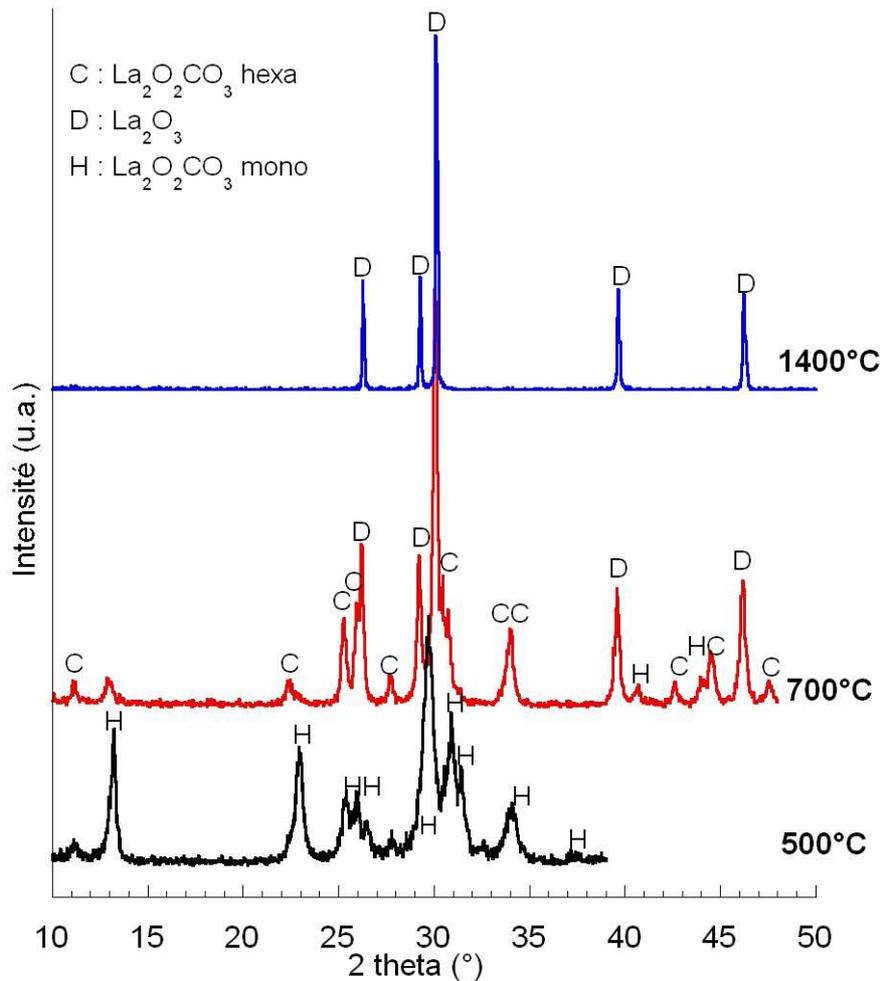
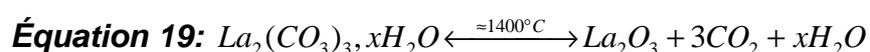


Figure 45 : Diffractogrammes RX du réactif calciné à différentes températures

A partir de 500°C, la phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, de structure monoclinique (fiche PDF n°048-1113), est formée. A 700°C, cette dernière commence à disparaître et une phase de formulation identique mais de structure hexagonale apparaît. La phase La_2O_3 est également détectée sur le diffractogramme enregistré sur la poudre calcinée à 700°C. Le réactif est enfin calciné à 1400°C, il est alors totalement décarbonaté et donne la phase pure La_2O_3 .

L'ensemble de ces résultats permettent de montrer que le réactif $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$, une fois déshydraté, se décarbonate totalement après un traitement thermique à 1400°C et forme de l'oxyde de lanthane pur. La décarbonatation complète du réactif est donnée par l'équilibre suivant :



Ces différentes analyses permettent de déterminer à quelle température doit être calciné le réactif brut, sous la forme de la phase $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$, pour donner la phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (variété hexagonale) désirée pour la synthèse de l'oxyapatite.

La température du traitement thermique est fixée à 700°C pendant 1 mn (rampe de 10°C par minute) et permet de former une quantité suffisante de phase intermédiaire stable $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Les analyses RX (Figure 45) réalisées sur cette poudre calcinée, montrent que l'on obtient à la fois la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et la phase La_2O_3 . La phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ne peut pas être obtenue seule.

III.3.1.2. Mise en place du protocole de synthèse

Le deuxième protocole de synthèse étudié dans la suite de ce travail est représenté à la Figure 46.

Le carbonate de lanthane est précalciné à 700°C pendant 1 minute, puis trempé pour former de la phase carbonatée $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. La quantité de lanthane présent dans le réactif précalciné à 700°C (sous forme de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$) est déterminée après une analyse thermogravimétrique réalisée à 1400°C sous un balayage d'argon.

La silice est ajoutée au carbonate de lanthane dans des proportions voulues pour former de l'oxyapatite.

Le mélange est homogénéisé par attrition dans de l'éthanol pendant 2h30

(billes de zircon de $\Phi = 1$ et 2 mm, avec des proportions poudre/billes/solvant : 35 g / 400 g / 70 mL). La poudre est ensuite séchée à l'aide d'un évaporateur rotatif puis traitée thermiquement avec une montée rapide en température de 20°C/mn jusqu'à la température de synthèse.

Trois compositions d'oxyapatites sont synthétisées *via* le procédé de la Figure 46. Elles sont supposées posséder des stœchiométries en oxygène et en cation lanthane différentes et identiques à celles du premier procédé utilisant l'oxyde de lanthane. Leur composition désirée et leur notation dans ce chapitre sont :

- $\text{La}_{9,1}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,65}$, qui est dite sous-stœchiométrique en oxygène. Elle sera notée La9,1-carbo.
- $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, qui est stœchiométrique en oxygène. Elle sera notée La9,33-carbo.
- $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$ qui est sur-stœchiométrique en oxygène. Elle sera notée La9,56-carbo.

La notation $\text{La}_n\text{-carbo}$ est définie avec n correspondant à la composition $\text{La}_n(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{(3n/2)-12}$ et carbo en rapport avec le type de réactif utilisé.

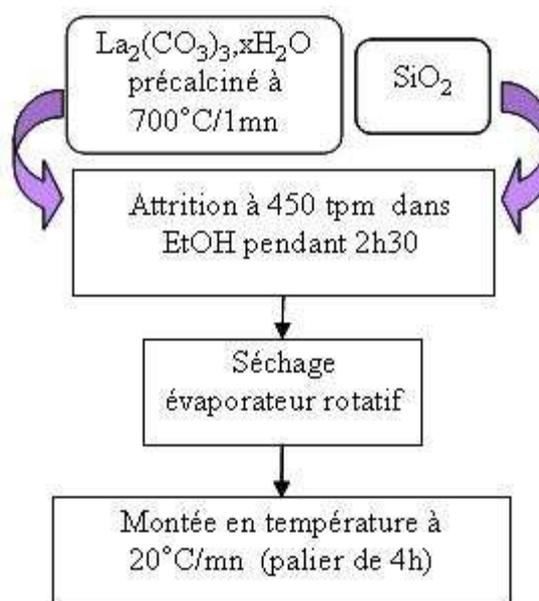


Figure 46 : Protocole de synthèse de l'oxyapatite avec du carbonate de lanthane

III.3.2. Caractérisation des poudres synthétisées

Les poudres d'oxyapatites de composition $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ (avec $9,33+x/3 = 9,1 - 9,33 - 9,56$) sont synthétisées à différentes températures comprises entre 1000 et 1500°C pendant 4h. Ces traitements thermiques sont réalisés dans le but de déterminer une température optimale de synthèse. Comme dans le cas du protocole de synthèse incluant de l'oxyde de lanthane, il est nécessaire d'obtenir des poudres monophasées et très réactives (pas d'agglomérats et surface spécifique élevée) en vue du frittage ultérieur. L'étude en température de ces poudres est réalisée sur la composition La_{9,33}-carbo.

Les poudres récupérées après un traitement thermique à différentes températures (entre 1000 et 1500°C) sont analysées par diffraction des rayons X (Figure 47). Il est possible d'obtenir très facilement et dès 1000°C de l'apatite, *a priori*, exempte de phases secondaires silicatées. Cependant à cette température, des restes de réactifs sont détectés et ceci quelle que soit la composition étudiée.

Ces traces de réactifs disparaissent après une synthèse à 1200°C. Il n'est donc plus nécessaire de synthétiser les poudres à 1450 voire 1500°C pour obtenir une poudre exempte de phase secondaire ou de reste de réactifs.

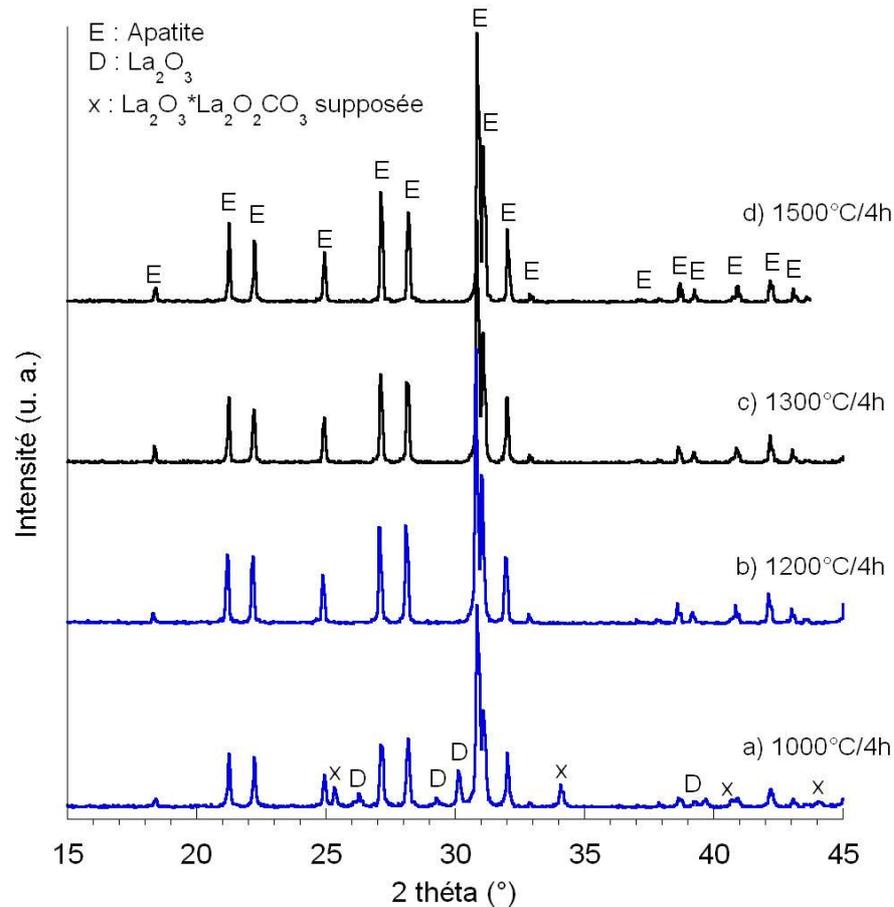


Figure 47 : Diffractogrammes RX du mélange de composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ synthétisé à : a) 1000°C, b) 1200°C, c) 1300°C et d) 1500°C

Des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) sont réalisés afin de suivre l'évolution de la morphologie des poudres avec la température de synthèse (entre 1000 et 1300°C). Ces images sont obtenues sur la poudre de composition $\text{La}_{9,33}$ -carbo (Figure 48).

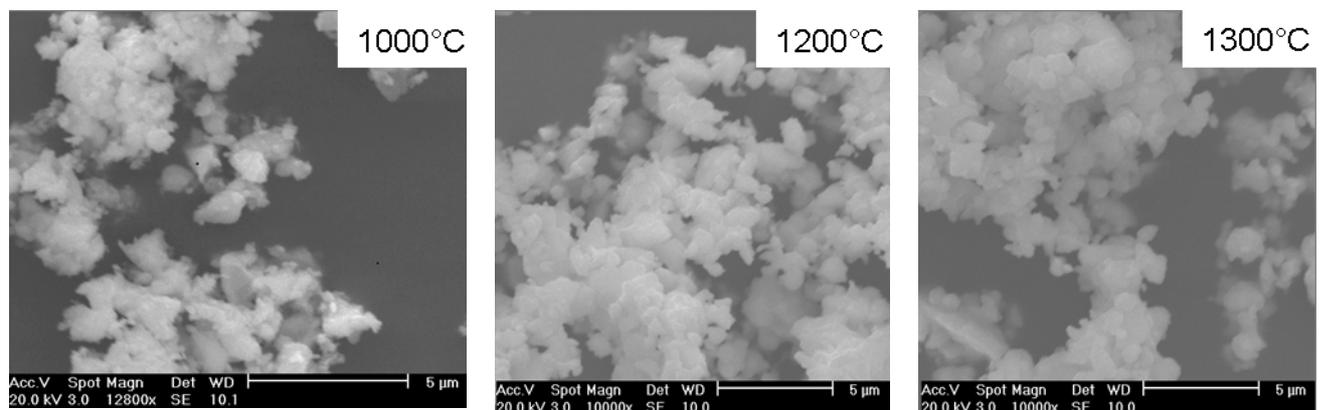


Figure 48 : Micrographies MEB de la poudre $\text{La}_{9,33}$ -carbo synthétisée à différentes températures

Les poudres synthétisées à 1200 et 1300°C sont constituées de grains de taille moyenne uniforme et proche du micromètre. Le grossissement des grains est très faible lorsque la température de synthèse augmente de 1200 à 1300°C.

Des mesures de surface spécifique sont réalisées sur les trois poudres de composition respective La_{9,1}-carbo, La_{9,33}-carbo et La_{9,56}-carbo (Tableau 13).

Tableau 13 : Surface spécifique (m²/g) des poudres synthétisées à différentes températures

Température de synthèse	Mélange brut	1000°C	1200°C	1300°C	1500°C
Composition	La _{9,1} -carbo	11,74	-	1,36	1,15
	La _{9,33} -carbo	14,45	2,74	1,30	1,10
	La _{9,56} -carbo	11,75	-	1,46	1,25

Les surfaces spécifiques sont comme pour le premier procédé (avec de l'oxyde de lanthane, Tableau 10) très faibles et continuent de chuter au fur et à mesure que la température de synthèse augmente. Ces résultats laissent penser que la température de synthèse, autorisant une bonne densification ultérieure de ces poudres, est de 1200°C. En effet, les poudres sont non agglomérées et possèdent une surface spécifique qui est la plus élevée.

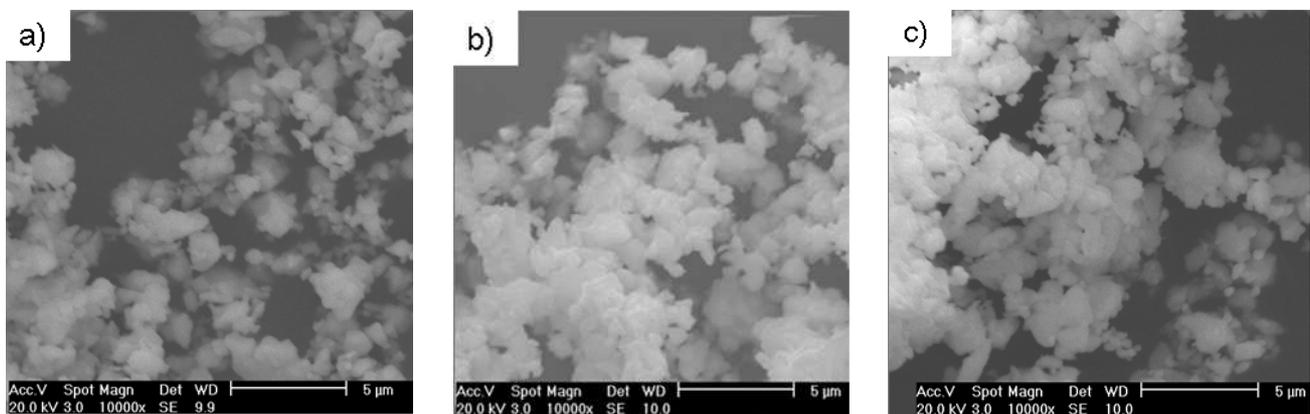


Figure 49 : Micrographies MEB des poudres a) La_{9,1}-carbo, b) La_{9,33}-carbo et c) La_{9,56}-carbo synthétisées à 1200°C pendant 4h

Les micrographies MEB obtenues sur les poudres de composition La_{9,1}-carbo et La_{9,56}-carbo synthétisées à 1200°C (Figure 49) sont données pour comparaison avec le composé La_{9,33}-carbo. La morphologie des poudres est identique quelle que soit la composition considérée.

III.3.3. Frittage des poudres

Les trois poudres de composition La_{9,1}-carbo, La_{9,33}-carbo et La_{9,56}-carbo, synthétisées à différentes températures, sont mises sous forme de pastilles sans broyage préalable de la poudre. Afin de cibler la température de frittage permettant d'obtenir des matériaux les plus denses possibles, ces pastilles sont frittées sous air à différentes températures et temps de paliers.

Les conditions de mise en forme des pastilles (pressage uniaxial à 100MPa) et les techniques de caractérisation (densité géométrique, MEB, DRX) sont identiques à celles utilisées pour le cas de la synthèse avec de l'oxyde de lanthane comme réactif.

Les évolutions des taux de densification des différentes pastilles sont répertoriées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Taux de densification des pastilles (mesures géométriques) frittées à différentes températures en fonction de la température de synthèse de la poudre

Température de synthèse		1200°C	1300°C	1500°C
<i>Composition: La_{9,1}(SiO₄)₆O_{1,65}</i>				
Taux de densification (%) pastilles frittées à :	1500°C/3h	90,9	88,8	-
	1550°C/3h	92,2	91,8	-
	1600°C/1h	93,0	89,8	-
<i>Composition: La_{9,33}(SiO₄)₆O₂</i>				
τ (%) pastilles frittées à :	1500°C/3h	76,4	-	-
	1550°C/3h	91,3	-	-
	1600°C/1h	87,7	86,0	78,7
<i>Composition: La_{9,56}(SiO₄)₆O_{2,33}</i>				
τ (%) pastilles frittées à :	1550°C/3h	91,0	-	-
	1600°C/1h	87,4	-	-

Il est intéressant de noter qu'une température de frittage de 1500°C/3h ne permet pas d'obtenir des matériaux denses pour toutes les compositions (τ = 76,4 pour La_{9,33}-carbo synthétisée à 1200°C). Cette température de frittage ne sera plus étudiée par la suite.

Les taux de densification sont nettement améliorés lorsque la température de frittage est fixée à 1550°C/3h ou 1600°C/1h. L'évolution de la morphologie des matériaux avec ces deux températures de frittage est étudiée dans les paragraphes suivants.

Dans un premier temps, chacune des poudres obtenues à des températures de synthèse différentes sont mises sous formes de pastilles puis frittées à 1600°C pendant 1h, avec une rampe en montée en température de 20°C/mn. Les taux de densification de ces pastilles diminuent lorsque la température de synthèse de la poudre augmente : pour la composition La_{9,33}-carbo les taux de densification passe de 87,7 % pour une poudre synthétisée à 1200°C à 78,7% de la densité théorique pour une poudre synthétisée à 1500°C (Tableau 14).

Les pastilles ainsi obtenues subissent un gravage thermique afin d'observer leur surface par microscopie électronique à balayage (Figure 50).

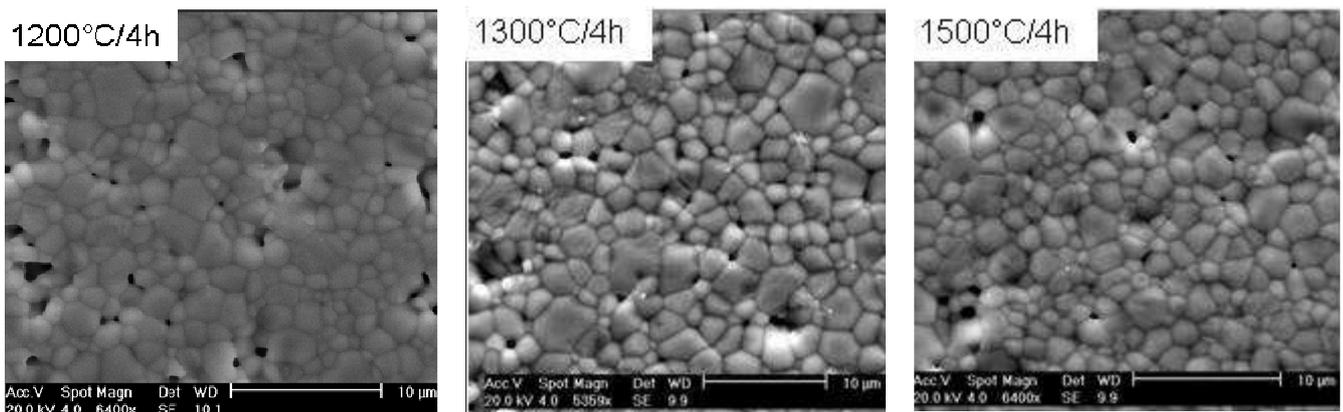


Figure 50 : Micrographies MEB des pastilles de composition La_{9,33}-carbo, frittées à 1600°C/1h, en fonction de la température de synthèse de la poudre

Les photos MEB indiquent que le frittage à 1600°C de la poudre préalablement synthétisée à 1200°C amène à la formation de nombreux pores inter granulaires répartis régulièrement dans le matériau. Cette importante porosité ouverte dans les pastilles frittées issues de la poudre synthétisée à 1200°C est à rapprocher du taux de densification de 87,7% pour ce matériau.

Cette pastille obtenue à la fin du traitement thermique de frittage à 1600°C est par ailleurs très fragile. Lors du frittage à 1600°C, une phase fusible s'est formée et la pastille a réagit avec le creuset (cas similaire au protocole de synthèse incluant de l'oxyde de lanthane comme réactif, paragraphe III.2.3.2).

Les poudres doivent alors être préalablement synthétisées à une température supérieure à 1300°C pour qu'elles puissent conserver la structure cristalline de l'oxyapatite au cours du traitement thermique de frittage à 1600°C. En contre partie, une diminution du taux de densification est observée ($\tau < 90\%$, Tableau 14).

La température de frittage a été abaissée de 50°C (1550°C) et le temps de palier rallongé à 3h pour pouvoir remédier à ces difficultés et continuer à utiliser de la poudre synthétisée à 1200°C. Ainsi, les poudres sont synthétisées à 1200°C/4h puis mises sous forme de pastilles et frittées à 1550°C pendant 3h, avec une rampe de 20°C/mn. Les mesures des taux de densification des pastilles (mesures géométriques) montrent que les matériaux sont alors plus denses (Tableau 14).

Les taux de densification de ces trois pastilles sont mesurés pour plus de précision par la méthode dite « de la poussée d'Archimède ». Les valeurs ainsi obtenues sont : 96,9% pour La_{9,1}-carbo, 96,5% pour La_{9,33}-carbo et 98,0% pour La_{9,56}-carbo. Ces trois matériaux sont très denses, ce qui est confirmé par les observations MEB de la surface de ces pastilles (Figure 51).

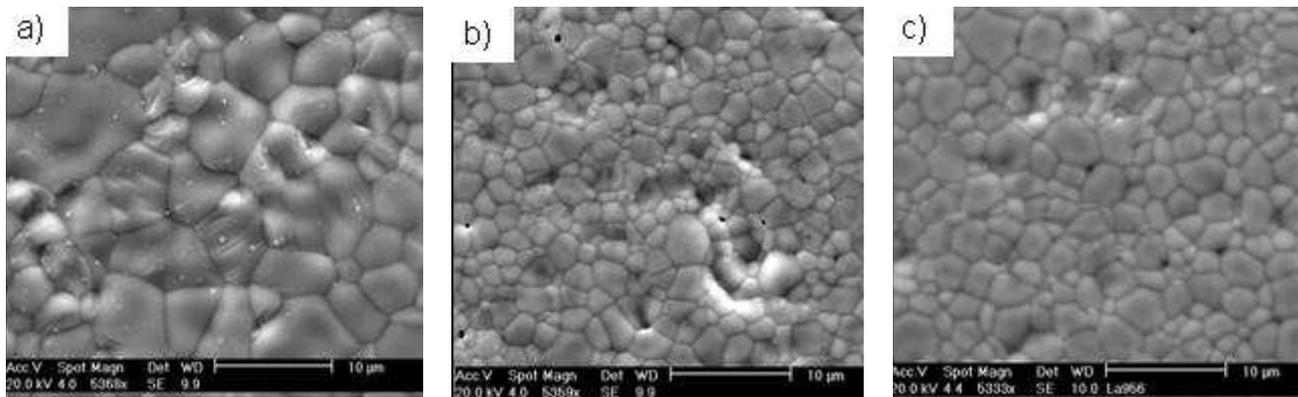


Figure 51 : Micrographies MEB des pastilles de composition a) La_{9,1}-carbo, b) La_{9,33}-carbo et c) La_{9,56}-carbo, frittées à 1550°C, à partir des poudres synthétisées à 1200°C

La taille des grains après frittage évolue selon la composition du matériau. Le diamètre moyen des grains, assimilés comme étant des disques de surface $\pi D^2/4$, est estimé par la méthode par comptage. Un très fort grossissement des grains est constaté sur la composition La_{9,1}-carbo (5,4 μm). Le diamètre moyen des grains pour les compositions La_{9,33}-carbo et La_{9,56}-carbo est respectivement de 1,9 μm et 2,0 μm.

Les pastilles sont ensuite analysées par diffraction des rayons X (Figure 52).

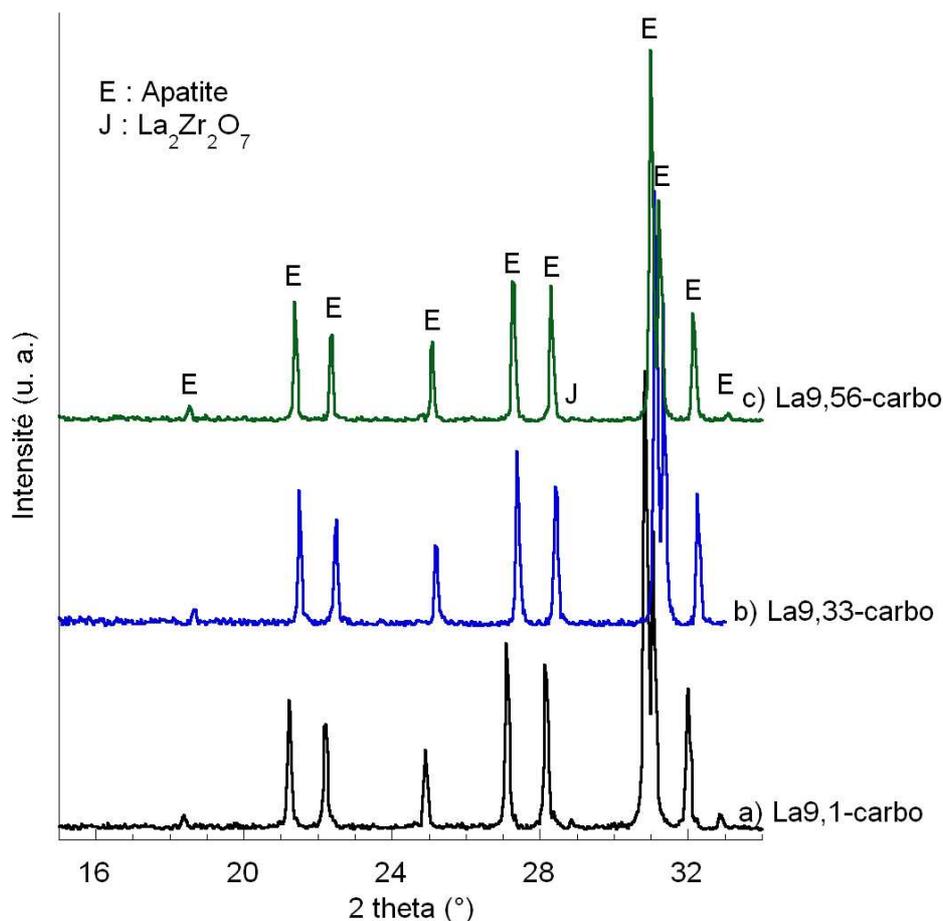


Figure 52 : Diffractogrammes RX des pastilles de composition a) La9,1-carbo, b) La9,33-carbo et c) La9,56-carbo, frittées à 1550°C, à partir des poudres synthétisées à 1200°C

Comme dans le cas de la synthèse avec de l'oxyde de lanthane (paragraphe III.2.2), des traces d'une impureté sous la forme de La₂Zr₂O₇, due à une pollution lors du broyage attrition, sont présentes. Cependant les phases secondaires silicatées n'ont pas pu être détectées (dans la limite de détection de l'appareillage).

III.3.4. Conclusion

Ce deuxième protocole de synthèse (Figure 46) a permis de synthétiser des poudres d'oxyapatites dès 1200°C. Cette basse température de synthèse permet de diminuer la température de frittage de 50°C (1550°C) par rapport à celle utilisée dans le procédé avec de l'oxyde de lanthane comme réactif (1600°C). Par conséquent, les températures des deux traitements thermiques de ce procédé sont fixées à 1200°C pour la synthèse, et 1550°C pour le frittage.

Ces conditions permettent d'élaborer rapidement des matériaux denses (environ 97% de la densité d_x , par mesure de la poussée d'Archimède) et quasi purs sans apport d'une étape supplémentaire de broyage qui peut entraîner une pollution supplémentaire de la poudre.

Les trois matériaux ainsi obtenus, seront caractérisés structuralement et électriquement, dans le chapitre IV, afin d'évaluer l'influence de la stoechiométrie sur la structure de l'apatite (localisation des défauts) et sur les propriétés de conduction ionique.

III. 4. Conclusion

La première voie de synthèse *via* de l'oxyde de lanthane La_2O_3 comme réactif est classiquement utilisée dans la littérature. Cette méthode de synthèse est facile à mettre en œuvre et a pu être optimisée par l'apport d'un préchauffage du four.

Ainsi, ce procédé permet d'élaborer des poudres d'oxyapatites rapidement (uniquement 4h de palier en température) et à une plus basse température (1300°C), que celles préconisées dans la littérature^[5, 35, 58, 108]. Cette basse température de calcination permet également d'obtenir des particules plus petites et plus réactives en vue du frittage. Ces poudres sont pressées sous forme de pastilles puis frittées à 1600°C pendant 1h permettant d'obtenir des matériaux quasi purs et denses avec des compositions différentes.

Cependant, cette méthode de synthèse présente quelques inconvénients tels que:

- Une pesée du réactif à chaud, qui peut induire des erreurs du fait de la différence de température (balance-poudre) mais également de la réhydratation de l'oxyde de lanthane. Cet inconvénient pourrait être supprimé par l'utilisation d'une boîte à gants,
- Le préchauffage du four avant la synthèse de la poudre, qui pourrait poser des problèmes pour une éventuelle industrialisation. Ce préchauffage du four permet de limiter la formation des phases secondaires silicatées et d'élaborer 40g de poudre d'oxyapatite au laboratoire mais ce résultat n'est pas garanti dans le cas de l'élaboration d'une quantité plus importante de poudre (inertie thermique).
- Une température de synthèse élevée : il faut dépasser 1450°C pour éliminer totalement les traces de réactifs.

Une deuxième voie de synthèse utilisant un carbonate de lanthane comme réactif est proposée. Elle permet non seulement de réaliser des pesées plus précises des réactifs (le carbonate de lanthane étant moins réactif avec son environnement) mais également d'obtenir majoritairement de l'oxyapatite dès 1000°C. Cette méthode a permis également de vérifier l'influence majeure des groupements carbonate pour inhiber la formation des phases secondaires. La température de synthèse a été abaissée à 1200°C, ce qui permet d'obtenir une poudre plus réactive au frittage. La température de frittage est ainsi abaissée de 50°C (soit 1550°C) par rapport au protocole incluant de l'oxyde de lanthane, et permet également de réaliser des matériaux denses.

Cependant, ce procédé de synthèse pourrait être encore optimisé par l'emploi d'un réactif carbonaté $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ pur. En effet, la calcination à 700°C du carbonate de lanthane de composition $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ permet uniquement d'obtenir un mélange de phases $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et La_2O_3 . La présence de la phase La_2O_3 , par sa réhydratation, pourrait encore une fois autoriser la formation des phases secondaires silicatées. Il serait alors intéressant de modifier ce procédé en utilisant le réactif $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ pur. Celui-ci peut être obtenu par le biais d'une calcination sous CO_2 de la phase La_2O_3 . L'étude du réactif La_2O_3 , réalisée dans le second chapitre de ce manuscrit, a montré qu'il réagissait totalement avec le CO_2 en température pour former la phase pure $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

D'une manière générale, ces études ont permis de confirmer que la synthèse par voie solide est efficace pour obtenir rapidement des échantillons relativement purs.

Les propriétés électriques de ces différents matériaux seront mesurées dans le chapitre suivant et permettront de connaître l'influence du procédé de synthèse sur la conductivité ionique.

Chapitre IV :

Caractérisation électrique, structurale et
vibrationnelle des matériaux d'apatites

Chapitre IV - Caractérisation électrique, structurale et vibrationnelle des matériaux d'apatites

IV. 1. Introduction

Ce quatrième chapitre décrit l'étude des caractéristiques électriques, structurales et vibrationnelles de différents matériaux de structure apatite dans le but de vérifier l'influence de la structure et de ses défauts sur les propriétés de conduction. Les travaux existant dans la littérature sur les propriétés de conduction de ces matériaux montrent qu'il est très difficile d'obtenir des phases complètement pures. Des phases secondaires isolantes sont souvent présentes dans les composés et vont fortement influencer les propriétés électriques. Le chapitre précédent a permis de montrer qu'il était possible d'obtenir des phases quasi pures d'apatites via deux protocoles de synthèse différents.

Ces matériaux, de composition hypothétique $\text{La}_{9,33\pm x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 1,5x}$ ($9,33\pm x = 9,1, 9,33$ et $9,56$), sont dans un premier temps caractérisés électriquement par la méthode d'impédance complexe. Dans un deuxième temps, une étude structurale approfondie de ces poudres d'apatites, par diffraction des rayons X (DRX), est menée en collaboration avec T. Iwata et K. Fukuda du « *Department of Environmental and Materials Engineering* » du *Nagoya Institute of Technology (NITech)*, au Japon. L'étude par DRX doit permettre de confirmer l'existence d'un domaine de solution solide autour de la composition de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ainsi que de localiser les différents défauts intrinsèques qui résultent du changement de stoechiométrie (lacunes ou interstitiels d'oxygène V_O'' et O_i'' , et lacunes cationiques V_La''). Ces défauts ont vraisemblablement un impact majeur sur la mobilité des anions. L'étude bibliographique, résumée dans le premier chapitre (paragraphe I.2.4.3), montre que leur localisation est l'un des points clés qui nécessite d'être éclairci. Cependant, les études structurales réalisées par des méthodes classiques telles que la diffraction des rayons X et des neutrons montrent qu'il est très difficile de discerner les ions oxyde, en positions interstitielles, dans la structure du fait de leur faible facteur de diffusion par rapport aux cations environnants.

Une étude complémentaire par spectroscopie Raman est également menée afin de mettre en évidence la présence de ces défauts. De telles méthodes sont à ce jour très peu utilisées pour ce type de matériau, bien qu'elles permettent de visualiser l'environnement

local des ions constitutifs de la maille cristalline (coordination, longueur de la liaison, etc...). L'étude couplée de la structure et de ses propriétés vibrationnelles doit permettre d'obtenir un ensemble d'informations sur la structure et ses défauts. Ces informations seront à mettre en relation avec les mesures des propriétés de conduction et avec les chemins et mécanismes de conduction proposés dans le chapitre suivant.

Rappels :

Le Tableau 15 présente un récapitulatif des notations et du mode de préparation (procédé incluant de l'oxyde de lanthane ou un carbonate de lanthane comme réactif) des différents lots de poudres qui seront caractérisés dans ce chapitre.

Tableau 15 : Notations des différents lots de poudres d'apatite de composition $La_n(SiO_4)_6O_{(3n/2)-12}$

Réactifs	$La_2O_3 + SiO_2$			$La_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O + SiO_2$		
Valeurs de n	9,1	9,33	9,56	9,1	9,33	9,56
Notation échantillon	$La_n-La_2O_3$			$La_n-carbo$		
	La9,1- La_2O_3	La9,33- La_2O_3	La9,56- La_2O_3	La9,1- carbo	La9,33- carbo	La9,56- carbo

Les poudres issues de ces différents lots sont traitées thermiquement à différentes températures (Tableau 16) en vue de leur caractérisation.

Tableau 16 : Traitements thermiques réalisés sur les différents lots de poudres selon la technique de caractérisation utilisée

Lots de poudres	La9,1- La_2O_3	La9,33- La_2O_3	La9,56- La_2O_3	La9,1- carbo	La9,33- carbo	La9,56- carbo
Caractérisations	Traitements thermiques					
Impédance complexe	1300°C/4h puis 1600°C/1h (pastilles)			1200°C/4h puis 1550°C/3h (pastilles)		
RX	-	1500°C/3h (poudres)		1300°C/4h (poudres)		
Spectroscopie Raman	1300°C/4h puis 1600°C/1h (poudres)			1200°C/4h puis 1550°C/3h (poudres)		

La caractérisation électrique doit être réalisée sur des pastilles les plus denses possibles, pour s'affranchir des effets de la porosité sur la conductivité ionique.^[4, 49] Dans

cette optique, une optimisation des températures de synthèse puis de frittage de ces pastilles a été réalisée, pour chacun des procédés (voir le chapitre III). Les poudres notées $\text{La}_n\text{-La}_2\text{O}_3$ sont synthétisées à 1300°C pendant 4h, *via* le procédé incluant de l'oxyde de lanthane comme réactif, puis mises sous forme de pastilles qui sont frittées à 1600°C pendant 1h. Les poudres $\text{La}_n\text{-carbo}$ sont synthétisées à 1200°C pendant 4h, *via* le procédé incluant un carbonate de lanthane comme réactif, puis frittées à 1550°C pendant 3h sous forme de pastilles.

L'histoire thermique des poudres analysées par spectroscopie Raman est identique à celle des pastilles caractérisées électriquement.

Dans le cas des analyses structurales, l'obtention de diffractogrammes de bonne qualité nécessite de travailler sur des poudres suffisamment fines. Dans le but de respecter cette contrainte mais aussi de travailler sur des poudres ayant des structures cristallines comparables à celles des pastilles caractérisées électriquement, les échantillons ont été réalisés de la manière suivante :

- Les poudres de composition $\text{La}_n\text{-La}_2\text{O}_3$ sont synthétisées à 1500°C pendant 3h pour obtenir une phase apatite ne présentant plus de trace de réactif (paragraphe III.2.2). Les poudres sont broyées à la main dans un mortier afin de casser les agglomérats formés au cours de ce cycle thermique. La poudre est ensuite tamisée à $10\ \mu\text{m}$.
- Les poudres de composition $\text{La}_n\text{-carbo}$ sont synthétisées à 1300°C pendant 4h afin de former des oxyapatites sans trace de réactif. Ces poudres ne sont pas agglomérées et par conséquent une étape de broyage, qui peut entraîner une pollution supplémentaire de la poudre, n'est pas nécessaire.

IV. 2. Etude des propriétés de conduction par spectroscopie d'impédance

IV.2.1. La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique électrochimique couramment utilisée pour l'étude des propriétés électriques des matériaux céramiques. Cette méthode est décrite en Annexe 1.

IV.2.1.1. Acquisition et interprétation des diagrammes de Nyquist

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 vers 300°C .

La Figure 53 présente le diagramme de Nyquist (ou spectre d'impédance) obtenu à 310°C sur la pastille d'apatite de composition $\text{La}_{9,33}\text{-La}_2\text{O}_3$.

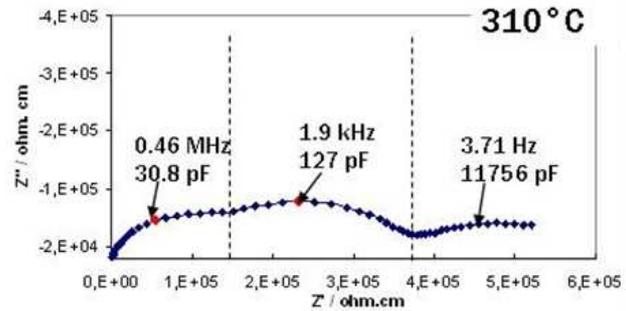


Figure 53 : Diagramme de Nyquist à 310°C de l'apatite de composition $\text{La}_{9,33}\text{-La}_2\text{O}_3$

Le spectre d'impédance est composé de trois contributions : la contribution hautes fréquences (attribuable à la réponse des grains ou volume) observée entre $5 \cdot 10^6$ Hz et approximativement $5 \cdot 10^4$ Hz, la contribution moyennes fréquences (attribuable aux joints de grains) entre $5 \cdot 10^4$ Hz et $1 \cdot 10^2$ Hz, et la contribution basses fréquences pour des fréquences inférieures à $1 \cdot 10^2$ Hz (attribuable à l'électrode). Les deux électrodes sont des dépôts d'argent ou de platine (Annexe 1) et servent à collecter les charges en surface des échantillons.

Les différentes contributions électrochimiques du matériau se recouvrent et nécessitent un affinement par un modèle mathématique. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Z-Live [109].

La modélisation du comportement électrique de ces matériaux est réalisée à l'aide d'un modèle série de trois cellules (R//CPE) (grandeurs décrites en Annexe 1), correspondant aux trois contributions du volume, des joints de grains et de l'électrode. Ce modèle est présenté à la Figure 54.

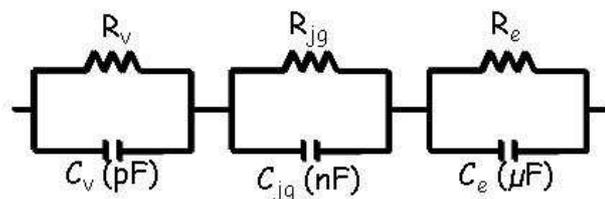


Figure 54 : Circuit équivalent au diagramme de Nyquist de la Figure 53 selon un modèle série

IV.2.1.2. Evaluation de la conductivité et de l'énergie d'activation

L'expression générale qui permet de remonter à la conductivité d'un matériau à partir de sa résistance R (associée aux différentes contributions) et de son facteur géométrique (e/S) est :

$$\text{Équation 20 : } \sigma = \frac{e}{S.R} ,$$

Avec e : épaisseur (cm), S : surface (en cm^2), R : résistance (Ω) et σ : conductivité ionique (S.cm^{-1}) du matériau

L'évaluation de la conductivité amène à considérer son évolution avec la température. La dépendance thermique de la conductivité selon le modèle du saut activé^[7] est censée suivre une loi de type Arrhénius :

$$\text{Équation 3 : } \sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

La pente de la droite obtenue lors du tracé de $\ln(\sigma.T) = f(1/T)$ donne alors accès à l'énergie d'activation E_a du processus de conduction.

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

Dans toute la suite de ce travail, la représentation selon $\log_{10}(\sigma) = f(1/T)$ sera systématiquement utilisée, dans le but de faciliter la lecture directe des conductivités. Les valeurs des énergies d'activation sont quant à elles calculées à partir de la droite $\ln(\sigma.T) = f(1/T)$.

IV.2.1.3. Remarques sur la précision des résultats expérimentaux

La forme des spectres d'impédance, enregistrés sur ces différents matériaux en montée en température, rend parfois difficile la différenciation des réponses liées aux grains à celles des joints de grains et il est important de s'interroger sur la qualité et la précision des résultats.

Il est également 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 (Équation 20 et Équation 3).

L'erreur sur la température est minimale : l'acquisition des spectres est effectuée après stabilisation de la température donnée par un thermocouple, précis à 0,5°C près, placé près de l'échantillon. Par ailleurs, l'utilisation d'une échelle en $1000/T$ dans une représentation de type Arrhenius a tendance à minimiser cette erreur (à 500°C, l'erreur de 0,5°C sur la température implique dans un formalisme d'Arrhenius en $1000/T$, une incertitude de l'ordre de $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

L'erreur sur le facteur géométrique est également faible, les dimensions de l'échantillon étant évaluées à 0,01 mm près.

Par contre, l'erreur sur la résistance, associée au cercle à hautes fréquences, est plus importante et plus difficile à évaluer car elle dépend avant tout de la qualité des affinements des spectres. L'appareillage utilisé ne permet pas l'acquisition d'un nombre de points suffisant pour une déconvolution précise des différents cercles. Au laboratoire, Panteix^[4] a montré que les déconvolutions les plus fiables étaient obtenues sur des spectres enregistrés entre 200 et 600°C sur les oxyapatites silicatées.

IV.2.2. Résultats

Les images MEB des différentes pastilles frittées, notées $\text{La}_n\text{-La}_2\text{O}_3$ et $\text{La}_n\text{-carbo}$ (Tableau 15 et Tableau 16), sont regroupées à la Figure 55. Elles montrent des changements notables de la taille moyenne et de la morphologie des grains, en fonction à la fois :

- de la composition étudiée
- et du procédé de synthèse et de frittage employé.

Le diamètre moyen des grains, estimé sur ces micrographies par la méthode de comptage, est de 3,0 μm , 3,8 μm et 2,5 μm pour les compositions respectives $\text{La}_{9,1}\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{La}_{9,33}\text{-La}_2\text{O}_3$ et $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$, et de 5,4 μm , 1,9 μm et 2,0 μm pour les trois pastilles respectives $\text{La}_{9,1}\text{-carbo}$, $\text{La}_{9,33}\text{-carbo}$ et $\text{La}_{9,56}\text{-carbo}$. Un plus fort grossissement des grains est observé pour les pastilles issues du procédé de synthèse incluant de l'oxyde de lanthane comme réactif, excepté pour le composé $\text{La}_{9,1}\text{-La}_2\text{O}_3$.

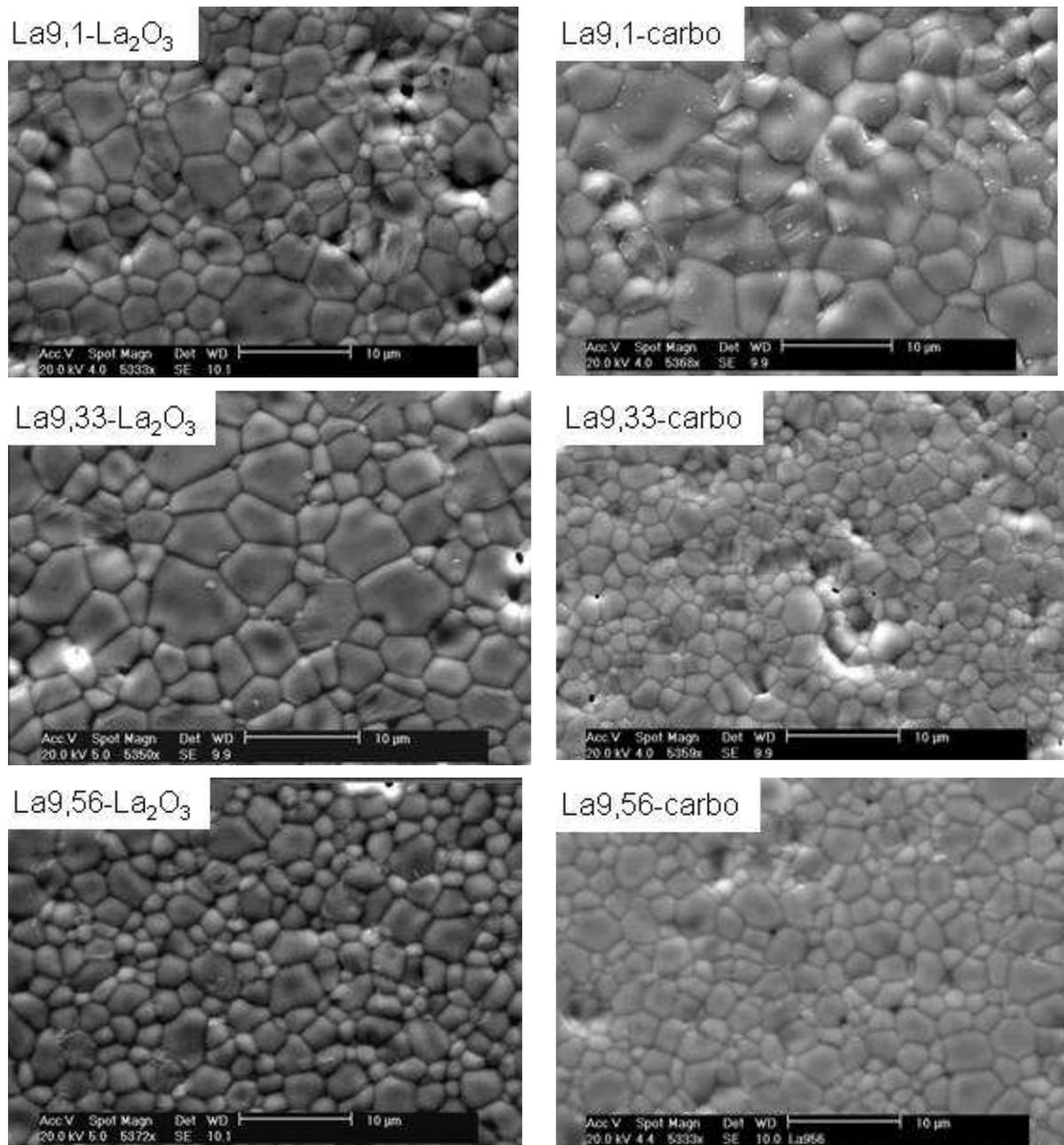


Figure 55 : Micrographies MEB de la surface des pastilles $La_n-La_2O_3$ et $La_n-carbo$

La morphologie des grains ainsi que leur orientation vont avoir un effet direct sur les valeurs de conductivité ionique mesurées sur les grains (premier demi-cercle à hautes fréquences). La taille des grains va influencer sur les valeurs de conductivité ionique mesurées sur les joints de grains du matériau (deuxième demi-cercle à moyennes fréquences). Ces phénomènes ont été mis en évidence par les travaux de Vincent^[5], qui a mesuré des valeurs de conductivité sur des pastilles de composition $La_9Ba_1(SiO_4)_6O_{2,5}$ frittées à différentes températures (entre 1575 et 1675°C).

Aussi, afin de suivre l'influence de la composition sur la conductivité ionique des apatites de composition $\text{La}_{9,33\pm x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm 1,5x}$, la contribution des grains sera séparée de la contribution des joints de grains.

Les mesures électriques sont effectuées entre 200 et 550°C. Quelques exemples de spectres sont reportés à la Figure 56. Des changements sont observés sur les contributions des grains et des joints de grains de ces compositions. La taille des grains étant variable d'une composition à l'autre, la réponse enregistrée aux joints de grains va être modifiée.

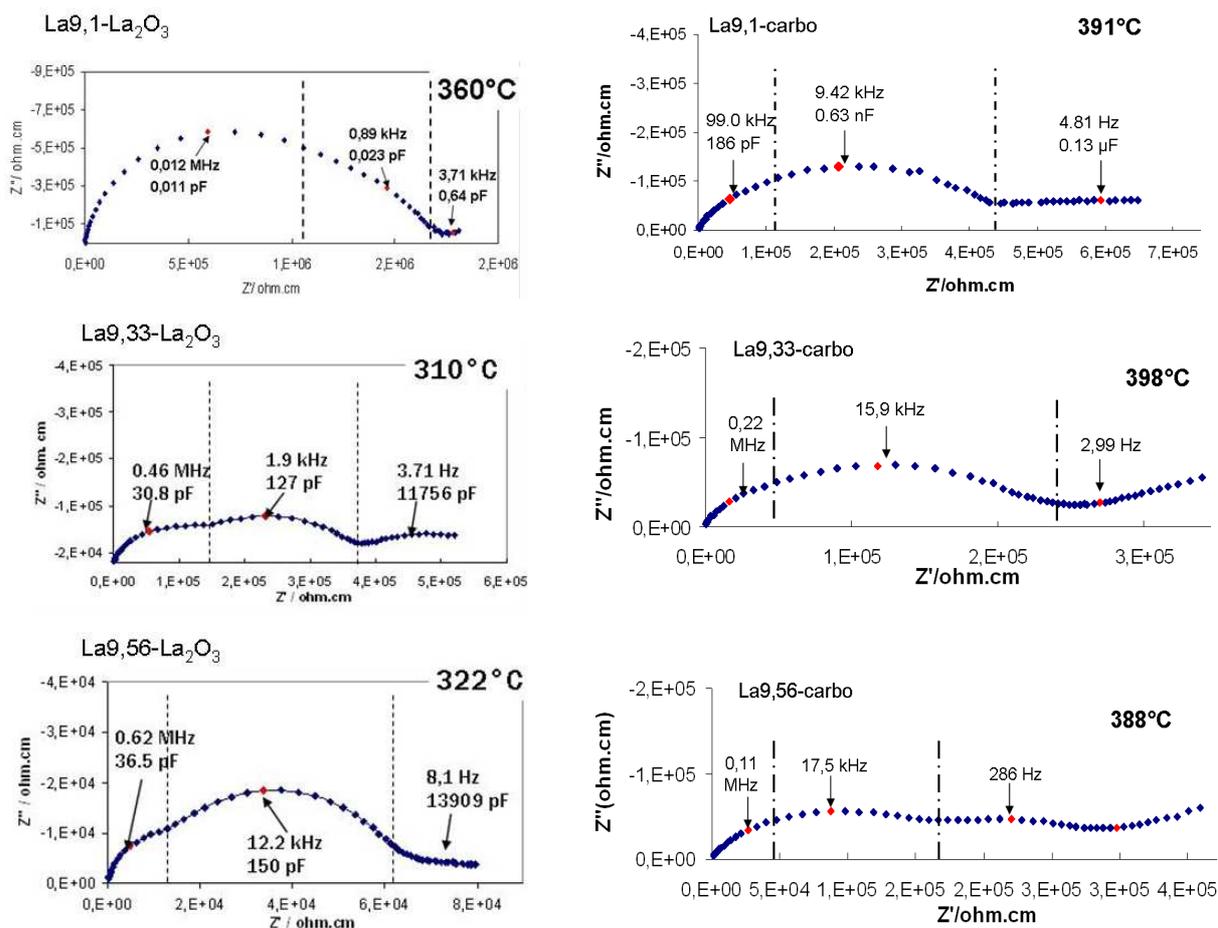


Figure 56 : Spectres d'impédance enregistrés à différentes températures sur les différentes pastilles

Le Tableau 17 regroupe les valeurs des énergies d'activation et des différentes conductivités (totale et des grains) mesurées à 500°C sur les différents échantillons. Les compositions réelles des différents échantillons sont également reportées dans ce tableau. Elles ont été calculées à partir des affinements de structures réalisés dans le paragraphe suivant (paragraphe IV.3.1).

Tableau 17 : Evolution des propriétés électriques des six matériaux denses d'oxyapatites en fonction de leur composition calculée à partir des affinements de structure (Tableau 18)

Notations échantillons	Conductivité totale		Conductivité des grains		Taux de densification pastilles (%)	Composition calculée de l'apatite (Tableau 18)
	σ_{totale} à 500°C (S/cm)	E_a (eV)	σ_{grains} à 500°C (S/cm)	E_a (eV)		
Echantillons réalisés avec de l'oxyde de lanthane comme réactif :						
La9,1-La₂O₃	$3,49 \cdot 10^{-6}$	0,84	$8,34 \cdot 10^{-6}$	1,00	95,5%	Non affinée
La9,33-La₂O₃	$8,54 \cdot 10^{-5}$	0,90	$2,19 \cdot 10^{-4}$	0,83	96,8%	La _{9,25} (SiO ₄) ₆ O _{1,88}
La9,56-La₂O₃	$2,47 \cdot 10^{-4}$	0,84	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,83	96,0%	La _{9,40} (SiO ₄) ₆ O _{2,11}
Echantillons réalisés avec un carbonate de lanthane comme réactif :						
La9,1-carbo	$8,16 \cdot 10^{-6}$	0,95	-	-	96,9%	La _{9,21} (SiO ₄) ₆ O _{1,81}
La9,33-carbo	$1,21 \cdot 10^{-5}$	0,91	-	-	96,5%	La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂
La9,56-carbo	$2,38 \cdot 10^{-5}$	0,90	-	-	98%	La _{9,42} (SiO ₄) ₆ O _{2,13}

Les spectres d'impédance obtenus sur les trois matériaux La_n-carbo sont assez mal déconvolués (Figure 56), il est donc très difficile de discerner la contribution des grains de celle des joints de grains. Les erreurs commises sur l'affinement de la contribution des grains seront donc élevées. De ce fait, seule l'évolution en température de la conductivité totale de ces matériaux a été calculée puis représentée, dans un format de type Arrhenius, à la Figure 57 (A).

Les valeurs de conductivité des grains et leur évolution en fonction de la température sont uniquement données pour les trois matériaux La_n-La₂O₃. Ces valeurs sont représentées à la Figure 57 (C) et sont comparées aux valeurs de conductivité ionique des grains de zircone yttrée données par Marques et coll.^[11].

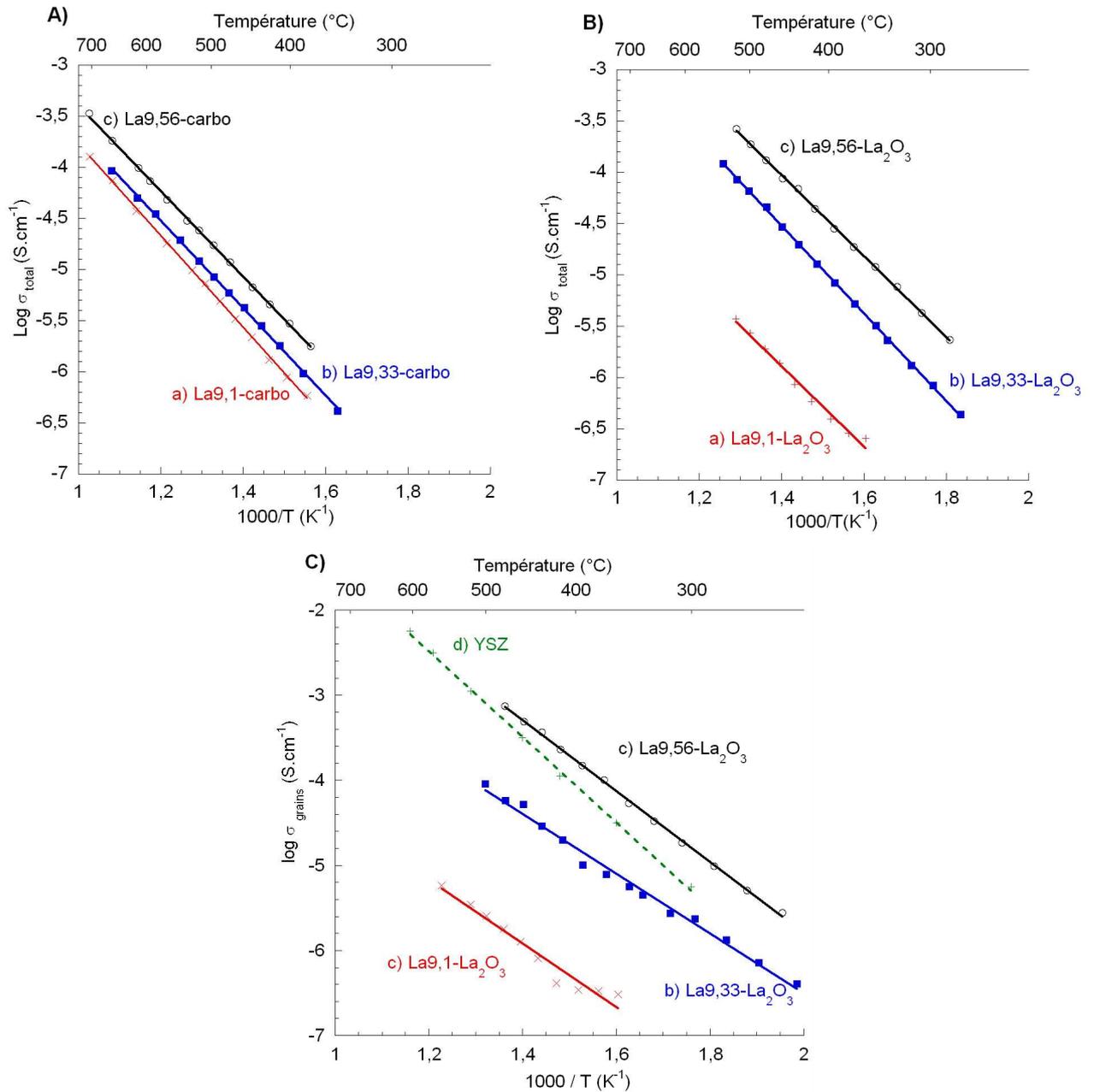


Figure 57 : A) et B) Evolution de la conductivité totale en fonction de la température pour les compositions La_n -carbo et La_n - La_2O_3 , C) Evolution de la conductivité des grains en fonction de la température pour les compositions La_n - La_2O_3 (comparées à celle de YSZ^[11])

Les conductivités totales mesurées sur les matériaux de composition La_n -carbo (Figure 57 A) sont nettement plus basses ($8,16 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-1} < \sigma_{totale} < 2,38 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ à $500^{\circ}C$) que celles mesurées sur les composés La_n - La_2O_3 ($3,49 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-1} < \sigma_{totale} < 2,47 \cdot 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ à $500^{\circ}C$) (Figure 57 B), excepté pour l'échantillon La9,1-carbo qui possède une valeur de conductivité plus élevée que le composé La9,1- La_2O_3 .

Une explication possible aux faibles valeurs de conductivité des composés La_n -carbo peut provenir du fait que les grains dans ces pastilles se sont organisés de manière différente, au cours du traitement thermique de frittage, par rapport à ceux des pastilles de composition La_n - La_2O_3 (Figure 55). En effet, les températures de synthèse et de frittage diffèrent d'un procédé à l'autre : $1600^\circ\text{C}/1\text{h}$ pour les composés La_n - La_2O_3 et $1550^\circ\text{C}/3\text{h}$ pour les composés La_n -carbo. Dans le cas des composés $\text{La}_{9,56}$ -carbo et $\text{La}_{9,56}$ - La_2O_3 , bien que leur composition calculée soient très proches ($\text{La}_{9,42}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,13}$ et $\text{La}_{9,40}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,11}$ respectivement), des différences notables sont observées sur les valeurs du diamètre moyen des grains ($2,5 \mu\text{m}$ pour $\text{La}_{9,56}$ - La_2O_3 et $2,0 \mu\text{m}$ pour $\text{La}_{9,56}$ -carbo) et sur les valeurs de conductivité ($\sigma_{\text{totale}} = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{La}_{9,56}$ - La_2O_3 et $\sigma_{\text{totale}} = 2,38 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{La}_{9,56}$ -carbo à 500°C). L'augmentation du diamètre moyen des grains pourrait alors être mise en relation avec l'augmentation des valeurs de conductivité. En effet, comme observé par Vincent^[5], les changements de morphologie ont un effet majeur sur la diffusion des espèces migrantes. L'étude par diffraction des rayons X, effectuée sur les différentes poudres (Tableau 16, paragraphe IV. 3), montre également la présence de traces de phases secondaires (i.e $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, La_2SiO_5 et/ou $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Celles-ci pourraient affectées les valeurs de conductivité bien qu'aucune mesure n'ai été réalisée sur les phases secondaires silicatées $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 .

Néanmoins, ces évolutions avec la température permettent de constater que pour un même procédé de synthèse et de frittage, les performances des matériaux d'apatites sont améliorées par l'insertion croissante d'ions O^{2-} dans la structure. Ces évolutions sont nettement plus marquées dans le cas des composés La_n - La_2O_3 . Les valeurs de conductivité sont mesurables dès 200°C pour la composition $\text{La}_{9,56}$ - La_2O_3 et $\text{La}_{9,33}$ - La_2O_3 alors qu'elles ne sont mesurables qu'à partir de 350°C pour la composition supposée être moins chargée en oxygène $\text{La}_{9,1}$ - La_2O_3 . Les valeurs des énergies d'activation semblent, quant à elles, peu affectées par le changement de stœchiométrie ($0,84 \text{ eV} < E_a \text{ (contribution totale)} < 1 \text{ eV}$). Ces valeurs doivent être prises avec précaution du fait des nombreuses incertitudes sur les mesures et sur les affinements des spectres (paragraphe IV.2.1.3)

Parmi ces matériaux testés, le composé $\text{La}_{9,56}$ - La_2O_3 , de composition calculée $\text{La}_{9,40}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,11}$, est particulièrement intéressant du fait de ses fortes valeurs de conductivité des grains ($\sigma_{\text{grain}} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C). Sa conductivité est 200 fois supérieure à celle de

La_{9,1}-La₂O₃ ($\sigma_{\text{grain}} = 8,16 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C) et ses performances électriques dépassent légèrement celles de la zircone yttrée^[11] ($\sigma_{\text{grain}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C), dans la gamme de température allant de 200 à 550°C. Une explication probable à un tel phénomène est que cette composition contient un léger excédant d'ions oxyde mobiles qui vont favoriser la conduction dans les canaux de l'apatite. *A contrario*, le fait de créer des lacunes anioniques dans ce type de matériau ne semble pas améliorer sa conductivité.

Comme a pu le constater Yoshioka^[59], le fait de faire varier le nombre de cations lanthane de 9,33 à 9,92 par maille, et par conséquent de rajouter un excès d'ions oxyde dans les canaux, permet d'améliorer grandement les propriétés de conduction ionique. Par ailleurs, la valeur de conductivité ionique mesurée sur les grains de notre matériau de composition calculée La_{9,40}(SiO₄)₆O_{2,11} est légèrement plus élevée que celle obtenue par Yoshioka sur la composition La_{9,6}(SiO₄)₆O_{2,4} ($\sigma_{\text{grain}} = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C). Le matériau élaboré au cours de cette étude, *via* un protocole de synthèse et de frittage maîtrisé, semble être prometteur pour des applications en tant qu'électrolyte solide dans les SOFC.

IV.2.3. Conclusion

Ces différents résultats ont permis de constater les difficultés rencontrées pour déconvoluer les différents spectres et pour comparer les valeurs de conductivité mesurées sur des matériaux issus de deux procédés d'élaboration différents.

L'utilisation de différents réactifs ou de traitements thermiques (synthèse et frittage) à différentes températures ont modifié la morphologie des grains (différences notables sur les diamètres moyens des grains). Le fait de fritter les matériaux à 1550°C pendant 3h ne semble pas permettre de favoriser une croissance granulaire optimale pour la diffusion des porteurs de charges. En effet, en comparant les mesures de conductivité des pastilles de composition calculée très proche ($\sigma_{\text{totale}} = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour La_{9,56}- La₂O₃ de composition calculée La_{9,40}(SiO₄)₆O_{2,11} et $\sigma_{\text{totale}} = 2,38 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour La_{9,56}-carbo de composition calculée La_{9,42}(SiO₄)₆O_{2,13} à 500°C) une différence importante est observée. Ces deux matériaux denses présentent des microstructures relativement différentes, le diamètre moyen des grains varie de 2,5 μm pour La_{9,56}-La₂O₃ à 2,0 μm pour La_{9,56}-carbo, ce qui peut avoir un effet sur les performances électriques, comme a pu le constater Vincent^[5].

La microstructure des échantillons ayant un impact important sur les valeurs de conductivité, il semble par conséquent que l'étude par spectroscopie d'impédance de

monocristaux soit la seule solution pour comparer de manière absolue les valeurs obtenues sur différentes compositions.

Néanmoins, l'évolution des propriétés de conduction ionique des grains de ces différents matériaux montre que pour un même procédé, le fait de rajouter des ions oxyde supplémentaires dans la structure de l'oxyapatite permet d'améliorer ses performances. Ce résultat est d'autant plus visible sur le matériau $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$ ($\sigma_{\text{totale}} = 2,47.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C) qui possède des propriétés de conduction de trois ordres de grandeur supérieurs à celles mesurées sur la composition sous-stœchiométrique en oxygène $\text{La}_{9,1}\text{-La}_2\text{O}_3$ ($\sigma_{\text{totale}} = 3,49.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C).

Afin de clarifier ces évolutions, il apparaît intéressant de réaliser un affinement de structure de ces différentes compositions d'apatites pour cibler les paramètres structuraux responsables de ces valeurs de conductivité. L'étude structurale réalisée par diffraction des rayons X sera également couplée à une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman de ces composés.

IV. 3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre

Ce paragraphe présente une étude structurale des poudres d'apatites par diffraction des rayons X (Tableau 16). Ces analyses sont réalisées dans le but de localiser les défauts dans la structure de l'oxyapatite.

Une étude à température ambiante et à 800°C sera également menée sur la poudre notée $\text{La}_{9,33}\text{-La}_2\text{O}_3$, afin de suivre les évolutions structurales en température, lorsque la conduction est censée être activée.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO Alpha-1 (géométrie de type Bragg-Brentano) en utilisant la radiation monochromatique $\text{CuK}\alpha_1$ et une acquisition angulaire de $17,0042\text{-}148,9647^\circ$ en 2θ pour les compositions $\text{La}_n\text{-La}_2\text{O}_3$ ^[110] et de $9,00718\text{-}148,90557^\circ$ en 2θ pour les compositions $\text{La}_n\text{-carbo}$ ^[111]. Les mesures à haute température ont été enregistrées sur le même diffractomètre que celui utilisé pour les mesures à température ambiante, équipé dans ce cas d'une chambre haute température Anton Paar HTK-1200N. L'enregistrement des diagrammes se fait dans le domaine angulaire compris entre $24,0097^\circ$ et $148,4920^\circ$ en 2θ .

IV.3.1. Résultats préliminaires

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres des différents échantillons d'oxyapatites sont présentés à la Figure 58. Le domaine angulaire présenté, entre 20 et 33°, permet de bien mettre en évidence la présence de traces de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, La_2SiO_5 ou $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ qui n'avaient pas obligatoirement été repérées à partir des diagrammes de DRX enregistrés avec une durée d'acquisition plus courte sur les pastilles de même composition.

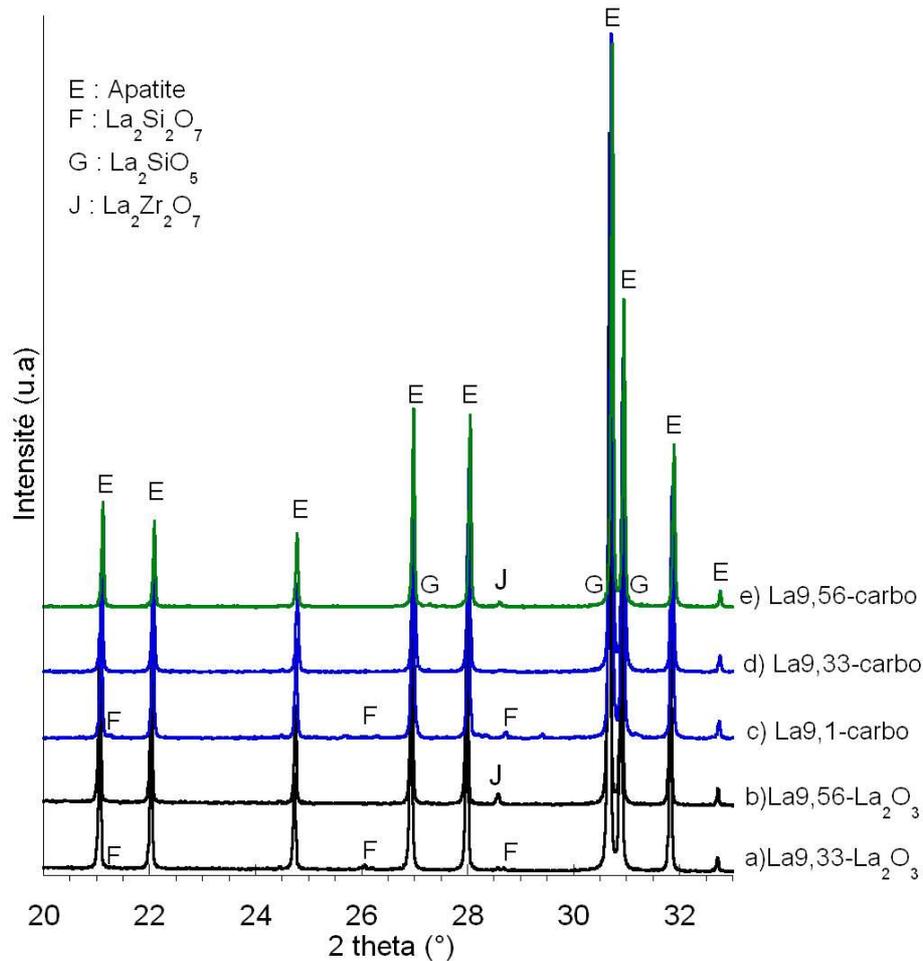


Figure 58 : Diffractogrammes RX enregistrés sur les différentes compositions d'oxyapatites

Une analyse quantitative des phases secondaires est menée par la méthode Rietveld (programme RIETAN-FP^[112]). Les compositions ainsi déterminées sont données au Tableau 18. L'impureté $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ résulte d'une pollution engendrée par le broyage par attrition des réactifs (oxyde de lanthane ou carbonate de lanthane avec la silice). La composition réelle de chacune des poudres d'oxyapatites est donc légèrement modifiée du fait de la présence de ces

phases secondaires. Elle a donc été recalculée à partir des pourcentages massiques des différentes phases contenues dans les poudres d'apatites (Tableau 18).

La composition réelle des poudres d'apatites, synthétisées dans le chapitre III, varie de $\text{La}_{9,21}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,81}$ à $\text{La}_{9,42}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,13}$ au lieu des compositions attendues $\text{La}_{9,1}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,65}$ et $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,34}$. Ces résultats montrent que les quantités de lacunes ou d'interstitiels d'oxygène sont nettement inférieures à celles désirées, ce qui risque de rendre difficile leur détection et l'interprétation des affinements de structure. Ils permettent cependant de confirmer l'existence dans le diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figure 10), de domaines sous-stœchiométrique et sur-stœchiométrique en oxygène autour de l'apatite de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, qui est stœchiométrique en oxygène.

Tableau 18 : Composition des phases contenues dans les poudres (en % massique) et composition calculée de l'apatite

Notations échantillons	Pourcentage massique de phases :				Composition calculée de l'apatite
	Oxyapatite	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (monoclinique)	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (tétragonale)	La_2SiO_5	
Echantillons La_n-carbo réalisés avec un carbonate de lanthane:					
La9,1-carbo	97,6	ND	2,4	ND	$\text{La}_{9,21}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,81}$
La9,33-carbo	99,9	ND	ND	0,1	$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
La9,56-carbo	96,5 + 1,4 de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	ND	ND	2,1	$\text{La}_{9,42}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,13}$
Echantillons $\text{La}_n\text{-La}_2\text{O}_3$ réalisés avec de l'oxyde de lanthane:					
La9,33- La_2O_3	96,6	ND	ND	3,4	$\text{La}_{9,25}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,88}$
La9,56- La_2O_3	98,1 + 1,9 de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	ND	ND	ND	$\text{La}_{9,40}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,11}$

ND : Non Détectées.

IV.3.2. Traitement des diffractogrammes

La détermination structurale a été effectuée par la méthode de Rietveld^[113, 114] avec l'aide du programme RIETAN-FP. Le principe de l'affinement structural est de déterminer les paramètres de maille, les positions atomiques, l'agitation thermique et l'occupation relative des atomes dans la maille.

Différents groupes d'espaces sont utilisés dans la littérature pour décrire la structure des apatites^[5, 68, 81]. Trois groupes d'espace (noté SG pour Space Group) sont envisageables pour représenter la structure des oxyapatites de type silicate de lanthane : P-3 (n°147), $P6_3$

(n°173) et $P6_3/m$ (n° 176). Le groupe d'espace P-3 (trigonal), utilisé par Sansom et coll.^[76], pour l'étude des compositions $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et $La_8Sr_2(SiO_4)_6O_2$, n'est repris que par Tolchard et coll.^[77] pour réaliser des simulations atomiques de celles-ci. Le groupe d'espace $P6_3/m$ (paragraphe I.2.2, Tableau 19) contient un nombre de degré de liberté moindre, par rapport aux deux autres groupes d'espace, ce qui se traduit par la présence d'un miroir perpendiculairement à la direction [001].

Tableau 19 : Sites de symétrie selon les tables internationales de cristallographie du groupe d'espace $P6_3/m$ ^[34, 54].

Site	Multiplicité et Symbole de Wyckoff	Positions équivalentes
O4	2a	(0 ; 0 ; ¼), (0 ; 0 ; ¾)
La1	4f	(1/3 ; 2/3 ; z), (2/3 ; 1/3 ; z), (2/3 ; 1/3 ; z+ ½), (1/3 ; 2/3 ; ½-z)
La2 Si O(1) O(2)	6h	(x; y; ¼), (1-y; x-y; ¼), (y-x; 1-x; ¼), (1-x; 1-y; ¾), (y; y-x; ¾), (x-y; x; ¾)
O(3)	12i	(x; y; z); (1-x; 1-y; 1-z) (1-x; 1-y; ½+z) (x; y; ½-z) (1-y; x-y; z) (y; y-x; 1-z) (y; y-x; ½+z) (1-y; x-y; ½ -z) (y-x; 1-x; z) (x-y; x; 1-z) (x-y; x; ½ -z) (y-x; 1-x; ½ -z)

Expérimentalement, les essais d'affinements de structure montrent que le groupe d'espace $P6_3/m$ donne de bonnes valeurs des facteurs d'accord^[110]. Il sera utilisé pour les affinements des différentes compositions.

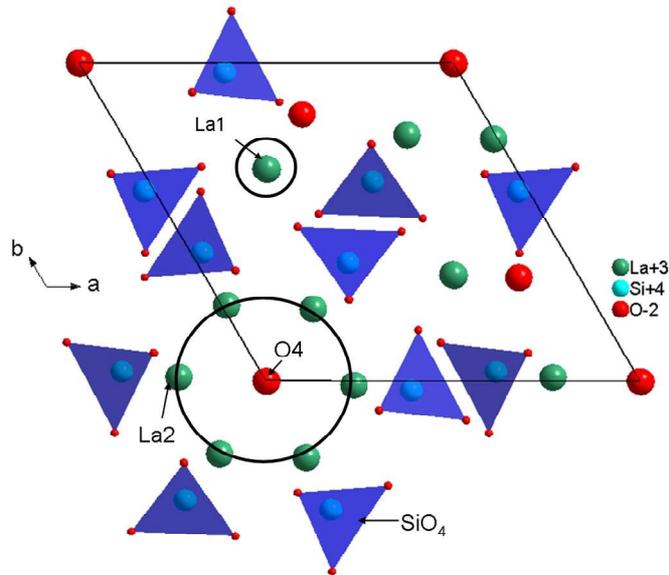


Figure 59 : Représentation de la structure cristalline de $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ dans le groupe d'espace $P6_3/m$

La représentation de la structure apatite et les notations concernant les positions des atomes dans le groupe d'espace $P6_3/m$ sont données à la Figure 59.

Le profil des pics de diffraction est décrit par une fonction de type pseudo-Voigt (convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne). Un facteur d'agitation thermique anisotrope, noté U_{ij} , est attribué à chacun des sites pour caractériser les sphères d'agitation

thermique. Le groupe d'espace $P6_3/m$ entraîne les contraintes de symétrie suivantes :

$$U_{11} = U_{22} = 2U_{12} \text{ pour les sites } 4f \text{ (La1)}$$

$$U_{13} = U_{23} = 0 \text{ pour les sites } 2a \text{ (O4)}$$

$$U_{13} = U_{23} = 0 \text{ pour les sites } 6h \text{ (La2, Si, O1, O2)}$$

IV.3.3. Evolution des paramètres structuraux avec la composition de l'apatite

Les affinements de structure ont été réalisés sur les poudres de composition respective $La_{9,1}$ -carbo et $La_{9,33}$ -carbo, issues du protocole de synthèse incluant un carbonate de lanthane^[111]. La composition calculée de chacune de ces poudres est respectivement : $La_{9,21}(SiO_4)_6O_{1,81}$ et $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$. Les diagrammes observés, calculés et la différence sont présentés à la Figure 60.

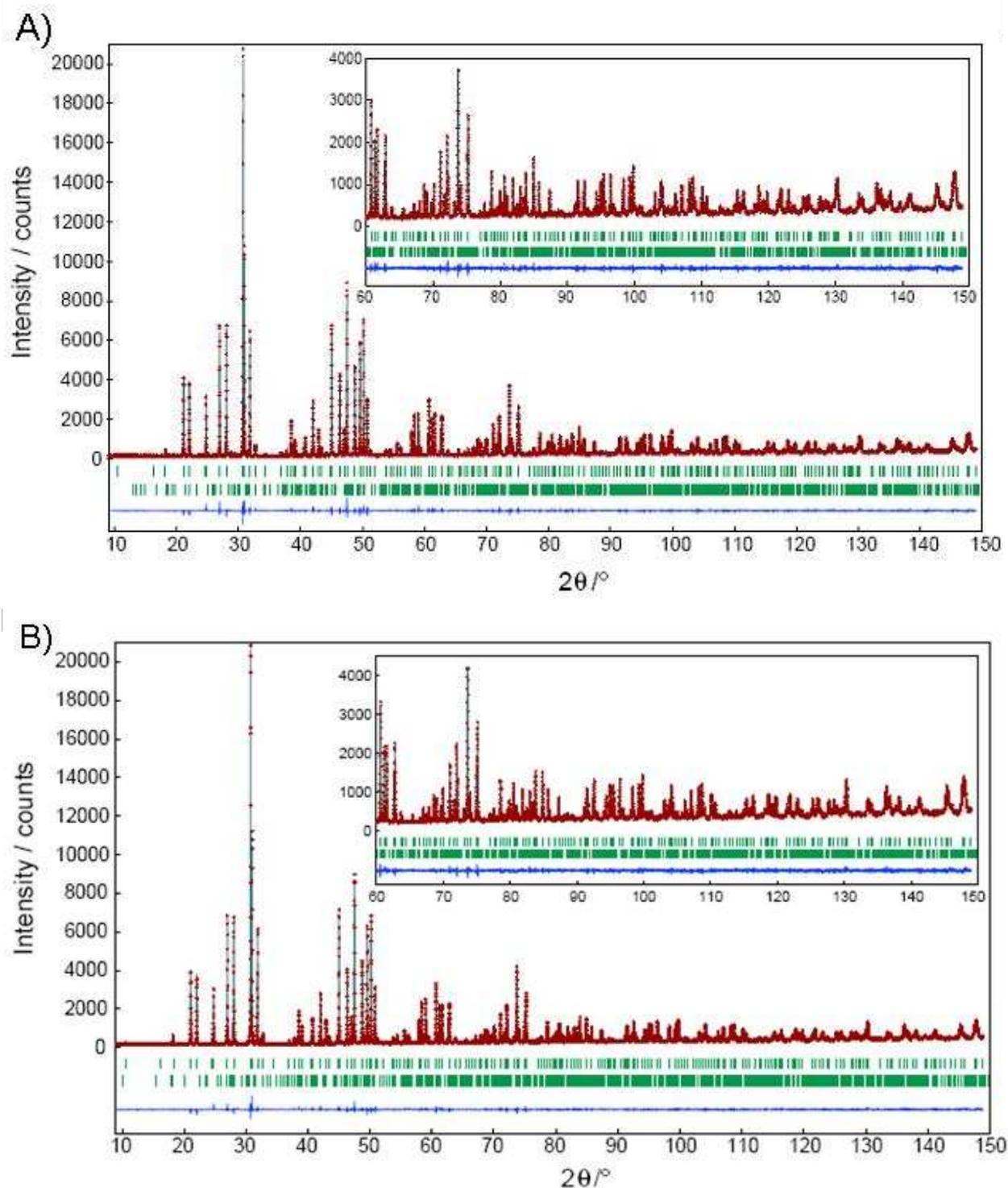


Figure 60 : Diagrammes de diffraction observés (croix), calculés (trait plein) pour les composés A) La_{9,1}-carbo et B) La_{9,33}-carbo à température ambiante. Les courbes inférieures représentent la différence entre les points calculés et les valeurs mesurées

Dans un premier temps, les taux d'occupation (notés g) des cations La1 et La2 sont affinés indépendamment pour les deux compositions. Les compositions ainsi affinées pour les

deux poudres sont identiques aux compositions calculées à partir des pourcentages massiques des phases contenues dans chacune des poudres (Tableau 18).

Dans la suite de l'affinement, la quantité de cations lanthane et d'ions oxyde O4 est fixée en respectant la contrainte suivante : $3 \times g(\text{La1}) + 4,5 \times g(\text{La2}) = g(\text{O4}) + 6$, afin de conserver l'électroneutralité de la structure. Les lanthanes La1 et La2 étant répartis respectivement sur les sites 4f et 6h, et l'anion O4 sur le site 2a. Les taux d'occupation pris initialement pour l'affinement de la composition stœchiométrique en oxygène $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ sont ceux déterminés par Okudera^[73] sur un monocristal de même composition, soit 0,858 pour La1 et 0,983 pour La2.

Le Tableau 20 présente les résultats des affinements. Les facteurs d'accord sont :

- $R_{\text{wp}} = 6,12 \%$, $R_{\text{p}} = 4,74\%$, $R_{\text{B}} = 1,59\%$ et $R_{\text{F}} = 0,99\%$ pour $\text{La}_{9,21}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,81}$
- $R_{\text{wp}} = 5,53 \%$, $R_{\text{p}} = 4,23\%$, $R_{\text{B}} = 1,83\%$ et $R_{\text{F}} = 1,11\%$ pour $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Tableau 20 : Paramètres structuraux et agitation thermique des atomes ($\times 10^{-2} \text{ nm}^2$) des composés $\text{La}_{9,21}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,81}$ et $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Composition affinée	$\text{La}_{9,21}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,82}$	$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
a (nm)	0,972669(4)	0,972892(3)
c (nm)	0,718886(2)	0,718475(2)
La1, $4f(1/3, 2/3, z)$		
z	0,0005(2)	0,0004(2)
taux d'occupation g	0,820(2)	0,841(1)
U_{11}	0,0095(2)	0,0112(2)
U_{33}	0,0297(4)	0,0283(4)
La2, $6h(x, y, 1/4)$		
x	0,24460(6)	0,24257(6)
y	0,23097(5)	0,22986(6)
g	0,988(2)	0,995
U_{11}	0,0092(3)	0,0124(3)
U_{22}	0,0100(3)	0,0126(3)
U_{33}	0,0097(2)	0,0114(2)
U_{12}	0,0050(2)	0,0066(2)
Si, $6h(x, y, 1/4)$		
x	0,0310(1)	0,0326(2)
y	0,4008(2)	0,4025(2)
U_{11}	0,0064(16)	0,0056(15)
U_{22}	0,0072(12)	0,0084(11)
U_{33}	0,0087(11)	0,0087(10)
U_{12}	0,0025(12)	0,0028(11)
O1, $6h(x, y, 1/4)$		
x	0,1200(6)	0,01227(7)
y	0,5933(6)	0,5951(7)
U_{11}	0,0171(34)	0,0148(32)
U_{22}	0,0243(39)	0,0381(41)
U_{33}	0,0047(33)	0,0089(33)
U_{12}	0,0113(30)	0,0172(31)
O2, $6h(x, y, 1/4)$		
x	0,4831(5)	0,4843(6)
y	0,1607(6)	0,1590(6)
U_{11}	0,0151(38)	0,0148(37)
U_{22}	0,0228(39)	0,0172(36)
U_{33}	0,0230(41)	0,0204(37)
U_{12}	0,0030(29)	-0,0034(27)
O3, $12i(x, y, z)$		
x	0,0870(3)	0,0883(4)
y	0,3428(4)	0,3442(5)
z	0,0679(2)	0,0678(5)
U_{11}	0,0383(29)	0,0374(27)
U_{22}	0,0419(30)	0,0488(30)
U_{33}	0,0196(26)	0,0178(24)
U_{12}	0,0305(24)	0,0314(23)
U_{13}	-0,0131(20)	-0,0120(19)
U_{23}	-0,0155(20)	-0,0145(20)
O4, $2a(0, 0, 1/4)$		
g	0,907	1
U_{11}	0,0104(33)	0,0224(33)
U_{33}	0,0298(58)	0,1020(85)

Le Tableau 21 regroupe une sélection de distances interatomiques calculées.

Tableau 21 : Sélection de distances interatomiques (nm)

	Composition	La _{9,21} (SiO ₄) ₆ O _{1,81}	La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂
Site La1	La-O1 (x3)	0,2559(3)	0,2544(4)
	La-O2 (x3)	0,2501 (3)	0,2500(4)
	La-O3 (x3)	0,2890 (3)	0,2878(4)
Site La2	La-O1	0,2495(4)	0,2512(5)
	La-O2	0,2727 (4)	0,2762(6)
	La-O3 (x2)	0,2442 (2)	0,2451(3)
	La-O3 (x2)	0,2629 (2)	0,2622(4)
	La-O4	0,23157 (4)	0,23006(4)
Site Si	Si-O1	0,1624 (5)	0,1624(6)
	Si-O2	0,1624 (4)	0,1624(6)
	Si-O3 (x2)	0,1623 (2)	0,1624(4)

Les positions calculées à la fin de l'affinement de la composition La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ sont similaires à celles proposées par Christensen^[108], Masubuchi^[74] et Okudera^[73]. Il est à noter également que les paramètres de maille et les positions atomiques de la structure de l'apatite évoluent très peu avec la composition.

Les lacunes cationiques de ces deux compositions d'apatites sont situées principalement sur le site La1(4f) (taux d'occupation $g = 0,820$ pour La_{9,21}(SiO₄)₆O_{1,81} et $0,841$ pour La_{9,33}(SiO₄)₆O₂). Ces positions sont relativement éloignées des grands tunnels de conduction. Les sites La2(6h) sont très majoritairement occupés par du lanthane ($g > 0,988$). Les paramètres d'agitation thermique sur les deux sites La1 et La2 sont très faibles ($U_{ij} < 0,013 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$).

Le site Si est, dans les deux cas, totalement occupé et se caractérise par une agitation thermique peu anisotrope. Les cations Si⁴⁺ ont donc des positions particulièrement stables au sein de la structure de l'oxyapatite. Autour du silicium, les sites O1, O2 et O3 sont totalement occupés. Cependant, l'agitation thermique de ces atomes d'oxygène, et notamment celle de l'atome d'oxygène noté O3, est très anisotrope. L'anisotropie est plus marquée que pour les atomes de silicium et de lanthane.

Le site O4, situé en 2a dans les tunnels de conduction, présente un taux d'occupation qui varie en fonction de la stœchiométrie de l'apatite. Il est égal à 0,907 dans le cas de l'apatite sous-stœchiométrique et à 1 dans le cas de l'apatite stœchiométrique en oxygène. Les lacunes anioniques pour les compositions sous-stœchiométriques en oxygène sont donc placées sur les sites O4.

L'agitation thermique de cet ion O4 est très anisotrope et dirigée principalement le long de l'axe c de la structure (U_{33}). Elle augmente de façon très significative avec le nombre croissant d'ions oxyde dans la structure ($U_{33} = 0,03.10^{-2} \text{ nm}^2$ pour la composition $\text{La}_{9,21}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,82}$ et $U_{33} = 0,10.10^{-2} \text{ nm}^2$ pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$). Cette forte valeur laisse envisager un désordre de position statique ou bien dynamique dans les canaux de conduction de l'apatite. Dans ce dernier cas, l'augmentation de l'agitation thermique pourrait être favorable à la migration des ions oxyde le long des grands tunnels de conduction et pourrait alors être mise en relation avec l'augmentation des valeurs de conductivité mesurées dans le paragraphe IV.2.2. Cette hypothèse a d'ailleurs été émise par de nombreux auteurs^[5, 36, 73, 84].

Il est également à noter, que la distance La2-O4, correspondant au rayon des grands tunnels de conduction de l'apatite, diminue au fur et à mesure que des ions oxyde sont introduits dans la maille de l'apatite (Tableau 21).

Les changements structuraux les plus notables, en fonction de la composition de l'apatite, concernent les sites La1 et La2, ainsi que ceux des oxygènes O4 situés dans les grands canaux de conduction.

Remarque :

Les poudres de composition sur-stœchiométrique en oxygène n'ont malheureusement pas pu être affinées de façon concluante. Les essais d'affinement de structure ont été réalisés sur la base de ceux obtenus pour la composition stœchiométrique $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Il n'a pas été possible de localiser les ions oxyde introduits en excès dans les canaux de conduction. Ce résultat paraît peu suprenant du fait de la faible quantité d'ion oxyde à localiser et de la faible valeur du facteur de diffusion des ions oxyde par rapport à ceux des cations environnants. Par ailleurs, il est cohérent avec les observations de Yoshioka^[83] (paragraphe I.2.4.3) qui a également étudié par diffraction des rayons X de la poudre d'apatite de composition sur-

stœchiométriques en oxygène $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ et qui n'a pas pu localiser de manière absolue les ions oxyde en positions interstitielles.

IV.3.4. Evolution des paramètres structuraux avec la température

Des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées à température ambiante (295 K) et à 800°C (1073K) sur le composé $\text{La}_{9,33}\text{-La}_2\text{O}_3^{[110]}$ de composition calculée $\text{La}_{9,25}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,88}$ (Tableau 18). Les diffractogrammes observés, calculés et la différence sont présentés à la Figure 61.

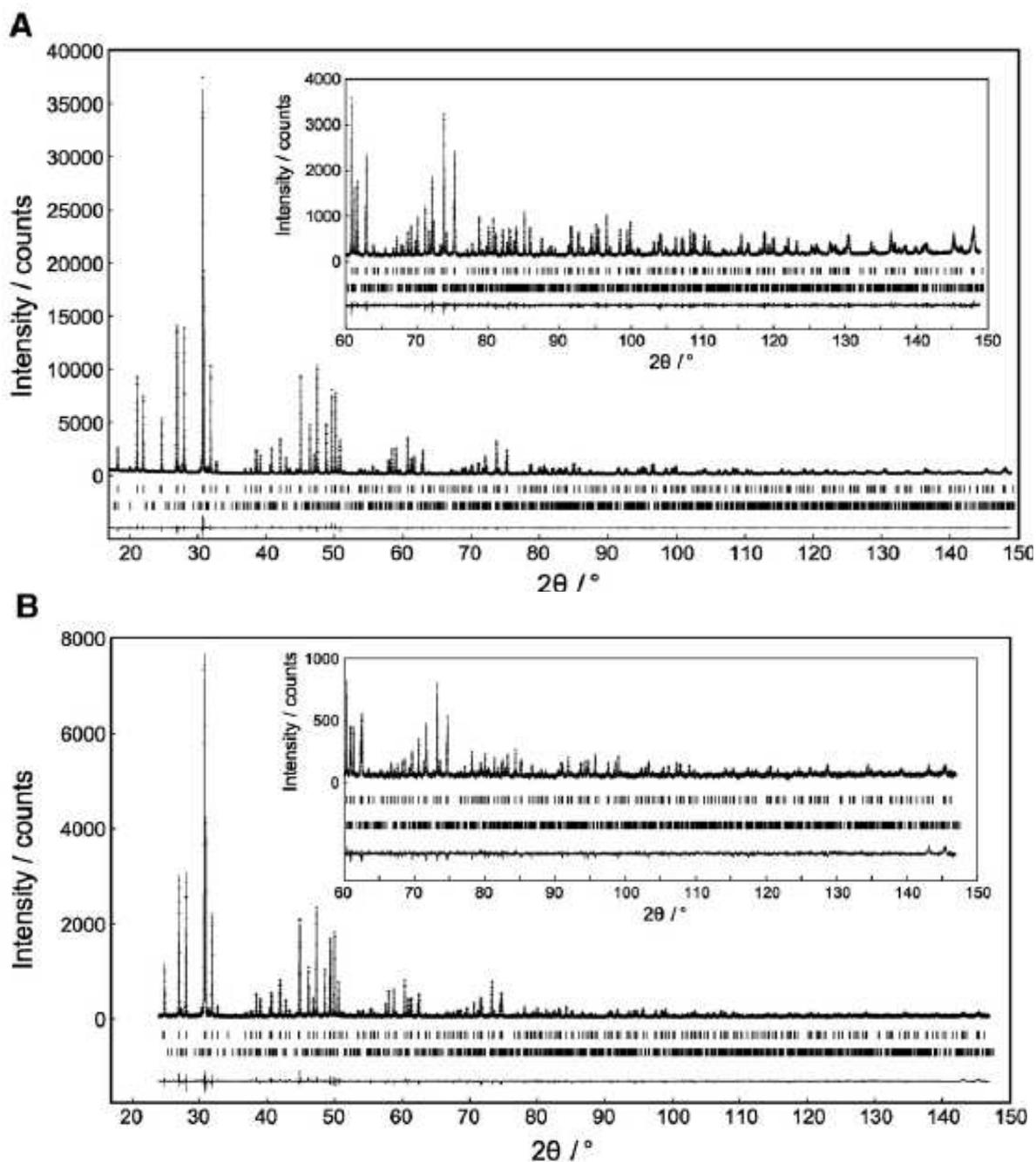


Figure 61 : Diagrammes de diffraction observés (croix), calculés (trait plein) pour le composé $\text{La}_{9,33}\text{-La}_2\text{O}_3$ enregistrés à : A) 295K et B) 1073K. Les courbes inférieures représentent la différence entre les points calculés et les valeurs mesurées

Dans un premier temps, les taux d'occupation (notés g) des cations La1 et La2 sont affinés indépendamment. La composition affinée de cette apatite ($\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) diffère légèrement de celle calculée ($\text{La}_{9,25}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,88}$) à partir des pourcentages massiques des phases contenues dans chacune des poudres (Tableau 18). Cette différence peut être due aux

incertitudes sur la quantification des phases contenues dans les poudres (la quantité de phase secondaire détectée est très faible, 3,4% en masse de La_2SiO_5).

Dans la suite de l'affinement, la quantité de cations lanthane est fixée à 9,33 en respectant la contrainte suivante : $4 \times g(\text{La1}) + 6 \times g(\text{La2}) = 9,33$. Les taux d'occupation pris initialement pour les affinements sont également ceux déterminés par Okudera^[73] sur un monocristal de composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ soit 0,858 pour La1 et 0,983 pour La2.

Les résultats de ces affinements et les principales distances interatomiques calculées sont reportées dans les Tableaux 22 et 23.

Les facteurs d'accord obtenus sont donnés ci-dessous pour les deux températures :

- Affinement à température ambiante : $R_{\text{wp}} = 7,10 \%$, $R_{\text{p}} = 5,52\%$, $R_{\text{B}} = 2,49\%$ et $R_{\text{F}} = 1,23\%$.

- Affinement à 800°C : $R_{\text{wp}} = 6,76 \%$, $R_{\text{p}} = 5,22\%$, $R_{\text{B}} = 2,39\%$ et $R_{\text{F}} = 1,02\%$.

Tableau 22 : Paramètres structuraux et agitation thermique des atomes ($\times 10^{-2} \text{ nm}^2$) du composé $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ à 295K et à 1073K

Température	295 K	1073K
a (nm)	0,971872(6)	0,97963(6)
c (nm)	0,718733(3)	0,72304(3)
La1, $4f(1/3, 2/3, z)$		
z	0,0007(2)	0,0001(6)
taux d'occupation (g)	0,869(1)	0,868(2)
U_{11}	0,0080(2)	0,0305(9)
U_{33}	0,0219(4)	0,038(1)
La2, $6h(x, y, 1/4)$		
x	0,01236(9)	0,0128(3)
y	0,23963(6)	0,2405(2)
g	0,978	0,977
U_{11}	0,0061(3)	0,023(1)
U_{22}	0,0099(4)	0,027(1)
U_{33}	0,0100(2)	0,0276(8)
U_{12}	0,0035(3)	0,010(1)
Si, $6h(x, y, 1/4)$		
x	0,4031(3)	0,4022(9)
y	0,3730(2)	0,3739(9)
U_{11}	0,011(1)	0,028(5)
U_{22}	0,006(2)	0,028(5)
U_{33}	0,010(1)	0,024(4)
U_{12}	0,006(1)	0,016(4)
O1, $6h(x, y, 1/4)$		
x	0,3217(5)	0,323(2)
y	0,4834(6)	0,484(2)
U_{11}	0,028(4)	0,07(1)
U_{22}	0,024(4)	0,07(1)
U_{33}	0,017(4)	0,04(1)
U_{12}	0,021(4)	0,05(1)
O2, $6h(x, y, 1/4)$		
x	0,5265(6)	0,531(2)
y	0,1219(4)	0,124(1)
U_{11}	0,008(4)	0,05(1)
U_{22}	0,015(4)	0,05(1)
U_{33}	0,022(4)	0,04(1)
U_{12}	0,006(3)	0,04(1)
O3, $12i(x, y, z)$		
x	0,3443(5)	0,343(1)
y	0,2564(4)	0,257(1)
z	0,0704(3)	0,073(1)
U_{11}	0,052(3)	0,071(9)
U_{22}	0,015(3)	0,033(8)
U_{33}	0,013(3)	0,046(8)
U_{12}	0,020(3)	0,025(7)
U_{13}	-0,015(2)	-0,028(6)
U_{23}	-0,003(2)	-0,004(6)
O4, $2a(0, 0, 1/4)$		
g	1	1
U_{11}	0,025(4)	0,05(1)
U_{33}	0,26(1)	0,24(3)

Tableau 23 : Sélection de distances interatomiques (nm)

Température	295 K	1073 K
Site La1		
La-O1 (x3)	0,2496 (4)	0,251 (1)
La-O2 (x3)	0,2547 (4)	0,255 (1)
La-O3 (x3)	0,2878 (4)	0,292 (1)
Site La2		
La-O1	0,2744 (5)	0,277 (2)
La-O2	0,2523 (4)	0,257 (1)
La-O3 (x2)	0,2476 (2)	0,2498 (5)
La-O3 (x2)	0,2610 (3)	0,263 (1)
La-O4	0,22712 (9)	0,2296 (2)
Site Si		
Si-O1	0,1621 (4)	0,162 (1)
Si-O2	0,1619 (6)	0,162 (1)
Si-O3 (x2)	0,1621 (3)	0,1622 (7)

Les coefficients d'expansion linéaire α_x sont calculés suivant chaque direction, à partir des paramètres de maille affinés à 295 et 1073K, à l'aide de la formule suivante :

Équation 21 : $\alpha_x = (x / x_{295K} - 1) / \Delta T$ avec x et x_{295K} : paramètres de maille a ou c affinés à 1073K et 295K respectivement.

Le coefficient de dilatation thermique moyen de la maille de l'apatite, qui équivaut à $(2\alpha_a + \alpha_c)/3$, est de $9,4(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 295 et 1073K.

Les lacunes cationiques, comme dans le cas des composés La_{9,1}-carbo et La_{9,33}-carbo (de composition calculée respective La_{9,21}(SiO₄)₆O_{1,81} et La_{9,33}(SiO₄)₆O₂), se situent principalement sur le site La1(4f) (taux d'occupation $g = 0,869$). Le site La2(6h) est très majoritairement occupé par des atomes de lanthane ($g = 0,978$). Les paramètres d'agitation thermique sur ces deux sites sont également très faibles ($U_{ij} < 0,02 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$ à 295 K).

Les sites Si, O1, O2 et O3 sont totalement remplis et les ions oxyde vibrent de façon très anisotrope et aléatoire (notamment O3).

Aucun défaut n'a pu être détecté dans les canaux de conduction, que ce soit à la température ambiante ou à 1073K. Le site O4(2a) a un taux d'occupation égal à 1 et les paramètres d'agitation thermique qui lui sont liés sont très anisotropes et dirigés principalement le long de l'axe Oz de la structure ($U_{33} = 0,26.10^{-2} \text{ nm}^2$ à 295 K). Cette valeur est nettement plus importante que celle calculée dans le paragraphe précédent (paragraphe IV.3.3) pour une même composition affinée ($U_{33} = 0,10.10^{-2} \text{ nm}^2$). La longueur de la liaison La2-O4 (Tableau 23) est également légèrement plus courte (Tableau 21).

Des différences ont été observées en température sur les comportements des polyèdres La1O_9 et La2O_7 constitutifs de la maille de l'apatite. L'expansion thermique de ces deux polyèdres est accompagnée par une déformation de ces derniers. Les distances interatomiques calculées varient aléatoirement et plus fortement pour les distances La2-O2 (variation de 0,005 nm). L'expansion volumique est, par ailleurs, plus importante pour le polyèdre La2O_7 (3,3%) que pour celui La1O_9 (1,8%), lorsque la température augmente de 25°C à 800°C. Ces polyèdres sont responsables majoritairement de la dilatation de la maille de l'apatite puisque les liaisons Si-O incluses dans les tétraèdres silicatés SiO_4 ne subissent aucun changement.

IV.3.5. Conclusion

Cette étude structurale a permis de confirmer les résultats précédents obtenus sur l'oxyapatite stœchiométrique en oxygène $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [73, 74].

Cette méthode a également permis de confirmer la présence de lacunes anioniques dans l'apatite sous-stœchiométrique $\text{La}_{9,21}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,81}$. Ces lacunes sont placées uniquement sur les sites 2a situés au centre des canaux de conduction. En ce qui concerne les lacunes cationiques, elles sont placées majoritairement en site 4f (La1) et ce quelle que soit la composition considérée.

La diffraction des RX n'a cependant pas permis de localiser de façon probante des ions oxyde en position interstitielle, notamment ceux contenus dans les phases sur-stœchiométriques en oxygène. Le facteur de diffusion des ions oxyde par rapport aux cations environnants et la quantité d'ion à localiser sont trop faibles et rendent ardue l'interprétation des résultats.

Afin d'obtenir des informations complémentaires, à la fois sur les défauts présents dans les canaux de conduction des oxyapatites et sur leur évolution en température, une

étude des propriétés vibrationnelles, par spectroscopie Raman, des différentes compositions d'oxyapatites est réalisée.

IV. 4. Analyse par spectroscopie vibrationnelle

L'objectif de cette étude est d'obtenir une signature vibrationnelle du phénomène de conduction dans les oxyapatites. Pour cela, une première étape consiste à attribuer précisément les bandes de vibrations caractéristiques des mouvements possibles des atomes d'oxygène dans les tunnels de conduction. Puis, une deuxième étape s'attache plus particulièrement à suivre l'évolution de ces bandes de vibrations avec la température.

Ces résultats expérimentaux sont validés par des modélisations de dynamique de réseau.

Les analyses spectroscopiques sont effectuées sur les poudres notées $\text{La}_n\text{-La}_2\text{O}_3$, synthétisées à 1300°C puis à 1600°C, et $\text{La}_n\text{-carbo}$, synthétisées à 1200°C puis à 1550°C. L'histoire thermique de ces poudres est identique à celle des pastilles caractérisées électriquement et leurs compositions réelles sont présentées dans le Tableau 18.

IV.4.1. Technique expérimentale

IV.4.1.1. La diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman s'appuie sur un phénomène de diffusion de la lumière par un échantillon avec un changement de longueur d'onde. L'interaction entre l'onde incidente et les vibrations thermiques des atomes de l'échantillon amène à une diffusion avec de nouvelles pulsations et de nouveaux vecteurs d'onde : il s'agit donc d'une diffusion inélastique (Annexe 4).

La méthode consiste à focaliser, par l'intermédiaire de l'objectif d'un microscope, un faisceau de lumière monochromatique (source laser à argon ionisé Stabilité 2017 de Spectra Physics, $\lambda_0 = 514,532$ nm) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retro diffusion. Un système confocal permet de sélectionner l'intensité lumineuse diffusée par une faible profondeur de l'échantillon, situé dans le plan focal, et le volume analysé est de l'ordre du micromètre cube (μm^3). La lumière est ensuite envoyée dans un prémonochromateur, puis dans le spectromètre et enfin son intensité est mesurée par un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide.

L'ensemble des spectres Raman a été enregistré à 514,532 nm (avec une puissance de 300mW), en mode triple soustractif (1800 traits/mm), avec un trou confocal de 100 µm. Les spectres présentés dans ce manuscrit sont tous corrigés du facteur de Bose ainsi que du facteur de diffusion par la relation :

$$\text{Équation 22 : } I_{corr}^{Stokes} = I_{OBS}^{Stokes} \frac{(1 - e^{\frac{-h\nu_M}{k_B T}})}{(\nu_0 - \nu_M)^4}$$

Ils sont également tous moyennés ce qui permet une normalisation sans parti pris sur le choix d'une bande particulière dans le spectre. L'ensemble des spectres peut donc être comparé.

Chaque spectre est décomposé à l'aide du logiciel FOCUS^[115, 116]. On utilisera une composante lorentzienne (oscillateurs amortis) qui reproduit bien les matériaux cristallins.

Les mesures en température ont été effectuées dans deux types de fours : un four LINKAM THMS600, contrôlé par un programmeur TMS93, permettant de travailler de la température de l'azote liquide jusqu'à 600°C ; et un four LINKAM TS 1500, contrôlé par un programmeur TMS92, permettant de travailler de la température ambiante jusqu'à 1500°C.

IV.4.1.2. Infrarouge lointain en réflexion diffuse

La réflexion diffuse est un phénomène complexe qui se produit lorsqu'un rayonnement frappe la surface d'une poudre finement divisée. Les surfaces des grains étant nombreuses et orientées aléatoirement, le rayonnement, qui est également partiellement absorbé par l'échantillon, est diffusé dans toutes les directions. L'intensité du rayonnement diffus réfléchi est collectée par les miroirs hémisphériques de l'accessoire de réflexion diffuse puis dirigée vers le détecteur.

Afin de maximiser le phénomène de réflexion diffuse et de minimiser la réflexion spéculaire, l'échantillon doit être dilué dans un produit non absorbant, dans la gamme de fréquence considérée.

Les expériences d'infrarouge lointain ont été réalisées à Bordeaux (ISM : Institut des Sciences Moléculaires, Bordeaux I) sur un spectromètre Nicolet 6700 (Thermo Optek). Les mesures ont été réalisées en réflexion diffuse sur l'accessoire Smart Collector prêté par la

société Thermo Fisher. Les échantillons ont été dilués à 1% massique dans du CsI et les spectres enregistrés sur la gamme 150-1000 cm^{-1} .

Plusieurs modèles ont été développés pour tenter de décrire quantitativement l'intensité du rayonnement diffus réfléchi. Le modèle le plus utilisé est celui de Kubelka-Munk^[117]. Cette conversion permet d'extraire le phénomène de diffusion de celui de l'absorption. Elle a été appliquée à l'ensemble des spectres et est exprimée ci-dessous :

$$\text{Équation 23 : } f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{s}$$

Avec R coefficient de réflexion de l'échantillon qui est en couche épaisse, K coefficient d'absorption et s coefficient de diffusion.

Le spectre de réflexion consiste en un graphique où $f(R)$ est portée en fonction du nombre d'onde.

IV.4.2. Analyse vibrationnelle des oxyapatites

IV.4.2.1. Bilan bibliographique

La structure de l'apatite est composée d'un arrangement quasi-compact des groupements tétraédriques SiO_4 . Les liaisons Si-O dans les tétraèdres étant plus fortes^[35, 118]^[119] que les liaisons La-O, le spectre vibrationnel de l'apatite sera partagé en vibrations internes (liaisons fortes dans les SiO_4) et en vibrations externes (liées au reste de la structure).

Les modes internes de vibrations de l'unité SiO_4 isolée, sont divisés en quatre modes de vibrations décrits à la Figure 62 : un mode symétrique d'élongation de fréquence ν_1 , un mode symétrique de déformation angulaire ν_2 , un mode asymétrique d'élongation ν_3 et un mode asymétrique de déformation angulaire ν_4 .

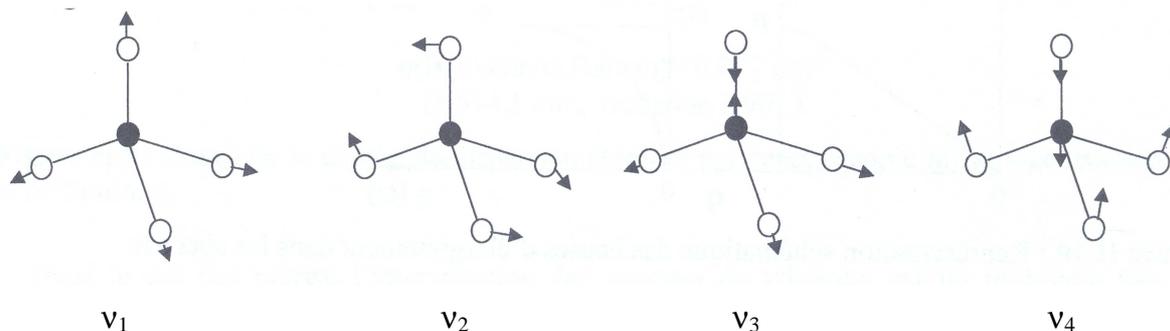


Figure 62 : Modes de vibrations de l'unité SiO_4

Dans le cas d'un tétraèdre parfaitement symétrique, ces modes de vibrations seront soit actifs en infrarouge (variation du moment dipolaire de la molécule) soit actifs en Raman (changement de polarisabilité de la molécule). Cependant, dans le cas d'un tétraèdre réel, qui n'est plus parfaitement symétrique, aucun mode n'est silencieux (inactif en infrarouge et en Raman). Les modes de vibrations ν_1 et ν_2 seront pourtant plus intenses en spectroscopie Raman alors que les modes ν_3 et ν_4 seront plus intenses en spectroscopie infrarouge^[118, 119].

Seul Rodriguez-Reina et coll.^[118] ont proposé une étude vibrationnelle complète des phases apatites silicatées au lanthane. Ces auteurs ont suivi par spectroscopies Raman et infrarouge la formation d'oxyapatite par mécano-synthèse. Les spectres Raman obtenus sur un mélange La_2O_3 /silice amorphe et broyé pendant une durée variable (de 1h à 18h) puis calciné entre 400 et 800°C sont représentés à la Figure 63.

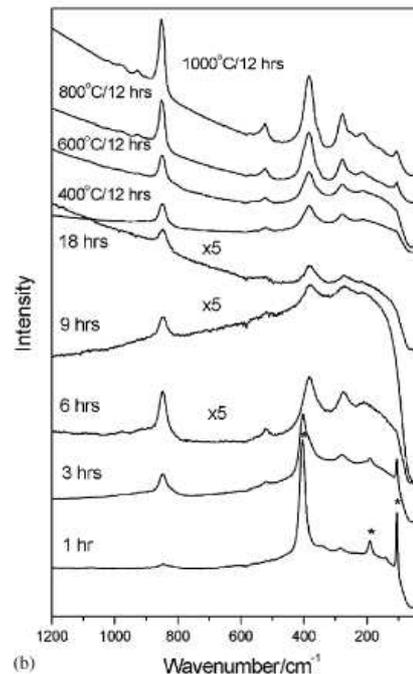


Figure 63 : Spectres de diffusion Raman d'un mélange La_2O_3 /silice amorphe, broyé pendant une durée variable et traité thermiquement à différentes températures dans le but de former de l'oxyapatite^[118]

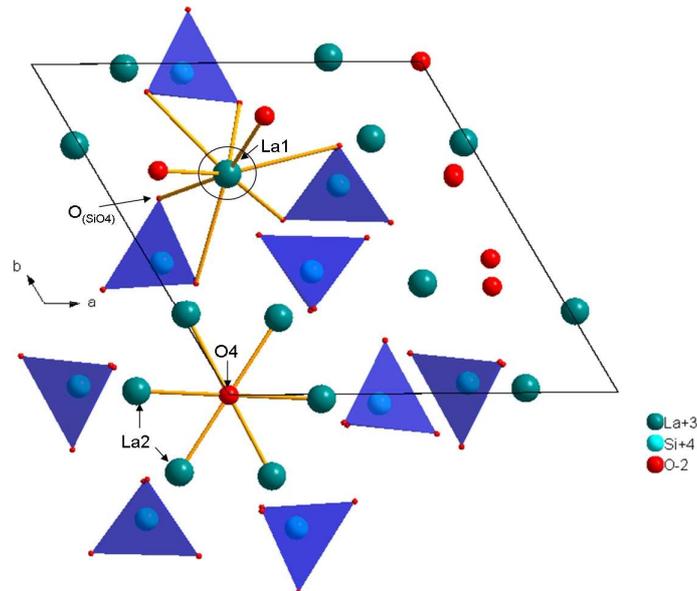
Les attributions proposées par ces auteurs pour les différentes bandes de vibrations sont regroupées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Attribution des bandes de vibrations du spectre de l'oxyapatite proposée par Rodriguez-Reina et coll.^[118]

Fréquences (cm ⁻¹)		Attributions
Raman	Infrarouge	
978	988, 915, 881	v ₃ mode asymétrique d'élongation des SiO ₄
853, 845	861, 842	v ₁ mode symétrique d'élongation des SiO ₄
523	539, 506, 485	v ₄ mode asymétrique de déformation des SiO ₄
383	457, 399	v ₂ mode symétrique de déformation des SiO ₄
353	352	La-O
	290	Translation et vibration des SiO ₄
277	256	La-O et vibration des SiO ₄
247, 213	230, 196	Translation et vibration des SiO ₄

L'attribution des bandes de vibrations propres aux tétraèdres silicatés a été repris récemment par Lucazeau et coll.^[119] qui ont suivi l'évolution de ces bandes avec la température dans les composés La_{10-x}Si_{6-y}(Al, Fe)_yO_{26±δ}.

Les attributions de ces différentes bandes de vibrations sont néanmoins peu précises et ne permettent pas de dissocier les différentes vibrations La-O (La1-O_(SiO4), La2-O_(SiO4) et La2-O₄) de la structure de l'oxyapatite (Figure 64).

**Figure 64 : Représentation de la structure cristalline de la phase La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ dans le groupe d'espace P6₃/m**

Il est donc indispensable de reprendre les investigations de Rodriguez-Reina et coll.^[118] et de réaliser une attribution précise des différentes bandes de vibrations, et plus particulièrement de celles relatives aux vibrations des oxygènes de la structure, de manière à extraire la réponse des vibrations des oxygènes O4. Il sera ainsi possible de visualiser l'effet de la composition et de la température sur la signature vibrationnelle des oxygènes O4 et ainsi de comprendre l'influence de celles-ci sur les propriétés de conduction.

IV.4.2.2. Modélisation de l'oxyapatite

IV.4.2.2.1. Technique de modélisation

Des calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel LADY (LAttice DYnamique), qui est une version améliorée du logiciel CRYME (CRYstal MEchanics)^[120], et ce en collaboration avec le Dr. Mikhaïl Smirnov de l'Institut Fock de Physique de l'Université de Saint-Pétersbourg. Il permet de modéliser les spectres de diffusion Raman mais également de déterminer différentes propriétés d'un cristal (sa structure, ses propriétés dynamiques, les constantes piézoélectriques, etc.). L'utilisateur doit saisir les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, groupe d'espace) qui vont servir à réaliser le calcul souhaité.

Les potentiels interatomiques servant à modéliser les liaisons dans la structure sont calculés soit à partir de constantes de force k , obtenues par l'approximation du champ de force de valence (de type VFF : *Valence Force Field*), soit à partir de paramètres empiriques introduits dans une fonction analytique (de type IAP : *InterAtomic Potential*).

La première méthode (VFF) permet d'attribuer une constante de force particulière pour chacune des liaisons et de calculer ainsi un potentiel interatomique propre à chaque liaison (Équation 24).

$$\text{Équation 24 : } \Phi_{ij} = \frac{1}{2} kx^2$$

Avec k la constante de force (en aJ/Å, avec 1 aJ (attojoule) $\rightarrow 10^{-18}$ J), et x^2 qui traduit le déplacement des ions.

Ces constantes de force sont le plus souvent répertoriées dans la littérature et varient logiquement en fonction de la longueur de la liaison entre les ions.

La deuxième méthode (IAP) consiste à paramétrer l'ensemble des forces à courtes distances entre deux ions. Le potentiel interatomique est défini, dans ce cas, par une fonction analytique de type Buckingham (Équation 25), qui comprend les répulsions de Pauli à courtes distances et les forces de dispersion de Van Der Waals. Cette fonction sera décrite plus précisément dans le chapitre V (paragraphe V.2.2). Elle permet de considérer l'évolution de la force de la liaison en fonction de la distance interatomique r_{ij} entre les deux ions considérés contrairement à la méthode VFF.

$$\text{Équation 25 : } \Phi_{ij} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

Avec r_{ij} la distance interatomique entre deux ions et A_{ij} , ρ_{ij} et C_{ij} les paramètres empiriques dérivés.

Les calculs sont réalisés en couplant ces deux méthodes. Toutes les interactions entre les ions ponctuels sont modélisées par une fonction de type Buckingham (Équation 25), dont les paramètres empiriques ont été affinés. Ils sont regroupés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Potentiels utilisés pour la modélisation de l'oxyapatite.

Interactions	Potentiel interatomique		
	A_{ij} (aJ [*])	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (aJ Å ⁻⁶)
La1 - O	611,327	0,3044	0
La2 - O	733,593	0,3044	0
Si - O	205,682	0,321	1,708
O - O	3646,841	0,149	4,468

* avec 1 aJ (attojoule) $\rightarrow 10^{-18}$ J

Les tétraèdres silicatés n'étant pas parfaitement symétriques, un potentiel de type VFF est ajouté pour modéliser chacune des liaisons Si-O dans le tétraèdre. Les constantes de forces k sont ajustées en fonction de la longueur de la liaison et varient entre 0,8 et 1,7 aJ/Å.

IV.4.2.2.2. Acquisition et modélisation des spectres

Le spectre vibrationnel de la poudre La_{9,33}-carbo, de composition calculée La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ (Tableau 18), est enregistré et représenté à la Figure 65. Il est superposé aux bandes calculées à l'aide du logiciel LADY. Les intensités des bandes calculées n'ont pas été réaffinées et ne sont pas représentatives des intensités mesurées expérimentalement.

Le spectre expérimental est caractérisé par deux domaines distincts de vibrations : en dessous et au dessus de 700 cm⁻¹. Le domaine haute fréquence ($\nu > 700$ cm⁻¹) correspond logiquement aux modes de vibrations internes des tétraèdres SiO₄^[118, 121].

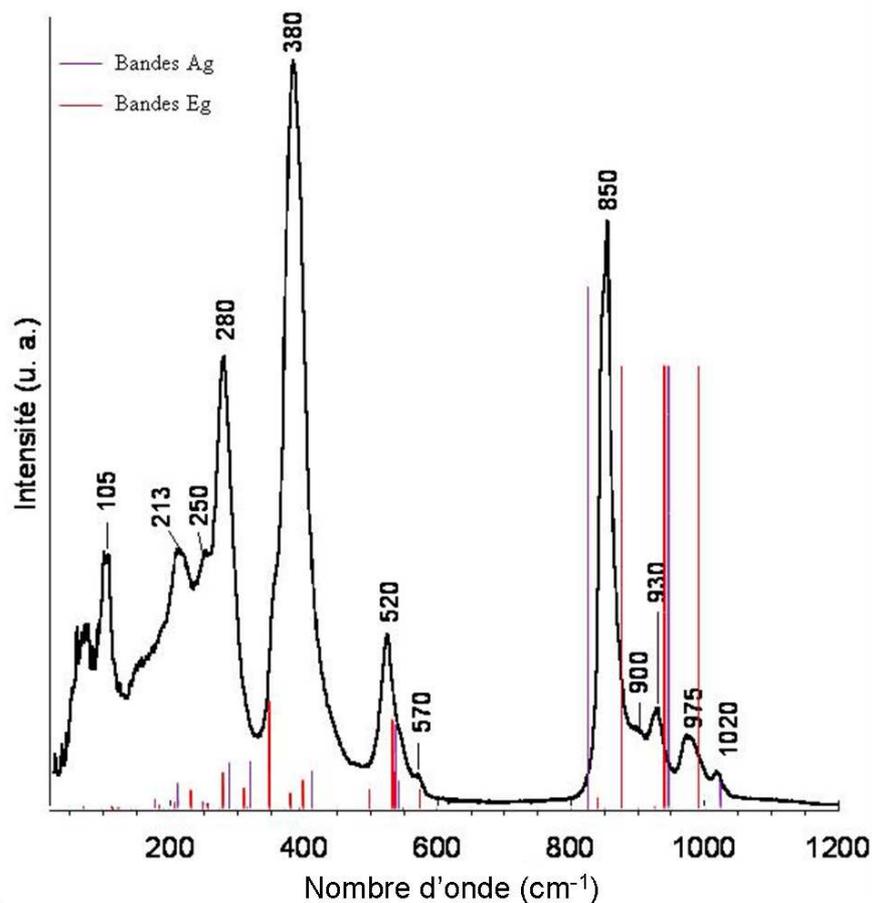


Figure 65 : Spectre de diffusion Raman de la poudre La_{9,33}-carbo superposé aux bandes calculées par le logiciel LADY

La modélisation du spectre vibrationnel de l'oxyapatite, présentée dans le Tableau 26 et à la Figure 65, permet de proposer une attribution des bandes de vibrations plus précise que celle proposée précédemment par Rodriguez-Reina^[118].

Tableau 26 : Attribution des bandes de vibrations Raman calculées par le logiciel LADY pour le composé $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$

Nombre d'onde (cm^{-1})		Attributions
calculées	Expérimentales	
116, 180, 213, 276	109, 173, 213, 280	Vibrations La-O(SiO_4)
251,	250	Vibrations de l'oxygène O4 dans la direction parallèle à z
575	570	Vibrations de l'oxygène O4 dans le plan xy
317, 322, 372, 393, 413	300 à 440 (bandes larges et asymétriques)	ν_2 mode symétrique de déformation des SiO_4 (superpositions de plusieurs bandes) et vibrations La-O
533, 538, 543, 550	520	ν_4 mode asymétrique de déformation SiO_4
827, 839, 875	850	ν_1 mode symétrique d'élongation des SiO_4
924, 945, 1022	900, 930, 975, 1020	ν_3 mode asymétrique d'élongation des SiO_4

Le spectre Raman est composé de deux groupes de vibrations. Le premier au dessus de 800 cm^{-1} correspond aux modes d'élongation des tétraèdres silicatés. Ces bandes de vibrations ne sont pas être affectées par le changement de composition puisque le nombre de groupements silicate dans l'apatite ne varie pas d'une formulation à l'autre. C'est pour cela, que dans la suite de ce document seul le domaine de fréquences compris entre 20 et 680 cm^{-1} sera présenté et discuté.

Le deuxième domaine en dessous de 600 cm^{-1} contient à la fois les modes de déformation des tétraèdres silicatés et les modes de vibration de l'oxygène O4 situé au sein des tunnels de lanthane. Les oxygènes O4 peuvent bouger dans le plan xy défini par les atomes de lanthane et aussi hors du plan. On aura donc deux modes de vibrations bien distincts, un premier mode d'élongation, dans le plan et situé à 570 cm^{-1} , puis un second beaucoup plus bas en fréquence, à 270 cm^{-1} , puisqu'il résulte d'un déplacement hors du plan des atomes. Ces bandes sont très peu intenses et sont situées dans les « pieds » d'autres bandes.

Les spectres Raman sont ensuite enregistrés pour les trois composés à teneur en oxygène variable. L'étude est centrée plus particulièrement sur l'évolution, avec la stoechiométrie et avec la température, des deux modes de vibrations de l'oxygène O4 qui seront notées dans la suite B1 pour la bande à 250 cm^{-1} , et B2 pour la bande à 570 cm^{-1} . Les mesures de conductivité ont montré qu'en fonction de la composition de l'apatite, les températures « d'amorçage » de la conductivité sont différentes (paragraphe IV.2.2). Il est

possible de vérifier si ces différences sont également visibles d'un point de vue vibrationnel, c'est à dire si elles correspondent à des changements structuraux.

IV.4.3. Evolution des spectres de diffusion Raman avec la composition.

IV.4.3.1. Résultats

Les analyses spectroscopiques sont effectuées sur les poudres notées $\text{La}_n\text{-La}_2\text{O}_3$ et $\text{La}_n\text{-carbo}$ dont les compositions affinées sont présentées dans le Tableau 18.

Les différents spectres Raman obtenus sont représentés à la Figure 66.

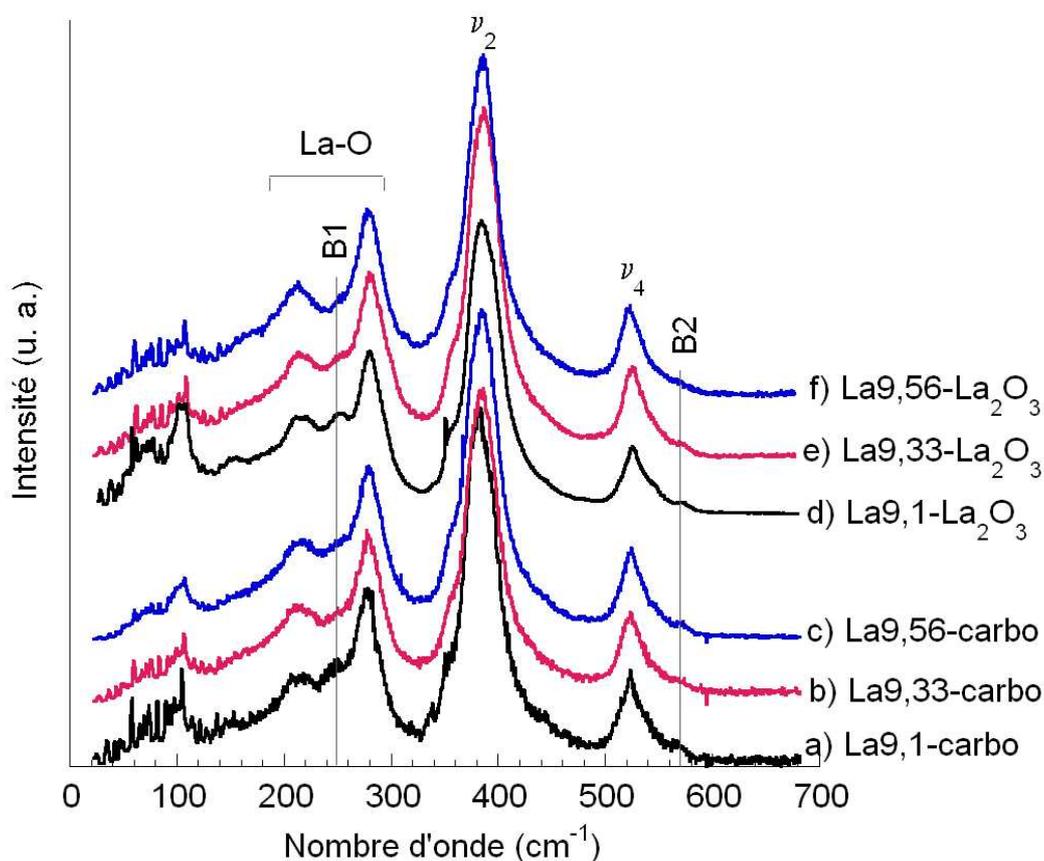


Figure 66 : Spectres de diffusion Raman des différentes compositions d'oxyapatites synthétisées avec un carbonate de lanthane ($\text{La}_n\text{-carbo}$) et synthétisées via de l'oxyde de lanthane ($\text{La}_n\text{-La}_2\text{O}_3$)

L'intensité des deux bandes de vibration B1 et B2 décroît fortement au fur et à mesure que des ions oxyde sont introduits dans la structure. Ces bandes vont jusqu'à presque disparaître dans le cas des compositions qui sont légèrement sur-stœchiométriques en oxygène ($\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$ de composition calculée $\text{La}_{9,40}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,11}$ et $\text{La}_{9,56}\text{-carbo}$ de composition calculée $\text{La}_{9,42}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,13}$). Comme indiqué précédemment, l'amplitude des

bandes caractéristiques des vibrations des tétraèdres silicatés, n'évolue pas avec le changement de stœchiométrie de la poudre. Ces bandes ne seront plus étudiées par la suite.

A titre d'exemple la décomposition du spectre de la poudre de composition La_{9,33}-carbo (de composition calculée La_{9,33}(SiO₄)₆O₂) est présentée à la Figure 67. Ces décompositions ont été réalisées de manière identique quelle que soit la composition étudiée.

La région analysée pour chacun des spectres est comprise entre 130 cm⁻¹ et 680 cm⁻¹. Elle comporte 12 modes de vibrations correspondant, d'après les calculs (Tableau 26), aux vibrations des liaisons La-O_(SiO₄) (notées de 1 à 5 et 12) et à celles des entités SiO₄ (notées de 6 à 11).

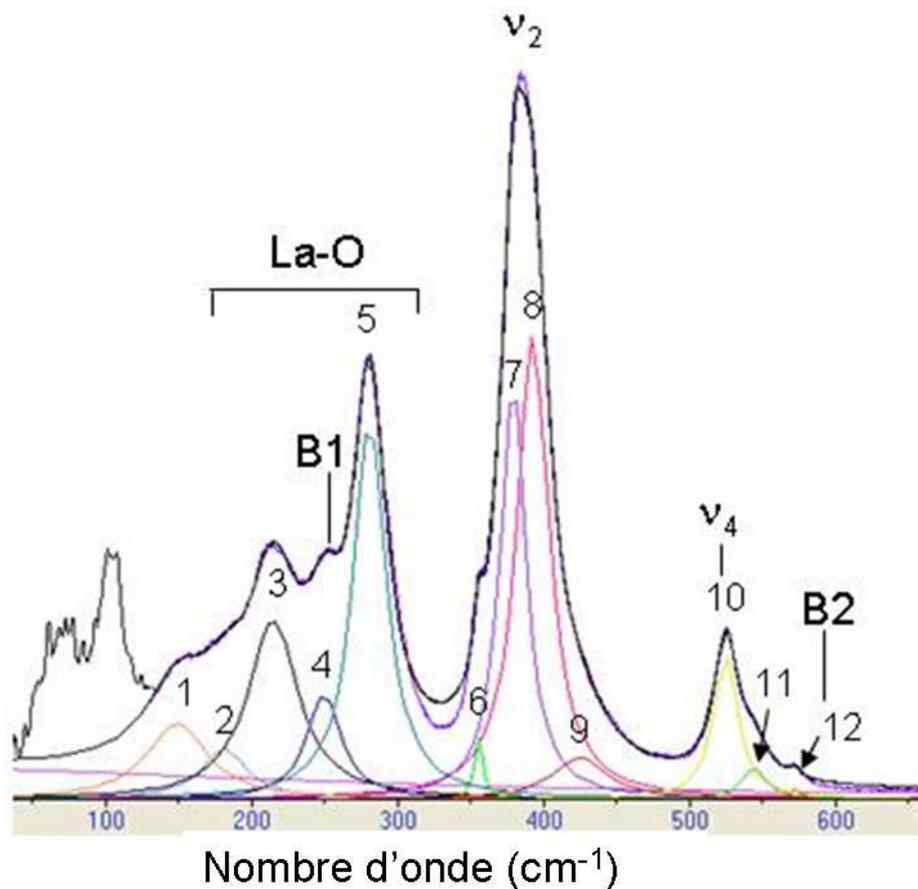


Figure 67 : Décomposition du spectre Raman pour la composition La_{9,33}-carbo

La Figure 68 représente l'évolution de l'amplitude des bandes B1 et B2, en fonction du nombre de cations lanthane dans la composition calculée de l'apatite (Tableau 18), et par conséquent du nombre d'ions oxyde par maille. L'amplitude des bandes B1 et B2 diminue en fonction du nombre croissant de cations lanthane et d'ions oxyde introduits dans la structure. Cette corrélation entre les évolutions des intensités observées pour ces deux bandes de vibrations laisse penser qu'elles appartiennent effectivement aux modes de vibration d'un même atome (ion O4), ce qui permet de confirmer l'attribution vibrationnelle proposée (Tableau 26).

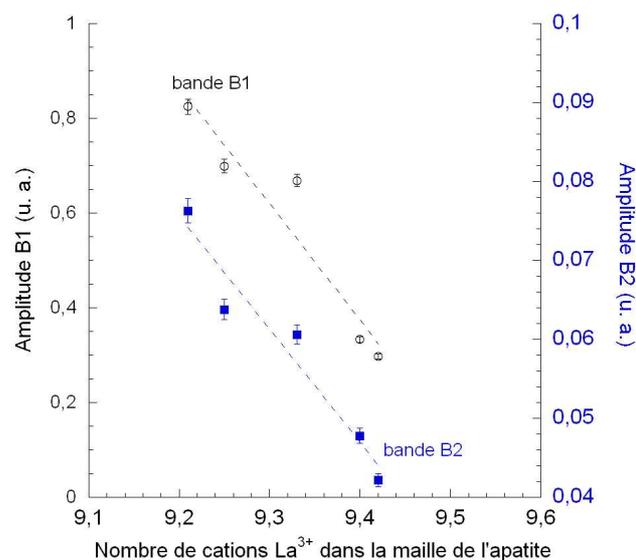


Figure 68 : Evolution de l'amplitude des bandes B1 et B2 en fonction de la composition

La largeur des bandes, associées aux vibrations La-O de la structure, est mesurée à mi-hauteur. L'évolution de ces valeurs est tracée pour chacune des compositions (Figure 69).

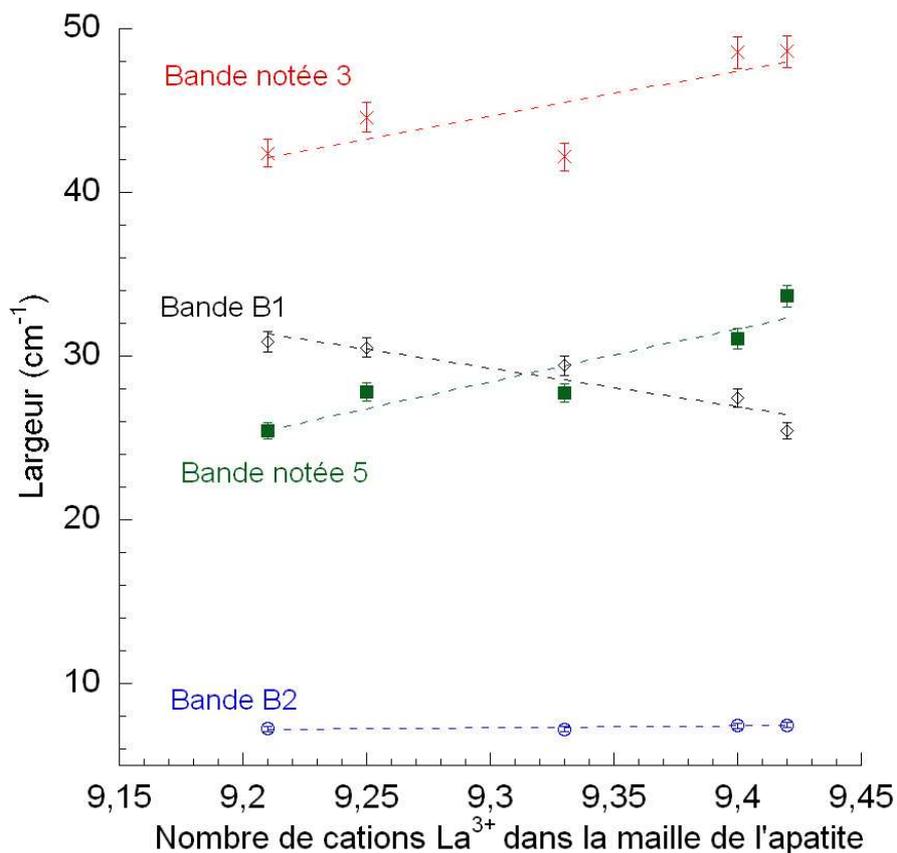


Figure 69 : Evolution de la largeur des bandes Raman, associées aux vibrations La-O de la structure, en fonction de la composition

La largeur des bandes numérotées 3 (213 cm^{-1}) et 5 (280 cm^{-1}) augmente fortement avec le nombre de cations lanthane et d'ions oxyde introduits, alors que la largeur de la bande B2 évolue peu et que celle de la bande B1 diminue.

Les déplacements en fréquence des bandes sont inférieurs à 2 cm^{-1} et ne sont donc pas significatifs.

IV.4.3.2. Discussions

Au fur et à mesure que la quantité d'ions oxyde augmente dans la structure de l'apatite, il semblerait qu'un désordre important se crée. Les ions O4 situés dans les grands tunnels de conduction doivent vraisemblablement s'écarter de leur position d'origine au fur et à mesure que des ions oxyde sont introduits en position interstitielle, afin d'accueillir ces derniers. L'environnement des cations lanthane, bordant les grands tunnels, est ainsi grandement modifié par ces ions supplémentaires mais également par le déplacement induit des ions O4. La longueur de la liaison La₂-O4 et, par conséquent, la distribution des distances

La-O sont alors modifiées, ce qui se devrait se traduire par une modification de la signature vibrationnelle de ces bandes. L'élargissement des bandes de vibrations La-O_(SiO₄), notées 3 et 5 (Figure 69), et la quasi disparition des bandes B1 et B2 (diminution de leur amplitude et de leur largeur à mi-hauteur, Figure 68 et Figure 69), en fonction de la composition pourraient alors être à rapprocher du fait de la présence d'ions oxyde en positions interstitielles dans les canaux de conduction.

Ces résultats montrent également que les bandes de vibrations La-O, dans le cas des compositions sous-stœchiométriques en oxygène, sont mieux définies (largeur des bandes moins importante). Ceci pourrait traduire le fait que les ions situés dans les grands canaux de conduction sont répartis de façon plus ordonnée que dans le cas des compositions sur-stœchiométriques.

Des expériences à basse température (-185°C) ont été réalisées afin de mieux discerner les différentes bandes de vibrations La-O et de confirmer les évolutions observées à température ambiante. A cette basse température, la structure est figée et les bandes Raman sont affinées, ce qui permet de décomposer plus facilement le spectre.

La Figure 70 montre les spectres obtenus pour les compositions stœchiométrique et sur-stœchiométrique en oxygène (La_{9,56}-La₂O₃ de composition calculée La_{9,40}(SiO₄)₆O_{2,11}). La signature vibrationnelle des oxygènes de la structure est effectivement modifiée par le changement de stœchiométrie de l'apatite : les bandes B1 et B2 voient leur intensité diminuer avec l'ajout d'ions oxyde.

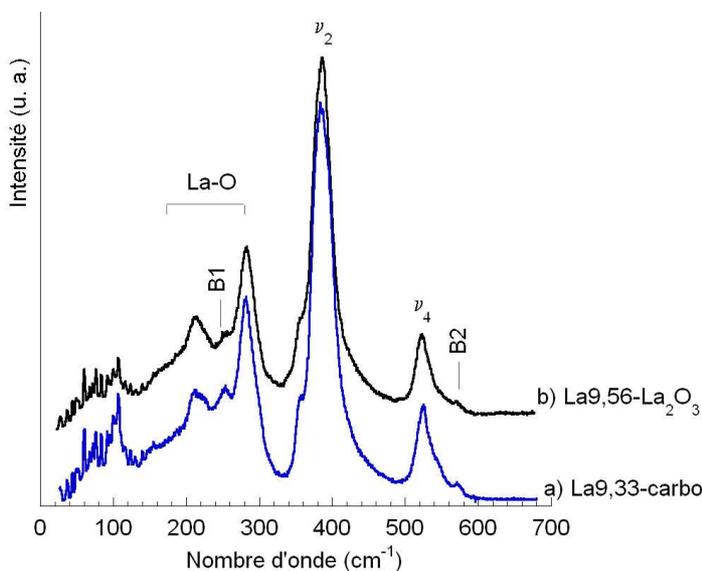


Figure 70 : Spectres de diffusion Raman de deux compositions d'oxyapatites enregistrés à -185°C

Cette première partie de l'étude par spectroscopie Raman a permis de repérer les bandes de vibrations les plus « affectées » par le changement de stœchiométrie de

l'oxyapatite. En effet, au fur et à mesure que des ions oxyde sont introduits dans la maille de l'apatite, la signature vibrationnelle des oxygènes de la structure est modifiée. Elle pourrait être attribuée à l'apparition d'un désordre important dans les tunnels de conduction qui pourrait avoir un impact majeur sur la conductivité de ces matériaux.

Une étude Raman en température de ces différents échantillons est alors entreprise. L'effet de la température sur ces composés devrait permettre de fournir une énergie suffisante pour activer la mobilité ionique, et ce malgré l'absence d'un champ électrique externe.

IV.4.4. Evolutions des spectres de diffusion Raman avec la température

IV.4.4.1. Résultats

Les spectres Raman enregistrés en fonction de la température sur les trois compositions $\text{La}_{9,21}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,80}$, $\text{La}_{9,25}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,88}$ et $\text{La}_{9,40}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,11}$ (qui est légèrement sur-stoechiométrique en oxygène) sont représentés aux figures 70, 71 et 72.

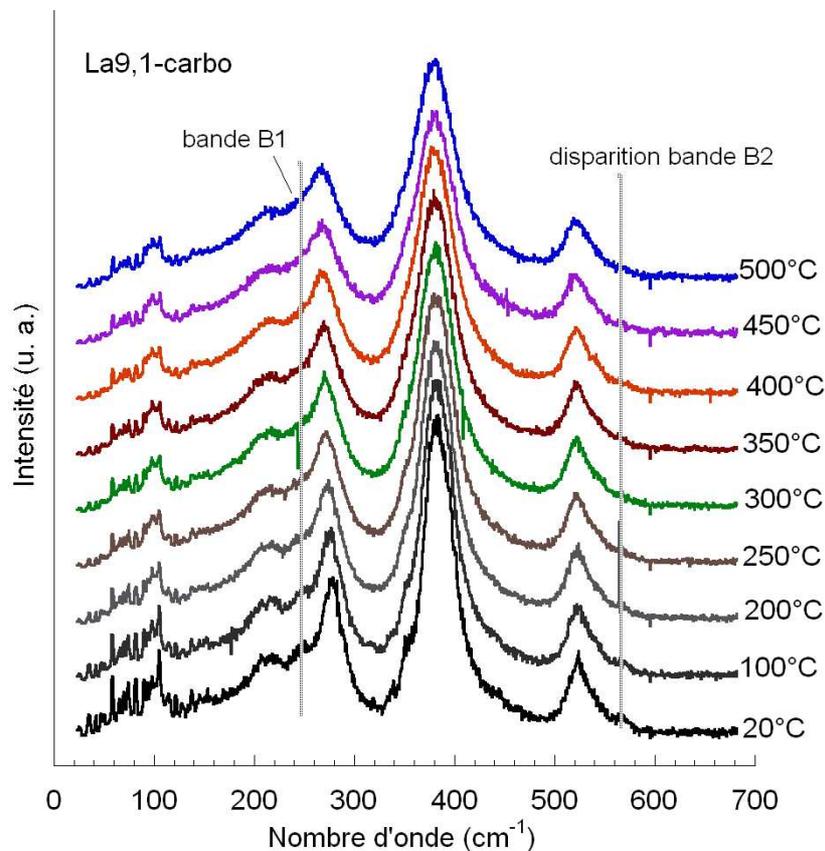


Figure 71 : Evolution en température du spectre de diffusion Raman de la composition $\text{La}_{9,1}\text{-carbo}$ (composition calculée $\text{La}_{9,21}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,80}$)

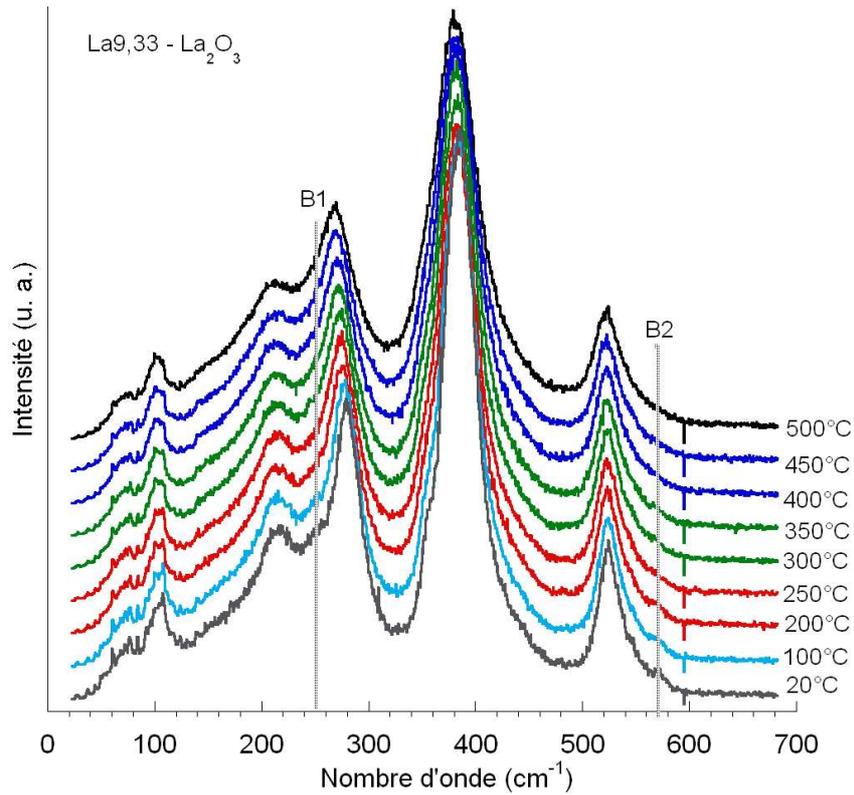


Figure 72 : Evolution en température du spectre de diffusion Raman de la composition $\text{La}_{9,33} - \text{La}_2\text{O}_3$ (composition calculée $\text{La}_{9,25}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,88}$)

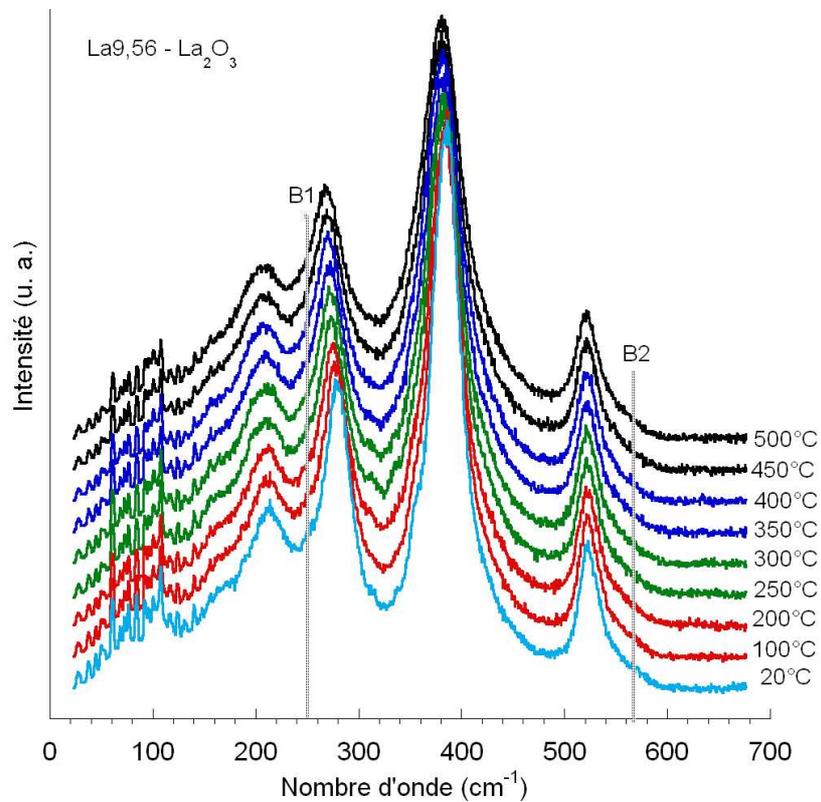


Figure 73 : Evolution en température du spectre de diffusion Raman de la composition $\text{La}_{9,56} - \text{La}_2\text{O}_3$ (composition calculée $\text{La}_{9,40}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,11}$)

Les bandes relatives aux vibrations des tétraèdres silicatés, situées entre 350 et 440 cm^{-1} et à 520 cm^{-1} , sont faiblement modifiées par le changement de température. D'une manière générale, ces bandes s'élargissent avec la température.

Les plus grosses variations observées en température sont celles liées aux vibrations des bandes B1 et B2. L'amplitude de ces deux bandes diminue fortement et la bande B2 va jusqu'à disparaître en température. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour la composition sur-stœchiométrique en oxygène $\text{La}_{9,56}\text{-La}_2\text{O}_3$ qui est bonne conductrice ionique. La bande B2 disparaît dès 100°C pour cette dernière, et dès 200°C pour la composition $\text{La}_{9,33}\text{-La}_2\text{O}_3$, alors que dans le cas de la composition $\text{La}_{9,1}\text{-carbo}$ cette disparition n'est effective qu'à 350°C. Ces températures sont très proches des températures « d'amorçage » de la conductivité ionique, observées lors des mesures par spectroscopie d'impédance (paragraphe IV.2.2).

Un fort élargissement des bandes de vibrations centrées à 210 cm^{-1} et 280 cm^{-1} (notées 3 et 5, Figure 67), adjacentes à la bande B1, est observé avec la température croissante pour les trois compositions. La largeur de ces bandes va jusqu'à doubler de la température ambiante à 500°C.

IV.4.4.2. Discussions

L'ensemble de ces variations peut être associé aux fortes vibrations, et éventuellement aux déplacements, des ions oxyde O4 avec la température. Ainsi, l'environnement des cations lanthane proches va être modifié, ce qui devrait provoquer un changement dans la distribution des distances La-O et par conséquent sur la signature vibrationnelle de ces bandes de vibrations.

Cette étude montre que la spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur les mouvements des ions dans la structure de l'oxyapatite. Ces premiers résultats nécessitent d'être validés par des investigations complémentaires (infrarouge lointain en température, analyses spectroscopiques sous champ électrique, modélisation de spectres de diffusion Raman d'autres composés de structure apatite, etc.) afin de conforter les différentes hypothèses émises dans ce paragraphe.

Dans cette optique, des calculs *ab initio* (utilisation du logiciel CRYSTAL06^[122, 123]) sont actuellement menés en collaboration avec M. Smirnov, pour valider l'attribution exacte

des bandes de vibrations. Des premières mesures ont été également réalisées par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse, afin de mieux discerner les différentes vibrations La-O. La migration des ions oxyde le long des grands tunnels de conduction doit engendrer des déplacements importants des cations lanthane La2 environnants (contraction et expansion des triangles La2 formant les grands tunnels), créant ainsi un fort moment dipolaire. Ce phénomène doit engendrer une augmentation significative de l'intensité des bandes B1 et B2 en spectroscopie infrarouge, et plus particulièrement de la bande B1, caractéristique des déplacements des oxygènes O4 hors du plan des atomes de lanthane, ce qui va induire une plus grande variation du moment dipolaire.

La Figure 74 montre les premiers résultats obtenus par spectroscopie infrarouge lointain en réflexion diffuse. Les spectres IR sont normalisés sur l'aire intégrée du massif compris entre $842-956\text{ cm}^{-1}$. Ce massif correspond aux bandes de vibrations des unités SiO_4 . Les aires de ces dernières sont constantes pour les trois compositions puisque seule la quantité de cations lanthane et par conséquent d'ions oxyde évolue d'une composition à l'autre.

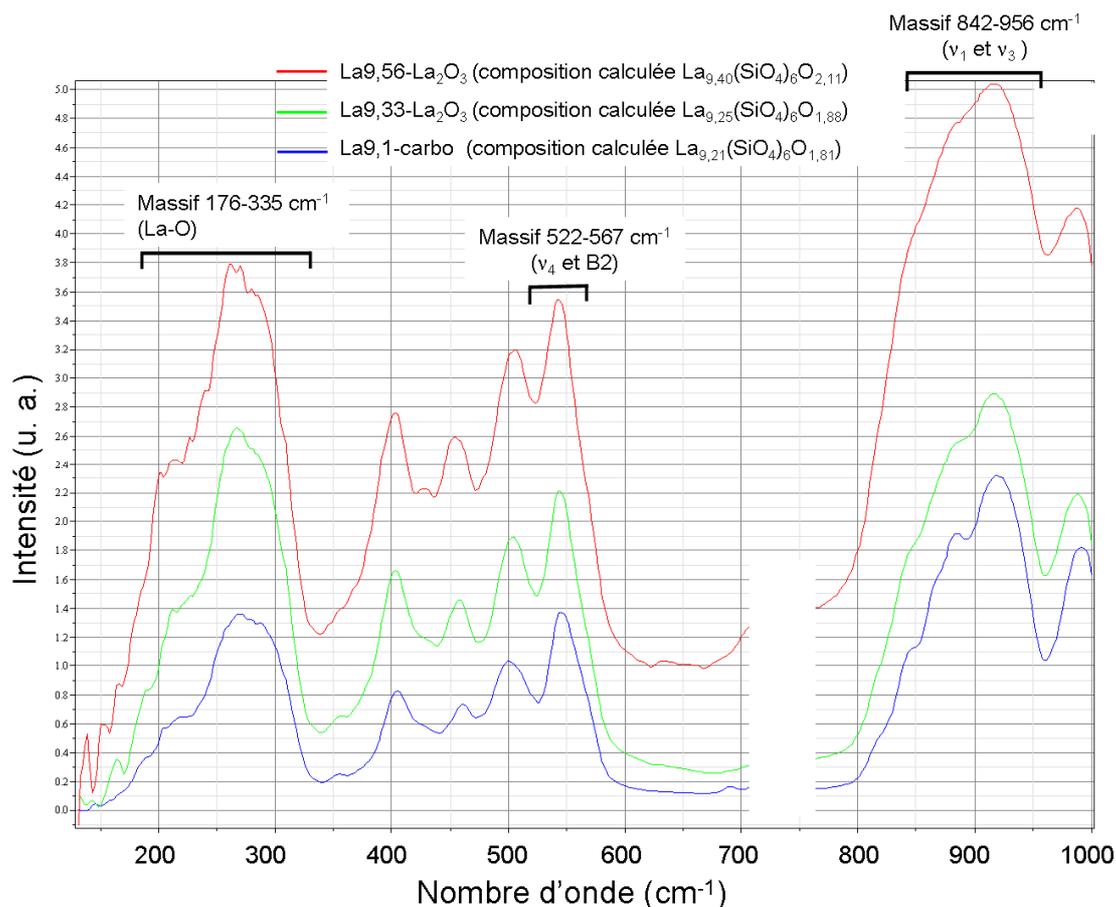


Figure 74 : Spectres infrarouges en réflexion diffuse des différentes compositions d'oxyapatites

Les intensités intégrées des massifs situés entre 176 et 335 cm^{-1} et entre 522 et 567 cm^{-1} (caractéristiques des vibrations La-O) sont reportées à la Figure 75. Ces intensités augmentent de façon constante avec le nombre croissant d'ions oxyde et de cations lanthane introduits dans la structure. Cette constatation permet de confirmer que ces bandes sont bien caractéristiques des vibrations La-O de la structure et semble également montrer que les ions O4 sont fortement délocalisés au fur et à mesure que la quantité d'ions oxyde augmente.

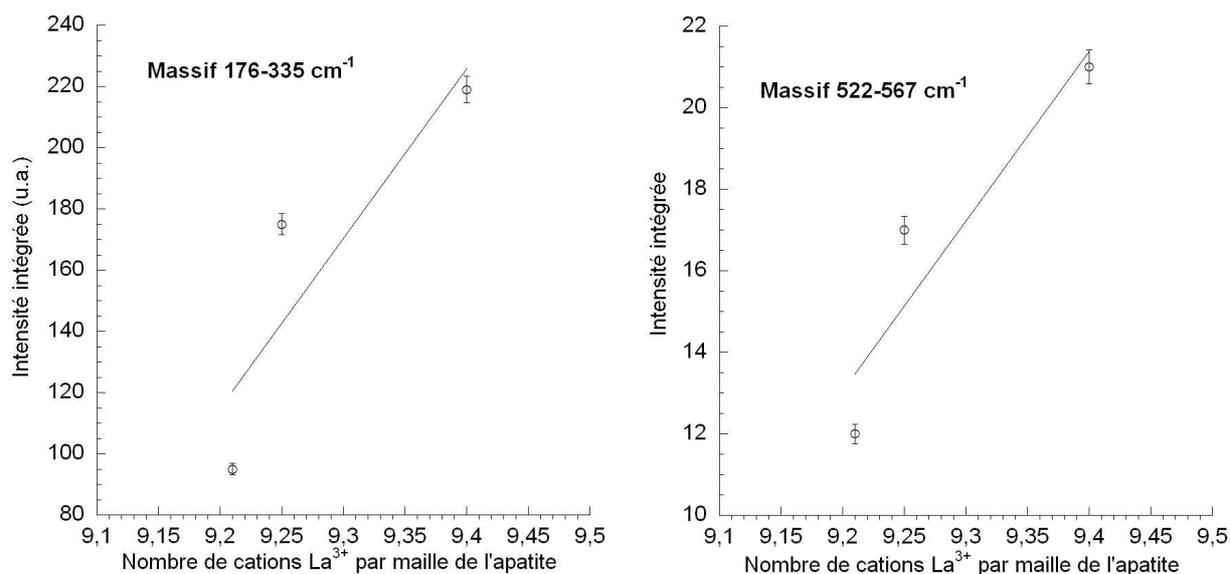


Figure 75 : Intensités intégrées calculées sur les massifs caractéristiques des vibrations La-O

Des mesures complémentaires en température permettraient d'obtenir des informations supplémentaires sur les déplacements des ions oxyde et sur les chemins et mécanismes de conduction dans ces matériaux.

IV.4.5. Conclusion

La spectroscopie Raman a permis d'obtenir une signature vibrationnelle assez précise des oxyapatites et de localiser les bandes de vibration associées aux mouvements des ions oxyde dans les canaux de conduction (bandes B1 et B2).

Ces deux bandes sont particulièrement affectées par le changement de stœchiométrie, tout comme les autres bandes caractéristique des vibrations La-O. Ce changement se traduit par un élargissement des bandes $\text{La-O}_{(\text{SiO}_4)}$, centrées à 210 cm^{-1} et 280 cm^{-1} (notées 3 et 5) et par une diminution de l'amplitude et de la largeur des bandes B1 et B2 à 250 cm^{-1} et 570 cm^{-1}

au fur et à mesure de l'introduction d'ions oxyde supplémentaires dans la maille de l'oxyapatite. La modification de la signature vibrationnelle de ces liaisons est vraisemblablement à mettre en relation avec un changement dans la distribution des distances La-O, lié à la présence d'ions oxyde en positions interstitielles. En effet, au fur et à mesure que des ions oxyde sont introduit dans la maille, ils vont perturber les positions des cations lanthane et des ions O4 proches. Un désordre important dans les tunnels de conduction de l'oxyapatite semble ainsi être créé et pourrait être favorable à la propriété de conduction.

L'étude en température a été réalisée dans le but de fournir une énergie suffisante pour activer la mobilité ionique, et ce malgré l'absence d'un champ électrique, afin de mettre en évidence un changement de la signature vibrationnelle du spectre. Les résultats ont montré que les ions O4 semblent également se déplacer avec la température, affectant ainsi l'ensemble des liaisons La-O : fort élargissement des bandes centrées à 210 cm^{-1} et 280 cm^{-1} , et disparition des bandes B1 et B2 à 250 cm^{-1} et 570 cm^{-1} . Ce phénomène est d'autant plus marqué et visible à basse température pour les compositions sur-stœchiométriques en oxygène, qui présentent de bonnes valeurs de conductivité ionique.

Ces premiers résultats nécessiteraient cependant une étude plus approfondie de chacune des bandes de vibrations de la structure de l'oxyapatite (calculs *ab initio*, infrarouge lointain en température). Ces analyses pourraient apporter des informations supplémentaires sur la présence d'ions en positions interstitielles dans les canaux. Elles pourraient également apporter des renseignements sur le déplacement des ions oxyde et son effet sur la structure, notamment sur les atomes proches de l'ion mobile. Dans cette optique, chacune des bandes de vibrations de l'unité SiO_4 devra être étudiées plus en détail car selon certains auteurs^[74, 77] les tétraèdres silicatés doivent subir une légère rotation lors du passage d'un ion oxyde dans leur environnement.

IV. 5. Conclusion

La spectroscopie d'impédance complexe a permis de suivre l'évolution des performances électriques des différentes compositions d'oxyapatites synthétisées *via* deux procédés différents. Les basses températures de synthèse et de frittage autorisées par l'emploi d'un carbonate de lanthane ont modifié la morphologie des grains par rapport aux matériaux obtenus *via* un procédé incluant de l'oxyde de lanthane comme réactif. Ce changement de

microstructure a vraisemblablement un impact direct sur les valeurs de conductivité, ce qui rend ardue les comparaisons absolues entre ces différents matériaux.

Néanmoins, l'évolution des propriétés de conduction ionique de ces différents matériaux montre que quel que soit le procédé utilisé, le fait de rajouter des ions oxyde supplémentaires dans la structure de l'oxyapatite permet d'améliorer ses performances, bien que la présence d'ions en positions interstitielles n'ait pu être mise clairement en évidence par diffraction des rayons X. Cette étude structurale montre néanmoins que le facteur d'agitation thermique U_{33} (suivant la direction Oz de la maille) des ions oxyde situés dans les canaux de conduction augmente fortement de la composition sous-stœchiométrique à la composition stœchiométrique. Cette évolution peut être liée à une augmentation d'un désordre de position statique ou dynamique.

L'étude par spectroscopie Raman a permis d'obtenir des informations sur les mouvements des ions dans la structure de l'oxyapatite. Elle a également permis de constater que les vibrations La-O étaient fortement affectées par le changement de stœchiométrie. Les intensités des bandes B1 et B2, à 250 cm^{-1} et 570 cm^{-1} , caractéristiques des modes de vibrations de l'oxygène O4, diminuent fortement au fur et à mesure de l'ajout d'ions oxyde dans les canaux de conduction. Ce phénomène pourrait être mis en relation avec l'apparition d'un désordre important dans les canaux de conduction de l'oxyapatite sur-stœchiométrique en oxygène. La modification de la signature vibrationnelle des liaisons La-O est également visible en température et pourrait être provoquée par le déplacement des ions O4 dans les canaux de conduction de l'oxyapatite.

Des méthodes de simulation numérique ont été utilisées, dans la suite de ce travail, afin de localiser de façon plus précise les défauts intrinsèques résultants du changement de stœchiométrie de l'apatite et de déterminer leur rôle sur la conductivité ionique. Elles permettent de modéliser la structure de l'apatite, de suivre le déplacement des ions et ainsi de définir un chemin et mécanisme de conduction favorable à la diffusion des ions oxyde le long des canaux de conduction.

Chapitre V :

Etude des mécanismes de conduction des
matériaux de structure apatite

Chapitre V - Etude des mécanismes de conduction des matériaux de structure apatite

V. 1. Introduction

Le premier chapitre de cette thèse a permis de présenter les travaux qui traitent des mécanismes de conduction ionique au sein de matériaux d'oxyapatites de composition $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ^[77, 124]. Pour la composition $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, la migration des ions oxyde serait privilégiée au sein des grands tunnels de conduction, le long d'un chemin « sinusoïdal » *via* uniquement des positions interstitielles. La nature des porteurs de charges ainsi que le chemin et le mécanisme de conduction associés sont toujours très discutés à ce jour.

L'objectif de ce chapitre vise à reprendre les investigations sur les chemins et mécanismes de conduction des oxyapatites de composition $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$, avec $x \geq 0$. Ces compositions présentent de bonnes valeurs de conductivité. Nous avons donc cherché à déterminer les paramètres structuraux responsables de ces bonnes performances. La conductivité ionique de l'oxyapatite étant très anisotrope (paragraphe I.2.3.2.1), nous avons décidé de cibler cette étude, plus particulièrement, sur la conduction des ions oxyde le long de l'axe c de la structure dans les grands tunnels de conduction.

Les méthodes « classiques » d'analyses (diffraction des rayons X, des neutrons, spectroscopie Raman, etc.) ne permettent pas d'identifier avec certitude les défauts à l'origine de la conduction, ni de suivre leur déplacement au sein des canaux de conduction. Nous nous proposons dans ce chapitre d'utiliser deux techniques de simulation, à l'échelle atomique, différentes et complémentaires pour répondre à ces problématiques.

La première méthode consiste à calculer la somme de valences de liaisons (*Bond Valence Method* : BV). Cette méthode est largement utilisée dans la chimie du solide et a été originellement développée pour évaluer des positions d'équilibres d'atomes dans les structures cristallines. Plus récemment, elle a été utilisée pour déterminer des chemins de conduction dans les cristaux et les verres conducteurs ioniques^[125-128]. Cette méthode nous permettra de trouver des positions stables pour les ions oxyde à partir desquelles un chemin de conduction le long des canaux de conduction de l'oxyapatite sera proposé.

La seconde méthode consiste à calculer des énergies de défaut. Cette technique de modélisation repose sur des calculs de minimisation de l'énergie du réseau cristallin. Elle

donne des informations à l'échelle atomique et a été largement utilisée pour l'étude du transport des ions oxyde^[129-131]. Dans cette étude, elle sera utilisée pour déterminer un chemin et un mécanisme (lacunaire ou interstitiel) de conduction favorables aux déplacements des ions oxyde et pour quantifier l'énergie de cette migration.

Les énergies de migration calculées par les méthodes de simulation doivent être comparées avec des valeurs d'énergie d'activation expérimentales afin de déterminer le mécanisme de conduction qui semble le plus probable. Les propriétés de conduction des apatites étant anisotropes (paragraphe I.2.3.2.1), il est préférable d'effectuer cette comparaison avec des valeurs d'énergie d'activation mesurées sur des monocristaux plutôt que sur des matériaux polycristallins. Malheureusement, il n'existe aucune valeur de conductivité ou d'énergie d'activation mesurées sur un monocristal d'apatite de composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Les valeurs mesurées sur des matériaux polycristallins d'apatites silicatées au néodyme ou au lanthane étant comparables^[46], nous avons décidé de prendre pour référence l'énergie d'activation mesurée parallèlement à l'axe c d'un monocristal de composition $\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ^[63] : $E_{//c} = 0,31$ eV (Tableau 5).

Il est également à noter que la détermination de potentiels adéquats nécessaires à la modélisation de la structure et de ses propriétés nécessite de connaître la structure cristalline du matériau considéré mais également d'autres grandeurs expérimentales telles que les constantes élastiques, les constantes diélectriques, etc. Malheureusement, à ce jour il y a un manque d'information important sur les propriétés intrinsèques des oxyapatites silicatées. Les résultats obtenus par le biais de ces deux méthodes de modélisation seront donc couplés afin de proposer un chemin et un mécanisme de conduction réalistes.

V. 2. Description des méthodes de modélisation utilisées

Les affinements de structure n'étant pas encore réalisés sur nos compositions au moment de cette étude, nous avons pris les paramètres structuraux de la composition stœchiométrique en oxygène $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, déterminés par Sansom et coll.^[76] par diffraction des neutrons (Figure 76). Ces paramètres structuraux serviront à la fois pour les calculs de valence de liaisons et des énergies de défauts.

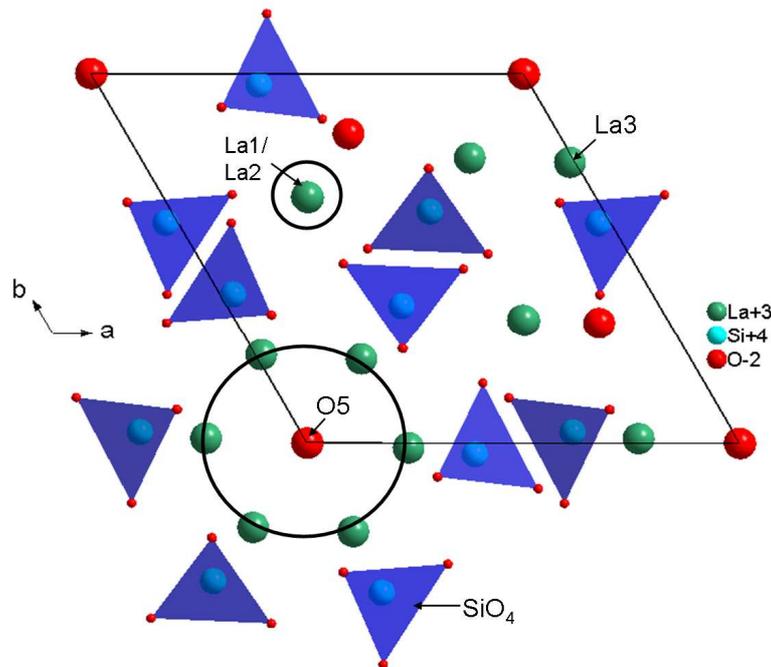


Figure 76 : Représentation de la structure cristalline de la phase $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ dans le groupe d'espace P-3 (déterminée par Sansom^[76])

La structure cristalline est décrite avec le groupe d'espace P-3 (Figure 76) moins symétrique que le groupe d'espace $P6_3/m$, plus souvent utilisé. Le passage du groupe d'espace $P6_3/m$ au groupe d'espace P-3 libère ainsi les contraintes sur les positions atomiques des cations de lanthane et des atomes d'oxygène des tétraèdres. La correspondance des sites cristallographiques de l'apatite entre ces deux groupes d'espace est indiquée dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Conversion des sites de symétrie du groupe d'espace $P6_3/m$ dans le groupe d'espace P-3^[54].

$P6_3/m$	P-3
La1(4f)	La1 (2d) La2 (2d)
La2 (6h)	La3 (6g)
Si (6h)	Si (6g)
O1 (6h)	O1 (6g)
O2 (6h)	O2 (6g)
O3 (12i)	O3 (6g) O4 (6g)
O4 (2a)	O5 (2c)

Dans le groupe d'espace P-3, les cations de lanthane sont alors disposés dans 3 sites notés La1, La2 et La3, et les oxygènes des tétraèdres silicatés sont disposés dans 4 sites notés O1, O2, O3 et O4. L'oxygène situé dans les grands canaux de conduction de l'oxyapatite est noté O5. Les sites La1 et La2 sont équivalents dans le groupe d'espace $P6_3/m$ du fait de la présence dans ce groupe d'espace d'un miroir perpendiculairement à la direction [001]. Il en est de même pour les sites O3 et O4.

Pour les calculs, les occupations partielles des sites contenant les atomes de lanthane sont traitées en utilisant la théorie du champ moyen. Toutes les interactions entre les ions sont pondérées par les taux d'occupation des sites considérés. Pour nos calculs, les lacunes de lanthane sont supposées être situées sur les sites notés La1/La2 (Figure 76). Cette hypothèse est en accord avec ce qui est prédit dans le chapitre IV (paragraphe IV. 3) et dans la littérature^[71, 73, 74]. Ces lacunes étant suffisamment éloignées des canaux de conduction, on s'attend à ce que les calculs effectués en champ moyen, le long des larges canaux (dans la direction c), traduisent correctement leur effet sur la conduction. La situation serait peut-être différente dans le cas d'une étude de la diffusion des anions perpendiculairement au tunnel de conduction. La circulation des ions oxyde dans cette direction sera probablement dépendante de la présence effective ou non de lacunes cationiques positionnées localement sur ces sites.

V.2.1. Méthode de calcul de la valence de liaisons (BV)

Le concept de la valence de liaisons a été introduit par Pauling au milieu du 19^{ème} siècle pour expliquer l'organisation des molécules organiques relativement simples.

Le concept de la méthode de la valence (BV) a depuis été largement affiné par différentes équipes et notamment par Brown et coll.^[132], qui ont proposé une relation mathématique liant la valence de liaisons et la longueur de liaisons. Cette méthode est relativement bien connue et documentée^[133-135], seules ses caractéristiques principales sont résumées dans cette partie. Elle permet de vérifier, très efficacement, la qualité des structures cristallines déterminées par diffraction. Plus récemment, cette méthode a été employée par Adams et coll.^[125-128, 136] pour modéliser des chemins de conduction et pour évaluer des valeurs de conductivité dans des cristaux ou des verres conducteurs ioniques.

Dans cette étude, la méthode de la valence va nous servir à localiser un ensemble de positions, dans les tunnels de conduction, où les ions oxyde peuvent se déplacer. Ces

positions doivent satisfaire au postulat de cette méthode, à savoir que : la somme des valences des liaisons individuelles v_{ij} , entre l'atome considéré i et les atomes environnants j , doit être égale à la valence de l'atome considéré V_i / i.e. son degré d'oxydation (Équation 26)^[133] :

$$\text{Équation 26: } \sum_j v_{ij} = V_i$$

La valeur de la valence d'une liaison v_{ij} dépend de la distance d_{ij} entre les deux atomes considérés (Équation 27), selon :

$$\text{Équation 27: } v_{ij} = \exp\left(\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b_{ij}}\right), \text{ } R_{ij} \text{ et } b_{ij} \text{ étant des paramètres empiriques.}$$

La valeur de R_{ij} est la longueur de liaison correspondant à une valence unité.

Les paramètres empiriques R_{ij} et b_{ij} utilisés pour modéliser les liaisons entre les ions sont ceux dérivés par Adams^[137] pour ses analyses de conduction ionique dans les solides ou verres. Ils sont regroupés dans le Tableau 28 et ont l'avantage, par rapport aux paramètres conventionnels, de prendre en compte l'effet de la polarisabilité de l'ion considéré, par le biais d'une valeur b_{ij} adaptée à chacune des liaisons X-O.

Tableau 28 : Paramètres utilisés pour les liaisons X-O dans l'apatite de composition $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ^[137]

Bond	La-O	Si-O
R_{ij}	2.064	1.608
b_{ij}	0.451	0.432

La connaissance des positions des cations (Si^{4+} et La^{3+}) dans la structure de l'apatite permet de cartographier les valeurs de la valence de l'ion oxyde V_O et de l'écart à la valence $\Delta V = |V_O - 2|$ dans toute la structure, et plus particulièrement dans les canaux de conduction. Cette cartographie est réalisée en sommant l'ensemble des valeurs des valences des liaisons X-O (La-O et Si-O), comprises dans un rayon de 5,5 Å. Elle permet de cibler un ensemble de positions où l'ion oxyde mobile, noté O_M , peut se déplacer en conservant une valence égale ou proche de son degré d'oxydation (Équation 26).

En ce qui concerne la visualisation des cartes de valences, plutôt que de représenter l'écart de valence ΔV , nous avons choisi de représenter une pseudo-probabilité de présence des ions oxyde donnée par la relation :

Équation 28 : $p_O = e^{-(\Delta V / \sigma_1)^2}$ où σ_1 est un paramètre ajustable (valeur fixée à 0,4).

Plus ΔV est important, plus p_O est faible indiquant ainsi qu'il y a peu de chance de trouver l'ion oxyde.

De plus, pour rendre compte du fait que les ions oxyde mobiles ne peuvent pas être situés trop près des ions oxyde formant les tétraèdres, cette relation est modifiée de la façon suivante :

$$\text{Équation 29 : } p_O = e^{-(\Delta V / \sigma_1)^2} \prod_j e^{-((d_{O_j-O_M} - d_{\min}) / \sigma_2)^2},$$

Où σ_2 est un paramètre ajustable, $d_{O_j-O_M}$ est la distance entre les ions O_M et O_j et d_{\min} une distance (O_M-O_i) minimale fixée à 2,8 Å (i.e. deux fois le rayon ionique de Pauling de l'ion oxyde O^{2-}).

Le produit est effectué sur l'ensemble des ions oxyde j situés à une distance $d_{O_j-O_M}$ inférieure à d_{\min} de l'ion oxyde mobile O_M , exceptés sur les ions O5 des tunnels. Ce produit a pour effet de diminuer p_O si un ion mobile O_M est trop proche des anions O_j alentours (atomes d'oxygène constituant les tétraèdres).

Les grandeurs σ_1 et σ_2 sont fixées à des valeurs minimales permettant d'obtenir un chemin, en trois dimensions, continu et réaliste dans tout le tunnel de conduction. Elles gardent un caractère arbitraire.

Ces calculs sont effectués à partir d'un logiciel, développé au laboratoire, dans une maille élémentaire de la structure de l'oxyapatite. La visualisation en 3D des résultats est réalisée avec le logiciel Marching-cube^[138, 139].

V.2.2. Calculs atomistiques

La modélisation à l'échelle atomique est un outil adapté à l'étude des chemins de conduction. Des résultats intéressants ont été obtenus par cette méthode pour une large série de conducteurs ioniques^[140-146]. Les seules études, réalisées sur de l'apatite, ont été menées par l'équipe de Tolchard, Islam, Slater, et plus récemment Kendrick. L'ensemble de ces résultats^[77, 124] et les controverses qu'ils soulèvent sont résumés dans le chapitre I de ce manuscrit (paragraphe I.2.4). Dans ce travail, les calculs des énergies de défauts sont utilisés

d'une part pour localiser les sites les plus favorables pour les défauts intrinsèques (sites lacunaires, sites interstitiels ou sites occupés par un ion substituant dans la structure) et d'autre part, pour déterminer des énergies de migration de défauts.

V.2.2.1. Principe

La méthode de simulation utilisée ici, repose sur une description de la structure cristalline par le modèle de Born, qui est inclus dans le logiciel GULP^[78]. Une description plus détaillée de cette méthode de simulation est donnée dans le livre de C. R. A. Catlow^[135]. Les interactions entre les ions ponctuels de la structure sont traitées par des interactions électrostatiques à longues distances et des interactions à courtes distances. Différentes variables existent pour paramétrer ces interactions, notées Φ_{ij} , et sont incluses dans le logiciel Gulp.

L'expression de la fonction que nous utiliserons dans ce travail est la suivante :

$$\text{Équation 30 : } \Phi_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

Avec r_{ij} : distance interatomique entre deux ions i et j de charges respectives Z_i et Z_j (égale au degré d'oxydation de l'ion) ; e : charge élémentaire de l'électron et A , ρ et C : paramètres empiriques dérivés.

Le premier terme $\frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}}$ correspond aux forces électrostatiques Coulombiennes (effets à longues distances) entre les deux ions i et j considérés. Les autres termes (effets à courtes distances) correspondent respectivement aux répulsions dues au recouvrement des nuages électroniques (principe d'exclusion de Pauli) et aux attractions dues aux forces de dispersion de Van Der Waals. Ces termes (fonction de Buckingham) sont classiquement employés pour les matériaux ioniques ou semi-ioniques^[135],

Un potentiel à trois corps des interactions O-Si-O est rajouté au modèle :

$$\text{Équation 31 : } V_{3-body} = \frac{1}{2} k(\theta - \theta_0)^2$$

Avec k : constante de force de la liaison et θ et θ_0 sont respectivement l'angle actuel et l'angle à l'équilibre de la liaison O-Si-O (proches de 109,5°).

Cette fonction harmonique permet de rendre compte de la rigidité des angles des liaisons des tétraèdres SiO_4 . Elle est très largement utilisée pour modéliser les composés silicatés (fluoroapatite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$, silicate de zirconium ZrSiO_4 , Forsterite Mg_2SiO_4 , etc.)^[147-150] et plus récemment les tétraèdres dans l'oxyapatite silicatée au lanthane^[77, 147].

La polarisabilité des ions mous O^{2-} , due à la présence de défauts chargés, est prise en compte par le modèle cœur/coquille de Dick et Overhauser^[151]. Il consiste à modéliser chaque ion comme l'association d'un cœur de charge X (comprenant le noyau et les électrons de cœur) et d'une coquille périphérique de masse nulle et de charge Y (comprenant les électrons de valence). La somme de X et Y doit être égale à la charge de l'ion. Les deux domaines sont reliés par un ressort harmonique de constante de raideur k (i.e : $V_{\text{cœur-coquille}} = \frac{1}{2} k r^2$). La polarisabilité de l'ion est alors définie par : $\alpha = Y^2/k$.

Au cours de la modélisation, les positions atomiques obtenues à partir des données structurales expérimentales relaxent jusqu'à la formation d'une structure stable correspondant à un minimum d'énergie. La structure est relaxée avant chaque calcul d'énergie de défaut. Ces calculs sont réalisés à pression constante.

Lors des calculs des énergies de défaut, une caractéristique importante qui doit être considérée est la relaxation des atomes du réseau autour d'un défaut ponctuel. Ce dernier pouvant être une lacune, un interstitiel ou un ion substituant. La charge du défaut provoque généralement une perturbation extensive du réseau l'entourant, à plus ou moins longue distance.

La modélisation de tels phénomènes est menée en utilisant l'approche de Mott-Littleton^[152] qui consiste à partitionner le réseau cristallin en deux portions de réseau sphériques (centrées sur le défaut) :

- la première région contient les éléments proches du défaut. Elle se relaxe par une procédure classique de minimisation d'énergie dans la mesure où les forces liées au défaut sont très fortes ;
- la deuxième région, constitue une interface entre la première région et le reste du réseau (à l'infini). Les forces liées au défaut sont alors beaucoup plus faibles.

Le reste du réseau est suffisamment éloigné du défaut pour ne plus être affecté par celui-ci. La réponse à la charge du défaut est considérée comme étant essentiellement diélectrique.

Pour cette étude, nous avons fixé les rayons de ces deux régions sphériques à 12 et 24 Å respectivement, pour modéliser correctement les phénomènes de relaxation. Les atomes peuvent se relaxer localement autour du défaut et le réseau cristallin n'est pas considéré comme un réseau rigide.^[78]

V.2.2.2. Détermination des potentiels interatomiques

Pour effectuer ces calculs d'énergie de défauts, il est nécessaire de déterminer les paramètres empiriques A_{ij} , ρ_{ij} et C_{ij} qui reproduisent au mieux les interactions entre les ions de la structure de l'oxyapatite. Les différents paramètres, utilisés pour cette étude, sont dérivés de systèmes chimiques voisins^[129, 144, 148, 149, 153]. Ils proviennent notamment d'une étude réalisée par Chartier et coll.^[147] sur l'incorporation du césium dans des structures apatites, de composition $\text{La}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Ces paramètres sont regroupés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Potentiels interatomiques utilisés dans cette étude. Les charges sont $O_{\text{cœur}} = +0.86$, $O_{\text{coquille}} = -2.86$ avec $k_{O_{\text{cœur}}-O_{\text{coquille}}} = 98,67 \text{ eV \AA}^{-2}$, $\text{La}_{\text{cœur}} = +3,0$, $\text{Si}_{\text{cœur}} = +4,0$. Les potentiels harmoniques sont $k_{O_{\text{coquille}}-\text{Si}_{\text{cœur}}-O_{\text{coquille}}} = 16,675 \text{ eV rad}^{-2}$ et $\theta_0 = 109,5^\circ$ ^[147]. (potentiel cut-off = 12 Å)

Interactions	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁻⁶)	Références
$\text{La}^{3+} - \text{O}^{2-}$	1439.7	0.3661	0.0	[147, 153]
$\text{Si}^{4+} - \text{O}^{2-}$	1078.00	0.3237	0.0	[148]
$\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$	22764.00	0.149	32.58	[77, 147]

Ces paramètres permettent de reproduire correctement la structure de l'oxyapatite de composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (Tableau 30) : Les déviations relatives des paramètres de maille et du volume sont inférieures à 2,5%, elles sont inférieures à 6% pour les distances interatomiques.

Tableau 30 : Comparaison entre les valeurs expérimentales^[76] et celles calculées à l'aide du logiciel Gulp pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

(a) Paramètres de maille				
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Expérimentaux ^[76]		calculés	
	a/b/Å	c/ Å	a/b/Å	c/ Å
	9,7248	7,1895	9,9089	7,1659
(b) Distances interatomiques				
	Liaisons	Exp/ Å ^[76]	Calc/Å	
	Si-O1	1,6111	1,5879	
	Si-O2	1,6320	1,5949	
	Si-O3	1,6201	1,5893	
	Si-O4	1,6291	1,5893	
	La1-O1 (x3)	2,5817	2,4749	
	La1-O2 (x3)	2,5178	2,6398	
	La1-O3 (x3)	2,9226	2,9996	
	La2-O1 (x3)	2,4355	2,4726	
	La2-O2 (x3)	2,5653	2,6387	
	La2-O4 (x3)	2,8398	2,9976	
	La3-O1	2,7242	2,8891	
	La3-O2	2,5052	2,5393	
	La3-O3	2,4828	2,4678	
	La3-O4	2,4392	2,4682	
	La3-O5	2,3142	2,3597	
	O5-O5	3,5229	3,5824	
	O5-O5	3,6666	3,5835	

Les positions atomiques, obtenues au cours de la procédure de minimisation d'énergie, montrent que les atomes La1 et La2, dans la structure relaxée, sont symétriques par rapport aux miroirs perpendiculaires à la direction [001], présents dans le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$. Il en est de même pour les atomes O3 et O4. La structure relaxée peut donc également être décrite dans le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ (Tableau 27).

V. 3. Résultats et discussions

V.3.1. Mécanisme de migration lacunaire

Le premier mécanisme que nous allons modéliser est un mécanisme de migration lacunaire. Il nécessite la présence ou la formation de lacunes anioniques dans la structure de l'oxyapatite.

Nous avons réalisé des calculs d'énergie de défauts en plaçant une lacune isolée sur les différents sites des oxygènes (du tunnel et des tétraèdres). Ces calculs montrent qu'il est énergétiquement moins favorable de créer une lacune d'oxygène sur les sites des tétraèdres ($E_{\text{défaut}}$ comprise entre 20,41 et 23,39 eV) que dans les canaux de conduction en site O5 ($E_{\text{défaut}} = 19,05$ eV). Ce résultat semble raisonnable car il est admis que les tétraèdres silicatés sont rigides. Il est de plus cohérent avec les affinements de structure portant sur les compositions $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ [35, 79, 81] qui montrent également que les lacunes d'oxygène sont présentes en faible quantité sur les sites O5 des grands tunnels.

Pour évaluer l'énergie d'activation du mécanisme lacunaire, nous avons calculé l'énergie d'un ion oxyde, préalablement situé dans un site normal O5 de coordonnées (0, 0, 0,25), se déplaçant le long d'un chemin linéaire vers un site lacunaire O5 adjacent, de coordonnées (0, 0, 0,75). Le profil énergétique de la migration de l'ion oxyde le long de positions de coordonnées (0, 0, z) est tracé à la Figure 78.

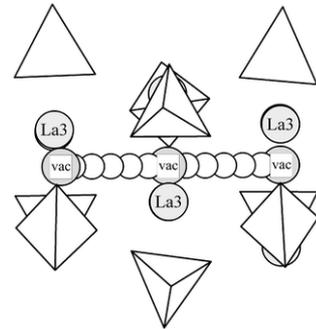


Figure 77 : Migration des lacunes d'oxygène le long du grand tunnel^[77]

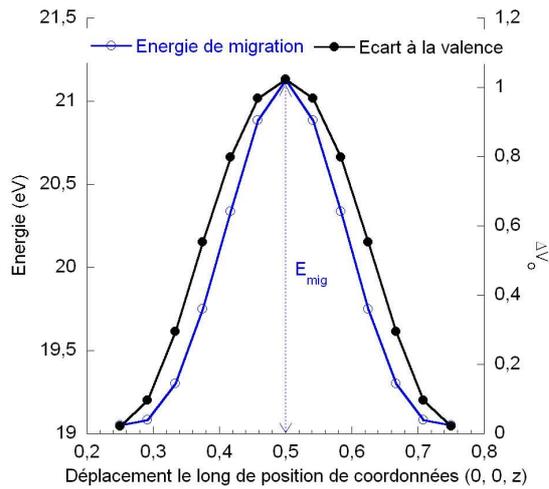


Figure 78 : Ecart à la valence ΔV_O calculé le long de l'axe c comparé à l'énergie de migration du défaut dans la composition $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$

La valence est cohérent avec le fort gap énergétique E_{mig} mesuré dans cette même position. La similarité entre nos deux résultats, pour un même chemin et mécanisme, nous conforte sur la cohérence de ces deux méthodes.

La barrière énergétique de ce chemin linéaire est très importante. Nous avons alors repris les calculs afin de déterminer s'il existait un chemin non linéaire pour lequel la barrière énergétique à franchir serait moins forte. Les calculs précédents montrent que le point selle, correspondant au minimum énergétique à franchir lors de la migration, est vraisemblablement localisé dans le plan situé à mi-chemin entre les deux sites lacunaires O5 (en $z = 0,5$). Nous avons alors réalisé une cartographie de l'énergie de l'ion mobile dans le plan (xOy) avec $z = 0,5$. Cette cartographie est réalisée sur 1/3 du tunnel de conduction : une cartographie complète de la surface d'énergie potentielle d'un ion mobile dans ce plan (xOy) peut être obtenue par une rotation de $\pm 120^\circ$ de cette carte (Figure 79), du fait de la symétrie de la structure (axe de symétrie $\bar{3}$).

Les calculs montrent que l'ion mobile doit franchir une barrière énergétique élevée pour se déplacer. Le maximum énergétique correspond au point de coordonnées (0 ; 0 ; 0,5), situé à mi-chemin entre les deux sites lacunaires O5. L'énergie nécessaire à cette migration, notée E_{mig} , est de 2,08 eV.

L'évolution de l'écart à la valence de l'ion oxyde mobile, le long de ce même chemin, est également représentée à la Figure 78. Un fort écart à la valence ($\Delta V_O > 1$) est observé au cours de ce déplacement, notamment au point de coordonnées (0 ; 0 ; 0,5). Ce fort écart à la

La Figure 79 montre que les anions mobiles doivent s'éloigner légèrement du centre du tunnel (d'une distance supérieure à 0,5 Å) pour franchir une barrière énergétique plus faible (zone en mauve sur la Figure 79). L'énergie de migration calculée pour ce déplacement vaut $E_{mig} = 1,85$ eV. Cette valeur est proche de celle calculée pour un chemin vraiment linéaire et reste élevée. Elle est nettement supérieure à la valeur

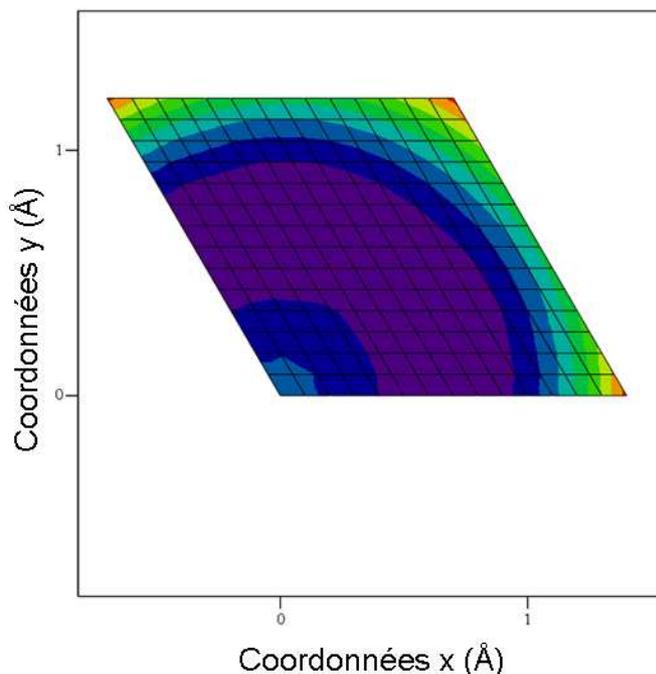


Figure 79 : Cartographie de l'énergie de l'ion mobile (situés entre deux sites lacunaires O5) dans le plan (xOy) de coordonnée z = 0,5.

d'énergie d'activation mesurée parallèlement à l'axe c d'un monocristal de composition $Nd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ ($E_a = 0,31$ eV)^[63]. Quelle que soit la forme du chemin, pour que les ions oxyde puissent se déplacer le long de lacunes, une forte énergie de migration est requise.

V.3.2. Analyse des chemins de diffusion obtenus par la méthode de la valence et description du défaut complexe ($2O_i''$, $1V_{O''}$)

La méthode de la valence va maintenant être utilisée pour proposer des chemins réalistes pour la diffusion des ions oxyde. Le logiciel développé au laboratoire, présenté dans le paragraphe V.2.1, permet de calculer, selon le principe de la valence, une probabilité de présence de l'ion oxyde dans toute la structure de l'apatite.

Sur la première carte, nous avons choisi de représenter l'évolution de p_O (probabilité de présence de l'ion oxyde) dans toute la structure de l'apatite, sans prendre en compte les distances (O_M-O_i) trop courtes. La valeur p_O est alors calculée à partir de l'Équation 28. Un chemin continu est obtenu avec la valeur minimale σ_1 fixée à 0,4. Une représentation 3D des volumes accessibles aux ions O^{2-} est donnée à la Figure 80.

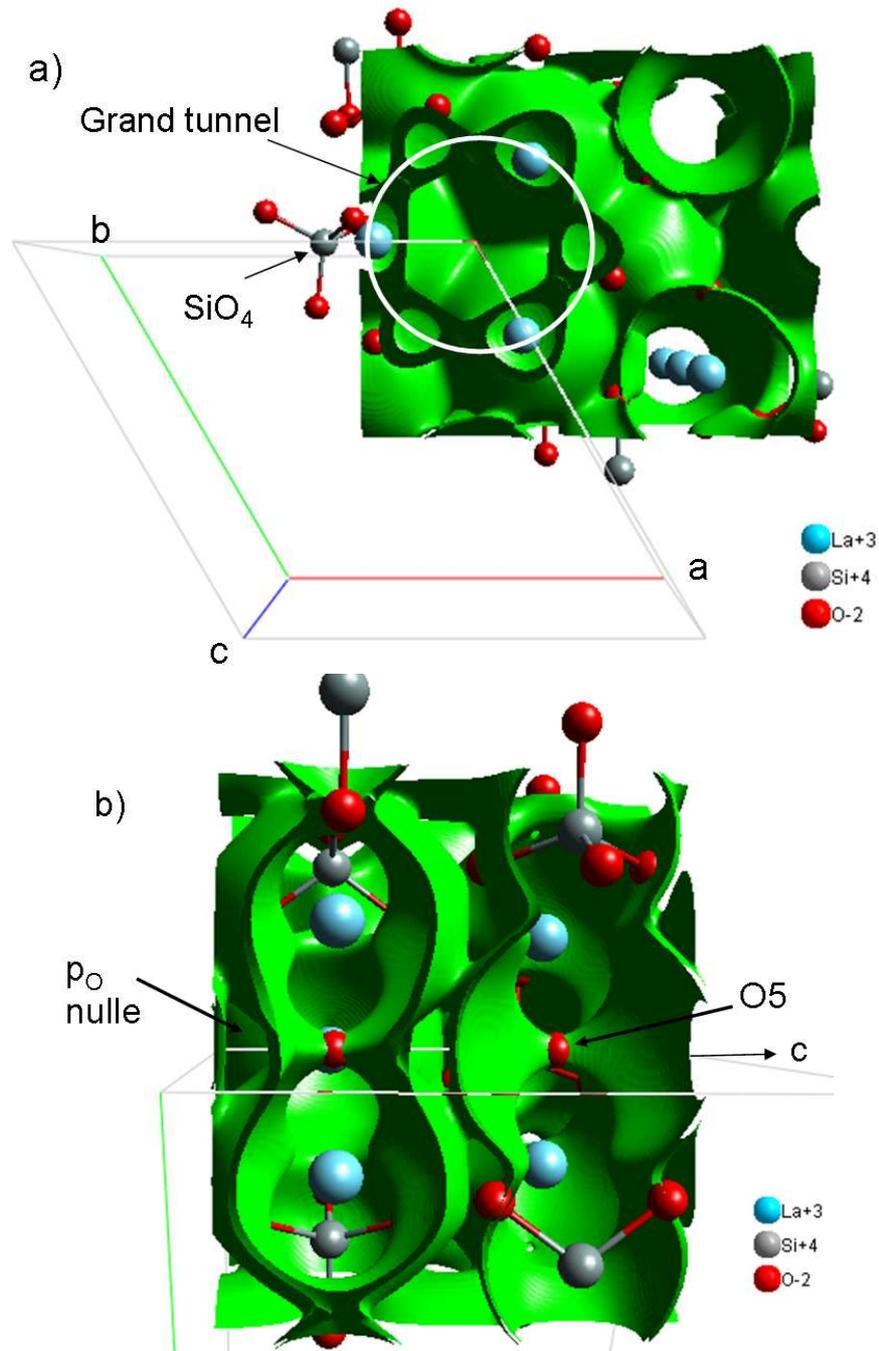


Figure 80 : a) et b) Représentations des volumes accessibles aux ions O^{2-} (en vert sur les figures), calculés à partir du principe de la valence de liaisons. Les répulsions O_M-O_j ne sont pas considérées dans les calculs

On constate que l'on peut définir des chemins continus permettant un déplacement des ions oxyde dans toutes les directions de la structure. Il n'est pas possible de trouver une valeur de σ_1 permettant de n'avoir un chemin continu que dans une seule direction (axe c, par exemple). Ce résultat est sans doute à rapprocher du fait que les valeurs des énergies d'activation mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe c de la structure de

l'apatite sont relativement proches, comme a pu le vérifier Nakayama sur un monocristal de composition $\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ^[63] (Tableau 5).

La représentation le long de l'axe c de la structure (Figure 80 b) permet également de constater que le chemin le long des grands canaux de conduction de l'apatite n'est pas linéaire. En outre, il passe par les positions O5, dans les plans (xOy) de coordonnées $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. La probabilité de présence de l'ion oxyde mobile en dehors de ces positions particulières O5 et dans ces mêmes plans est nulle. Elle est également nulle au centre du tunnel (autour de $z = 0,5$) et autour des positions de coordonnées (0, 0, 0) et (0, 0, 1). Cela suggère que les ions O5 participent à la conduction, ce qui est en accord avec les hypothèses émises par de nombreux auteurs^[5, 36, 73, 84] et qu'il est peu probable qu'ils se déplacent le long d'une trajectoire linéaire le long de l'axe c. La probabilité de présence de l'ion oxyde est nettement plus importante lorsqu'il s'écarte du centre du tunnel et qu'il suit une trajectoire incurvée.

Ces premières observations nous permettent de constater que les positions du chemin de conduction, proposé par Tolchard et al^[77] (paragraphe I.2.4.3), sont situées dans des zones où la probabilité de présence de l'ion oxyde est quasi-nulle. En effet, la trajectoire du chemin donnée dans la littérature ne passe pas les sites O5 et passe par le centre des canaux (dans une position de coordonnée proche de (0, 0, 0,5), Figure 81). Ce chemin est donc totalement différent de celui obtenu dans cette étude par la méthode de calculs de valences de liaisons.

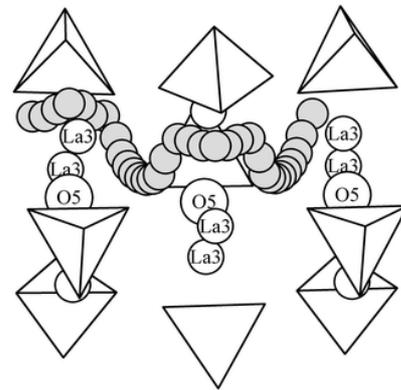


Figure 81 : Migration des atomes d'oxygène interstitiels proposé par Tolchard et coll.^[77] pour la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Le chemin tracé sur cette première cartographie montre que les ions oxyde mobiles passent très près des oxygènes des tétraèdres silicatés rigides. Nous avons choisi de représenter l'évolution de p_0 en prenant en compte les distances ($\text{O}_M\text{-O}_j$) trop courtes. La valeur p_0 est alors calculée à partir de l'Équation 29. Les ions O5, qui ont la possibilité de participer au phénomène de conduction, sont exclus du calcul afin de conserver un chemin continu et réaliste le long des grands tunnels de conduction. Un chemin continu est obtenu avec la valeur minimale σ_2 fixée à $0,632 \text{ \AA}$.

Ce nouveau chemin est représenté à la Figure 82. Dans ce cas, il est clairement existant dans la direction c uniquement.

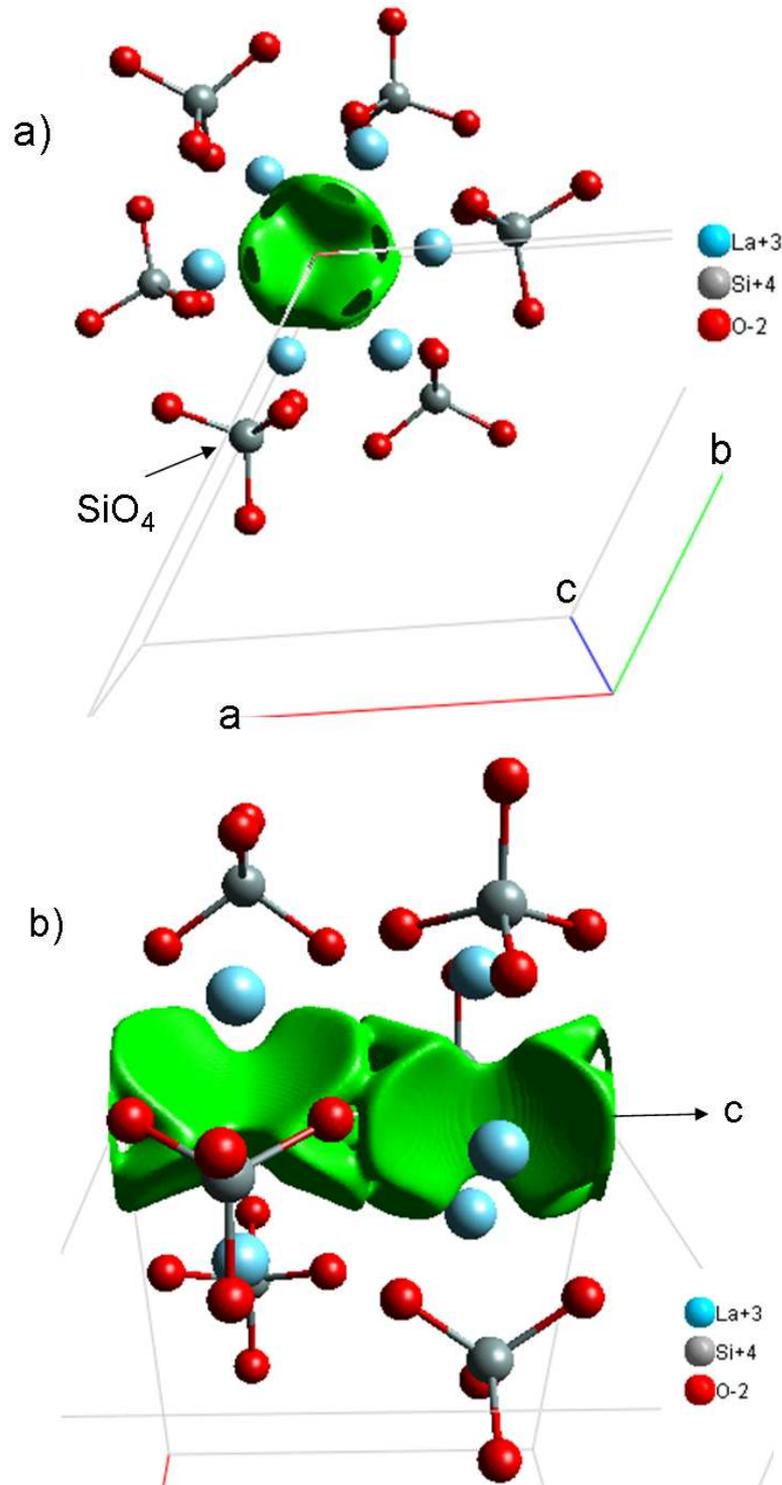


Figure 82 : a) et b) Représentations des volumes accessibles aux ions O^{2-} (en vert sur les figures), calculés à partir du principe de la valence de liaisons. Les répulsions O_M-O_j sont rajoutées dans les calculs

Ce nouveau chemin est continu et non linéaire. Il passe par les positions O5 de coordonnées $(0 ; 0 ; \frac{1}{4})$ et $(0 ; 0 ; \frac{3}{4})$ puis se sépare de chaque côté de ces positions particulières en trois branches de forme incurvée et alternées d'un angle de $\pm(2\pi/3)$ autour de l'axe c. Les trois branches situées de chaque côté d'une position O5 sont symétriques entre elles par des miroirs, perpendiculaires à la direction [001], positionnés en $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$.

Les six branches situées entre la position O5 de coordonnées $(0 ; 0 ; \frac{1}{4})$ et la position O5 de coordonnées $(0 ; 0 ; \frac{3}{4})$ sont symétriques entre elles par une roto-inversion d'un angle de $\pm(2\pi/3)$ (axe symétrie $\bar{3}$). Elles se rejoignent dans le plan (xOy) de coordonnée $z = 0,5$ par l'intermédiaire de six positions, alternées d'un angle de 60° autour de l'axe Oz, qui forment une sorte de couronne éloignée d'une distance d'environ 1 Å du centre du tunnel. Il en est de même dans les plans (xOy) de coordonnées $z = 0$ et 1 (Figure 82 a).

L'ion oxyde a la possibilité de se déplacer le long de ces différentes branches incurvées, qui sont constituées de positions 12i du groupe d'espace $P6_3/m$. Les plans particuliers (xOy) avec $z = 0 ; 0,5$ et 1 sont constitués de 6 positions équivalentes décalées d'un angle de 60° , du fait de leur position particulière sur le centre d'inversion et sur l'axe de symétrie 3. Ces positions permettent à l'ion oxyde de passer d'une branche du chemin à une autre.

Nous avons ensuite cherché à déterminer s'il existait des positions interstitielles réalistes dans les tunnels de conduction de l'oxyapatite de composition $La_{9,33+x/3}(SiO_4)_6O_{2+x/2}$ avec $x \geq 0$. Ces ions interstitiels doivent être vraisemblablement situés dans des positions proches du chemin de conduction obtenu par la méthode de la valence. Nous observons que la place disponible est plus importante autour du centre du tunnel (en z proche de 0,5).

Nous avons alors entrepris une série de calculs d'énergie de défaut d'un ion interstitiel, placé entre deux ions O5, dans différents plans (xOy) avec z variant de 0,42 à 0,58. Ces cartographies d'énergie sont réalisées en déplaçant l'ion interstitiel dans des positions fixées des différents plans (xOy), avec un pas en x et y de 0,01 (en coordonnées fractionnaires). La Figure 83 regroupe les cartographies d'énergies obtenues pour z valant 0,42, 0,5 et 0,58, selon différentes projections.

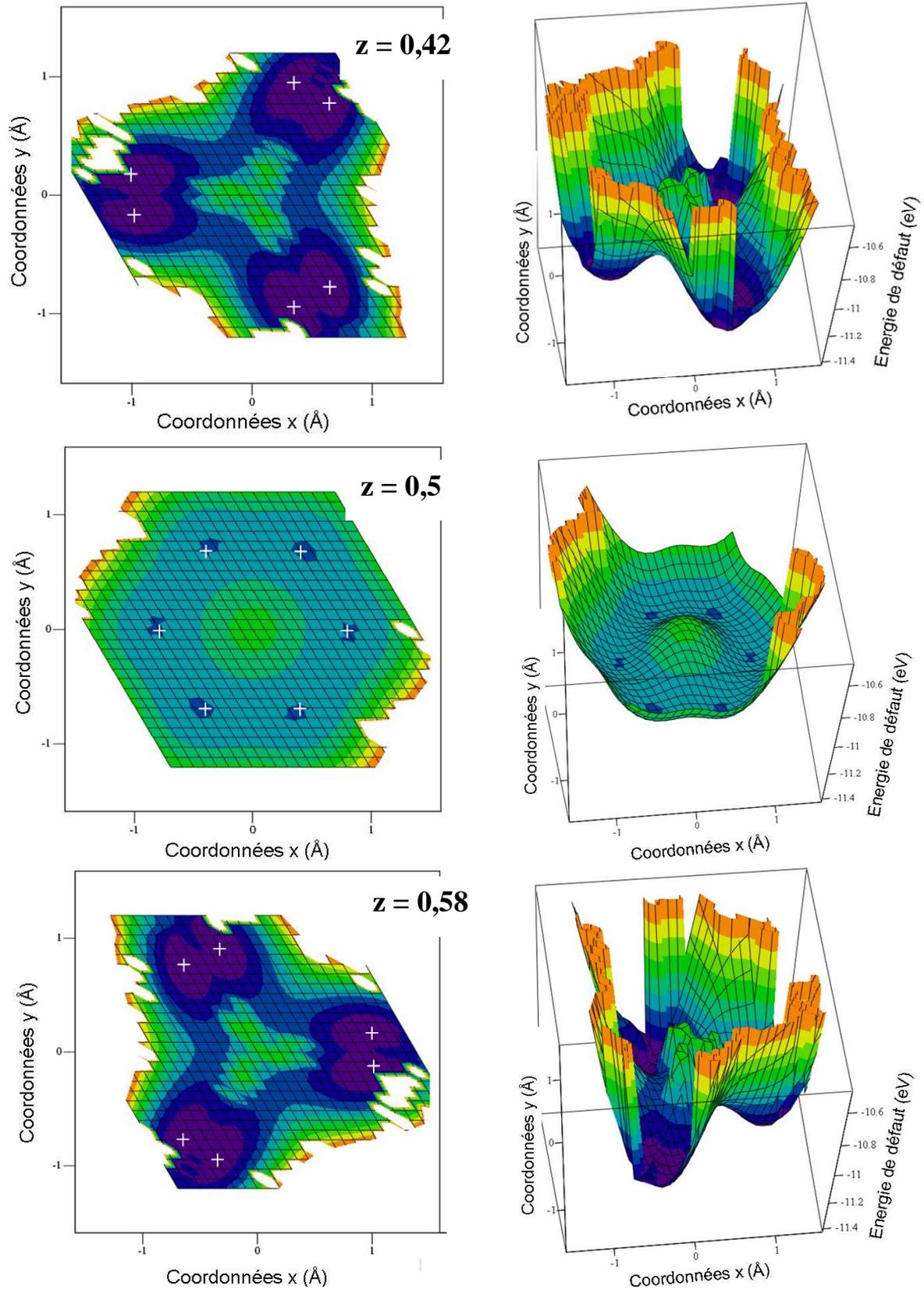


Figure 83 : Projections des cartographies d'énergies réalisées dans les plans (xOy) avec z valant 0,42, 0,5 et 0,58. Les croix blanches matérialisent les positions correspondant aux minima énergétiques dans chacun des plans.

Pour chacun des plans (xOy), les positions correspondant à un minimum énergétique sont déterminées (matérialisées par des croix blanches). Elles sont situées dans les zones les plus sombres (de couleur violette ou bleue dans le cas de la cartographie réalisée dans le plan où $z = 0,5$) de ces cartographies.

Dans le plan (xOy) avec $z = 0,42$, trois zones sombres d'énergies minimales sont définies. Elles sont symétriques par rotation d'un angle de $\pm(2\pi/3)$. Chacune est en fait constituée d'un double puits, ce qui fait six minima énergétiques ($E = -11,396$ eV).

Trois zones principales d'énergies minimales sont également déterminées dans le plan (xOy) avec $z = 0,58$. Elles sont symétriques entre elles par rotation d'un angle de $\pm(2\pi/3)$ et sont symétriques aux trois autres zones définies dans le plan de coordonnée $z = 0,42$, par rapport au centre d'inversion. Ces six zones sont donc équivalentes entre elles et possèdent six autres équivalents (en $z = 0,08$ et $0,92$) du fait des miroirs perpendiculaires à la direction [001] présents sur les plans des sites O5, dans le groupe d'espace $P6_3/m$. Chacune de ces zones est constituée d'un double puits, ce qui fait également six minima énergétiques ($E = -11,396$ eV).

Six petites zones d'énergies minimales sont obtenues dans le plan (xOy) avec $z = 0,5$. Les positions de plus basse énergie ($E = -11,105$ eV) sont au nombre de six et ne sont pas dédoublées. Elles sont alternées d'un angle de 60° par rapport à l'axe Oz, du fait de la position particulière de ce plan sur le centre d'inversion et sur un axe de symétrie 3. Les coordonnées fractionnaires de ces six positions sont : (0,08 ; 0,08 ; 0,5), (0 ; 0,08 ; 0,5), (-0,08 ; 0 ; 0,5), (-0,08 ; -0,08 ; 0,5), (0 ; -0,08 ; 0,5) et (0,08 ; 0 ; 0,5). Ces six positions sont équivalentes à six autres positions du plan (xOy) de coordonnées $z = 0$ ou 1 , par des miroirs perpendiculaires à la direction [001] présents sur les plans des sites O5.

Il est intéressant de constater que les positions correspondants aux minima énergétiques, définies dans chacun des plans (xOy), ne sont pas situées dans des positions de coordonnées (0, 0, z). Elles sont légèrement écartées du centre du tunnel (d'environ 1 \AA), laissant également envisager qu'il est peu probable que l'ion oxyde se déplace le long d'une trajectoire linéaire le long de l'axe c. Ces positions sont très proches des positions qui constituent le chemin calculé en utilisant le principe de la valence de liaisons, comme montré à la Figure 84.

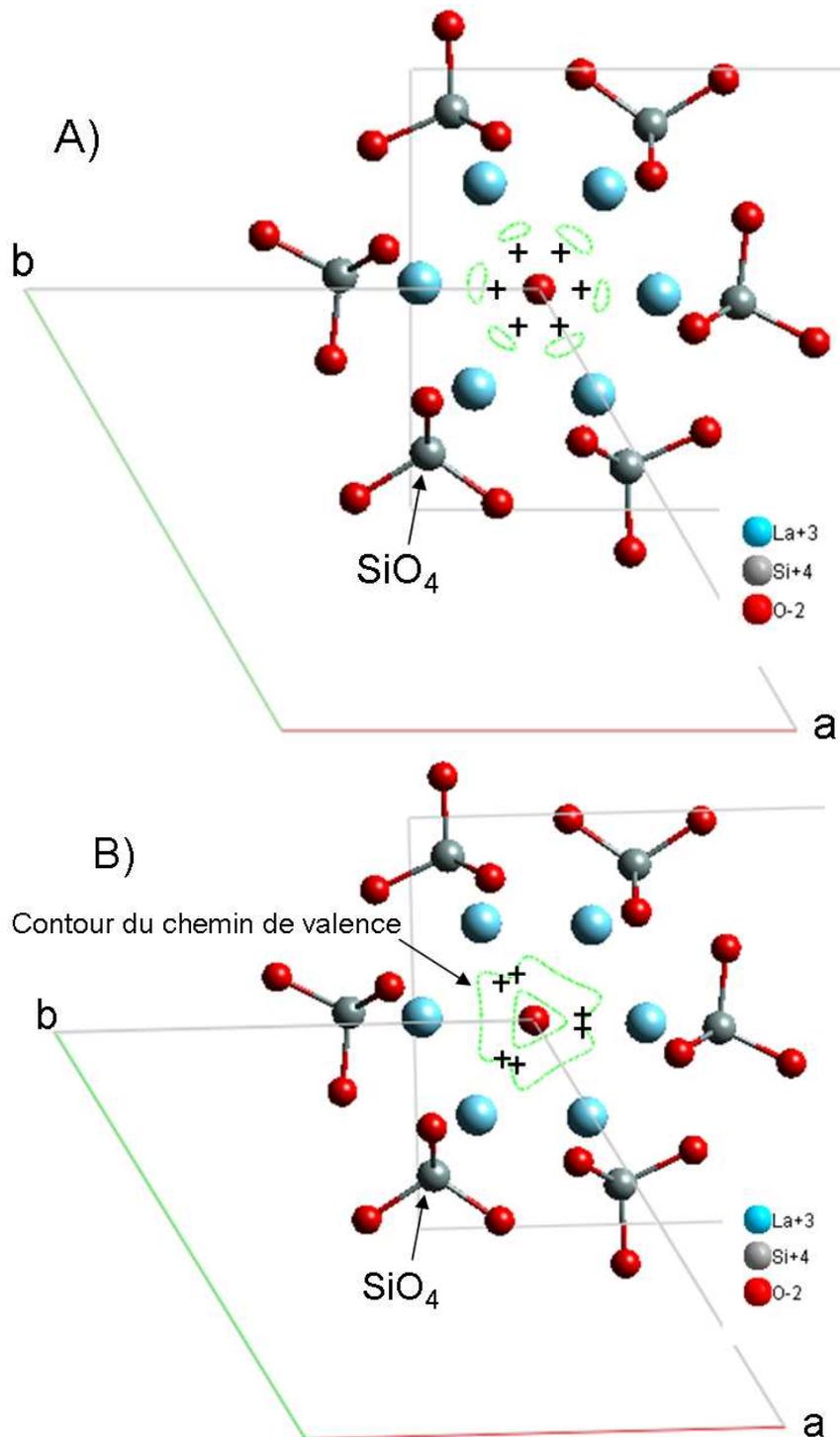


Figure 84 : Comparaison entre les positions déterminées par la méthode de calcul de la valence de liaisons (contours verts) et celles déterminées en utilisant des calculs atomistiques (croix noires), A) dans le plan (xOy) de coordonnée $z = 0,5$, B) dans le plan (xOy) de coordonnée $z = 0,58$

Les minima énergétiques calculés dans le plan (xOy) de coordonnée $z = 0,5$ ($E = -11,105$ eV) sont légèrement plus élevés que ceux calculés dans les plans (xOy) de coordonnées $z = 0,42$ et $0,58$ ($E = -11,396$ eV). Les positions les plus stables pour accueillir

un ion oxyde interstitiel ne sont donc pas situées dans le plan (xOy) central. Elles sont vraisemblablement plus proches des plans (xOy) de coordonnées $z = 0,42$ et $0,58$.

Afin de déterminer la position interstitielle la plus stable, nous avons réalisé des calculs d'énergies de défauts en plaçant un ion interstitiel dans des positions proches de celles déterminées sur la cartographie du plan (xOy) de coordonnée $z = 0,58$ (Figure 83) et en l'autorisant à se relaxer dans la structure. Dans ce cas, cet ion revient dans une position stable de coordonnées $(0,106 ; 0,0177 ; 0,588)$ et d'énergie $-11,426$ eV. Les énergies calculées dans les onze autres positions équivalentes à O6 (sites 12i) sont identiques. Ces positions ne sont pas dédoublées et sont situées sur le chemin obtenu par la méthode de la valence (Figure 85). Elles seront notées O6 dans la suite de ce travail.

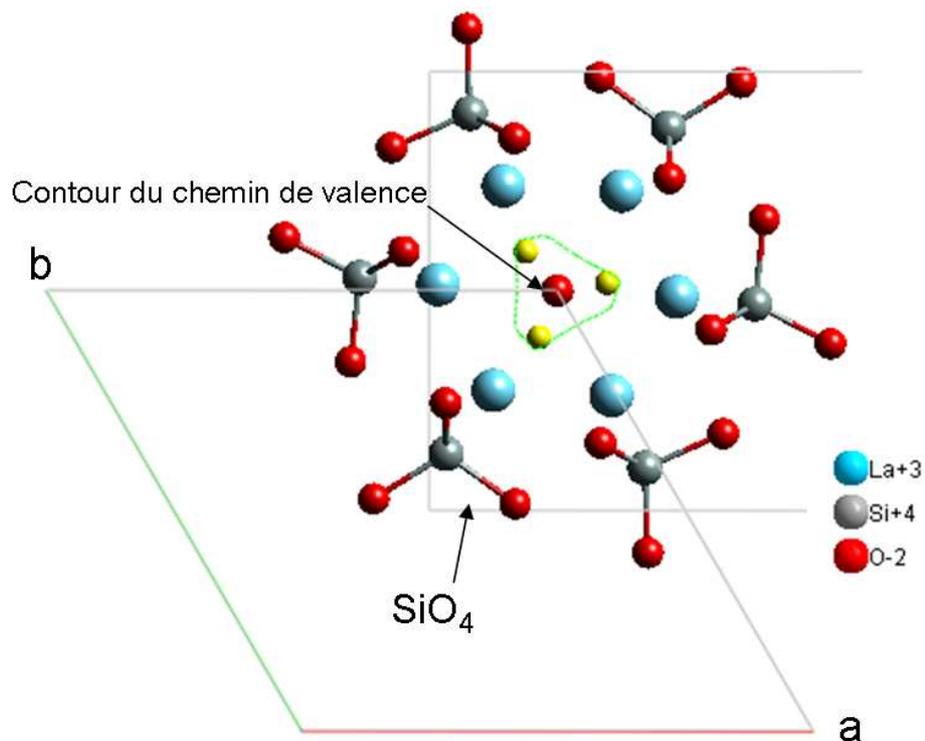


Figure 85 : Comparaison entre le chemin déterminé par la méthode de calcul de la valence de liaisons (contours verts) et la position interstitielle O6 déterminée en utilisant des calculs atomistiques (billes jaunes)

L'étude de la structure relaxée (Figure 86) montre que lorsqu'un ion supplémentaire O6 est introduit dans la structure, l'ion O5 voisin se déplace systématiquement dans une position interstitielle, équivalente à O6, notée O6'. Un site O5 vacant situé entre les deux interstitiels O6 et O6' est ainsi créé. Cette configuration correspond en fait à un défaut complexe qu'on notera $(2O_i^{\bullet\bullet}, 1V_O^{\bullet\bullet})$.

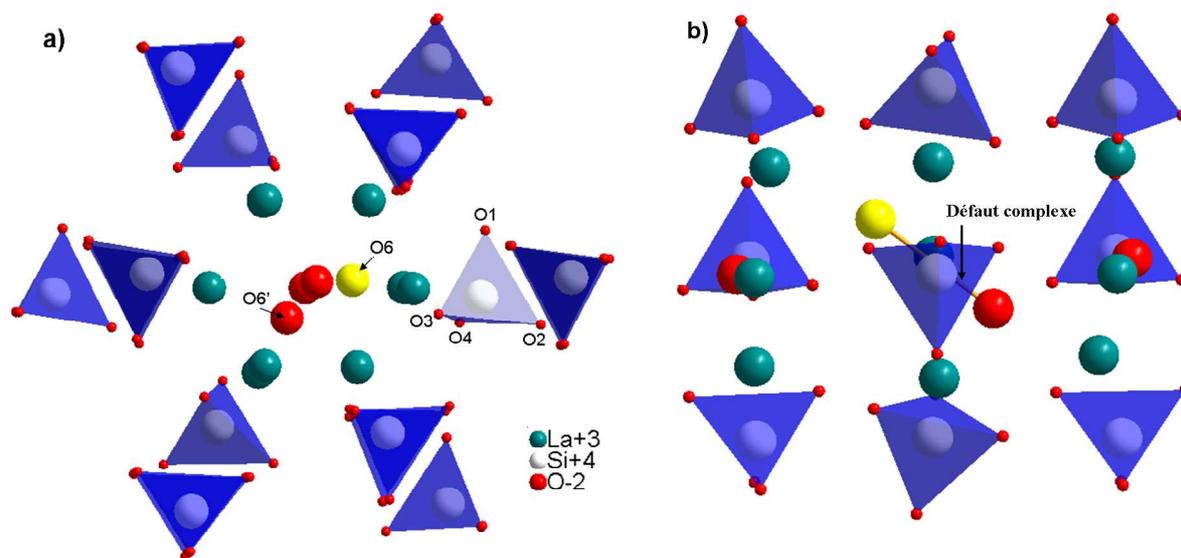


Figure 86 : Localisation de l'ion interstitiel O6 et déplacements des atomes du tétraèdre adjacent : O1 (0,05 Å), O2 (0,41 Å), O3 (0,05 Å), O4 (0,53 Å), Si (0,16 Å). a) vue perpendiculaire à l'axe c de la structure et b) vue parallèle à l'axe c

Les distances mesurées entre l'ion O6 et ses plus proches voisins nous semblent raisonnables par rapport aux longueurs des liaisons mesurées expérimentalement^[73, 76, 79] dans la structure :

- La2-O6 = 2,24 Å et La2-O6' = 2,25 Å (2,27 Å mesuré expérimentalement par Okudera^[73] pour La2-O4 sur un monocristal de composition La_{9,33}(SiO₄)₆O₂)
- O6-O5 = 2,96 Å et O6-O6' = 2,92 Å
- O6-O3' = 2,73 Å

Les tétraèdres silicatés ont légèrement basculés au cours de la relaxation de la structure (Figure 86) pour accommoder cet ion supplémentaire. Les déplacements des oxygènes des tétraèdres sont plus faibles (inférieurs à 0,53 Å) que ceux observés par Tolchard et coll.^[77]. Pour ces derniers, le déplacement de l'oxygène O4 est de 1,3 Å. Les coordonnées des atomes après relaxation de la structure, dans un repère orthonormé (avec le vecteur i dirigé le long de l'axe a, et j perpendiculaire au plan ab) sont données en Annexe 5.

Les positions de ces interstitiels O6 peuvent être comparées aux positions expérimentales obtenues par diffraction des Rayons X ou des neutrons par Leon-Reina et coll.^[35, 79, 81, 154]. Ils proposent pour la composition stœchiométrique en oxygène La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ une position interstitielle de coordonnées (0,00 ; 0,25 ; 0,58)^[79]. Cette position

est située dans un plan (xOy) de coordonnée z proche de la position déterminée dans cette étude. Elle reste cependant plus éloignée du centre du tunnel.

Ces auteurs ont plus récemment étudié le composé sur-stœchiométrique en oxygène $\text{La}_{8,65}\text{Sr}_{1,35}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,32}$ par diffraction des neutrons à température ambiante^[154] et à 4K^[81]. Ils détectent une position interstitielle de coordonnées (0,014 ; 0,071 ; 0,555) qui est plus proche du centre du tunnel et de la position O6 (ou O6') proposée dans cette étude.

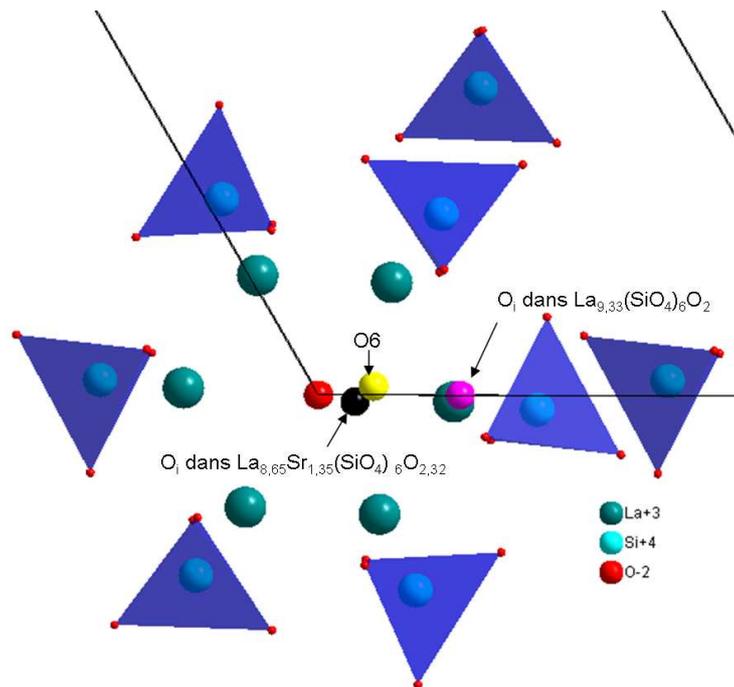


Figure 87 : Comparaison entre les positions interstitielles déterminée par Léon-Reina et coll.^[79, 154] et la position O6 proposée dans cette étude

Les trois positions représentées à la Figure 87 sont situées dans des plans (xOy) de coordonnée z proche de 0,58. La position O6 proposée dans cette étude est située entre les deux positions principales déterminées par Léon-Reina et coll.^[79, 154]. Cette position semble cohérente avec ce qui est proposé dans la littérature. Des investigations supplémentaires sur les données de diffraction des rayons X et des neutrons mériteraient cependant d'être réalisées sur les compositions $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ pour vérifier la validité de la position O6.

V.3.3. Mécanisme de migration du défaut complexe ($2\text{O}_i''$, $1\text{V}_\text{O}''$)

Les résultats précédents nous ont permis de voir qu'il existait des positions interstitielles stables O6, formant des défauts complexes ($2\text{O}_i''$, $1\text{V}_\text{O}''$), dans la structure de l'apatite. Nous avons alors cherché à déterminer si le défaut complexe ainsi formé pouvait

migrer dans la structure et quel serait le mécanisme associé à cette migration. Afin de suivre le déplacement du défaut complexe ($2O_i''$, $1V_O''$) et de quantifier son énergie de migration, nous avons réalisé une série de calculs d'énergies en déplaçant l'ion O6 le long de l'axe c de la structure et déterminé les positions d'énergies minimales. Nous avons débuté ces calculs avec le défaut complexe : un ion O6' est placé en (0,018; -0,088; 0,088) et un ion O6 se place dans la position interstitielle équivalente (0,088 ; 0,106 ; 0,412). Nous avons ensuite suivi le déplacement de l'ion O6 pendant que l'ion O6' retourne dans une position normale O5 voisine.

Le trajet de plus faible énergie suivi par l'ion O6 entre les plans de coordonnées $z = 0,46$ et $0,54$ est représenté à la Figure 89. L'ion O6' migre d'une position de coordonnées (0,11 ; 0,11 ; 0,46) dans une des positions équivalentes (axe de symétrie $\bar{3}$) de coordonnées (0,11 ; 0,0 ; 0,54), décalée d'un angle de 60° autour de l'axe Oz. Il passe par une position centrale de coordonnées (0,08 ; 0 ; 0,5) dont la projection, le long de l'axe c, de la structure relaxée est représenté à la Figure 88. Au cours de ce déplacement, les ions O5 voisins se décalent légèrement de leur position normale pour accommoder l'ion O6 migrant. Les tétraèdres silicatés basculent également légèrement (Figure 88).

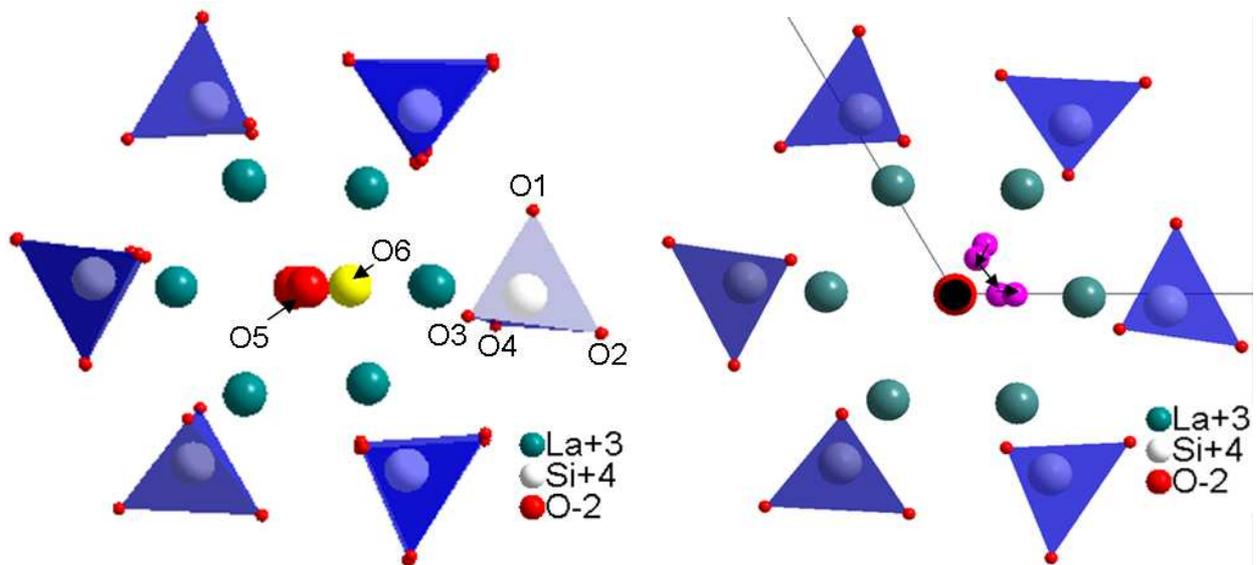


Figure 88 : Relaxation de la structure autour de l'ion O6' déplacé en position de coordonnées (0,08 ; 0,0 ; 0,5). Déplacements des atomes du tétraèdre adjacent O1 (0,14 Å), O2 (0,32 Å), O3 (0,15 Å), O4 (0,46 Å), Si (0,15 Å)

Figure 89 : Déplacement de l'ion O6' de la position de coordonnées (0,11 ; 0,11 ; 0,46) à la position (0,11 ; 0 ; 0,54)

La migration de l'ion oxyde, entre les plans de coordonnées z comprises entre 0,46 et 0,56, correspond à un mécanisme interstitiel direct.

Lorsque l'ion O6 continue sa migration ($z > 0,54$ mais également lorsque $z < 0,46$), il se rapproche fortement de l'ion O5 qui est alors poussé dans la position interstitielle O6', formant ainsi le défaut complexe ($2O_i''$, $1V_O''$) (Figure 86). L'ion O6 se déplace ensuite le long d'une trajectoire quasi-linéaire vers le site vacant O5, situé entre les deux positions interstitielles O6 et O6'. Lorsque l'ion O6 retourne dans une position normale O5, l'ion O6' devient l'espèce migrante (Figure 90).

Ce type de conduction induit un déplacement coopératif de deux ions. Il fait intervenir un mécanisme de type push pull^[155-158]. La représentation schématique du déplacement du défaut complexe sur une demi-maille est illustrée à la Figure 90.

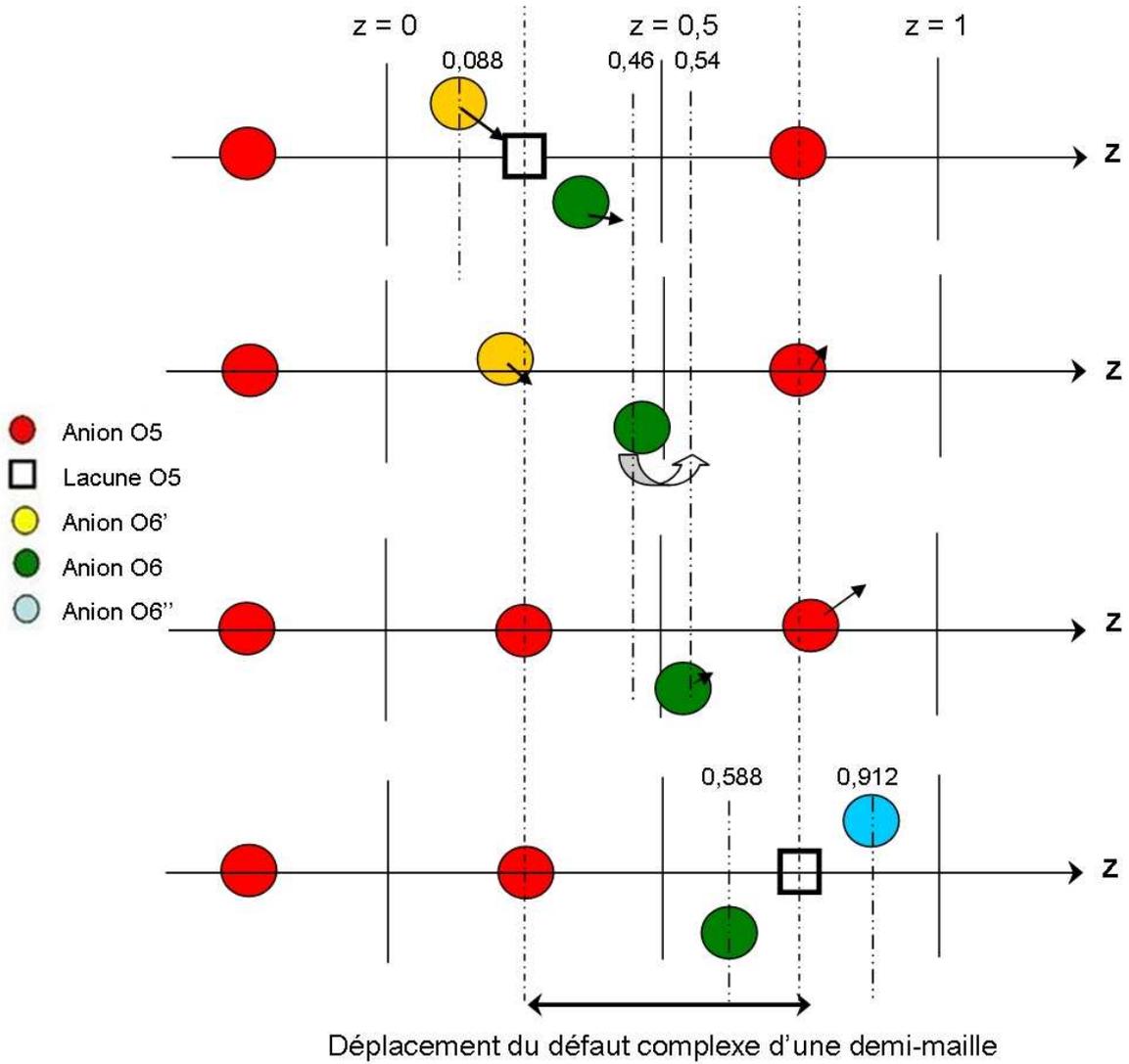


Figure 90 : Représentation schématique du déplacement du défaut complexe ($2O_i''$, $1V_O''$)

Le profil énergétique de la migration du défaut complexe est représenté à la Figure 91.

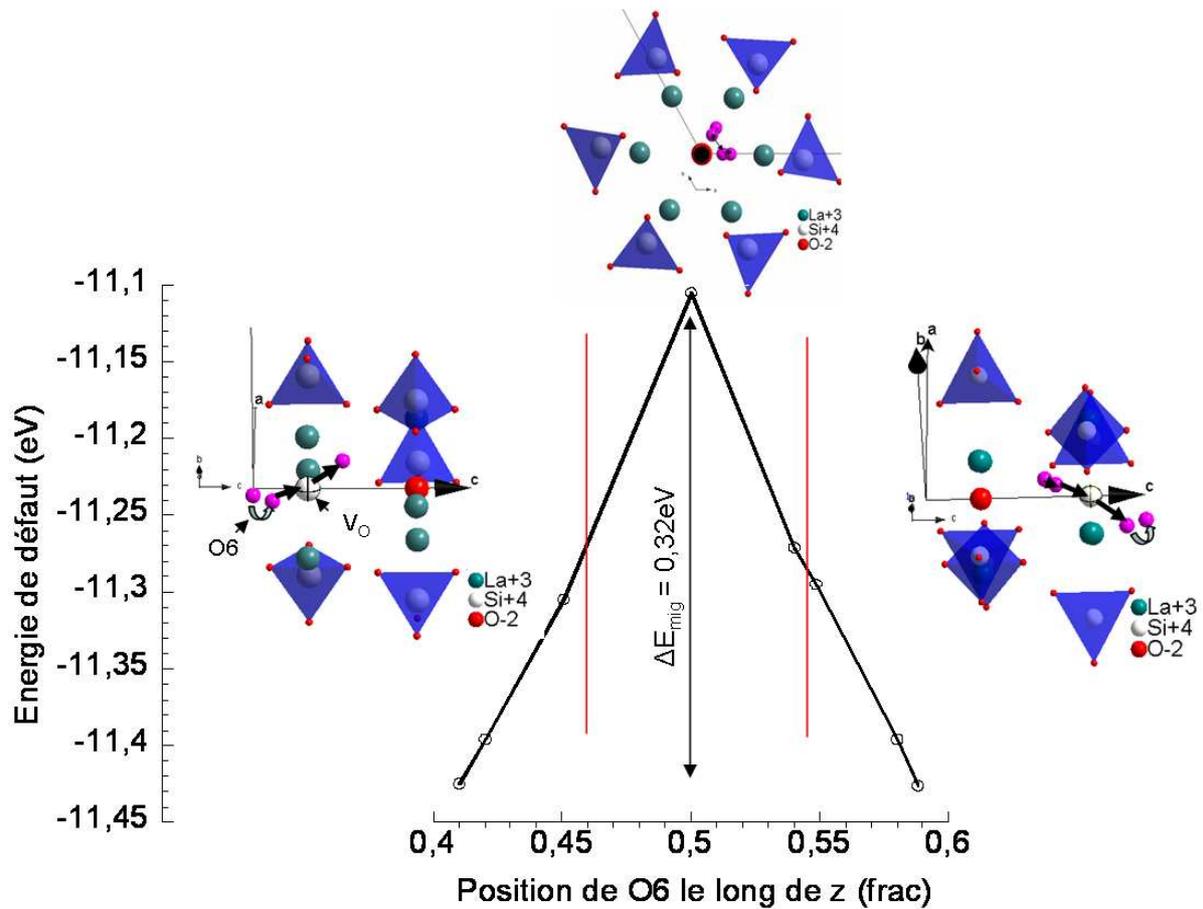


Figure 91 : Description du profil énergétique du mécanisme de migration interstitiel pour la composition d'apatite $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

L'énergie de migration calculée de ce défaut complexe vaut : $E_{\text{mig}} = 0,32 \text{ eV}$. Elle est nettement plus basse que celle calculée pour un mécanisme de migration lacunaire ($E_{\text{mig}} = 1,77 \text{ eV}$) et très proche de l'énergie d'activation mesurée sur un monocristal d'oxyapatite ($0,31 \text{ eV}$).

Le chemin et le mécanisme de conduction déterminés dans cette étude peuvent permettre d'expliquer la conduction des ions oxyde dans les oxyapatites de composition $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$, avec $x \geq 0$. Ils sont différents de ceux proposés dans la littérature^[77] et ont le mérite de vérifier les points suivants :

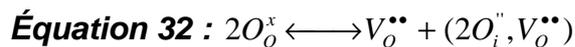
- Les ions oxyde situés dans les grands tunnels de conduction participent au phénomène de conduction. Ils peuvent se déplacer d'un site normal O5 vers des positions interstitielles voisines.
- la migration du défaut complexe est effective le long d'un chemin qui est proche de celui obtenu par la méthode de la valence (Figure 82).

Il reste cependant à déterminer comment sont formés ces défauts complexes dans les tunnels de conduction des oxyapatites, et plus particulièrement dans le cas de la composition stœchiométrique en oxygène $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

V.3.4. Formation du défaut complexe ($2\text{O}_i''$, $1\text{V}_\text{O}''$)

Le mécanisme et le chemin de conduction proposés précédemment découlent de la présence du défaut complexe. Si ce défaut complexe est bien l'espèce migrante dans la structure de ce type de matériau, son énergie de migration (0,32 eV) est très proche de l'énergie d'activation mesurée sur le monocristal d'apatite (0,31 eV).

Comme montré dans l'Annexe 6, si ce défaut complexe peut se former en température, son énergie de formation doit intervenir dans la valeur de l'énergie d'activation. La formation de ce défaut complexe pourrait provenir de l'équilibre suivant, qui correspond à l'équilibre de formation d'un désordre de type Frenkel :



La combinaison des énergies de la lacune ($E_{\text{lacune}(2a)} = 19,054$ eV) et du défaut complexe isolé ($E_{\text{défaut complexe}} = -11,426$ eV) permet de déduire l'énergie de formation de ce défaut complexe :

$$E_{\text{formation}} = (E_{\text{VO}} + E_{\text{défaut complexe}})/2 = (19,054 - 11,426)/2 = 3,814 \text{ eV/défaut.}$$

L'énergie nécessaire à la formation de ce défaut complexe est très élevée, il est donc peu probable qu'il soit formé, par le biais de cet équilibre, lors du processus de conduction (l'énergie nécessaire pour sa formation et sa migration serait alors proche de 4,12 eV).

La forte similitude entre l'énergie de migration calculée et l'énergie d'activation mesurée sur le monocristal pour la composition stœchiométrique en oxygène ainsi que les faibles variations d'énergie d'activation mesurées, dans le chapitre IV, sur nos matériaux de composition $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$, nous laissent penser que ce défaut complexe est déjà présent initialement dans la structure et qu'il est formé en quantité suffisante pour assurer la conduction des ions oxyde.

C'est vraisemblablement le cas pour les compositions sur-stœchiométriques en oxygène $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ (avec $x > 0$). Le fait de rajouter des ions en positions interstitielles, dans ces compositions, aura alors un impact direct sur le nombre de porteurs de charges et sur les valeurs de conductivité, qui vont alors augmenter.

Il est néanmoins plus difficile de comprendre les phénomènes à l'origine de la présence de ce défaut complexe pour la composition stœchiométrique en oxygène. Cependant, nous pouvons proposer deux hypothèses, d'après la littérature, pour expliquer la présence initiale de ce défaut dans la structure du composé $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$:

- Vincent et coll.^[5, 159] ont réalisé des analyses TEM sur un matériau dense de composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Ils ont observé l'existence d'un désordre de composition local, dans le matériau, caractérisé par la présence de domaines sous-stœchiométriques $\text{La}_{9,33-2\delta/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ et sur-stœchiométriques $\text{La}_{9,33+2\delta/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$. Nous pouvons donc imaginer que les défauts complexes seraient alors initialement présents dans la partie sur-stœchiométrique.
- Sansom et coll.^[160] ont étudié par résonance magnétique nucléaire du silicium différentes compositions d'oxyapatites, dont la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Un pic, dont le déplacement est caractéristique d'une entité Q_1 , est détecté sur le spectre ^{29}Si RMN de la composition $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Ce pic indiquerait la présence de groupements $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ qui pourraient provenir du regroupement de deux tétraèdres silicatés $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et de la libération d'un ion oxyde interstitiel. Nous pouvons imaginer ici que l'ion libéré se place dans le canal et forme un défaut complexe. Ces éléments, nous autorisent à s'interroger sur l'importance des groupements silicatés sur la formation des porteurs de charges dans la structure initiale.

V. 4. Conclusion

L'étude des chemins et des mécanismes de conduction, dans les oxyapatites de composition générale $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ (avec $x \geq 0$), par la méthode de la valence et par des calculs atomistiques, nous a permis de proposer des résultats réalistes et cohérents pour les deux méthodes.

Cette étude montre que la diffusion des ions dans ces compositions serait favorisée par la présence d'ions en positions interstitielles O6 (de coordonnées (0,106 ; 0,0177 ; 0,588)). L'étude détaillée de la structure relaxée autour de l'ion O6 montre que l'accommodation de cet ion, dans les canaux de conduction, engendre la formation d'un défaut complexe ($2\text{O}_i''$, $1\text{V}_\text{O}''$). Ce défaut complexe modifie fortement la distribution de distance des liaisons La-O et pourrait être à l'origine de la modification de la signature vibrationnelle des liaisons La-O, observée par spectroscopie Raman sur les compositions sur-stœchiométriques en oxygène.

Néanmoins, la mise en évidence de ce défaut complexe nécessiterait des investigations supplémentaires sur les données de diffraction des rayons X ou des neutrons.

Ce défaut complexe pourrait ensuite se déplacer le long d'un chemin incurvé (cohérent pour les deux méthodes de modélisation), *via* un mécanisme interstitiel complexe. Ce mécanisme de conduction fait intervenir un mécanisme de type push pull^[155-158] et induit un déplacement coopératif de l'ion O6 et d'un ion O5 situé dans les grands tunnels de conduction de l'oxyapatite. L'énergie de migration de ce défaut complexe est nettement plus basse (0,32 eV) que celle calculée pour un mécanisme lacunaire (1,85 eV) et est en bonne adéquation avec la valeur d'énergie d'activation mesurée expérimentalement sur le monocristal Nd_{9,33}(SiO₄)₆O₂ (0,31 eV).

Le chemin et le mécanisme de conduction ainsi obtenus nous semblent plus réalistes que ceux proposés dans la littérature^[77]. Le fait que les ions O5 puissent participer, dans notre modèle, à la conduction et qu'ils suivent un chemin qui est proche de celui modélisé grâce à la méthode de la valence nous donnent plus de confiance en ces résultats.

Néanmoins, la formation de ce défaut complexe, notamment dans le cas de la composition stœchiométrique en oxygène La_{9,33}(SiO₄)₆O₂, reste un point qui nécessiterait d'être clarifié. En effet, si ce défaut complexe est à l'origine des phénomènes de conduction dans les apatites, l'énergie nécessaire à sa création est trop élevée ($E = 3,8$ eV/défaut) pour qu'il soit formé lors du processus de conduction. Il doit alors être déjà formé en quantité suffisante pour assurer la conduction des ions oxyde, comme le laisse présager la forte similitude entre l'énergie de migration calculée et l'énergie d'activation mesurée sur le monocristal. C'est vraisemblablement le cas pour les compositions sur-stœchiométriques en oxygène. Dans le cas de la composition stœchiométrique en oxygène La_{9,33}(SiO₄)₆O₂, il est plus difficile de comprendre les phénomènes à l'origine de la présence de ce défaut complexe.

Conclusions

CONCLUSIONS

Le premier chapitre a permis de définir le contexte de ces travaux de thèse en rappelant le principe de fonctionnement des piles à combustible et plus particulièrement de celles constituées d'un électrolyte oxyde solide : les SOFC. Le principal point à améliorer reste la trop haute température de fonctionnement, liée avant tout à la nature de l'électrolyte : le matériau le plus utilisé à l'heure actuelle est la zircone yttrée (YSZ), dont les propriétés de conduction ne sont suffisantes qu'aux alentours de 1000°C. La diminution de la température de fonctionnement à des températures comprises entre 700-800°C passe donc par la recherche de nouveaux matériaux capables de dépasser les performances de la zircone yttrée dans cette gamme de température. Parmi les différents matériaux d'électrolytes envisageables pour les futures générations de SOFC moyennes températures, les oxyapatites sont des candidates potentielles. Elles possèdent de bonnes propriétés de conduction ionique ainsi qu'une grande stabilité chimique. De plus, les nombreuses substitutions ioniques, autorisées par une grande souplesse de la structure apatite, offrent de nombreuses possibilités en vue de l'optimisation des propriétés de conduction.

L'étude de ces matériaux de structure apatite a été abordée ici dans une approche globale allant de l'étude des réactifs, à la synthèse et jusqu'à leurs caractérisations électriques, structurales et vibrationnelles. Une étude des chemins et mécanismes de conduction au sein de ces matériaux a également été menée par le biais de méthodes de simulation à l'échelle atomique. La connaissance de ces différents éléments vise à mieux comprendre leurs propriétés et à accélérer leur développement.

Des oxyapatites de composition générale $\text{La}_{9,33\pm x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm x/2}$ (avec $0 < x < 0,23$) ont été élaborées par voie solide entre l'oxyde de lanthane La_2O_3 et la silice SiO_2 . Une étude préalable de l'influence des réactifs sur la synthèse de ces matériaux a été réalisée. Elle a permis de montrer que l'oxyde de lanthane, très réactif avec son environnement (H_2O et CO_2), forme de nombreuses phases intermédiaires néfastes pour la synthèse de matériaux purs. La caractérisation des systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a alors permis de mieux appréhender les équilibres chimiques à l'origine de la formation des phases secondaires silicatées $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et/ou La_2SiO_5 lors de la synthèse de l'apatite. Il a ainsi pu être mis en évidence que la phase LaOOH , formée lors de la déshydratation de la phase $\text{La}(\text{OH})_3$, réagit

avec la silice pour former des phases secondaires silicatées à basses températures (entre 410 et 450°C).



A contrario, la présence de la phase carbonatée $La_2O_2CO_3$ permet de prévenir la formation de ces phases secondaires. A partir de ces résultats, deux procédés d'élaboration permettant de limiter la formation des phases secondaires silicatées au cours de la synthèse des poudres d'oxyapatites ont pu être proposés. Le premier procédé de synthèse inclut l'oxyde de lanthane comme réactif ainsi qu'un préchauffage du four à 450°C, associé à une montée rapide en température, pour limiter la formation de la phase LaOOH. Le deuxième procédé inclut un carbonate de lanthane de formulation $La_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ qui est calciné à 700°C pour former la phase carbonatée $La_2O_2CO_3$ requise pour la synthèse de matériaux les plus purs possibles.

Trois compositions d'oxyapatites ont ainsi été synthétisées, par le biais de ces deux procédés, et caractérisées. Ces différentes poudres possèdent une composition hypothétique $La_{9,33+x/3}(SiO_4)_6O_{2+x/2}$ (avec $x = -0,23, 0, \text{ et } 0,23$). Les températures de synthèse et de frittage employées pour les deux procédés sont différentes. Elles sont respectivement de 1300°C et 1600°C pour le procédé incluant l'oxyde de lanthane comme réactif et de 1200°C et 1550°C pour le second procédé.

L'analyse structurale fine des poudres, réalisée en collaboration avec le Nagoya Institute of Technology, a cependant mis en évidence la présence de traces de phases secondaires silicatées $La_2Si_2O_7$ et/ou La_2SiO_5 dans différentes compositions. Des traces de phase $La_2Zr_2O_7$ ont également été détectées. Elles sont causées par une pollution du mélange des réactifs par les billes de zircone au cours des étapes de broyage par attrition. La composition réelle de chacune des poudres d'oxyapatites est donc légèrement modifiée du fait de la présence de ces phases secondaires. L'écart à la stœchiométrie de ces apatites est donc plus faible que celui attendu : la composition réelle des poudres varie de $La_{9,21}(SiO_4)_6O_{1,81}$ à $La_{9,42}(SiO_4)_6O_{2,13}$ au lieu des compositions initialement désirées $La_{9,1}(SiO_4)_6O_{1,65}$ et $La_{9,56}(SiO_4)_6O_{2,34}$. Ces résultats permettent cependant de confirmer l'existence dans le diagramme de phase $La_2O_3-SiO_2$, de domaines sous-stœchiométrique ou sur-stœchiométrique

en oxygène autour de l'apatite de référence $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, qui est stœchiométrique en oxygène.

La présence de ces traces de phases secondaires (% massique inférieur à 3,4) indique que les procédés de synthèse employés pourraient peut-être encore être optimisés. Néanmoins, le fait d'utiliser un procédé d'élaboration par voie solide cause des problèmes relativement fréquents et difficilement contrôlables concernant la pureté des poudres. En effet, les étapes de broyage ne permettent pas toujours d'obtenir un mélange pulvérulent des réactifs parfaitement homogène et entraînent généralement une légère pollution de la poudre par les billes utilisées.

Les résultats montrent cependant que les paramètres utilisés (temps de broyage, traitements thermiques, etc.) dans cette étude, pour ces deux procédés, permettent d'obtenir des poudres présentant de très faibles quantités de phases secondaires. Il apparaît toutefois, que le procédé utilisant un carbonate de lanthane est plus avantageux que celui utilisant de l'oxyde de lanthane comme réactif, qui nécessiterait l'emploi d'une boîte à gants pour éviter l'hydratation de La_2O_3 . En effet, il est plus facile à mettre en œuvre (suppression du préchauffage du four, pesée plus précise du réactif lanthanique) et nécessite des temps de broyage des réactifs plus courts. Les poudres sont synthétisées à plus basses températures (1200-1300°C) et présentent de très faibles quantités de phases secondaires : La phase $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ synthétisée *via* ce procédé est pure à 99,9% (0,1% en masse de phase secondaire La_2SiO_5). Elles ne sont pas agglomérées et par conséquent une étape de broyage, préalable au frittage, qui peut entraîner une pollution supplémentaire de la poudre, n'est pas nécessaire par cette voie de synthèse.

A partir de ces deux voies de synthèses, des matériaux denses d'apatites ont été élaborés: $\tau_{\text{Archimède}} \text{ moyen} \approx 96,6\%$, puis caractérisés électriquement, par des mesures d'impédance complexe. L'évolution des valeurs de conductivité ionique des différents matériaux montre que, quel que soit le procédé utilisé, le fait de rajouter des ions oxyde supplémentaires dans la structure de l'oxyapatite, et ce même en faible quantité, améliore ses performances. Parmi les matériaux testés, le composé synthétisé *via* de l'oxyde de lanthane et contenant un léger excédent d'ion oxyde (composition calculée $\text{La}_{9,40}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,11}$) est le plus performant ($\sigma_{\text{grain}} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C). Les valeurs des énergies d'activation semblent quant à elles peu varier, ce qui pourrait laisser envisager que le mécanisme de conduction est similaire pour l'ensemble des compositions.

Des différences notables sur les valeurs de conductivité ont également pu être observées pour des compositions très proches issues de procédés de synthèse différents : $\sigma_{\text{totale}} = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour La_{9,56}-La₂O₃ de composition calculée La_{9,40}(SiO₄)₆O_{2,11} et $\sigma_{\text{totale}} = 2,38 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour La_{9,56}-carbo de composition calculée La_{9,42}(SiO₄)₆O_{2,13} à 500°C. Ces différences pourraient être liées à un changement de la morphologie des grains. La microstructure semble donc également être un paramètre important pour la conductivité.

Afin de mieux appréhender les paramètres structuraux influant sur les propriétés électriques, une étude a été menée par diffraction des rayons X pour obtenir une description détaillée de l'organisation des atomes dans la structure de l'oxyapatite. Expérimentalement, les essais d'affinements de structure montrent que le groupe d'espace P6₃/m donne de bonnes valeurs des facteurs d'accord. Les résultats obtenus sur l'oxyapatite stœchiométrique en oxygène La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ sont cohérents avec ceux proposés dans la littérature^[73, 74]. La présence de lacunes anioniques dans l'apatite sous-stœchiométrique La_{9,21}(SiO₄)₆O_{1,81} a été confirmée par ces analyses. Les lacunes sont placées uniquement sur les sites 2a situés au centre des grands canaux de conduction. En ce qui concerne les lacunes cationiques, elles sont localisées majoritairement en site 4f (La1) et ce quelle que soit la composition considérée. Cette méthode n'a cependant pas permis de localiser de façon probante des ions oxyde en position interstitielle, notamment pour les compositions sur-stœchiométriques. Ce résultat paraît peu surprenant du fait de la faible quantité d'ion oxyde à localiser et de la faible valeur du facteur de diffusion des ions oxyde par rapport à ceux des cations environnants.

Une analyse vibrationnelle de la structure par spectroscopie Raman a alors été réalisée et les bandes de vibrations propres à chacune des liaisons ont pu être définies. Ainsi, il a été possible d'attribuer précisément les bandes de vibrations de l'oxygène O4 (liaisons La2-O4), caractéristiques des mouvements possibles des ions oxyde dans les tunnels de conduction (bandes à 250 et 570 cm⁻¹, notées B1 et B2). Ces analyses ont permis de montrer que les bandes de vibrations des liaisons générales La-O (La1-O_(SiO4), La2-O_(SiO4) et La2-O4) de la structure de l'oxyapatite étaient particulièrement affectées par le faible changement de stœchiométrie. En effet, un élargissement des bandes de vibrations La-O_(SiO4), centrées à 210 cm⁻¹ et 280 cm⁻¹, et une diminution de l'amplitude et de la largeur des bandes B1 et B2 sont observés au fur et à mesure que des ions oxyde supplémentaires sont introduits dans la maille de l'oxyapatite. Les ions O4, au centre des grands tunnels, semblent être déplacés de leur position d'origine causant ainsi une modification de la distribution des distances La-O et de la signature vibrationnelle de ces atomes. Ces observations sont également visibles en

température et sont d'autant plus marquées pour la composition sur-stœchiométrique qui présente les meilleures valeurs de conductivité ionique. Elles pourraient être liées à la création d'un désordre important dans les tunnels de conduction de l'oxyapatite qui pourrait être favorable à la diffusion des espèces migrantes.

Une étude plus approfondie des différentes bandes de vibrations du spectre Raman nécessiterait, cependant, d'être réalisée. Des calculs *ab initio* sont actuellement en cours pour valider l'attribution des bandes de vibrations proposée dans cette étude. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse à l'ambiante et en température permettrait également d'obtenir des informations complémentaires sur les déplacements des ions oxyde et sur leurs effets sur la structure (relaxations, basculements des tétraèdres, etc.).

Les méthodes « classiques » d'analyses utilisées (diffraction des rayons X, spectroscopies Raman et infrarouge) n'ont pas permis d'identifier avec certitude les défauts à l'origine de la conduction, ni de suivre leur déplacement au sein des canaux de conduction. Deux techniques de simulation atomique différentes et complémentaires pour répondre à ces problématiques ont alors été mises en œuvre: la méthode de calcul de la valence de liaisons et des calculs atomistiques. Les calculs montrent que la diffusion des ions dans ces compositions semblerait être favorisée par la présence d'ions en positions interstitielles O6. Ces ions engendreraient vraisemblablement la formation d'un défaut complexe de type $(2O_i^{\bullet\bullet}, 1V_O^{\bullet\bullet})$ dans les canaux de conduction. Ce défaut complexe pourrait ensuite se déplacer le long d'un chemin incurvé, *via* un mécanisme interstitiel complexe de type push pull^[155-158]. L'énergie de migration de ce défaut complexe vaut 0,32 eV. La forte valeur d'énergie nécessaire à sa formation ($E = 3,8$ eV/défaut) laisse présager que ce défaut complexe est déjà formé en quantité suffisante pour assurer la conduction des ions oxyde dans l'apatite, ce qui est vraisemblablement le cas pour les compositions sur-stœchiométriques en oxygène $La_{9,33+x/3}(SiO_4)_6O_{2+x/2}$ (avec $x > 0$). L'origine de la présence de ce défaut complexe dans l'apatite stœchiométrique en oxygène reste néanmoins un point clé qui nécessite d'être encore clarifié.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B.C.H. Steele, Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems, *J. Mater. Sci.*, (2001), **36**, 1053-1068.
- [2] O. Yamamoto, Solid oxide fuel cell : fundamental aspects and prospects, *Electrochim. Acta*, (2000), **45**, 2423-2435.
- [3] M.C. Williams, Status and Promise of Fuel Cell Technology, *Fuel Cells*, (2001), **1**, 87-91.
- [4] P.J. Panteix, Synthèse et Caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique. Thèse de l'Université de Limoges, Limoges, (2005).
- [5] A. Vincent, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC. Thèse de l'Université de Tours, Tours, (2006).
- [6] www.annso.freesurf.fr,
- [7] C. Desportes, M. Duclos, P. Fabry, *et al.*, Electrochimie des solides, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, (1994), 437.
- [8] N.Q. Minh, Solid oxide fuel cell technology—features and applications, *Solid State Ionics*, (2004), **174**, 271-277.
- [9] A. Brisse, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite. Thèse de l'Université Joseph-Fourier, Grenoble, (2006).
- [10] M. Kilo, M.A. Taylor, C. Argirusis, *et al.*, Modeling of cation diffusion in oxygen ion conductors using molecular dynamics, *Solid State Ionics*, (2004), **175**, 823-827.
- [11] F.M.B. Marques, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, *et al.*, Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments, *Solid State Ionics*, (2006), **177**, 1697-1703
- [12] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *J. Power Sources*, (2005), **140**, 280-296.
- [13] J.W. Fergus, Electrolytes for solid oxide fuel cell, *J. Power Sources*, (2006), **162**, 30-40.
- [14] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, (2004), **174**, 135-149.
- [15] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, Oxygen-Ion Conducting Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Ionics*, (2000), **6**, 1-21.
- [16] J.-H. Kim, H.-I. Yoo, Partial electronic conductivity and electrolytic domain of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, (2001), **140**, 105-113.
- [17] A. Ahmad-Khanlou, F. Tietz, D. Stover, Material properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9+x}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as a function of Ga content, *Solid State Ionics*, (2000), **135**, 543-547.
- [18] M. Kurumada, H. Hara, F. Munakata, *et al.*, Electric conduction in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, (2005), **176**, 245-251.
- [19] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara, *et al.*, Oxide ion conductivity in Sr-doped $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$ apatite oxide, *Solid State Ionics*, (2000), **136-137**, 31-37.
- [20] S. Nakayama, M. Sakamoto, Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), *J. Eur. Ceram. Soc.*, (1998), **18**, 1413-1418.
- [21] A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells, *Mater. Res. Bull.*, (1989), **24**, 367-380.
- [22] B. Huang, S.R. Wang, R.Z. Liu, *et al.*, Performance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-structure anode material at lanthanum gallate electrolyte for IT-SOFC running on ethanol fuel, *J. Power Sources*, (2007), **167**, 39-46.

- [23] G. Ehora, S. Daviero-Minaud, M. Colmont, *et al.*, Ba₂Co₉O₁₄: New Inorganic Building Blocks with Magnetic Ordering through Super-Super Exchanges Only, *Chem. Mater.*, (2007), **19**, 2180-2188.
- [24] H. Zhao, F. Mauvy, C. Lalanne, *et al.*, New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of La_{2-x}NiO_{4+δ}, *Solid State Ionics*, (2008), **179**, 2000-2005.
- [25] C. Lalanne, G. Prosperi, J.M. Bassat, *et al.*, Neodymium-deficient nickelate oxide Nd_{1.95}NiO_{4+δ} as cathode material for anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, (2008), **185**, 1218-1224.
- [26] M.L. Toebes, J.H. Bitter, A. Jos van Dillen, *et al.*, Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers, *Catalysis Today*, (2002), **76**, 33-42.
- [27] H.P. He, A. Wood, D. Steedman, *et al.*, Sulphur tolerant shift reaction catalysts for nickel-based SOFC anode, *Solid State Ionics*, (2008), **179**, 1478-1482.
- [28] W. Zhu, C. Xia, J. Fan, *et al.*, Ceria coated Ni as anodes for direct utilization of methane in low-temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, (2006), **160**, 897-902.
- [29] J. Qiao, K. Suna, N. Zhang, *et al.*, Ni/YSZ and Ni-CeO₂/YSZ anodes prepared by impregnation for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, (2007), **169**, 253-258.
- [30] T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, *et al.*, Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH₄ and electrochemical activity as SOFC anode, *Catalysis Today*, (2003), **84**, 217-222.
- [31] R. Mosdale, P. Stevens. <http://club.pac.free.fr/version3/index2.html>.
- [32] M.Y. Kay, R.A. Young, Crystal structure of hydroxyapatite, *Nature*, (1964), **204**, 1050-1052.
- [33] J.C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier, Amsterdam, (1994).
- [34] N. Leroy, Modélisation du spectre vibrationnel des apatites par microspectrométrie Raman. Thèse de l'Université René Descartes, ParisV, (2001).
- [35] L. Leon-Reina, E.R. Losilla, M. Martinez-Lara, *et al.*, Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes, *J. Mater. Chem.*, (2004), **14**, 1142-1149.
- [36] Y. Masubuchi, M. Higuchi, H. Katase, *et al.*, Oxide ion conduction in Nd_{9.33}(SiO₄)₆O₂ and Sr₂Nd₈(SiO₄)₆O₂ single crystals grown by floating zone method., *Solid State Ionics*, (2004), **166**, 213-217.
- [37] J.-P. Lafon, Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées. Thèse de l'Université de Limoges, Limoges, (2004).
- [38] S. Raynaud, Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite-phosphate tricalcique. Thèse de l'Université de Limoges, Limoges, (1999).
- [39] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique. Thèse de l'Université de Limoges, Limoges, (2005).
- [40] R.L. Frost, S.J. Palmer, A Raman spectroscopic study of the phosphate mineral pyromorphite Pb₅(PO₄)₃Cl, *Polyhedron* (2007), **26**, 4533-4541.
- [41] H. Hashimoto, T. Matsumoto, Structure refinements of two natural pyromorphites, Pb₅(PO₄)₃Cl, and crystal chemistry of chlorapatite group, M₅(PO₄)₃Cl, *Kristallogr.*, (1998), **213**, 585-590.
- [42] N. Sénamaud, Incorporation du césium dans une matrice céramique de type apatitique. Thèse de l'Université de Limoges, Limoges, (1999).
- [43] M. Bertolus, M. Defranceschi, Optimizing the Formula of Rare Earth-Bearing Materials: A Computational Chemistry Investigation, *Int. J. Quantum Chem.*, (2006), **107**, 712-721.

- [44] M. Palard, Synthèse et Frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatées. Thèse de l'Université de Limoges, Limoges, (2007).
- [45] P.J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant, *et al.*, Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC, *Mater. Chem. Phys.*, (2006), **95**, 313–320.
- [46] J.E.H. Sansom, E. Kendrick, J.R. Tolchard, *et al.*, A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates., *J. Solid State Electr.*, (2006), **10**, 562-568.
- [47] P.J. Panteix, E. Béchade, I. Julien, *et al.*, Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites, *Mater. Res. Bull.*, (2008), **43**, 1223-1231.
- [48] P.J. Panteix, I. Julien, P. Abelard, *et al.*, Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2008), **28**, 821-828.
- [49] P.J. Panteix, I. Julien, P. Abélard, *et al.*, Influence of porosity on the electrical properties of $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oxyapatite, *Ceram. Int.*, (2008), **34**, 1579-1586.
- [50] A. Laghzizil, P. Barboux, A. Bouhaouss, Cationic conductivity and structural studies in the $\text{Pb}_8\text{K}_{2-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6$ system, *Solid State Ionics*, (2000), **128**, 177.
- [51] M. Sato, Y. Kono, H. Ueda, *et al.*, Bulk and grain boundary ionic conduction in lithium rare earth-silicates "LiLnSiO₄" (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy), *Solid State Ionics*, (1996), **83**, 249-256.
- [52] A. Bouhaouss, A. Laghzizil, A. Bensaoud, *et al.*, Mechanism of ionic conduction in oxy and hydroxyapatite structure, *J. Inorg. Mater.*, (2001), **3**, 743-747.
- [53] A. Chesnaud, C. Bogicevic, F. Karolak, *et al.*, Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark-plasma sintering, *Chem. Commun.*, (2007), **15**, 1550-1552.
- [54] T. Hann, International Tables of Crystallography, Brief Teaching Edition of Volume A, Space Group Symmetry. 3rd, revised and enlarged edition published for The International Union of Crystallography., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London., (1993).
- [55] J. Carpena, L. Boyer, M. Fialin, *et al.*, Ca^{2+} , $\text{PO}_4^{3-} = \text{Ln}^{3+}$, SiO_4^{4-} coupled substitution in the apatite structure: stability of the mono-silicated fluor-britholite, *Earth Plan. Sci.*, (2001), **333**, 373-379.
- [56] S. Nakayama, H. Aono, Y. Sadaoka, Ionic conductivity of $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy), *Chem. Lett.*, (1995), **6**, 431-432.
- [57] L.W. Schroeder, M. Mathew, Cation ordering in $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, *J. Solid State Chem.*, (1978), **26**, 383-387.
- [58] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, *et al.*, Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb), *J. Mater. Chem.*, (1995), **5**, 1801 - 1805.
- [59] H. Yoshioka, Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates, *J. Alloys Compd.*, (2006), **408–412** 649–652.
- [60] M. Higuchi, K. Kodaira, S. Nakayama, Growth of apatite-type neodymium silicate single crystals by the floating-zone method, *J. Cryst. Growth*, (1999), **207**, 298-302.
- [61] S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, *et al.*, Oxide ionic conductivity of apatite type $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystal, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (1998), **19**, 507-510.
- [62] M. Higuchi, H. Katase, K. Kodaira, *et al.*, Float zone growth and characterization of $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Sm}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystals with an apatite structure, *J. Cryst. Growth*, (2000), **218**, 282-286.
- [63] S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, *et al.*, Ionic conductivities of apatite type $\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5x-12}$ (X = 9.20 and 9.33) single crystals, *J. Mater. Sci. Lett.*, (2000), **19**, 91-93.

- [64] A.L. Shaula, Oxygen ionic and electronic transport in apatite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2005), **25**, 2583-2586.
- [65] A. Brisse, A.-L. Sauvet, C. Barthet, *et al.*, Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure, $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$, *Solid State Ionics* (2007), **178**, 1337-1343.
- [66] P.R. Slater, J.E.H. Sansom, The synthesis and characterization of new apatite-type oxide ion conductors, *Solid State Phenom.*, (2003), **90-91**, 195-200.
- [67] H. Yoshioka, S. Tanase, Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells., *Solid State Ionics*, (2005), **176**, 2395-2398.
- [68] L. Leon-Reina, M.C.M. Sedenó, E.R. Losilla, *et al.*, Crystalchemistry and oxide ion conductivity in the lanthanum oxygermanate apatite series, *Chem. Mater.*, (2003), **15**, 2099-2108.
- [69] J.E.H. Sansom, P.R. Slater, Oxide ion conductivity in the mixed Si/Ge apatite-type phases $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$, *Solid State Ionics*, (2004), **167**, 23-27.
- [70] A. Najib, Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors, *Dalton T.*, (2004),
- [71] S. Lambert, A. Vincent, E. Bruneton, *et al.*, Structural investigation of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ - and $\text{La}_9\text{AESi}_6\text{O}_{26+\delta}$ -doped apatites-type lanthanum silicate (AE=Ba, Sr and Ca) by neutron powder diffraction, *J. Solid State Chem.*, (2006), **179**, 2602-2608.
- [72] A. Vincent, S.B. Savignat, F. Gervais, Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba, $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$ with $x=0.25-2$, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2007), **27**, 1187-1192.
- [73] H. Okudera, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, *et al.*, Structure of oxide ion-conducting lanthanum oxyapatite, $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, *Solid State Ionics*, (2005), **176**, 1473-1478.
- [74] Y. Masubuchi, M. Higuchi, T. Takeda, *et al.*, Oxide ion conduction mechanism in $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (RE=La, Nd) from neutron powder diffraction, *Solid State Ionics*, (2006), **177**, 263-268.
- [75] A. Chesnaud, G. Dezanneau, C. Estournès, *et al.*, Influence of synthesis route and composition on electrical properties of $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ oxy-apatite compounds, *Solid State Ionics*, (2008), **179**, 1929-1939.
- [76] J.E.H. Sansom, D. Riching, P.R. Slater, A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phase, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$, *Solid State Ionics*, (2001), **139**, 205-210.
- [77] J.R. Tolchard, M.S. Islam, P.R. Slater, Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$, *J. Mater. Chem.*, (2003), **13**, 1956-1961.
- [78] J.D. Gale, GULP : A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, (1997), **93 (4)**, 629-637.
- [79] L. Leon-Reina, E.R. Losilla, M. Martínez-Lara, *et al.*, Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites, *J. Mater. Chem.*, (2005), **15**, 2489-2498.
- [80] L. Leon-Reina, E.R. Losilla, M. Martínez-Lara, *et al.*, High Oxide Ion Conductivity in Al-Doped Germanium Oxyapatite, *Chem. Mater.*, (2005), **17**, 596-600.
- [81] L. Leon-Reina, J.M. Porrás-Vasquez, E.R. Losilla, *et al.*, Low temperature crystal structures of apatite oxygen-conductors containing interstitial oxygen., *Dalton T.*, (2007), 2058-2064.
- [82] H. Okudera, A. Yoshiasa, Y. Masubuchi, *et al.*, Temperature dependence of structural parameters in oxide-ion-conducting $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystal X-ray studies from 295 to 900 K, *J. Solid State Chem.*, (2004), **177**, 4451-4458.

- [83] H. Yoshioka, Enhancement of Ionic Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicates Doped With Cations, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2007), **90**, 3099-3105.
- [84] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, *et al.*, Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates, *Solid State Ionics*, (2004), **174**, 73-80.
- [85] Y. Masubuchi, M. Higuchi, T. Takeda, *et al.*, Preparation of apatite-type $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oxide ion conductor by alcoxide-hydrolysis, *J. Alloys Compd.*, (2006), **408-412**, 641-644.
- [86] S. Celerier, C. Laberty-Robert, F. Ansart, *et al.*, Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics: Applications as electrolytes for solid oxide fuel cells, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2005), **25**, 2665-2668.
- [87] S. Tao, J.T.S. Irvine, Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process, *Mater. Res. Bull.*, (2001), **36**, 1245-1258.
- [88] N.A. Toropov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1962), 1365.
- [89] E.J.D. Abram, C. Sinclair, A.R. West, A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, *J. Mater. Chem.*, (2001), **11**, 1978-1979.
- [90] Y. Masubuchi, M. Higuchi, K. Kodaira, Reinvestigation of phase relations around the oxyapatite phase in the Nd_2O_3 - SiO_2 system, *J. Cryst. Growth*, (2003), **247**, 207-212.
- [91] Y. Masubuchi, M. Higuchi, S. Kikkawa, *et al.*, Single crystal growth and oxide ion conductivity of oxyapatite type Sr-bearing neodymium silicate., *Solid State Ionics*, (2004), **175**, 357-360.
- [92] S. Bernal, G. Blanco, J.A. Gatica, *et al.*, Chemical reactivity of binary rare earth oxides in Binary Rare Earth Oxides, eds. G. A. Adachi, N. Imanaka, Z. Zang, Kluwer Academic Plenum Press, London, (2004), pp. 9-55.
- [93] P.E. Caro, J.O. Sawyer, L. Eyring, The infrared spectra of rare earth carbonates, *Spectrochim. Acta A*, (1972), **28**, 1167-1173.
- [94] S. Bernal, F.J. Botana, R. Garcia, *et al.*, Thermal evolution of a sample of La_2O_3 exposed to the atmosphere., *Thermochim. Acta*, (1983), **66**, 139-145.
- [95] S. Bernal, F.J. Botana, R. Garcia, *et al.*, Solid state chemistry of the preparation of lanthana-supported metal catalysts-study of the impregnation step., *J. Mater. Sci.*, (1987), **22**, 3793-3800.
- [96] S. Bernal, J.A. Diaz, R. Garcia, *et al.*, Study of some aspects of the reactivity of La_2O_3 with CO_2 and H_2O ., *J. Mater. Sci.*, (1985), **20**, 537-541.
- [97] S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, *et al.*, Some major aspects of the chemical behavior of rare earth oxides: An overview, *J. Alloys Compd.*, (2006), **408-412**, 496-502.
- [98] H. Vidal, S. Bernal, R.T. Baker, *et al.*, Characterization of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mixed Oxide Catalyst Supports, *J. Catal.*, (1999), **183**, 53-62.
- [99] A. Galtayries, G. Blanco, G.A. Cifredo, *et al.*, XPS Analysis and Microstructural Characterization of Ce/Tb Mixed Oxide Supported on a lanthana-modified Transition Alumina., *Surf. Interface Anal.*, (1999), **27**, 941-949.
- [100] S.M.A. Rodulfo-Baechler, W. Pernia, I. Aray, *et al.*, Influence of lanthanum carbonate phases of $\text{Ni}/\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{O}_x$ catalyst over the oxidative transformation of methane., *Catal. Lett.*, (2006), **112**, 231-237.
- [101] S. Bernal, F.J. Botana, R. Garcia, *et al.*, Study of the interaction of two hexagonal neodymium oxides with atmospheric CO_2 and H_2O , *J. Mater. Sci.*, (1988), **23**, 1474-1480.
- [102] A. Belous, O. Yanchevskiy, O. V'yunov, Peculiarities of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Formation during the Synthesis by Solid-State Reaction or Precipitation from Solutions, *Chem. Mater.*, (2004), **16**, 407-417.

- [103] T.J. Toops, A.B. Walters, M.A. Vannice, The effect of CO₂, H₂O and SO₂ on the kinetics of NO reduction by CH₄ over La₂O₃, *Appl. Catal. B. Environ.*, (2002), **38**, 183–199.
- [104] B. Klingenberg, M.A. Vannice, Influence of Pretreatment on Lanthanum nitrate, Carbonate, and Oxide Powders., *Chem. Mater.*, (1996), **8**, 2755-2768.
- [105] L. Kepinski, W. Mista, J. Okal, *et al.*, Interfacial reactions and silicate formation in high surface SiO₂ impregnated with La nitrate, *Solid State Sci.*, (2005), **7**, 1300–1311.
- [106] H. Ono, T. Katsumata, Interfacial reactions between thin rare-earth-metal oxide films and Si substrates, *Appl. Phys. Lett.*, (2001), **78**, 1832-1834.
- [107] G.A.H. Mekhemer, Surface structure and acid-base properties of lanthanum oxide dispersed on silica and alumina catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2002), **4**, 5400-5405.
- [108] A.N. Christensen, R.G. Hazell, A.W. Hewat, Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites, *Acta Chemica Scandinavia*, (1997), **51**, 37-43.
- [109] S. Georges, Zlive, *Le Mans*, (2003),
- [110] T. Iwata, K. Fukuda, E. Béchade, *et al.*, Structural change of oxide-ion-conducting lanthanum silicate on heating from 295 to 1073 K, *Solid State Ionics*, (2007), **178**, 1523-1529.
- [111] T. Iwata, E. Béchade, K. Fukuda, *et al.*, Lanthanum and Oxygen Deficient Crystal Structures of Oxide-Ion Conducting Apatite-Type Silicates, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2008), **91**, 3714–3720.
- [112] F. Izumi, T. Ikeda, A Rietveld-Analysis Program RIETAN-98 and its Applications to Zeolites, *Mater. Sci. Forum*, (2000), **321-324**, 198.
- [113] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta crystallographica* (1967), **22**, 151-152.
- [114] R.A. Young, The Rietveld Method, *International Union of Crystallography monographs on crystallography ; 5*, Oxford University Press, New York, (1993), 294.
- [115] D.D.S. Meneses, G. Gruener, M. Malki, *et al.*, Causal Voigt profile for modeling reflectivity spectra of glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, (2005), **351**, 124-129.
- [116] Site Web de Focus : <http://crmht.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>.
- [117] V.P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschr. f. techn. Physik*, (1931), **12**, 593-601.
- [118] E. Rodriguez-Reyna, A.F. Fuentes, M. Maczka, *et al.*, Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling, *J. Solid State Chem.*, (2006), **179**, 522-531.
- [119] G. Lucazeau, N. Sergent, T. Pagnier, *et al.*, Raman spectra of apatites: La_{10-x}Si_{6-y}(Al,Fe)_yO_{26±δ}, *J. Raman Spectrosc.*, (2007), **38**, 21-33.
- [120] M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, P.E. Quintard, CRYME: A program for simulating structural, vibrational, elastic, piezoelectric and dielectric properties of materials within a phenomenological model of their potential functions, *J. Mol. Struct.*, (1995), **348**, 159-162.
- [121] C. Bourgel, Mécanismes de conduction ionique dans les verres de silicates. Application au système BaO-SiO₂. Thèse de l'Université d'Orléans, Orléans, (2007).
- [122] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, *et al.*, CRYSTAL06 User's Manual. University of Torino, Torino, (2006).
- [123] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, *et al.* <http://www.crystal.unito.it/>.
- [124] E. Kendrick, M.S. Islam, P. Slater, Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties, *J. Mater. Chem.*, (2007), **17**, 3104-3111.

- [125] S. Adams, J. Maier, Ag migration pathways in crystalline and glassy solid electrolytes $\text{AgI-AgM}_x\text{O}_y$, *Solid State Ionics*, (1998), **105**, 67-74.
- [126] S. Adams, Bond valence analysis of structure–property relationships in solid electrolytes., *J. Power Sources*, (2006), **159**, 200-204.
- [127] S. Adams, From bond valence maps to energy landscapes for mobile ions in ion-conducting solids, *Solid State Ionics*, (2006), **177**, 1625-1630.
- [128] S. Adams, J. Swenson, Structure conductivity correlation in reverse Monte Carlo models of single and mixed alkali glasses, *Solid State Ionics*, (2004), **175**, 665–669.
- [129] M. Cherry, M.S. Islam, C.R.A. Catlow, Oxygen Ion Migration in Perovskite-Type Oxides, *J. Solid State Chem.*, (1995), **118**, 125-132.
- [130] M.S. Islam, Ionic transport in ABO_3 perovskite oxides: a computer modelling tour, *J. Mater. Chem.*, (2000), **10**, 1027-1038.
- [131] M.S. Islam, Computer modelling of defects and transport in perovskite oxides, *Solid State Ionics*, (2002), **154-155**, 75-85.
- [132] I.D. Brown, Predicting Bond Lengths in Inorganic Crystals., *Acta Crystallogr. B*, (1977), **33**, 1305-1310.
- [133] I.D. Brown, Chemical and Steric Constraints in Inorganic Solids, *Acta crystallogr. B*, (1992), **48**, 553-572.
- [134] I.D. Brown, D. Altermatt, Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database, *Acta Crystallogr. B*, (1985), **41**, 244-247.
- [135] C.R.A. Catlow, Computer Modelling in Inorganic Crystallography, *Academic Press, San Diego* (1997),
- [136] J. Swenson, S. Adams, Mixed alkali effect in glasses, *Phys. Rev. Lett.*, (2003), **90**,
- [137] <http://kristall.uni-mki.gwdg.de/softBV/>,
- [138] M. Husak, J. Rohlicek. <http://www.vscht.cz/min/mce/index.html>.
- [139] J. Rohlicek, M. Husak, *J. Appl. Crystallogr.*, (2007), **40**, 600.
- [140] R.A. Davies, M.S. Islam, J.D. Gale, Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates, *Solid State Ionics*, (1999), **126**, 323-335.
- [141] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, *et al.*, Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO_4 Olivine-Type Battery Material, *Chem. Mater.*, (2005), **17**, 5085-5092.
- [142] A.A. Markov, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton, *et al.*, Oxygen Nonstoichiometry and Ionic Conductivity of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{7-\delta}$, *Chem. Mater.*, (2007), **19**, 3980-3987.
- [143] Q. Lin, X. Feng, Z. Man, Computer simulation of intrinsic defects in PbWO_4 , *Phys. Rev. B*, (2001), **63**, 134105.
- [144] A. Chartier, C. Meis, J.P. Crocombette, *et al.*, Atomistic modelling of displacement cascades in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore., *Phys. Rev. B*, (2003), **67**, 174102.
- [145] W.R. Panero, L. Stixrude, R.C. Ewing, First-principles calculation of defect-formation energies in the $\text{Y}_2(\text{Ti},\text{Sn},\text{Zr})_2\text{O}_7$ pyrochlore, *Phys. Rev. B*, (2004), **70**, 054110.
- [146] M.S. Islam, S. Lazure, R.N. Vannier, *et al.*, Structural and computational studies of Bi_2WO_6 based oxygen ion conductors, *J. Mater. Chem.*, (1998), **8** (3), 655-660.
- [147] A. Chartier, C. Meis, J.D. Gale, Computational study of Cs immobilization in the apatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)\text{F}_2$, $\text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ and $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$., *Phys. Rev. B*, (2001), **64**, 085110.
- [148] C. Meis, J.D. Gale, L. Boyer, *et al.*, Theoretical Study of Pu and Cs Incorporation in a Mono-silicate Neodymium Fluoroapatite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$., *J. Phys. Chem. A*, (2000), **104**, 5380-5387.
- [149] C. Meis, J.D. Gale, Computational study of tetravalent uranium and plutonium lattice diffusion in zircon., *Mater. Sci. Engineering B*, (1998), **57**, 52-61.

- [150] M. Blanchard, K. Wright, J.D. Gale, Atomistic simulation of Mg_2SiO_4 and Mg_2GeO_4 spinels: a new model, *Phys. Chem. Minerals*, (2005), **32**, 332-338.
- [151] B.J. Dick, A.W. Overhauser, Theory of the dielectric Constants of Alkali Halide Crystals, *Phys. Rev.*, (1958), **112**, 90.
- [152] N.F. Mott, M.J. Littleton, Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts, *Trans. Faraday Soc.*, (1938), **34**, 485-499.
- [153] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow, Potential models for ionic oxide *J. Phys. C: Solid State Phys.*, (1985), **18**, 1149-1161.
- [154] L. León-Reina, J.M. Porrás-Vázquez, E.R. Losilla, *et al.*, Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites, *Solid State Ionics*, (2006), **177**, 1307-1315.
- [155] J.M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, *et al.*, Anisotropic ionic transport properties in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals, *Solid State Ionics*, (2004), **167**, 341-347.
- [156] L. Minervini, R.W. Grimes, J.A. Kilner, *et al.*, Oxygen migration in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, *J. Mater. Chem.*, (2000), **10**, 2349-2354.
- [157] D.J. Illett, M.S. Islam, Role of Structural Defects and Oxygen Ion Migration in the Catalytic Activity of La_2O_3 , *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, (1993), **89**, 3833-3839.
- [158] C.R.A. Catlow, Point Defect and electronic properties of uranium dioxide, *Proc. R. Soc. Lond. A*, (1977), **353**, 533-561.
- [159] S. Beaudet-Savignat, A. Vincent, S. Lambert, *et al.*, Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates, *J. Mater. Chem.*, (2007), **17**, 2078-2087.
- [160] J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard, M.S. Islam, *et al.*, Solid state ^{29}Si NMR studies of apatite-type oxide ion conductors, *J. Mater. Chem.*, (2006), **16**, 1410-1413.

Annexes

Annexe 1 : Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale parfaitement adaptée à la mesure des propriétés électriques des matériaux. Elle permet de déterminer les propriétés de conduction (ionique et électronique) d'une composition mais aussi, en théorie, d'observer les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts, etc...). L'échantillon est placé entre deux électrodes collectrices de courant. Le paragraphe suivant propose un rappel sur cette technique utilisée pour caractériser les propriétés de transport ionique des matériaux apatites.

- **Principe**

La méthode vise à mesurer la réponse d'un système électrochimique à une perturbation de tension alternative de faible amplitude (300mV) et de fréquences variables (1Hz - 5MHZ) autour d'un point de fonctionnement stationnaire. La grandeur mesurée par l'analyseur de réponse en fréquence est un courant $I(\omega)$ alternatif qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée. L'amplitude du courant est fonction de l'impédance Z du système selon les équations 1 et 2 :

$$\text{Equation 1 : } Z(\omega) = \frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)}$$

$$\text{Equation 2 : } Z(\omega) = \frac{U_0 \exp^{j\omega}}{I_0 \exp^{j(\omega t + \varphi)}} = Z' + j.Z'' = |Z| \exp^{-j\varphi}$$

avec $|Z|$ le module, φ le déphasage, Z' la partie réelle de l'impédance appelée résistance et Z'' la partie imaginaire de l'impédance appelée réactance.

Ces équations contiennent différents paramètres, comme la partie réelle et imaginaire ou bien le module et phase, qui permettent de décrire l'impédance. 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. Les spectres d'impédance complexe sont ainsi tracés à partir des données brutes et plusieurs types de représentations sont exploitables : représentation de Nyquist des électrochimistes en impédance ou en admittance (inverse de l'impédance), représentation de Bode, représentation de Cole-Cole, etc..

Dans ce travail, la représentation de Nyquist dans un repère orthonormé cartésien, sera essentiellement utilisée. L'axe des abscisses contient les valeurs de Z' (partie réelle de Z : $\text{Re}(Z)$) et celui des ordonnées celles de Z'' (partie imaginaire de Z : $\text{Im}(Z)$). La partie imaginaire est toujours négative, par commodité, on représente alors : $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ et le logarithme des fréquences caractéristiques est indiqué sur le diagramme d'impédance (Figure 1).

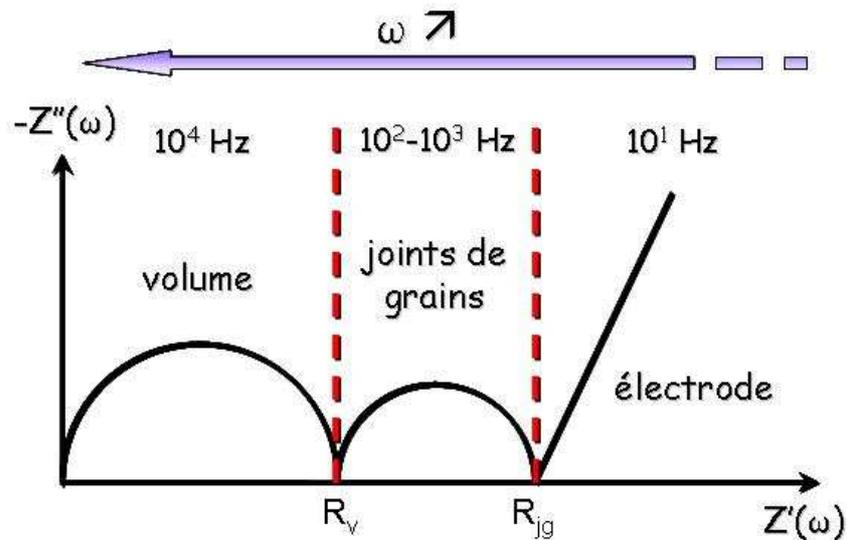


Figure 1 : Diagramme d'impédance complexe théorique d'un matériau polycristallin.

Trois phénomènes physiques différents sont associés à ces demi-cercles :

- **Le domaine des hautes fréquences** : c'est le cercle d'impédance attribué aux phénomènes de conduction intrinsèques à l'électrolyte. La fréquence caractéristique est de l'ordre de 10^4 Hz et la capacité C_0 associée avoisine le pF.
- **Aux moyennes fréquences** : ce demi cercle traduit l'existence d'éléments bloquant la conduction tels que les pores, les joints de grains, les fissures, les phases secondaires, etc.... Les fréquences caractéristiques sont de l'ordre 10^2 - 10^3 Hz et la capacité associée C_g est proche du nF.
- **Aux basses fréquences** : il correspond aux phénomènes d'électrodes (transfert de charge, adsorption, diffusion, etc.) qui se déroulent à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode avec des fréquences caractéristiques de 10^1 Hz et C_i autour du μ F.

- ***Interprétation des diagrammes d'impédance.***

Les diagrammes d'impédance obtenus dans le plan de Nyquist sont constitués d'une succession de demi-cercles qui sont plus ou moins facile de séparer (déconvoluer) (Figure 2). La déconvolution des diagrammes d'impédance est réalisée à l'aide du logiciel Zlive développé par Samuel Georges^[109] et avec la méthode d'affinement décrite par P. J. Panteix^[4].

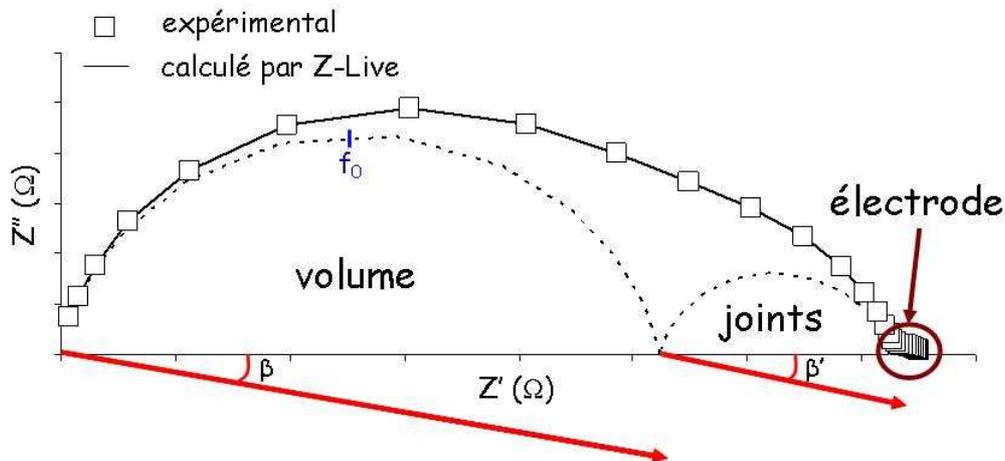


Figure 2 : Détail de la déconvolution des demi-cercles d'un diagramme d'impédance complexe expérimental.

Pour chaque arc de cercle observé, les paramètres caractéristiques mesurables sont :

- Sa résistance R (notée R_v : pour la contribution du volume et R_{jg} : pour la contribution des joints de grains, figure 1), qui est le point d'intersection du demi cercle considéré avec l'axe des réels.
- Sa fréquence de relaxation f_0 , déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré.
- Sa capacitance C_0 .
- Son angle de décentrage β par rapport à l'axe des réels.

Pour comprendre et interpréter ces différentes grandeurs déterminées par la spectroscopie d'impédance complexe, il faut connaître les principaux dipôles passifs et leurs réponses à un champ électrique. Ces 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. La notation complexe appliquée aux trois dipôles de base permet de déterminer

leur impédance complexe en calculant le rapport $\frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)}$

- La résistance exprimée en Ohms (Ω) est un dipôle passif, 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 :

Equation 3 : $v(t) = R.i(t)$

Equation 4 : $\bar{v}(t) = V.e^{j\omega t} = R.\bar{i}(t) \Rightarrow Z_R(\omega) = R$

La valeur de la résistance R permet de remonter à la conductivité selon l'équation suivante :

Equation 5 : $\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$

où l est l'épaisseur de l'échantillon (en cm), S sa surface (en cm²). Le rapport (l/S) constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

- Un condensateur est désigné par la lettre C, et sa capacité est exprimée en Farad (F). C'est un dipôle qui accumule 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 stocker des charges électriques :

Equation 5 : $C = \frac{q(t)}{v(t)}$

Equation 6 : $i(t) = \frac{dq(t)}{dt} = C \frac{dv(t)}{dt}$ ou $v(t) = \frac{1}{C} \int i(t).dt$

La variation par unité de temps de la charge q est égale à l'intensité du courant traversant le condensateur.

Equation7 : $\bar{i}(t) = C \cdot \frac{d\bar{v}(t)}{dt} = j.\omega.C.V.e^{j\omega t} = j.\omega.C.\bar{v}(t) \Rightarrow Z_C(\omega) = \frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)} = \frac{1}{j.C.\omega} = \frac{1}{C.\omega} e^{-j\pi/2}$

- 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 (apparition d'une 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'équation dans le cas d'une inductance autonome et linéaire est la suivante :

$$\textbf{Equation 8 : } \bar{i}(t) = I.e^{j.\omega.t}; \bar{v}(t) = L.j.\omega.I.e^{j.\omega.t} = L.j.\omega.\bar{i}(t) \Rightarrow Z_L(\omega) = \frac{\bar{v}(t)}{\bar{i}(t)} = j.L.\omega = L.\omega.e^{j.\pi/2}$$

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 temporelle du courant. La résistance n'a qu'une composante réelle, l'inductance et la capacitance n'ont qu'une composante imaginaire.

En appliquant les lois d'associations (de l'équation 9), il est possible d'obtenir directement l'expression de l'impédance complexe totale de circuits comprenant les trois éléments R, L et C.

$$\textbf{Equation 9 : } Z_{tot}(\omega) = \sum_k Z_k(\omega) \text{ en série et } \frac{1}{Z_{tot}(\omega)} = \sum_k \frac{1}{Z_k(\omega)} \text{ en parallèle}$$

Par cette méthode d'analyse, il est possible de déterminer aisément les impédances de n'importe quel circuit.

Les différents demi-cercles obtenus sur les diagrammes expérimentaux peuvent également être plus ou moins décentrés d'un angle β par rapport à l'axe des réels. Ce paramètre traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée.

La fréquence de relaxation $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$, ou ω_0 représente la pulsation de résonance, est déterminée au maximum de la partie imaginaire du cercle considéré. Cette fréquence est propre à chaque phénomène électrochimique (grains, joints de grains, pores...).

- ***Appareil de mesure et dispositif expérimental.***

Les mesures d'impédances complexes sont réalisées sur des pastilles suffisamment denses recouvertes sur chacune des faces de laque d'argent (pour les pastilles issues de la synthèse avec de l'oxyde de lanthane) et du platine (avec les pastilles issues de la synthèse avec un carbonate de lanthane). La laque d'argent présentant un point de fusion à 960°C, il faut veiller à ne pas dépasser 900°C pour les mesures. Ce point de fusion est plus élevé pour le platine (1768°C).

Les différentes études électriques sont effectuées entre 200°C et 700°C avec un impédancemètre SOLARTRON SI 1260 pour une gamme de fréquences comprises entre 1Hz et 5MHz. L'amplitude du signal sinusoïdal en tension est de 300mV.

La température de l'échantillon est contrôlée grâce à un thermocouple platine/platine rhodié 10% relié à un voltmètre (précision de 0,1µV). Les mesures sont réalisées (après stabilisation en température du dispositif) tous les 20°C. Une interface permet une acquisition informatique des données. Le schéma de montage de la cellule électrochimique est représenté à la Figure 3.

Les spectres d'impédances complexes sont tracés à partir des données brutes obtenues grâce à l'appareillage décrit précédemment. L'affinement de ces spectres par le logiciel Z-live s'avère nécessaire pour une exploitation pertinente.

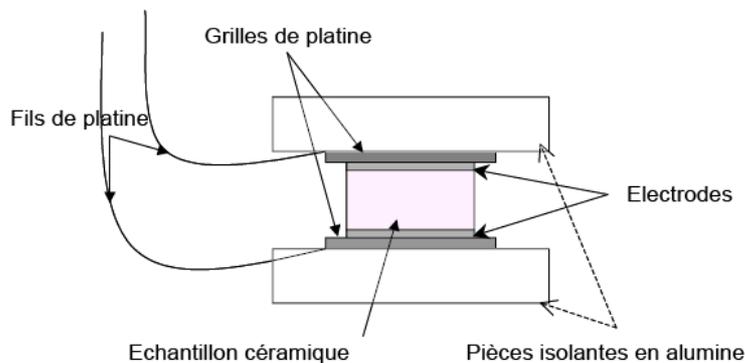


Figure 3 : Schéma de montage de la cellule électrochimique

Annexe 2 : Etude de la conduction ionique au sein des céramiques de type oxyde.

Cette annexe a pour vocation de rappeler brièvement les différents mécanismes de transport existant dans les solides.

- ***Généralités sur les mécanismes de transport des atomes :***

Dans un solide iono-covalent, le transport s'effectue par une succession de sauts élémentaires entre les positions d'équilibre adjacentes et bien définies dans le réseau ou par des déplacements coopératifs des atomes de la maille (Figure 4).

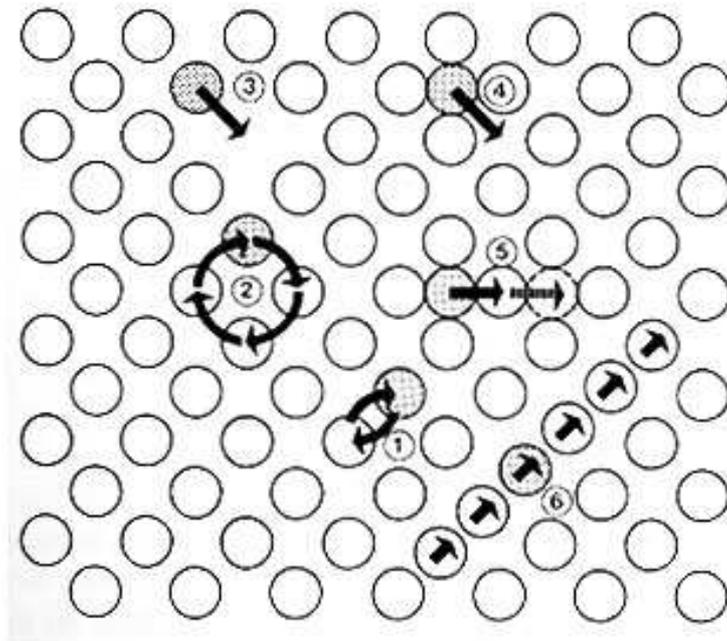


Figure 4 : Schéma des principaux mécanismes de diffusion.^[7] 1) échange simple ; 2) échange cyclique ; 3) lacunaire ; 4) interstitiel direct ; 5) interstitiel indirect ; 6) « crowdion »

Dans le cas d'une phase cristallisée, les sauts mettent très généralement en œuvre des défauts ponctuels : le type de sauts est donc étroitement lié à la fois à la structure cristalline et au type de désordre prédominant. Un bref rappel sur les désordres natifs dans les composées binaires peut s'avérer nécessaire afin de mieux appréhender l'influence des défauts dans un cristal sur ses propriétés de conduction ionique.^[7]

- **Les différents mécanismes envisageables dans les solides iono-covalents :**

Les principaux mécanismes d'échange et de transport sont^[7]:

L'échange direct :

Dans ce cas, un ion *i* s'échange avec un ion *j* voisin (noté 1 à la Figure 4). Il peut être observé dans les composés ternaires ou plus complexes et le saut s'effectue soit entre des sites de même charge soit entre des sites de charge peu différente (ex : les structures spinelle, dans lesquelles des cations différents peuvent s'échanger entre les sites tétraédriques et octaédriques). Ce mécanisme crée des distorsions et des répulsions locales très importantes.

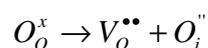
L'échange par cycle :

C'est une variante du mécanisme précédent. Cependant, il implique un mouvement coopératif de plusieurs espèces (noté 2 à la Figure 4). Ce type d'échange, tout comme le précédent, ne suppose pas *a priori* l'existence de défauts ponctuels permanents dans le cristal, même si lors de la transition, un désordre local apparaît nécessairement.

Dans le cas de structure avec des défauts ponctuels permanents, d'autres mécanismes sont envisageables :

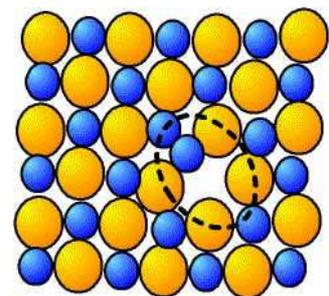
Les mécanismes mettant en jeu les interstitiels :

Pour que ces mécanismes ait lieu dans le cristal il faut créer préalablement un défaut de type Frenkel. Dans le cas d'une diffusion par des ions oxyde, le désordre suivant doit apparaître dans le sous réseau oxygène :



(site internet :

<http://membres.lycos.fr/tpecristaux2002/index.htm>)



Il faut ensuite distinguer :

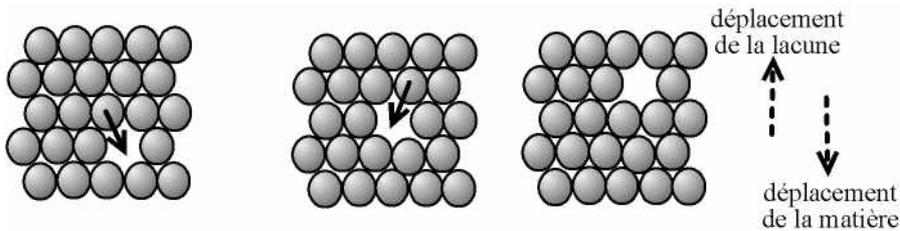
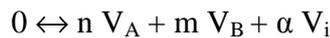
- le mécanisme interstitiel direct (noté 4 à la Figure 4) : un atome passe d'un site interstitiel du réseau à un site interstitiel adjacent vide.
- Le mécanisme interstitiel indirect (noté 5 à la Figure 4) : l'atome en position interstitielle chasse, dans un site interstitiel voisin, un atome de même nature situé sur un site normal. Ce mécanisme met en jeu les sauts simultanés de deux espèces

voisines, mais il faut remarquer que ces deux sauts ne sont pas nécessairement colinéaires (déplacement selon une sinusoïde).

Les mécanismes mettant en jeu les lacunes :

On peut distinguer plusieurs cas :

- le mécanisme lacunaire simple (noté 3 à la Figure 4): le déplacement s'effectue par passage d'un atome d'un site normal à un site voisin vide. Cet atome pourra poursuivre son déplacement quand une nouvelle lacune arrivera à son voisinage. Ce mécanisme prévaut dans un cristal lorsque le désordre prédominant est de type Schottky. Ces lacunes peuvent être formées, sous l'action de la température, par transfert d'atomes de A et de B de sites normaux (pour un solide de composition B_mA_n) à l'intérieur du cristal sur les sites normaux à la surface du cristal. Cette réaction de formation peut s'écrire sous forme quasi chimique :



Il domine naturellement dans les cristaux dopés ou les solutions solides lacunaires comme par exemple la zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium.

- Le mécanisme bilacunaire simple : deux lacunes de charges effectives opposées s'associent pour former une bilacune mobile. Ce mécanisme peut s'observer dans les cristaux où prédomine un désordre de Schottky.

Remarque : Les mécanismes notés (3) (4) ou (5) semblent les plus probables dans le cas de l'oxyapatite.

Annexe 3 : Réactifs

- *L'oxyde de lanthane La_2O_3*

L'oxyde de lanthane La_2O_3 , utilisé lors de ces travaux de recherche est fourni par Aldrich (pur à 99,9% - 325 mesh). Il est présenté comme étant très sensible à l'eau et au dioxyde de carbone, ce qui fera l'objet d'investigations plus poussées au cours de cette étude. Sa masse molaire est de $325,82 \text{ g.mol}^{-1}$. Sa densité est de 6,51. La surface spécifique déterminée par la méthode BET, est d'environ $1,7\text{m}^2/\text{g}$. Une analyse par granulométrie laser donne un diamètre moyen de $1,52\mu\text{m}$.

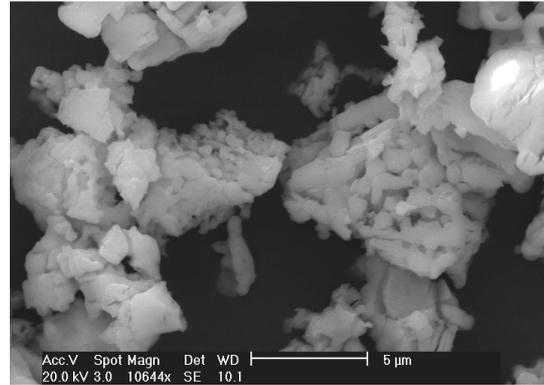


Figure 5 : Micrographie MEB de la poudre d'oxyde de lanthane

Une observation par microscopie électronique à balayage (Figure 5) confirme la taille des grains mesurée par granulométrie laser. Les grains forment de petits agglomérats.

- *La silice*

La silice SiO_2 utilisée est fournie par Prolabo (pure à 99%). Sa masse molaire est de $60,08 \text{ g.mol}^{-1}$. Sa densité est de 2,144.

L'analyse par diffraction des rayons X de la silice utilisée 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 1 et $40 \mu\text{m}$ avec une valeur moyenne de $10 \mu\text{m}$.

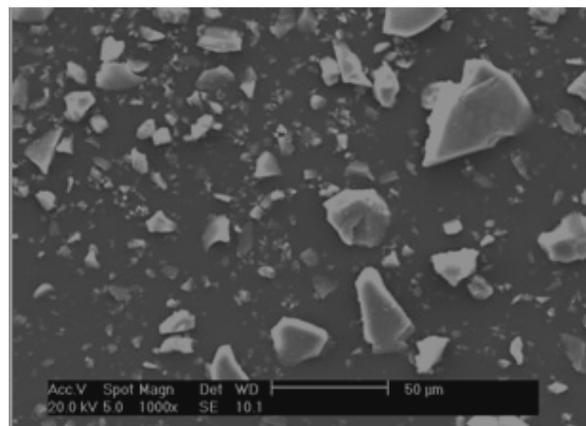


Figure 6 : Micrographie MEB de la poudre de silice amorphe

- ***Le carbonate de lanthane $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$***

Le carbonate de lanthane $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ est fourni par Aldrich (pur à 99,9%, degré d'hydratation 2-5). Il est présenté comme étant irritant et hygroscopique. Sa masse molaire est de $457,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'observation par microscopie électronique à balayage indique que la taille des grains dans la poudre est comprise entre 1 et $2\mu\text{m}$ (Figure 7).

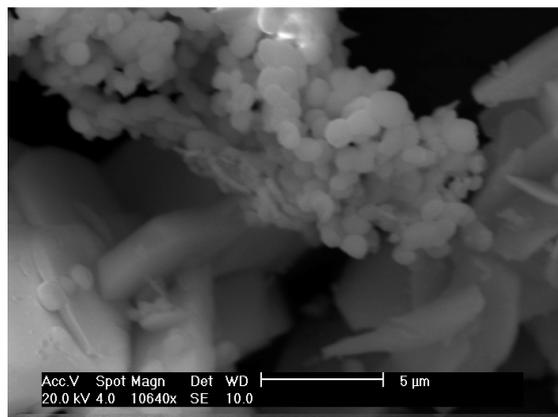


Figure 7 : Micrographie MEB de la poudre de carbonate de lanthane

Annexe 4 : Analyses Spectrométriques

Au cours de ce travail, les techniques de spectrométries de diffusion Raman et d'absorption Infrarouge ont été largement utilisées. Elles ont été utilisées pour caractériser la composition chimique des matériaux étudiés, pour aider à la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la synthèse, mais également pour obtenir une signature vibrationnelle du phénomène de conduction dans l'apatite. Ces techniques, dont le principe repose sur les interactions matière-rayonnement, donnent des informations sur les propriétés dynamiques (ou vibrationnelles) entre les atomes.

Les spectres obtenus représentent les vibrations des atomes d'un système soumis à une radiation électromagnétique. Les liaisons interatomiques qui sont, à l'état fondamental, au niveau d'énergie vibrationnelle ν_0 , sont susceptibles lorsqu'elles sont irradiées, de changer de mode normal vibratoire, pour atteindre un niveau d'énergie vibrationnelle différent (ν_1, ν_2, ν_3 , etc., Figure 8).

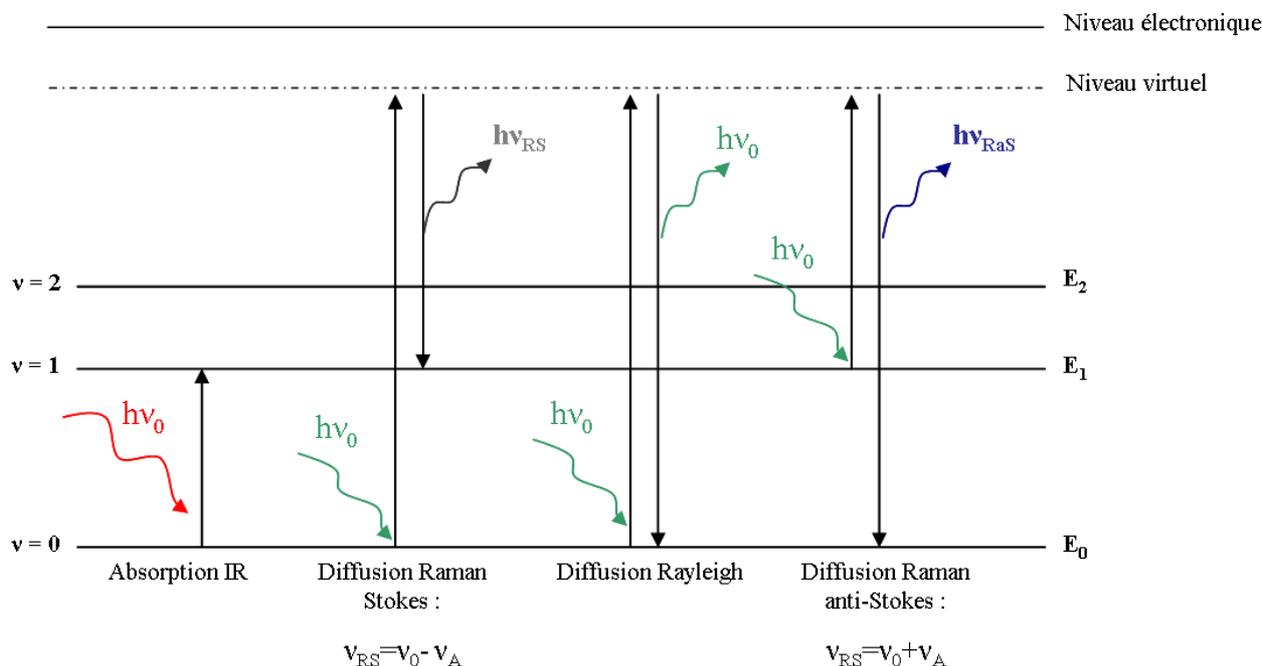


Figure 8 : Description des principes de la diffusion Raman et de l'absorption infrarouge en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule.

Les niveaux d'énergie vibrationnelle sont fixés par les forces interatomiques, la masse des atomes liés et les contraintes imposées par les atomes voisins. Ainsi, l'énergie (ou la

fréquence) émise ou absorbée par une molécule lorsqu'elle change de mode normal vibratoire est caractéristique de sa nature chimique et de sa position au sein du réseau.

Les spectrométries Infrarouge et Raman sont deux techniques qui se différencient par la nature des excitations qu'elles soumettent à l'échantillon (solide, liquide ou gazeux). Elles sont donc complémentaires puisque certains modes normaux vibratoires ne sont pas actifs en Infrarouge mais le sont en Raman et inversement. L'association des deux techniques permet alors de déterminer la réponse vibrationnelle complète d'un échantillon.

- ***Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (IRTF)***

La spectroscopie infrarouge consiste à irradier l'échantillon dans le domaine 4000 – 400 cm^{-1} et à détecter les fréquences absorbées par ce dernier. Seuls les modes normaux vibratoires induisant un déplacement du barycentre des charges du groupe atomique sont actifs en spectrométrie infrarouge.

Deux enregistrements sont nécessaires pour obtenir le spectre de transmission de l'échantillon. Le premier enregistrement $I_0(\nu)$ sert à l'obtention de la référence prenant en compte les paramètres de l'appareil (émittance de la source, rendement de la séparatrice, réponse du détecteur) et de l'atmosphère (gaz absorbants : CO_2 , H_2O , etc.). Le second enregistrement $I(\nu)$ tient compte des paramètres précédents et de l'absorption de l'échantillon. Le calcul de $I(\nu) / I_0(\nu)$ point par point permet d'obtenir le spectre d'absorption ou de transmission infrarouge.

L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum One (USA), monté en transmission. La résolution de l'appareil est fixée à 2 cm^{-1} et le domaine spectral étudié s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Les mesures sont réalisées au travers de pastilles contenant 1,5 mg de poudre à analyser mélangée à environ 400 mg de KBr, qui est un composé transparent dans le domaine spectral étudié. Le mélange des constituants pulvérulents est réalisé dans un mortier en agate sans broyage pour former une pastille qui sera pressée à 160 KPa. Une pastille de KBr pur est réalisée au début de chaque série de mesures et son spectre est soustrait à celui des échantillons. Le traitement informatique des données brutes est effectué à l'aide du logiciel Spectrum (Perkin Elmer, USA).

- ***Spectroscopie de diffusion Raman***

La diffusion Raman est basée sur la diffusion inélastique d'une onde monochromatique (source laser) au sein de l'échantillon. Cette diffusion inélastique implique qu'il y a eu un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule (Figure 8). Les niveaux d'énergies vibrationnelles E_v d'un système atomique, dans la description quantique, sont donnés dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique par :

$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2})$ où $v = 0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique vibrationnel et ν la fréquence classique de vibration qui s'écrit :

$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ où k et μ sont respectivement les constantes de force d'une vibration et la masse réduite d'une coordonnée normale.

Lors de la diffusion, un photon du faisceau incident va placer le système atomique dans un état virtuel (E), qui ne correspond à aucun des états propres et quantifiés du système. Il s'agit simplement d'un choc entre la molécule et un photon dont l'énergie est $E = h\nu_0$.

$(E) = E_i + h\nu_0$ ou E_i est le niveau énergétique initial du système et ν_0 la fréquence de l'excitatrice.

Le système atomique va devoir se relaxer par l'émission d'un quantum énergétique associé à une fréquence ν_A pour revenir à un niveau énergétique permis noté E_f :

$$E_f = (E) + h\nu_A$$

soit, en se référant au niveau énergétique initial :

$$E_f = E_i + h(\nu_0 - \nu_A)$$

La variation d'énergie ΔE constatée entre les deux types de rayonnements correspond aux transitions énergétiques de la molécule et peut alors s'écrire :

$$\Delta E = E_f - E_i = h(\nu_0 - \nu_A)$$

L'onde détectée, suite à l'interaction avec l'échantillon, n'est alors plus monochromatique et est constituée de plusieurs radiations de très faibles intensités et de fréquences autres que celle de l'onde incidente. Ces faibles rayonnements détectés sont localisés de part et d'autre de la longueur d'onde correspondant à l'excitatrice et répondent à deux cas distincts :

- soit le système atomique, du fait de l'absorption d'un photon, se trouve à un niveau énergétique supérieur au niveau énergétique initial. La variation d'énergie ΔE est alors

positive ($h(\nu_0 - \nu_A) > 0$) et le photon perd de l'énergie qui sera absorbée par le système atomique. Cette diffusion est appelée Raman Stokes.

- soit le système atomique perd de l'énergie au profit d'un photon et se trouve alors sur un niveau énergétique inférieur au niveau énergétique initial. La variation d'énergie ΔE est alors négative ($h(\nu_0 - \nu_A) < 0$). Cette diffusion est dite Raman anti-Stokes.

Un dernier cas est constaté lorsque le système atomique retrouve son niveau énergétique initial ($E_f = E_i$ et $\Delta E = 0$). L'échantillon émet alors avec la même longueur d'onde que l'excitatrice. La diffusion est élastique et nommée diffusion de Rayleigh.

L'effet Raman reste un phénomène de très faible intensité car seul un photon sur 1 000 000 sera diffusé contre un photon sur 10 000 dans le cas de la diffusion de Rayleigh.

Pour que la diffusion Raman ait lieu, il faut que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de la polarisabilité de la molécule. Les sources lasers présentent des caractéristiques totalement adaptées aux mesures de diffusion de la lumière (monochromaticité, très faible divergence, intensité élevée, polarisation connue...), qui autorise l'analyse d'échantillons microscopiques de manière non destructive avec des temps de mesure très courts. Par ailleurs, l'introduction récente de nouveaux systèmes de détection (détecteurs CCD) permet à la spectrométrie Raman d'être très performante dans de nombreux domaines et d'étudier toutes sortes de matériaux. Dans certains cas particuliers, il est également possible d'estimer des concentrations relatives à l'aide d'une référence connue.

Le spectromètre utilisé au laboratoire est un T64000 de Jobin-Yvon pouvant fonctionner en mode simple (600 ou 1800 traits/mm) ou triple soustractif (1800 traits/mm). Il est constitué d'un pré-monochromateur, qui joue le rôle de filtre passe bande pour l'élimination de la diffusion Rayleigh et d'un spectrographe.

La détection est assurée par un détecteur CCD (Charge Coupled Device) SPRECTRUM ONE de 1024x256 pixels refroidi par azote liquide. Ce détecteur est un détecteur multi canal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales. Le signal obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons sont collectés. Le détecteur CCD mesure à la fois l'intensité du signal et sa longueur d'onde (par la position du signal sur la matrice photosensible en silicium et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe). Cette caméra offre ainsi une grande sensibilité, une grande vitesse de détection et un très bon rapport signal sur bruit.

Annexe 5 : Positions des atomes dans la structure relaxée contenant l'ion interstitiel O₆

Atomes	x (Å)	y (Å)	z (Å)	Atomes	x (Å)	y (Å)	z (Å)
La3	-1,23572	-2,03262	1,81514	Si	1,77983	-3,47721	8,99699
	-2,42644	-0,04856	5,42801		2,13995	3,24273	8,95984
	2,37126	-0,05532	8,95595		-3,87213	0,20794	1,79393
	1,33525	2,04528	5,35137		-3,92053	0,26507	8,99825
	1,07888	-1,90425	5,37377		1,71454	-3,49563	1,75593
	-1,12739	-1,89393	8,60182		-1,71537	3,40758	5,35468
	-1,12739	2,03012	8,94182		2,16198	3,31911	1,75852
	2,18671	-0,00872	2,14908		3,98893	-0,24218	5,43456
-1,13478	2,0317	1,78976	-2,22836	-3,34395	5,31718		
O1	-0,89182	-4,20571	5,39466	O2	-5,30241	1,06524	8,99959
	0,88576	4,2661	1,79461		-3,48642	-4,25074	4,98743
	3,23796	-2,83053	8,98001		-5,27293	0,96898	1,8625
	4,0833	1,35435	5,35985		1,82862	-5,07176	9,01969
	-4,05517	-1,3716	1,77339		1,71027	-5,09205	1,84802
	-3,18554	2,80126	5,35799		-1,73879	5,00741	5,4251
	0,85219	4,17915	8,9645		3,49022	4,08909	8,89761
	3,18647	-2,92393	1,73618		5,40377	-0,89032	5,73708
-4,15306	-1,29484	8,9944	3,5127	4,1453	1,58542		
O3	0,98341	-3,01884	7,71411	O4	-2,98879	0,62954	3,04884
	2,01542	2,28041	0,57135		0,92169	-2,89746	2,99471
	-3,11049	0,68801	0,48586		2,17136	2,34612	10,26764
	0,9257	-3,0702	0,44469		2,26726	2,50208	3,09959
	2,08452	2,26603	7,70651		0,98451	-2,96633	10,26386
	-3,0973	0,69363	7,71371		-0,94227	2,96539	4,04476
	2,98039	-0,65365	6,60508		3,49762	-0,84981	4,06488
	-2,5401	-2,63321	6,69109		-2,09148	-2,23947	4,1592
-0,89582	2,83769	6,59329	-3,07221	0,70641	10,26722		
O5	-0,59624	-0,76666	6,52206	O6	0,96388	0,15194	4,21876
	0,08282	0,0955	9,26029				
	-0,13357	-0,02786	1,47534				

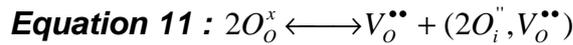
Annexe 6 : Expression de l'énergie d'activation dans le cas où le défaut complexe ($2O_i''$, $1V_o''$) est thermiquement activé

De façon générale, dans un matériau possédant un seul type de porteurs de charge, la conductivité s'exprime par le produit de l'Equation 10:

Equation 10 : $\sigma = Z_e C \mu$

où Z_e est la charge ionique, C la concentration en espèces mobiles et μ leur mobilité.

En considérant que la formation de ce défaut complexe est thermiquement activée et qu'il provient d'un désordre de type Frenkel (Equation 11), il est possible de déterminer l'expression complète de la conductivité et de l'énergie d'activation.



- La concentration en porteur de charges (défaut complexe ($2O_i''$, $1V_o''$)) peut s'exprimer en fonction de la température à partir des constantes thermodynamiques relatives à la formation de ces défauts :

Equation 12 : $[V_o''] = [2O_i'', 1V_o''] = \sqrt{K_s} = N \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right) = N \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2RT}\right) \exp\left(+\frac{\Delta S_f}{2R}\right)$

où : K_s : constante de l'équilibre de formation des défauts, et N : nombre de moles total de sites cationiques ou anioniques par unité de volume.

En désignant par ΔH_f et ΔS_f respectivement, l'enthalpie et l'entropie molaires de formation de la paire de défauts du désordre de Frenkel.

- En ce qui concerne la mobilité des espèces, elle est reliée au coefficient de diffusion D de l'ion par la loi de Nernst-Einstein qui s'exprime par la relation suivante :

Equation 13 : $\mu = \frac{Ze}{kT} D = \frac{Ze}{kT} \gamma \lambda^2 \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$

Avec γ : le nombre de possibilités pour le saut suivant, λ : la distance moyenne de saut entre deux sites, ω_0 : la fréquence moyenne de vibration de l'ion autour de sa position d'équilibre et ΔG_m l'enthalpie libre de migration de l'ion.

Ainsi, en introduisant les Equation 12 et 13 dans l'Equation 10, l'évolution de la conductivité σ avec la température peut être exprimée par la relation suivante :

$$\textbf{Équation 14 : } \sigma T = K \exp \left(- \frac{\frac{\Delta G_f}{2} + \Delta G_m}{RT} \right)$$

Avec K est le terme pré-exponentiel qui englobe l'ensemble des constantes définies précédemment.

Il est alors possible de montrer, par analogie avec la loi d'Arrhénius, que l'énergie d'activation (en J/mol) dépend à la fois de l'enthalpie libre de formation du défaut et de l'enthalpie libre de sa migration :

$$\textbf{Équation 15 : } E_a = \Delta G_m + \frac{\Delta G_f}{2}$$

Résumé :

Ce travail porte sur l'élaboration et les propriétés de semi-perméabilité d'oxyapatites de formulation $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ pour des applications potentielles en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Une étude physico-chimique et thermique des réactifs a été menée afin de maîtriser la synthèse par voie solide de poudres pures et de stœchiométrie variable ($-0,36 < x < 0,27$). La caractérisation structurale et vibrationnelle des poudres a été réalisée. Des céramiques denses ont été obtenues par frittage naturel et leurs propriétés électriques mesurées. Les propriétés de conduction ionique sont améliorées par l'ajout d'ions oxyde excédentaires. Les chemins et mécanismes de conduction ont été analysés par le biais de méthodes de simulations à l'échelle atomique. Les ions oxyde forment des défauts complexes de type $(2\text{O}_i^{\prime\prime}, 1\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})$, qui pourraient migrer dans des canaux de la structure apatite via un mécanisme interstitiel complexe.

Mots clés : pile à combustible SOFC, apatites, synthèse par voie solide, impédance complexe, spectroscopies Raman et IR, modélisation, mécanisme de conduction ionique

Abstract:

This work is devoted to the processing and the semi-permeability properties of oxyapatites of general formula $\text{La}_{9,33+x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ for potential applications as electrolyte in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). The physico-chemical and thermal behaviour of the reagents were studied in order to synthesize pure powders with variable stoichiometry ($-0.36 < x < 0.27$) using a solid state route. The structural and vibrational characterizations of powders were performed. Denses ceramics were produced by natural sintering and their electrical properties were measured. Ionic conduction properties are greatly increased by the incorporation of excess oxide ions. An approach, based on modelling at the atomic scale, was developed in order to analyze the conduction pathways and mechanisms. Oxide ions would form $(2\text{O}_i^{\prime\prime}, 1\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})$ complex defects that would migrate through channels of the apatite structure via a complex interstitial mechanism.

Keywords: SOFC fuel cell, apatites, solid-state reaction, complex impedance, Raman and IR spectroscopies, modelling, ionic conduction mechanism